

Государственный первичный эталон единицы удельной теплоёмкости твёрдых тел ГЭТ 60-2019

Т. А. Компан¹, В. И. Кулагин¹, В. В. Власова¹, С. В. Кондратьев¹, А. Я Лукин², Н. Ф. Пухов¹

¹Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д. И. Менделеева, Санкт-Петербург, Российская Федерация, e-mail: T.A.Kompan@vniim.ru

²Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Российская Федерация, e-mail: alexander_lukin@inbox.ru

Описаны результаты проведённых в период 2017–2019 гг. работ по совершенствованию Государственного первичного эталона единицы удельной теплоёмкости ГЭТ 60-74. В ходе совершенствования ГЭТ 60-74 создан комплекс высокоточных средств измерений, составивших новый Государственный первичный эталон теплоёмкости твёрдых тел ГЭТ 60-2019 во главе с высокоточным адиабатическим калориметром КА-С4. Для воспроизведения и передачи единицы от ГЭТ 60-2019 средствами измерений низших разрядов создан комплект эталонных мер удельной теплоёмкости. Разработана поверочная схема передачи единицы удельной теплоёмкости от ГЭТ 60-2019 средствами измерений более низких разрядов. Расширенная неопределённость измерений на основном адиабатическом калориметре КА-С4 эталонного комплекса в рабочем диапазоне температуры ГЭТ 60-2019 не превышает 0,27–0,36 % при коэффициенте охвата $k=2$.

Ключевые слова: эталон, теплоёмкость, адиабатический калориметр, меры удельной теплоёмкости, метрологические характеристики.

Введение. Актуальность совершенствования Государственного первичного эталона единицы удельной теплоёмкости ГЭТ 60-74 обусловлена возросшими требованиями к точности передачи единицы создаваемых средств измерений, необходимостью метрологического обеспечения средств измерений со специфической конструкцией и функциональностью, новыми технологиями и задачами науки [1–6].

Откликом на резко возросший в мире интерес к исследованию теплофизических свойств материалов явилось создание в последние 30 лет по сути новой отрасли промышленности – теплофизического приборостроения. В арсенале учёных появились серийные приборы термического анализа, позволяющие измерять комплекс свойств, в том числе энтальпию и теплоёмкость материалов. Для обеспечения единства этого вида измерений во многих промышленно развитых странах были созданы прецизионные установки для измерений удельной теплоёмкости твёрдых тел, выполняющие функции национальных эталонов в США [7–10], Германии [11–13], Японии [14–17] и Китае [18].

Практически во всех установках высокой точности в качестве основного метода измерений используется адиабатический метод измерения с периодическим вводом тепловой энергии. Этот метод многократно проверен на практике и по существу является негласным стандартом для данного типа измерений.

В 1974 г. в России был создан ГЭТ 60-74 [19]. Со времени создания он выработал ресурс и устарел морально и физически. Для актуализации метрологического обеспечения средств измерений удельной теплоёмкости во ВНИИМ

им. Д. И. Менделеева в период 2017–2019 гг. проведена работа по совершенствованию ГЭТ 60-74, основанная на новых конструктивных решениях с учётом изменившихся технических возможностей. В результате проведённых работ утверждён Государственный первичный эталон единицы удельной теплоёмкости твёрдых тел ГЭТ 60-2019.

Принцип функционирования и составные части эталонного комплекса. ГЭТ 60-2019 представляет собой комплекс средств измерений, служащий для воспроизведения, хранения единицы удельной теплоёмкости и её передачи вторичным эталонам. Комплекс средств измерений ГЭТ 60-2019 включает в себя:

- калориметр адиабатический КА-С4;
- калориметр-компаратор для передачи единицы вторичным эталонам – мерам удельной теплоёмкости;
- меры удельной теплоёмкости из лейкосапфира, меди, молибдена и бериллия.

Калориметр адиабатический КА-С4. В калориметре КА-С4 реализован адиабатический метод с периодическим вводом теплоты [20]. Как отмечалось выше, метод дискретных нагревов является основным в адиабатической калориметрии для получения наиболее точной температурной зависимости теплоёмкости в широком интервале температур.

Калориметр КА-С4 состоит из выполненной из серебра калориметрической ячейки цилиндрической формы и окружающих её двух охранных (адиабатических) оболочек, а также наружного кожуха, на внутренней поверхности которого расположен фоновый нагреватель (рис. 1).

