

Эталонный адиабатический калориметр: аппаратная реализация и алгоритмы управления

Татьяна Алексеевна Андреева¹, Николай Юрьевич Быков², Виктория Владимировна Власова³,
Татьяна Андреевна Компан^{4✉}, Валентин Иванович Кулагин⁵, Александр Яковлевич Лукин^{6✉}

^{1, 2} Национальный исследовательский университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия,

^{3, 4, 5} Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д. И. Менделеева, Санкт-Петербург, Россия

^{1, 6} Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия

¹andreeva_ta@spbstu.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7280-2975>

²nbykov2006@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0041-9971>

³V.V.Vlasova@vniim.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9160-0826>

⁴T.A.Kompan@vniim.ru✉, <https://orcid.org/0000-0003-2072-3997>

⁵V.I.Kulagin@vniim.ru

⁶lukin_aya@spbstu.ru✉, <https://orcid.org/0000-0002-8479-1836>

Аннотация. Описаны конструкция и система управления эталонного адиабатического калориметра, входящего в состав Государственного первичного эталона единицы удельной теплоёмкости твёрдых тел ГЭТ 60-2019. Подробно рассмотрены состав оборудования и алгоритмы управления, обеспечивающие необходимую точность измерений удельной теплоёмкости. Цифровая система управления обеспечивает адиабатический режим работы калориметра в диапазоне 30–600 °С – поддержание заданной разности температур с погрешностью менее 0,06 °С в динамическом режиме и менее 0,001 °С в статическом. Для управления используется предиктивный пропорционально-интегрально-дифференцирующий регулятор, параметры которого определены на основе математической модели.

Ключевые слова: эталон, теплоёмкость, адиабатический калориметр, цифровое управление

Финансирование: адиабатический калориметр КА-С4 создан в рамках мероприятий по совершенствованию эталона ГЭТ 60-74 по договору о предоставлении субсидий (соглашение № 172-11-008 от 07 июня 2017 г.) с Федеральным агентством по техническому регулированию и метрологии. Обработка данных измерений, разработка и анализ математической модели выполнены за счёт гранта Российского научного фонда № 21-11-00296 (<https://rscf.ru/project/21-11-00296/>)

Для цитирования: Андреева Т. А., Быков Н. Ю., Власова В. В., Компан Т. А., Кулагин В. И., Лукин А. Я. Эталонный адиабатический калориметр: аппаратная реализация и алгоритмы управления // Измерительная техника. 2021. № 11. С. 38–45. <https://doi.org/10.32446/0368-1025it.2021-11-38-45>

Reference adiabatic calorimeter: hardware implementation and control algorithms

Tatiana A. Andreeva¹, Nikolay Yu. Bykov², Viktoriya V. Vlasova³, Tatiana A. Kompan^{4✉}, Valentin I. Kulagin⁵,
Alexander Ya. Lukin^{6✉}

^{1, 2} ITMO University, St. Petersburg, Russia

^{3, 4, 5} D. I. Mendeleyev Institute for Metrology (VNIIM), St. Petersburg, Russia

^{1, 6} Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, St. Petersburg, Russia

¹andreeva_ta@spbstu.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7280-2975>

²nbykov2006@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0041-9971>

³V.V.Vlasova@vniim.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9160-0826>

⁴T.A.Kompan@vniim.ru✉, <https://orcid.org/0000-0003-2072-3997>

⁵V.I.Kulagin@vniim.ru

⁶lukin_aya@spbstu.ru✉, <https://orcid.org/0000-0002-8479-1836>

Abstract. The paper describes the design of the control system of the reference adiabatic calorimeter, which is part of the state standard for the unit of specific heat of solids GET 60-2019. The hardware implementation and control algorithms that ensure

the required measurement accuracy are considered in detail. The digital control system provides an adiabatic mode of operation of the calorimeter in the range of 30–600 °C by maintaining the set temperature difference with an error of less than 0.06 °C in the dynamic mode and less than 0.001 °C in the static one. A predictive PID controller is used for control, the parameters of which are determined on the basis of a mathematical model.

Keywords: standard, heat capacity, adiabatic calorimeter, digital control

Financial support: the KA-S4 adiabatic calorimeter was created as a part of measures to improve the GET 60-74 standard under a subsidy agreement (agreement No. 172-11-008 dated June 07, 2017) with the Federal Agency for Technical Regulation and Metrology. Processing of measurement data, development and analysis of a mathematical model is financially supported by The Russian Science Foundation, Agreement No. 21-11-00296 (<https://rscf.ru/project/21-11-00296/>).

Введение. В 2017–2019 гг. в рамках ведомственной программы Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии был усовершенствован Государственный первичный эталон единицы удельной теплоёмкости твёрдых тел ГЭТ 60-74. В состав нового утверждённого Государственного первичного эталона единицы удельной теплоёмкости твёрдых тел ГЭТ 60-2019 входят разработанный адиабатический калориметр КА-С4 и средства передачи единицы удельной теплоёмкости – меры удельной теплоёмкости [1, 2]. Работа калориметра КА-С4 основана на высокоточном адиабатическом методе измерений с периодическим вводом теплоты. Стандартная конструкция калориметров такого типа усовершенствована с учётом опыта эксплуатации других высокоточных калориметров [3–7].

Цель работы – описание усовершенствованной конструкции и системы управления разработанного калориметра.

Конструкция калориметра. Эталонный калориметр состоит из собственно калориметрической адиабатической системы со сменным блоком для измерений в области отрицательных температур; блока управления; средств, обеспечивающих функционирование КА-С4.

Устройство калориметра показано на рис. 1. Адиабатическая калориметрическая система представляет собой наборную из дисков ячейку 6 из серебра марки Ср 99,99, помещённую внутри двух охранных оболочек 4, 5 и защитного колпака 3. Ячейка включает 22 диска толщиной 5 мм и диаметром 40 мм, для стяжки которых использованы винты из нержавеющей стали.

По всей длине ячейки просверлены цилиндрические каналы: четырнадцать – для размещения образцов или мер удельной теплоёмкости твёрдых тел; три – для трёх платиновых термометров сопротивления (ПТС) – основного измерительного и двух ПТС системы автоматического регулирования; тридцать два малого диаметра – для собственного нагревателя. Ячейка с помощью держателя подвешивается к крышке и располагается в закреплённые на станине охранные оболочки. Конструкция охранных оболочек и размещение их в калориметре подобраны так, чтобы минимизировать тепловые потери, вызванные разными механизмами передачи тепловой энергии. Каждая оболочка представляет собой закрываемый крышкой стакан из серебра марки Ср 99,99, который устанавливается на диск из теплоизоляционного материала. На внешней стороне стенки стакана располагается нагреватель.

На рис. 2 показана ячейка (вид сверху) и тридцать два вертикальных канала 2 для нагревателя 1. В каждом канале проложен нагреватель – нихромовая проволока, проведённая в прямом и обратном направлениях через двухканальную керамическую изоляцию. Такая конструкция нагревателя позволяет обеспечить равномерный нагрев исследуемых образцов.

Станина калориметра 7 (см. рис. 1) изготовлена из пористого теплоизоляционного материала, покрытого защитным слоем против истирания. Через станину выполнена коммутация силовых и измерительных цепей посредством герметичного разъёма, а также вакуумно-газовая коммутация всего прибора. Из того же материала изготовлена теплоизоляция печи 2, расположенная между внешним корпусом и защитным колпаком. Двустенный колпак имеет вид цилиндра из нержавеющей стали с ленточным нагревателем из нихрома, намотанным на внешнюю поверхность внутренней стенки. Этот нагреватель предназначен для вывода всей системы на заданный температурный уровень. Печь поднимается и опускается в автоматическом режиме с помощью моторизованного привода 1.

Система измерений отрицательных температур включает блок для измерения в области отрицательных температур и криотермостат. Блок для измерения в области отрицательных температур (рис. 3), представляет собой термостат, основными элементами которого являются двустенный колпак 2 и размещённый на его наружной поверхности теплоизоляционный материал 1. Блок устанавливается на калориметрическую систему 3 (калориметрическую ячейку с адиабатическими оболочками) вручную с помощью вспомогательной системы направляющих при поднятой и зафиксированной в верхнем положении печи 4.

Криотермостат, обеспечивающий циркуляцию охлаждающей жидкости через термостат, имеет встроенную систему управления, которая адаптирует параметры регулирования под тип рабочей жидкости с учётом градиента температуры по объёму ванны. Криотермостат состоит из следующих элементов: нагнетающего насоса; системы самодиагностики; независимой системы защиты от перегрева; таймера; датчика, реализующего механизм автоматического отключения прибора при снижении уровня рабочей жидкости; крана для слива рабочей жидкости.

Для исключения возможного окисления образца при нагревании воздух в установке замещается инертным газом. Система замещения содержит вакуумный насос, датчик давления, клапаны откачки и напуска. В работе [8] оценена поправка на теплоёмкость газа, вводимая при измерениях.

Блок управления криотермостата включает стойку, в которой установлены средства измерений, управляемые источниками питания, элементы коммутации и преобразователи интерфейсов. Для охлаждения приборов в стойку вмонтированы вентиляторы.

Температуры ячейки и оболочек измеряются четырьмя платиновыми термометрами ПТС-100 (с номинальным сопротивлением 100 Ом). Сопротивление ПТС-100 измеряется

цифровыми мультиметрами и в управляющей калориметром программе пересчитывается в значение температуры по формулам согласно Международной температурной шкале МТШ-90 с учётом полученных при аттестации ПТС добавочных калибровочных коэффициентов. Сопротивления ПТС, используемых в системе автоматического управления,

измеряются многоканальным мультиметром Keithley 2700 (Keithley Instruments, LLC, США), обеспечивающим сканирование каналов с периодом 2,5 с. Сопротивление центрального ПТС, показания которого используются при вычислении теплоёмкости, измеряется одноканальным мультиметром Keithley 2002 (Keithley Instruments, LLC, США) с увеличенной разрядностью и временем измерения.

Питание нагревателя ячейки осуществляется прецизионным программируемым цифровым источником Keysight N6700C (Keysight Technologies Malaysia Sdn. Bhd., Малайзия), оснащённым встроенным измерителем мгновенной мощности. Значения выходного тока и напряжения измеряются одновременно двухканальным аналого-цифровым преобразователем и передаются в управляющую программу каждые 10 мс, что обеспечивает достаточную точность численного интегрирования и определения суммарного количества выделившегося в ячейке теплового излучения. Источники питания нагревателей оболочек – управляемые с помощью многоканального цифроаналогового преобразователя МУ110-224.6У (ОВЕН, Россия) блоки питания EL-SA 1000 (Элим, Россия). К управляющему компьютеру подключено всё оборудование: мультиметр Keithley 2700 – непосредственно через USB-порт; N6700C – через преобразователь GPIB-USB; мультиметр Keithley 2002 и преобразователь МУ 110-6У – через преобразователь USB-RS-232/485 Moxa UPort 1450 (Moxa Inc., Тайвань).

Метрологически значимыми величинами являются температура ячейки, мощность нагревателя и количество теплоты, поступившее в ячейку. Температуры оболочек используются в системе управления для обеспечения адиабатического режима.

Система управления. Работой эталонного калориметра управляет цифровая система. Основная задача этой системы – обеспечение адиабатического режима работы калориметра, т. е. управляя температурой оболочек, обнулять суммарный тепловой поток в ячейку и/или из неё. При выключенном нагревателе ячейки критерием выхода на адиабатический режим является постоянство температуры ячейки – дрейф температуры не должен превышать 5 мК/с в течение 5 мин. В идеале адиабатический режим должен достигаться при равенстве температур ячейки и окружающей её внутренней оболочки. В реальной системе из-за невозможности обеспечить полное отсутствие тепловых потоков адиабатический режим устанавливается при некоторой малой разности температур, зависящей от температуры ячейки. В процессе измерения теплоёмкости, когда работает нагреватель ячейки и увеличивается её температура, адиабатический режим поддерживается за счёт соблюдения заданной малой разности температур между ячейкой и оболочкой.