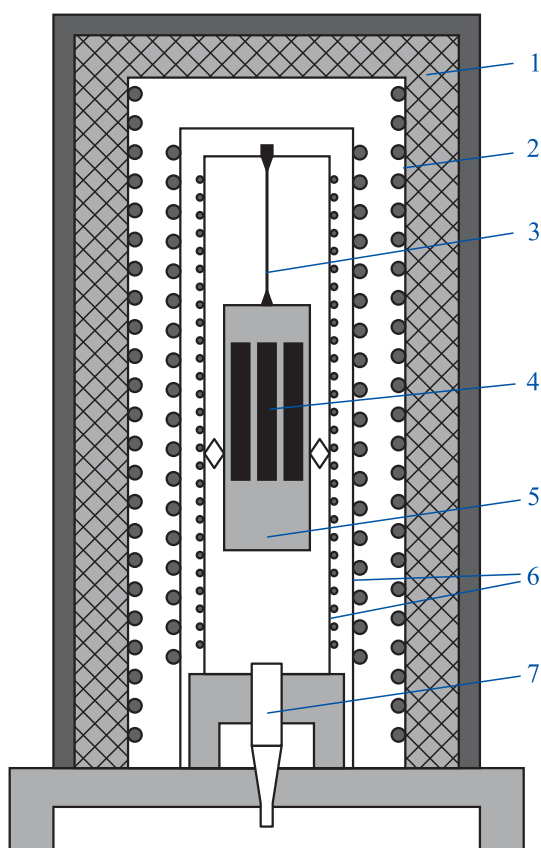


Рис. 1. Разрез калориметра адиабатического КА-С4:

1 – изоляция; 2 – фоновый нагреватель; 3 – нить подвеса ячейки; 4 – средства измерений температуры (платиновые термометры сопротивления); 5 – ячейка калориметра из серебра; 6 – адиабатические оболочки с нагревателями; 7 – коммуникационный узел

Fig. 1. Sectional drawing of adiabatic calorimeter KA-C4

1 – insulation; 2 – background heater; 3 – wire of cell suspension; 4 – temperature measuring instruments (platinum resistance thermometers); 5 – silver calorimeter cell; 6 – adiabatic shells with heaters; 7 – communication unit

Ячейка (рис. 2) содержит цилиндрические каналы для размещения исследуемых образцов, каналы для центрального измерительного термометра сопротивления, а также для двух термометров сопротивления, включённых в главный контур системы автоматического регулирования по обеспечению адиабатических условий калориметрического опыта. В специальных каналах малого диаметра, расположенных в пространстве между основными каналами для образцов и симметрично относительно центральной оси, размещён нихромовый нагреватель в керамической изоляции для нагрева ячейки.

Реализованная таким образом конструкция ячейки с максимально близко расположенными каналами для размещения образцов, термометров и нагревателя обеспечивает быстрое выравнивание температуры по всему объёму ячейки после подачи на нагреватель теплового импульса.

Геометрические размеры охранных оболочек и их местоположение в калориметре подобраны таким образом, чтобы минимизировать тепловые потери, вызванные разными механизмами передачи теплоты. Каждая оболочка представляет собой закрытый крышкой стакан из серебра, на внешней стороне цилиндрической поверхности спирально намотан нагреватель. Каждая оболочка устанавливается на диск из теплоизоляционного материала (микропористой изоляционной плиты 30,0 PROMALIGHT-1000R). Ячейка с помощью тонкого нихромового держателя подвешивается к крышке оболочки коаксиально охранным оболочкам.

Весь калориметрический блок (ячейка и охранные оболочки) заключён в герметизируемый наружный кожух, на внутренней поверхности которого укреплена теплоизоляция из материала с низкой теплопроводностью. Там же расположен фоновый нагреватель, обеспечивающий достижение и поддержание требуемой температуры в калориметре в диапазоне 30–600 °С. Нагреватели в ячейке и на охранных оболочках предназначены для выравнивания температуры в зоне расположения образцов. Для проведения измерений при отрицательных температурах служит специально разработанный криотермостат, который с помощью вспомогательной системы направляющих устанавливается на станину вместо наружного кожуха.

Измерительно-управляющая система размещена в отдельной компактной стойке и содержит средства измерений и устройства для управления нагревателями калориметра.

Разработанное программное обеспечение реализует заданный оператором температурный режим оболочек калориметра и процедуру нагрева ячейки.