Система управления калориметром обеспечивает следующие режимы работы.

1. Выход на заданную начальную температуру. Нагреватель ячейки работает в непрерывном режиме, температура ячейки увеличивается; система управления

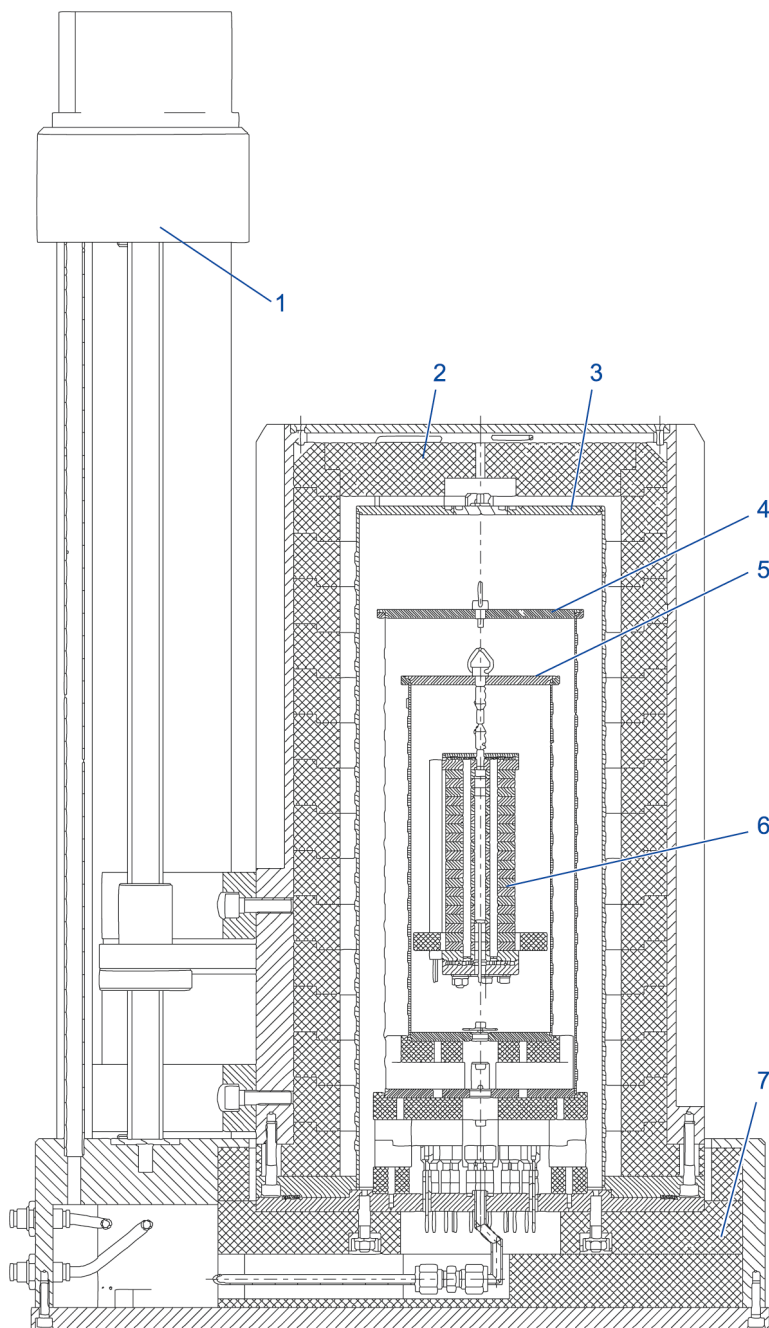


Рис. 1. Устройство калориметра:

1 – моторизованный привод подъёма корпуса; 2 – теплоизоляция; 3 – защитный колпак; 4, 5 – внешняя и внутренняя адиабатические оболочки; 6 – измерительная ячейка; 7 – станина

Fig. 1. The device of the calorimeter:

1 – motorized housing lifting drive; 2 – thermal insulation; 3 – protective cap; 4 – outer adiabatic shell; 5 – inner adiabatic shell; 6 – measuring cell; 7 – base

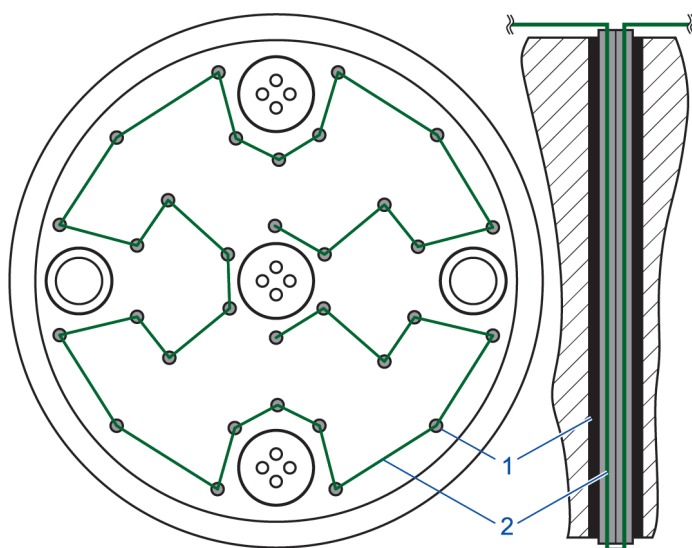


Рис. 2. Схема укладки нихромового нагревателя в калориметрической ячейке: 1 – нагреватель; 2 – каналы для укладки нагревателя

Fig. 2. Layout of a nichrome heater in a calorimetric cell: 1 – heater; 2 – holes for laying the heater

поддерживает адиабатический режим, регулируя температуру оболочек.

2. Адиабатический режим (ожидание). Устанавливается температура оболочек, при которой скорость изменения температуры ячейки не превышает 5 мК/с. Для ускорения выхода на адиабатический режим соответствующая ему разность температур ячейки и оболочки устанавливается по результатам ранее проведённых измерений.

3. Адиабатический режим (измерение теплоёмкости). Прецизионный блок питания подаёт напряжение на нагреватель ячейки для выделения заданного количества теплоты. Блок питания программируется на линейный рост (спад) мощности в начале (конце) процесса нагрева. Плавное изменение мощности нагрева позволяет системе регулирования поддерживать заданную разность температур с большей точностью. В процессе нагрева прецизионный источник питания 100 раз в секунду измеряет выходные ток и напряжения, данные передаются в компьютер, где численно интегрируются методом трапеций. Управляемый источник питания реализует заданный закон изменения мощности (плавное нарастание, постоянное значение и плавный спад) серией «ступенек» различной высоты. В пределах каждой «ступеньки» мощность остаётся постоянной, поэтому погрешность интегрирования (пропорциональная для метода трапеций квадрату шага и второй производной функциональной зависимости мощности от времени) пренебрежимо мала. Основной вклад в погрешность вносят переходы между «ступеньками». В худшем случае, когда время перехода мало по сравнению с шагом интегрирования Δt , эта погрешность не превышает $\Delta t \Delta P$, где ΔP – приращение мощности. Суммируя по времени нарастания и спада мощности, получаем максимальную погрешность интегрирования $2P_{\max} \Delta t$. При максимальной достижимой мощности 6,3 Вт это составляет 0,1 Дж – менее 0,004 % теплоты, получаемой ячейкой в процессе измерения (при нагреве на 10 К).

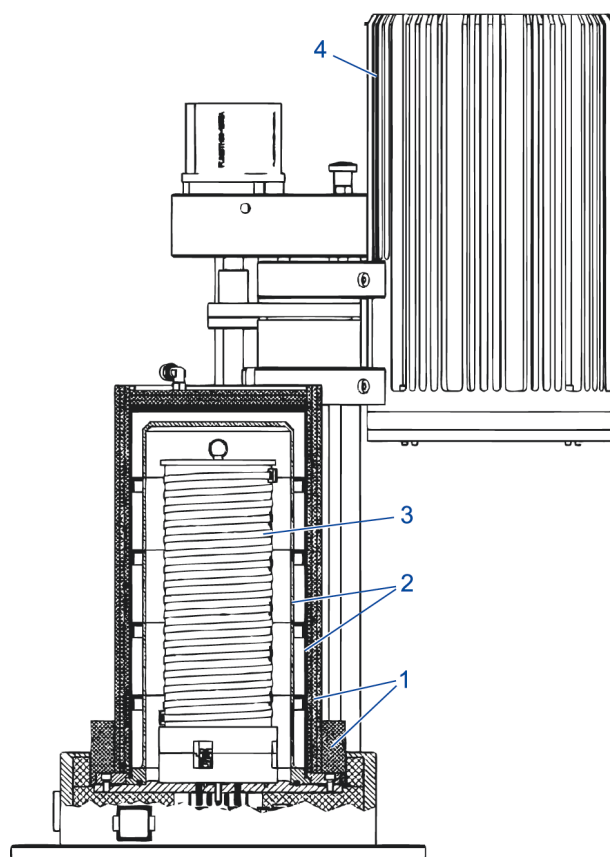


Рис. 3. Схема калориметрической системы со сменным блоком для измерений в области отрицательных температур: 1 – теплоизоляционный материал; 2 – двустенный колпак; 3 – калориметрическая система (калориметрическая ячейка с адиабатическими оболочками); 4 – печь

Fig. 3. Diagram of a calorimetric system with a replaceable unit for measurements in the region of negative temperatures: 1 – thermal insulation; 2 – refrigerator; 3 – calorimetric system (calorimetric cell with adiabatic shells); 4 – furnace

После завершения нагрева система продолжает поддерживать температуры оболочек, соответствующие адиабатическому режиму. Теплоёмкость образца определяется по приращению его температуры, малый температурный дрейф в начале и в конце измерения учитывается при последующей обработке результатов измерений (поправка на «неадиабатичность»).

После общего включения установка находится в режиме ожидания – нагреватели выключены, измеряется температура. При необходимости (после установки нового образца или после длительной паузы) оператор может заместить воздух инертным газом или азотом. Можно начинать или измерения при текущей температуре (сразу переходить к выходу на адиабатический режим, используя текущую температуру в качестве заданной), или нагрев (режим выхода на заданную температуру). После перехода установки в режим готовности к измерениям можно измерять теплоёмкость – адиабатический нагрев ячейки. По окончании каждого измерения установка возвращается

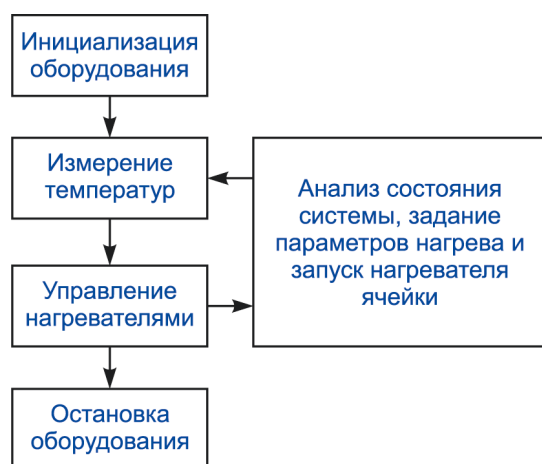


Рис. 4. Общий алгоритм работы программного обеспечения калориметра

Fig. 4. General algorithm of the calorimeter software operation

в режим готовности к измерениям при новой температуре ячейки. Новое измерение можно начинать при текущей температуре или задавать новое значение.