Кроме того, система позволяет регистрировать и отображать на дисплее количество поданной в ячейку тепловой энергии, температуру ячейки, оболочек и печи, разность последующего и предыдущего показаний температуры, температурный тренд и отклонение от тренда, а затем и сохранять эти данные в файл вместе с рядом вспомогательных параметров для последующей обработки. По результатам измерений система в реальном времени обрабатывает данные и вычисляет удельную теплоёмкость исследуемого материала.

Калориметр-компаратор. Для передачи единицы удельной теплоёмкости вторичным эталонам – мерам удельной теплоёмкости – в состав ГЭТ 60-2019 введён калориметр-компаратор. Компаратор представляет собой дифференциальный сканирующий калориметр компенсационного типа. В калориметре имеются две ячейки, в одной из которых размещён эталонный материал, в другой – исследуемый. Ячейки обладают малым объёмом (~0,8 см³), что обеспечивает малую тепловую инерцию, и выполнены из платины для минимизации температурных градиентов. Каждая ячейка снабжена встроенными нагревателями и платиновыми термометрами.

Калориметр-компаратор имеет два контура регулирования:

первый контур обеспечивает нагрев ячеек по заданному закону; в большинстве случаев – линейный нагрев ($T = T_0 + dT/d\tau$, $dT/d\tau$ – скорость нагрева);

второй контур поддерживает в процессе нагрева равенство температуры между ячейками, подавая компенсационную мощность в одну из ячеек в зависимости от знака разбаланса.

Компенсационная мощность ΔP равна разности мощностей, необходимых для нагрева каждой ячейки со скоростью $dT/d\tau$:

$$P_3 = C_3 dT/d\tau + P_n;$$

$$P_{\text{и}} = C_{\text{и}} dT/d\tau + P_n,$$

где индекс «э» относится к величинам, характеризующим эталонный материал, а индекс «и» – исследуемый; C_3 , $C_{\text{и}}$ – теплоёмкость соответственно эталонного и исследуемого материалов; (сканирования); P_n – мощность, расходуемая на компенсацию теплотеря ячейек.

При равенстве мощности P_n ячеек регистрируемая мощность выражается формулой:

$$\Delta P = (C_3 - C_{\text{и}}) dT/d\tau.$$

Данный компаратор обеспечивает выполнение измерений в интервале температур $-60...+750$ °С. Диапазон скоростей нагрева 0,2–100,0 К/мин.

Меры удельной теплоёмкости и система передачи. Одной из задач совершенствования ГЭТ 60-74 было создание комплекта эталонных мер для воспроизведения и передачи единицы от ГЭТ 60-2019 средствам измерений, функционирующим в заданном диапазоне температур. При создании средств передачи – мер удельной теплоёмкости – наиболее важным фактором является их стабильность во времени, в том числе при многократных изменениях температуры во всём рабочем диапазоне температур.

Подтверждение стабильности материалов для применения их в качестве эталонных мер удельной теплоёмкости потребовало проведения многократных длительных исследований ряда материалов. На основании предварительного анализа определены количество допустимых нагревов и максимально допустимая температура нагрева.

В качестве основного материала для передачи выбран монокристаллический оксид алюминия (лейкосапфир). Образцы из данного материала в течение многих лет применяют в международной практике в качестве стандартного референтного материала (Standard Reference Material 720) [21–24]. Использование данного материала позволит сличать результаты, получаемые на ГЭТ 60-2019 и эталонных калориметрах ведущих метрологических институтов других стран.