Программное обеспечение. Для реализации данного алгоритма разработано программное обеспечение «Измерения», аттестованное ВНИИМ им. Д. И. Менделеева (Свидетельство об аттестации программного обеспечения № ПО ИМ-06-2019 от 21.11.2019).

Алгоритм работы программы содержит два параллельных процесса (рис. 4). После начала работы программы производится инициализация внешнего оборудования и запускается циклический процесс измерения температур и выдачи управляющих сигналов на нагреватели для поддержания адиабатического режима ячейки. Результаты измерений и управляющие воздействия записываются в файл протокола. Оператор наблюдает значения температур и графики их изменения в окне программы, дополнительно выводятся коэффициенты линейной регрессии для температуры ячейки.

Управление нагревателями осуществляется ПИД-регулированием с предиктивным каналом [9, 10]. Для каждого нагревателя задаются пропорциональный коэффициент, постоянные времени интегрирования и дифференцирования. При непосредственном отслеживании температуры ячейки из-за значительной (10 с) постоянной времени платиновых термометров и инерционности процессов передачи теплоты от нагревателей невозможно обеспечить необходимое для адиабатического режима равенство температур между ячейкой и внутренней оболочкой в начале и в конце нагрева ячейки. Поэтому в сигнал управления для нагревателей добавляется предиктивная составляющая, пропорциональная мощности нагревателя ячейки и её производной – дополнительно задаются пропорциональный и дифференциальный коэффициенты связи с нагревателем ячейки.

Математическая модель. Рассмотрим процесс формирования сигналов управления подробнее. В нулевом приближении система уравнений, описывающих прецизионный

калориметр, содержит только четыре уравнения для измеряемых температур T_i :

$$\left. \begin{aligned} C_0 \frac{dT_0}{dt} &= a_{01}(T_1 - T_0) + P_0; \\ C_1 \frac{dT_1}{dt} &= a_{01}(T_0 - T_1) + a_{12}(T_2 - T_1) + P_1; \\ C_2 \frac{dT_2}{dt} &= a_{12}(T_1 - T_2) + a_{23}(T_3 - T_2) + P_2; \\ C_3 \frac{dT_3}{dt} &= a_{23}(T_2 - T_3) + a_{34}(T_4 - T_3) + P_3. \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

где C_i – суммарная теплоёмкость i -го элемента конструкции; a_{ij} – коэффициенты теплообмена; P_i – мощность i -го нагревателя; индексы 0–4 относятся соответственно к ячейке, внутренней и внешней охранным оболочкам, фоновой (колпак) оболочке, корпусу.

Прецизионный цифровой источник питания управляет нагревателем (мощностью P_0) по специально заданному временному закону, обеспечивая поступление заданного количества теплоты в ячейку с исследуемым образцом. Нагреватели P_1 – P_3 управляются компьютером в соответствии с данными температурных датчиков и поддерживают необходимый температурный режим: температура внутренней оболочки T_1 поддерживается равной температуре ячейки T_0 или отличающейся от неё на малую поправку ΔT_{10} . Таким образом реализуется адиабатический режим нагрева ячейки. Температура внешней оболочки поддерживается немного ниже температуры ячейки ($\Delta T_{20} = -3$ К) с целью достижения необходимого для эффективного управления теплоотвода от нагревателя внутренней оболочки без значительных температурных градиентов внутри. Температура колпака также соотносится с температурой ячейки, но с отставанием на несколько десятков градусов.

Пренебрежём малой разностью температур для адиабатического режима, положим $T_3 - \Delta T_{30} = T_2 - \Delta T_{20} = T_1 = T_0$, тогда все слагаемые в правой части (1), учитывающие теплообмен с ячейкой, обращаются в нуль. С учётом равенства производных в левой части (1) получим выражение для предиктивной составляющей мощности нагревателей:

$$\tilde{P}_i = P_0 C_i / C_0; \quad i = 1, 2, 3. \quad (2)$$

Мощность, требуемая для компенсации разности температур между внешней охранный оболочкой и колпаком, а также колпаком и окружающей средой, обеспечивается интегральной составляющей ПИД-регулятора. Значения теплоёмкостей C_0 – C_2 определяются по результатам предварительных исследований, значение C_0 корректируется с учётом теплоёмкости исследуемого образца.

Предварительный анализ результатов измерений показал, что такой упрощённый подход описывает систему с недостаточной точностью. В частности, нагреватели, расположенные на внешних сторонах адиабатических оболочек, непосредственно воздействуют и на соседнюю оболочку. Кроме того, нулевое приближение не описывает задержку

между изменением режима работы нагревателя и измеренным значением температуры. Поэтому в качестве первого приближения рассмотрим систему уравнений (1), дополненную температурами нагревателей:

$$\left. \begin{aligned} C_{0h} \frac{dT_{0h}}{dt} &= a_{00}(T_0 - T_{0h}) + P_0; \\ C_{00} \frac{dT_0}{dt} &= a_{00}(T_{0h} - T_0) + a_{01}(T_1 - T_0); \\ C_{ii} \frac{dT_i}{dt} &= a_{ii}(T_{ih} - T_i) + a_{i-1,i}(T_{i-1} - T_i); \\ C_{ih} \frac{dT_{ih}}{dt} &= a_{ii}(T_i - T_{ih}) + a_{i,i+1}(T_{i+1} - T_{ih}) + P_i; \\ i &= 1, 2, 3. \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

Здесь индекс h соответствует нагревателям. Теплоёмкости ячейки C_i , оболочек C_{ij} и нагревателей C_{ih} теперь учитываются независимо: $C_i = C_{ij} + C_{ih}$.

В первом приближении также учитывается только взаимодействие с соседними элементами, поэтому матрица системы будет ленточной.