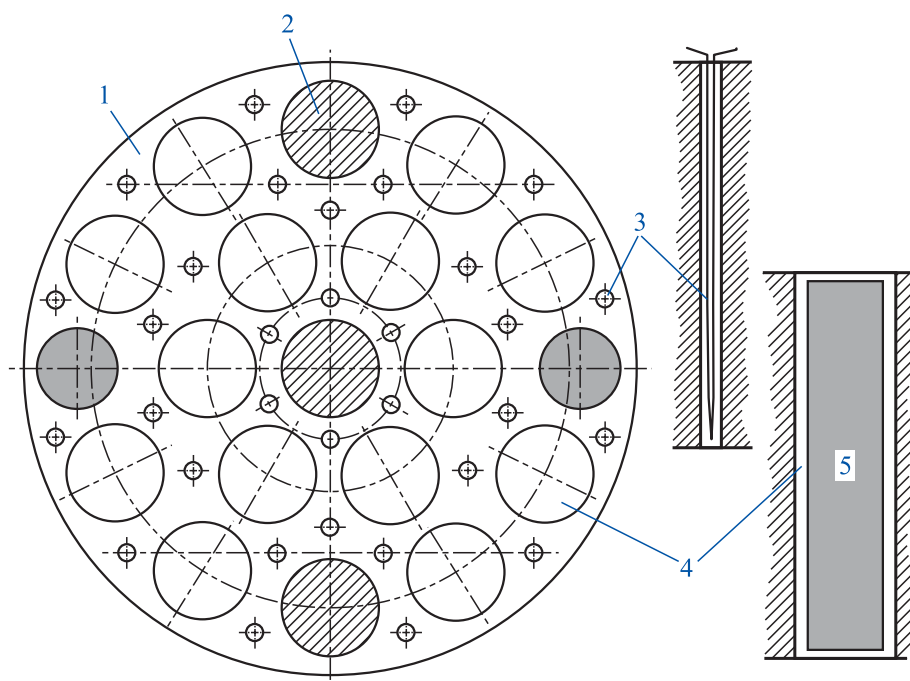


Рис. 2. Ячейка калориметра:

1 – корпус ячейки калориметра из серебра; 2 – средства измерений температуры (платиновые термометры сопротивления); 3 – распределённый нагреватель; 4 – отверстия в теле ячейки для образцов; 5 – исследуемые образцы

Fig. 2. Calorimeter cell:

1 – silver calorimeter cell housing; 2 – temperature measuring instruments (platinum resistance thermometers); 3 – distributed heater; 4 – hollows for samples in the cell; 5 – samples under investigation

Метрологические характеристики исследованных материалов

Материал	u_A , %	u_B , %	u_C , %	$U_{0,95}(k=2)$, %
Лейкосапфир	0,140	0,004	0,140	0,280
Молибден	0,179	0,004	0,179	0,358
Медь	0,174	0,004	0,174	0,348
Бериллий	0,136	0,004	0,136	0,272

С учётом всех вышеперечисленных требований к материалам для дальнейшего исследования и аттестации их в качестве эталонных мер удельной теплоёмкости дополнительно были выбраны следующие материалы: молибден, медь, бериллий.

В таблице приведены основные метрологические характеристики исследованных материалов.

За период исследования все выбранные материалы демонстрировали воспроизводимость результатов измерений удельной теплоёмкости с расширенной неопределённостью, не превышающей 0,272–0,358 % в заданном диапазоне температур.

По результатам исследования меры удельной теплоёмкости из четырёх материалов (лейкосапфира, молибдена, меди и бериллия) были внесены в состав ГЭТ 60-2019.

Анализ точности воспроизведения единицы удельной теплоёмкости на калориметре КА-С4. Важнейшими метрологическими характеристиками ГЭТ 60-2019 являются: диапазон измеряемых теплоемкостей; диапазон рабочих температур; погрешность воспроизведения единицы удельной теплоёмкости; погрешность передачи единицы вторичным эталонам-мерам, изготовленным из различных материалов.

Для определения характера и значений погрешностей было проведено исследование разработанного калориметра КА-С4.

Большое внимание уделено выявлению и устранению систематических погрешностей, а также разработке методики измерений удельной теплоёмкости различных материалов. Систематические погрешности искажают результаты измерений поданной в калориметр теплоты и температуры аттестуемой меры удельной теплоёмкости. Разработанная методика обеспечивает получение результатов с максимальной точностью.

В настоящее время ещё не состоялись международные сличения для подтверждения эквивалентности ГЭТ 60-2019, поэтому проведено сравнение результатов измерений, полученных во ВНИИМ, с результатами, опубликованными исследователями ряда ведущих метрологических институтов.

Метрологические характеристики адиабатического калориметра КА-С4

Диапазон измерений удельной теплоёмкости.....	50–2900 Дж/(кг·К)
Диапазон температур.....	260–860 К
Среднее квадратическое отклонение результата измерений (при $n=50$ независимых измерениях).....	0,136–0,179 %
Неисключённая систематическая погрешность.....	<0,008 %
Стандартная неопределённость	
по типу А.....	0,136–0,179 %
по типу В.....	<0,004 %
Суммарная стандартная неопределённость.....	0,136–0,179 %
Расширенная неопределённость (при $k = 2$).....	0,272–0,358 %

На рис. 3 приведены отклонения полученных результатов удельной теплоёмкости лейкосапфира от значений обобщающего полинома (Archer NIST – обобщение экспериментальных данных многих авторов) [21]. Сравнение результатов измерений теплоёмкости лейкосапфира, полученных во ВНИИМ на ГЭТ 60-2019, с результатами исследований ведущих метрологических центров показало, что расхождения не превышают расширенной неопределённости ГЭТ 60-2019, полученной при его исследованиях.

Достигнутый уровень точности созданного адиабатического калориметра КА-С4 достаточно высок и не уступает уровню точности, достигнутому в национальных метрологических институтах других стран. Полученный уровень точности представляется достаточным для удовлетворения запросов науки и промышленности на доступную прогнозированию перспективу порядка десяти лет.

Поверочная схема передачи единицы удельной теплоёмкости. Государственная поверочная схема (ГПС) устанавливает порядок передачи единицы удельной теплоёмкости твёрдых тел от государственного первичного эталона с помощью вторичных эталонов с указанием погрешностей и основных методов поверки.

Согласно проекту в ГПС на средства измерений удельной теплоёмкости внесены следующие изменения:

расширен диапазон удельной теплоёмкости имеющихся вторичных эталонов – мер удельной теплоёмкости – в сторону

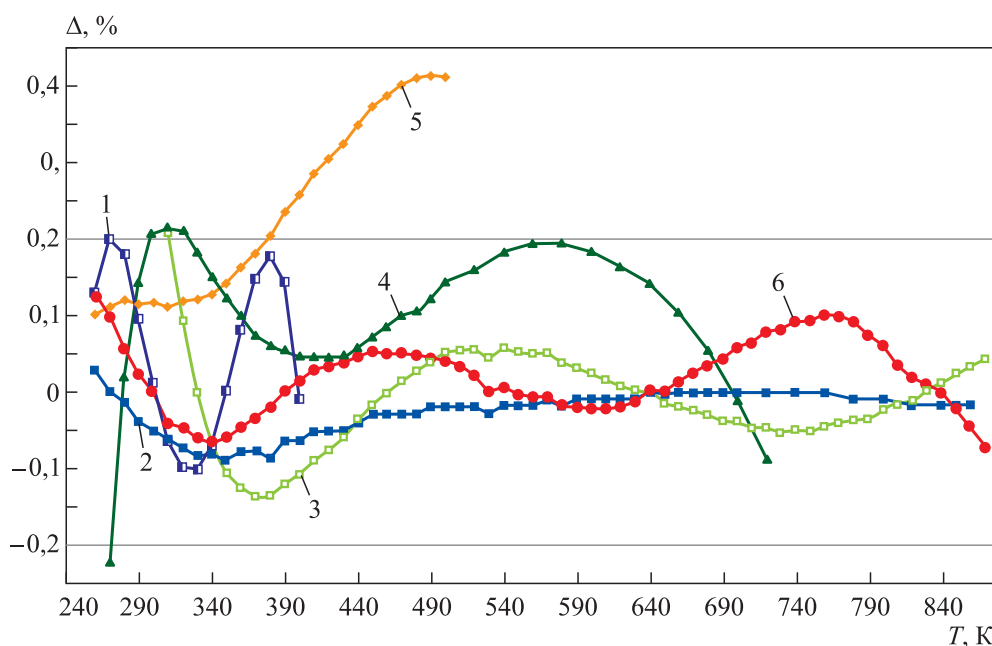


Рис. 3. Отклонение результатов измерений удельной теплоёмкости лейкосапфира по данным различных источников от значений NIST [21]:

1 – Zhi Chehg Tan, 2018 [18]; 2 – SRM720 [22]; 3 – Stolen, 1996 [23]; 4 – Френкель, 1974 [19]; 5 – Sorai, 1992 [24]; 6 – ГЭТ 60-2019

Fig. 3. Deviation of different specific heat measurement data of leucosapphire from NIST data [21]: 1 – Zhi Chehg Tan, 2018 [18]; 2 – SRM720 [22]; 3 – Stolen, 1996 [23]; 4 – Frenkel', 1974 [19]; 5 – Sorai, 1992 [24]; 6 – GET 60-2019

больших значений до 2900 Дж/(кг·К); расширен диапазон температур с 700 К до 870 К;

проведена новая классификация средств измерений, калориметров и термоанализаторов с учётом обновления парка имеющихся рабочих средств измерений на сегодняшний день и перспективу;

сокращено количество ступеней передачи единицы удельной теплоёмкости от ГЭТ 60-2019 к средствам измерений, что позволило существенно уменьшить потерю точности при передаче единицы;

ГПС оптимизирована с точки зрения загрузки ГЭТ 60-2019 на верхних ступенях, что обеспечивает достаточную гибкость в поверочной деятельности с учётом сложившейся практики и перспектив развития.