Теплоёмкости C_{ij} и коэффициенты теплообмена a_{ij} плавно зависят от температуры, однако в ограниченном температурном диапазоне могут считаться постоянными. Применим к системе (3) преобразование Лапласа с нулевыми начальными условиями, исключим неизвестные температуры нагревателей

T_{ih} и учтём, что теплообмен между компонентами адиабатической системы (ячейкой и оболочками) значительно хуже, чем между компонентами и их нагревателями:

$$a_{ij}/a_{ii} \ll 1. \quad (4)$$

Тогда для предиктивных составляющих мощности нагревателей оболочек $\tilde{P}_1, \tilde{P}_2$ в адиабатическом режиме получим следующие уравнения:

$$\left. \begin{aligned} B_{0h}s^2T_0 + C_0sT_0 &= P_0; \\ B_{ih}s^2T_0 + C_isT_0 &= \tilde{P}_i; \\ i &= 1, 2, 3, \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

где $B_{ih} = C_{ih}C_{ij}/a_{ij}$.

После преобразований имеем

$$\tilde{P}_i = \frac{B_{ih}s + C_i}{B_{0h}s + C_0} P_0; \quad i = 1, 2, 3. \quad (6)$$

Отметим, что применять соотношения (5) для предиктора, вычисляя вторую производную от температуры, не имеет смысла, так как из-за транспортных задержек она не содержит необходимой информации.

Для определения неизвестных коэффициентов выражения (6) из системы (3) исключим неизвестные температуры

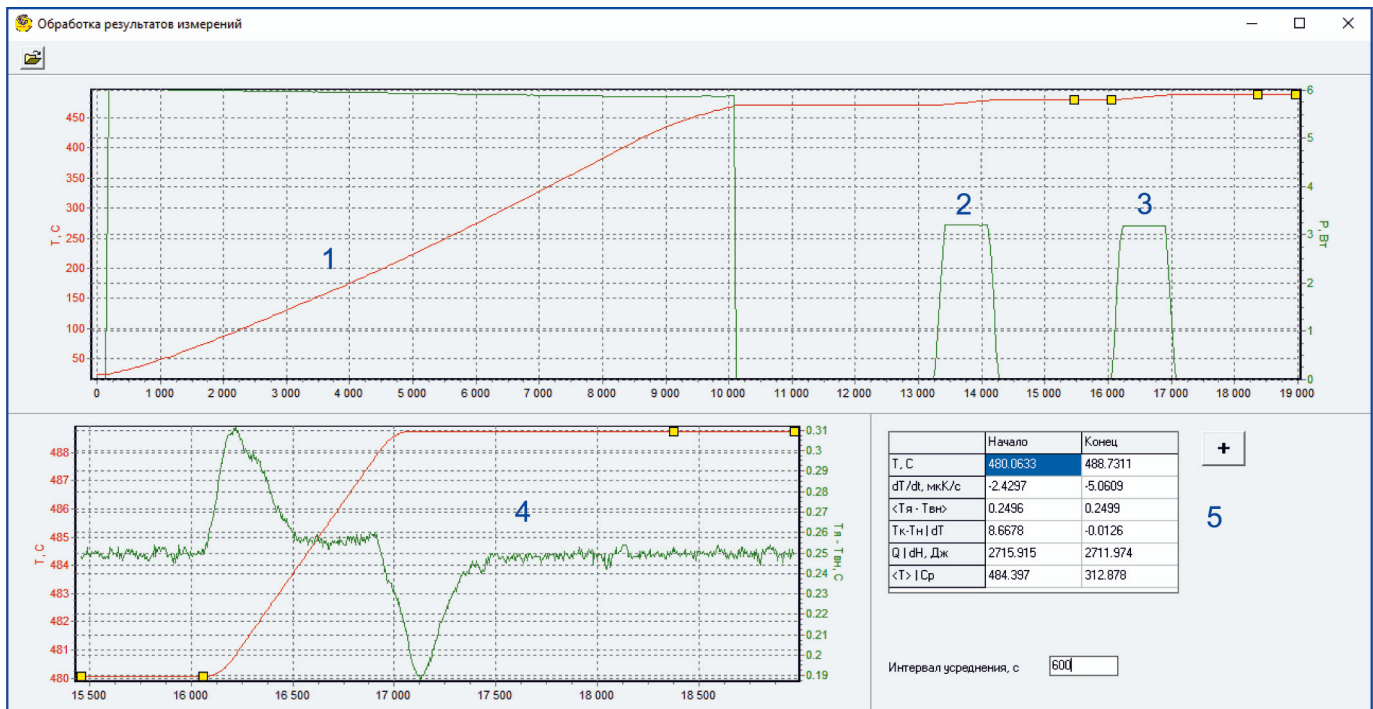


Рис. 5. Окно программы обработки результатов измерений:

1 – предварительный нагрев; 2, 3 – измерения; 4 – обработка измерения 3 (на графике – температуры ячейки и разность температур ячейки и внутренней адиабатической оболочки); 5 – таблица результатов обработки

Fig. 5. Program window for processing measurement results:

1 – preheating; 2, 3 – measurements; 4 – measurement 3 processing (on the graph – the cell temperature and the temperature difference between the cell and the inner adiabatic shell); 5 – table of processing results

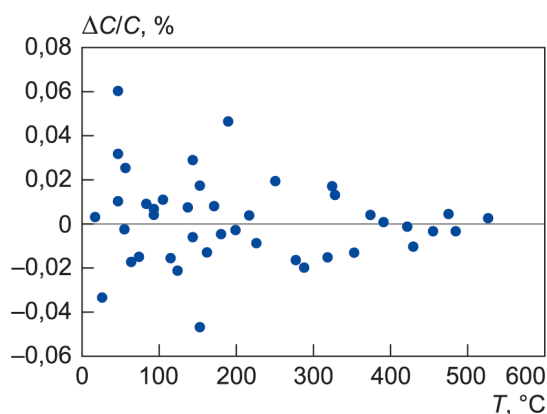


Рис. 6. Отклонение результатов измерения теплоёмкости пустого калориметра от аппроксимирующего их полинома

Fig. 6. Deviation of the results of measuring the heat capacity of the empty calorimeter from the polynomial approximating them

нагревателей и получим систему уравнений, содержащую также вторые и третьи производные от известных температур T_i . Коэффициенты этой системы можно определить с помощью линейной регрессии по экспериментальным данным.