Выводы. Поставленная цель по обеспечению единства измерений в области измерений удельной теплоёмкости на современном уровне достигнута. Утверждён ГЭТ 60-2019 с улучшенными метрологическими характеристиками: границы температурного диапазона расширены с 273–600 К до 260–870 К, что позволит выполнять сличения разработанного калориметра с калориметрами, входящими в состав специальных эталонов ВНИИФТРИ и УНИИМ в некотором интервале температур, а не при единственной сопредельной температуре. В ГЭТ 60-2019 расширен диапазон воспроизведения удельной теплоёмкости с 50–2000 до 50–2900 Дж/(кг·К), что необходимо, например, для технологии получения и сертификации полимеров и при расчётах тепловых режимов различных проектируемых агрегатов.

Внедрение ГЭТ 60-2019 в метрологическую практику позволит: повысить точность измерений удельной теплоёмкости; обеспечить поверку, калибровку, испытания средств измерений удельной теплоёмкости материалов (калориметров и термоанализаторов STA, DTG и DTA фирм PerkinElmer, Netzsch, TA Instrument и других, широко используемых в различных отраслях техники и технологий, в отраслевых научно-исследовательских институтах и лабораториях) на доступный прогнозированию период, обеспечить технологический контроль удельной теплоёмкости при производстве новых материалов и сертификацию материалов, функционирующих при переменных температурах.

Список литературы

1. Погорельцев Е. И., Мельникова С. В., Карташев А. В., Горев М. В., Флёров И. Н., Лапташ Н. М. Температурные, оптические и диэлектрические свойства флюорита Rb_2TaF_7 // Физика твёрдого тела. 2017. Т. 59. № 5. С. 959–964. DOI: 10.1134/S1063783417050250
2. Schawe J. E. K., Pogatscher S., Löffler J. F., *Thermochemica Acta*, 2020, vol. 685, 178518, pp. 1–8. DOI:10.1016/j.tca.2020.178518
3. Uddin K., Amirul Islam M., Mitra S., Lee J., Thu K., Saha B. B., Koyama S., *Applied Thermal Engineering*, 2018, 129, pp. 117–126. DOI:10.1016/j.applthermaleng.2017.09.057
4. Gao Y., Zhao B., Yang B., Schick C., *Fast Scanning Calorimetry*, 2016, pp. 691–721. DOI:10.1007/978-3-319-31329-0_21
5. Lyubina J., *Magnetocaloric Materials*, Springer Series in Materials Science, 2016, 115–186. DOI:10.1007/978-3-319-26106-5_4
6. Musikhin A. E., Bespyatov M. A., Shlegel V. N., Grigorieva V. D., *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, vol. 830, 154592. DOI:10.1016/j.jallcom.2020.154592
7. George T. Furukawa, Thomas B. Douglas, Robert E. McCoskey, and Defoe C. Ginnings, *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 1956, vol. 57, no. 2, Research Paper 2694, pp. 67–82. DOI: 10.6028/jres.057.008
8. Defoe C. Ginnings, Thomas B. Douglas, and Anne F. Ball, *U. S. Department of Commerce National Bureau of Standards, Part of the Journal of Research of the National Bureau of Standards*, July 1950, vol. 45, Research Paper RP2110, pp. 23–33. DOI: 10.6028/jres.045.003
9. West E. D., and Ginnings D. C., *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, April 1958, vol. 60, no. 4, pp. 309–316. DOI: 10.6028/jres.060.034
10. Donald G. Archer, *J. Chem. Eng. Data*, 2003, vol. 48, pp. 1157–1163. DOI: 10.1021/je030112g
11. Pramann A., Krupke H.-W., Moriya Y., Rudtsch S., and Sarge S. M., *Phase transitions of gallium and indium, determined by adiabatic calorimetry*, article Physikalisch-Technische Bunsenversammlung, Anmerkungen zur Konferenz PTB, Saarbrücken, Germany, 1–3 May 2008, p. 279.
12. Sarge S. M., Gmelin E., Hohne G. W. H., Cammenda H. K., Hemminger W., Eysel W., *Kalibrierung des dynamischer Kalorimeter*, PTB-Mitteilungen Heft 6, 1993, pp. 491–512. ISSN 0030-834X
13. Haruka A. B. E., *AIST Bulletin of Metrology*, 2008, vol. 7, no. 2, pp.101–116.
14. Hideyuki Kato, and Tetsuya Baba, *Japanese Journal of Applied Physics*, 2011, vol. 50, pp. 11RG01–111RG03. DOI: 10.1143/JJAP.50.11RG01
15. Yoichi Takahashi, *Pure & Appl. Chem.*, 1997, vol. 69, no. 11, pp. 2263–2269. DOI: 10.1351/pac199769112263
16. Tetsuya Baba, *Metrologia*, 2010, vol. 47, pp. S143–S155. DOI: 10.1088/0026-1394/47/2/S12
17. Matsumoto T., Barreiro G., Ono A., *Measurements of Specific Heat Capacity and Hemispherical Total Emissivity at High Temperatures Using a Feedback-Controlled Pulse-Heating Technique*, Proc. 20th Japan Symposium on Thermophysical Properties, 1999, pp. 479–482.
18. Zhi Cheng Tan, Quan Shi, and Xin Liu, *Construction of High-Precision Adiabatic Calorimeter and Thermodynamic Study on Functional Materials*, In book: *Calorimetry – Design, Theory and Applications in Porous Solids*. DOI: 10.5772/intechopen.76151
19. Френкель И. М., Сергеев О. А. Государственный первичный эталон единицы удельной теплоемкости твердых тел // Измерительная техника. 1975. № 4. С. 45–49.
20. Хеммингер В., Хене Г. Калориметрия: Теория и практика / Пер. с англ. О. Б. Саламатинной. М.: Химия, 1989. 175 с.
21. Donald G. Archer, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1993, vol. 22, no. 6. DOI: 10.1063/1.555931
22. *National Bureau of Standards Certificate Standard Reference Material 720 Synthetic Sapphire ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)*, Publications NBS, U.C. Department of commerce, Washington D.C. 20234, April 1982, 3 p.

23. Svein Stolen, Ronny Glockner, and Fredrik Gronvold, *J. Chem. Thermodynamics*, 1996, vol. 28, pp. 1263–1281.

DOI: 10.1006/jcht.1996.0113

24. Michio Sorai, *J. Chem. Thermodynamics*, 1992, vol. 24, pp. 167–180. DOI: 10.1016/S0021-9614(05)80046-1

References

1. Pogorel'tsev E. I., Mel'nikova S. V., Kartashev A. V., Gorev M. V., Flerov I. N., Laptash N. M., *Physics of the Solid State*, 2017, vol. 59(5), pp. 986–991. DOI: 10.1134/S1063783417050250

2. Schawe J. E. K., Pogatscher S., Löffler J. F., *Thermochimica Acta*, 2020, vol. 685, 178518, pp. 1–8. DOI: 10.1016/j.tca.2020.178518

3. Uddin K., Amirul Islam M., Mitra S., Lee J., Thu K., Saha B. B., Koyama S., *Applied Thermal Engineering*, 2018, 129, pp. 117–126. DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2017.09.057

4. Gao Y., Zhao B., Yang B., Schick C., *Fast Scanning Calorimetry*, 2016, pp. 691–721. DOI: 10.1007/978-3-319-31329-0_21

5. Lyubina J., *Magnetocaloric Materials*, Springer Series in Materials Science, 2016, 115–186. DOI: 10.1007/978-3-319-26106-5_4

6. Musikhin A. E., Bespyatov M. A., Shlegel V. N., Grigorieva V. D., *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, vol. 830, 154592. DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.154592

7. George T. Furukawa, Thomas B. Douglas, Robert E. McCoskey, and Defoe C. Ginnings, *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 1956, vol. 57, no. 2, Research Paper 2694, pp. 67–82. DOI: 10.6028/jres.057.008

8. Defoe C. Ginnings, Thomas B. Douglas, and Anne F. Ball, *U. S. Department of Commerce National Bureau of Standards, Part of the Journal of Research of the National Bureau of Standards*, July 1950, vol. 45, Research Paper RP2110, pp. 23–33. DOI: 10.6028/jres.045.003