В качестве пробного воздействия используем функцию Хевисайда – постоянную мощность, подаваемую на один из четырёх нагревателей. Для упрощения задачи можно учесть, что нагреватели имеют хороший тепловой контакт с соответствующими компонентами адиабатической системы, разница $T_{ih} - T_i$ существенна только при подаче мощности на нагреватель и пренебрежимо мала при медленном нагреве одного компонента (ячейки или оболочки) в результате работы нагревателя другого компонента. В этом случае система (3) преобразуется в четыре более простые системы, соответствующие работе разных нагревателей. В каждой из них остаётся только одна неизвестная температура T_{ih} и уравнения системы (3), которые её содержат, остальные уравнения заменяются на их аналоги из нулевого приближения (1). Полученные после исключения T_{ih} системы обладают существенными преимуществами, так как, во-первых, не содержат третьих производных, вычисление которых по зашумлённым экспериментальным данным неизбежно приводит к значительным погрешностям, и во-вторых, не содержит тройных произведений неизвестных коэффициентов. Поскольку во всех четырёх системах присутствуют одни и те же коэффициенты, то линейная регрессия построена по всей совокупности данных.

По результатам обработки тестовых измерений определены коэффициенты управления. В статическом режиме система управления поддерживает разность температур между ячейкой и внутренней охранной оболочкой ($T_0 - T_1$), равную программно заданному адиабатическому значению $(T_0 - T_1)_a$, с погрешностью $\Delta T_a = (T_0 - T_1) - (T_0 - T_1)_a < 0,001$ К. В режиме нагрева разность ΔT_a при низких температурах не превышает 0,01 К. На рис. 5 показан пример серии измерений как результат работы системы управления при температуре 485 °С – окно программы обработки результатов измерений, где зависимость 4 имеет антисимметричный вид, $\Delta T_a \leq 0,006$ °С.

Отклонение можно ещё уменьшить, если управление будет основываться на модели объекта, более точной, чем система (3), и учитывать постоянные времени датчиков температуры, задержки при распространении теплоты по элементам конструкции, дополнительные каналы теплообмена и т. д. Формирование такой модели и определение её коэффициентов по данным измерений планируется реализовать в будущем методами генеративного дизайна [11]. Адекватная модель позволит применить соответствующие методы управления [12].

Непосредственный вклад в погрешность измерений вносит интегральный параметр ΔT_e (от англ. *error*), учитывающий нарушение адиабатичности в результате отклонения ΔT_a от нуля, который удобно выразить как погрешность приращения температуры

$$\Delta T_e = \int \left(\frac{\partial}{\partial \Delta T_a} \frac{dT}{dt} \right) \Delta T_a dt \approx \left(\frac{\partial}{\partial \Delta T_a} \frac{dT}{dt} \right)_T \int \Delta T_a dt = K_T \int \Delta T_a dt. \quad (7)$$

Интеграл в правой части (7), вычисленный в процессе обработки результатов измерений, в большинстве случаев не превышает 1 К·с. В дополнительных экспериментах по измерению зависимости скорости изменения температуры ячейки от разности температур $T_0 - T_1$ получен коэффициент $K_T = 0,8 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ (в диапазоне до 350 °С – не более $0,3 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$). Таким образом $\Delta T_e \leq 0,0024$ К, что с учётом подъёма температуры за время нагрева примерно на 8 К даёт пренебрежимо малую погрешность 0,03 %.

Результаты. На рис. 6 показано отклонение результатов измерения теплоёмкости пустого калориметра от аппроксимирующего полинома четвёртой степени во всём рабочем диапазоне температуры. Среднее квадратическое отклонение результатов составляет менее 0,02 %, что соответствует приведённым выше оценкам.

Результаты измерения теплоёмкости различных материалов и их сравнение с существующими литературными данными приведены в статье [13], согласно которой расширенная неопределённость измерений основным адиабатическим калориметром КА-С4 эталонного комплекса в рабочем диапазоне температуры ГЭТ 60-2019 не превышает 0,27–0,36 % при коэффициенте охвата $k = 2$.

Закключение. Описываемая конструкция калориметра и системы управления, а также разработанный на основе математической модели алгоритм управления практически доказали эффективность при прецизионных измерениях. Результаты измерений согласуются как с имеющимися в литературе [7, 13] данными по стандартным материалам, так и с теоретическими прогнозами теплофизических свойств веществ [14], экспериментальные данные по которым в литературе отсутствуют. Статья может быть рекомендована разработчикам, производителям и пользователям высокоточных адиабатических калориметров.

Список источников

1. Компан Т. А., Кулагин В. И., Власова В. В., Кондратьев С. В., Лукин А. Я., Пухов Н. Ф. Государственный первичный эталон

единицы удельной теплоёмкости твёрдых тел ГЭТ 60-2019 // Измерительная техника. 2020. № 6. С. 3–8.
<https://doi.org/10.32446/0368-1025it.2020-6-3-8>

2. Пат. № RU 2727342 C1 РФ / Т. А. Компан, В. И. Кулагин, В. В. Власова, В. П. Ходунков // Изобретения. Полезные модели. 2020. № 21.

3. Хеммингер В., Хене Г. Калориметрия: Теория и практика. М.: Химия, 1989. 175 с.