9. West E. D., and Ginnings D. C., *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, April 1958, vol. 60, no. 4, pp. 309–316. DOI: 10.6028/jres.060.034

10. Donald G. Archer, *J. Chem. Eng. Data*, 2003, vol. 48, pp. 1157–1163. DOI: 10.1021/je030112g

11. Pramann A., Krupke H.-W., Moriya Y., Rudtsch S., and Sarge S. M., *Phase transitions of gallium and indium, determined by adiabatic calorimetry*, article Physikalisch-Technische

Bunsentagung, Anmerkungen zur Konferenz PTB, Saarbrücken, Germany, 1–3 May 2008, p. 279.

12. Sarge S. M., Gmelin E., Hohne G. W. H., Cammenda H. K., Hemminger W., Eysel W., *Kalibrierung des dynamischer Kalorimeter*, PTB-Mitteilungen Heft 6, 1993, pp. 491–512. ISSN 0030-834X

13. Haruka A. B. E., *AIST Bulletin of Metrology*, 2008, vol. 7, no. 2, pp. 101–116.

14. Hideyuki Kato, and Tetsuya Baba, *Japanese Journal of Applied Physics*, 2011, vol. 50, pp. 11RG01–111RG03.

DOI: 10.1143/JJAP.50.11RG01

15. Yoichi Takahashi, *Pure & Appl. Chem.*, 1997, vol. 69, no. 11, pp. 2263–2269. DOI: 10.1351/pac199769112263

16. Tetsuya Baba, *Metrologia*, 2010, vol. 47, pp. S143–S155. DOI: 10.1088/0026-1394/47/2/S12

17. Matsumoto T., Barreiro G., Ono A., *Measurements of Specific Heat Capacity and Hemispherical Total Emissivity at High Temperatures Using a Feedback-Controlled Pulse-Heating Technique*, Proc. 20th Japan Symposium on Thermophysical Properties, 1999, pp. 479–482.

18. Zhi Cheng Tan, Quan Shi, and Xin Liu, *Construction of High-Precision Adiabatic Calorimeter and Thermodynamic Study on Functional Materials*, In book: *Calorimetry – Design, Theory and Applications in Porous Solids*. DOI: 10.5772/intechopen.76151

19. Frenkel' I. M., Sergeev O. A., *Measurement Techniques*, 1975, vol. 18, no. 4, pp. 545–551. DOI: 10.1007/BF00817507

20. Hemminger W., Hohne G. W. H., *Calorimetry-Fundamentals and Practice*, VCH Verlag, Weinheim, 1984, 176 p.

21. Donald G. Archer, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1993, vol. 22, no. 6. DOI: 10.1063/1.555931

22. *National Bureau of Standards Certificate Standard Reference Material 720 Synthetic Sapphire (α -Al₂O₃)*, Publications NBS, U.C. Department of commerce, Washington D.C. 20234, April 1982, 3 p.

23. Svein Stolen, Ronny Glockner, and Fredrik Gronvold, *J. Chem. Thermodynamics*, 1996, vol. 28, pp. 1263–1281. DOI: 10.1006/jcht.1996.0113

24. Michio Sorai, *J. Chem. Thermodynamics*, 1992, vol. 24, pp. 167–180. DOI: 10.1016/S0021-9614(05)80046-1

Дата поступления: 30.03.2020.

Дата принятия: 06.04.2020.

The State primary standard of the unit of specific heat capacity of solids GET 60-2019

Tatiana A. Kompan¹, Valentin I. Kulagin¹, Viktoriya V. Vlasova¹, Sergey V. Kondratiev¹, Alexander Ya. Lukin², Nikolay F. Pukhov¹

¹D. I. Mendeleyev Institute for Metrology (VNIIM), St. Petersburg, Russia, e-mail: T.A.Kompan@vniim.ru.

²Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, St. Petersburg, Russia, e-mail: alexander_lukin@inbox.ru

The paper describes the creation of the new State standard of thermal capacity of solids. The main point of the project is the design of the high accuracy adiabatic calorimeter KA-C4. The construction and the modes of operation of installation are presented. The sources of uncertainty and the resulting values of accuracy are analyzed. Also the paper contains the information about the measures for the transmitting of the unit to the devices of lower accuracy.

Key words: standard, heat capacity, adiabatic calorimeter, measure of specific heat capacity, metrological characteristics.