4. Pramann A., Krupke H.-W., Moriya Y., Rudtsch S., Sarge S. M., Phase transitions of gallium and indium, determined by adiabatic calorimetry, *Physikalisch-Technische Bunsentagung, Anmerkungen zur Konferenz PTB*, Saarbrücken, Germany, 1–3 May 2008, 279 p.

5. Zhi Cheng Tan, Quan Shi and Xin Liu, in book *Calorimetry – Design, Theory and Applications in Porous Solids*, ed. by Juan Carlos Moreno-Piraján, IntechOpen, 2018.

<https://doi.org/10.5772/intechopen.76151>

6. Nishiyama E., Tsukushia I., Fujimuraa J., Yokotaa M., *Thermochimica Acta*, 2020, vol. 692, 178151.

<https://doi.org/10.1016/j.tca.2020.178751>

7. Stolen S., Glockner R., Gronvold F., *J. Chem. Thermodynamics*, 1996, vol. 28, pp. 1263–1281.

<https://doi.org/10.1006/jcht.1996.0113>

8. Компан Т. А., Власова В. В., Кулагин В. И. Оценка влияния теплообменного газа в калориметре на погрешность измерений удельной теплоёмкости // Метрология 2020. № 3. С. 43–52. <https://doi.org/10.32446/0132-4713.2020-3-43-52>

9. Денисенко В. ПИД-регуляторы: вопросы реализации (часть 1) // Современные технологии автоматизации. 2007. № 4. С. 86–97.

10. Денисенко В. ПИД-регуляторы: вопросы реализации (часть 2) // Современные технологии автоматизации. 2008. № 1. С. 86–99.

11. Maslyayev M., Hvatov A., Kalyuzhnaya A. V., *J. Comp. Sci.*, 2021, vol. 53, 101345. <https://doi.org/10.1016/j.jocs.2021.101345>

12. Гайдук А. Р. Об управлении многомерными объектами // Автоматика и телемеханика. 1998. № 12. С. 22–37.

13. Компан Т. А., Кулагин В. И., Власова В. В., Кондратьев С. В., Пухов Н. Ф. Система метрологического обеспечения измерений единицы удельной теплоёмкости в диапазоне температур от 260 до 870 К. Государственный первичный эталон и средства передачи // Эталоны. Стандартные образцы. 2020. Т. 16. № 2. С. 21–29.

<https://doi.org/10.20915/2687-0886-2020-16-2-21-29>

14. Компан Т. А., Кулагин В. И., Власова В. В., Кондратьев С. В., Пухов Н. Ф. Измерение удельной теплоёмкости

бериллия в диапазоне температур 260–870 К // Измерительная техника. 2021. № 3. С. 29–32.

<https://doi.org/10.32446/0368-1025it.2021-3-29-32>

References

1. Kompan T. A., Kulagin V. I., Vlasova V. V., et al., *Measurement Techniques*, 2020, vol. 63, no. 6, pp 407–413.

<https://doi.org/10.1007/s11018-020-01802-3>

2. Kompan T. A., Vlasova V. V., Kulagin V. I., Hodunkov V. P., RF Patent no. RU 2727342 C1 14, *Byull. Izobret.*, no. 21 (2020).

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

4. Pramann A., Krupke H.-W., Moriya Y., Rudtsch S., Sarge S. M., Phase transitions of gallium and indium, determined by adiabatic calorimetry, *Physikalisch-Technische Bunsentagung, Anmerkungen zur Konferenz PTB*, Saarbrücken, Germany, 1–3 May 2008, 279 p.

5. Zhi Cheng Tan, Quan Shi and Xin Liu, in book *Calorimetry – Design, Theory and Applications in Porous Solids*, ed. by Juan Carlos Moreno-Piraján, IntechOpen, 2018.

<https://doi.org/10.5772/intechopen.76151>

6. Nishiyama E., Tsukushia I., Fujimuraa J., Yokotaa M., *Thermochimica Acta*, 2020, vol. 692, 178151.

<https://doi.org/10.1016/j.tca.2020.178751>

7. Stolen S., Glockner R., Gronvold F., *J. Chem. Thermodynamics*, 1996, vol. 28, pp. 1263–1281.

<https://doi.org/10.1006/jcht.1996.0113>

8. Kompan T. A., Vlasova V. V., Kulagin V. I., *Measurement Techniques*, 2020, vol. 63, no. 9, pp. 747–750.

<https://doi.org/10.1007/s11018-021-01849-w>

9. Denisenko V., PID-regulatory: voprosy realizacii (chast' 1), *Sovremennye tekhnologii avtomatizacii*, 2007, no. 4, pp. 86–97. (In Russ.)

10. Denisenko V., PID-regulatory: voprosy realizacii (chast' 2), *Sovremennye tekhnologii avtomatizacii*, 2008, no. 1, pp. 86–99. (In Russ.)

11. Maslyayev M., Hvatov A., Kalyuzhnaya A. V., *J. Comp. Sci.*, 2021, vol. 53, 101345. <https://doi.org/10.1016/j.jocs.2021.101345>

12. Gayduk A. R., Ob upravlenii mnogomernymi ob"ektami, *Automation and Remote Control*, 1998, vol. 59, no. 12, pp. 1715–1727. (In Russ.)

13. Kompan T. A., Vlasova V. V., Kulagin V. I. et al., *Measurement Standards. Reference Materials*, 2020, vol. 16 (2), pp. 21–29. (In Russ.) <https://doi.org/10.20915/2687-0886-2020-16-2-21-29>

14. Kompan T. A., Kulagin V. I., Vlasova V. V., Kondratiev S. V., Pukhov N. F., *Measurement Techniques*, 2021, vol. 64, no. 3, pp. 205–209. <https://doi.org/10.1007/s11018-021-01919-z>

Статья поступила в редакцию 31.08.2021; одобрена после рецензирования 30.09.2021; принята к публикации 05.10.2021.
 The article was submitted 31.08.2021; approved after reviewing 30.09.2021; accepted for publication 05.10.2021.