

Сличения государственных первичных эталонов единиц удельной теплоемкости твердых тел

В. В. КАЗАНЦЕВ*, В. Н. СЕННИКОВА*, В. И. ЧЕРЕПАНОВ*, В. В. ПОЛЯКОВ**,
В. П. СЛИПУШЕНКО**

* Уральский научно-исследовательский институт метрологии, Екатеринбург, Россия,
e-mail: kazantsev@uniim.ru

** Национальный научный центр «Институт Метрологии», Харьков, Украина,
e-mail: vsl@metrology.kharkov.ua

Приведены результаты сличений государственных первичных эталонов единиц удельной теплоемкости твердых тел в диапазоне температур от 1200 до 2200 К.

Ключевые слова: эталон, удельная энтальпия, удельная теплоемкость, сличения.

The results of comparisons of state primary standards of units of specific heat capacity of solids in the temperature range 1200—2200 K are presented.

Key words: standard, specific enthalpy, specific heat capacity, comparisons.

Измерения теплофизических свойств твердых тел являются наиболее востребованными в науке и промышленности. Потребность в высокоточных и достоверных результатах измерений теплофизических свойств (энтальпии, теплоемкости, температур и теплоты фазовых переходов и др.) обусловлена возрастающими требованиями к точности средств измерений (СИ), расширением их рабочих диапазонов.

Точность и достоверность результатов измерений энтальпии и удельной теплоемкости твердых тел важны при: разработке новых конструкционных материалов, научных исследованиях; испытаниях веществ и материалов при оценке соответствия; испытаниях, поверке, калибровке СИ, в том числе современных дорогостоящих калориметров, приборов дифференциального термического анализа и термохимии; определении типов и направления протекания химических реакций; получении данных для расчета теплового состояния агрегатов, коэффициента полезного действия машин.

Решением вопросов метрологического обеспечения измерений теплофизических величин, включая разработку государственных первичных эталонов и систем передачи единиц рабочим СИ, занимаются практически все государственные метрологические институты, Государственная служба стандартных образцов состава и свойств веществ и материалов и Государственная служба стандартных справочных данных о физических константах веществ и материалов.

Признанным и эффективным способом подтверждения измерительных и калибровочных возможностей является проведение сличений, прежде всего, эталонных СИ. Если прослеживаемость измерений от эталона к рабочим СИ подтверждена поверкой или калибровкой и зафиксирована документально, то подтверждение измерительных возможностей эталона в значительной степени гарантирует измерительные возможности рабочих СИ. Процедура сличений, в том числе международных, зависит от их вида и методологии, при этом целесообразно проведение двусторонних сличений в качестве подготовки к ключевым сличениям.

Двусторонние сличения Национального эталона единицы удельной теплоемкости твердых тел ДЕТУ 06-02—96 (ННЦ «Институт метрологии», Украина) и Государственного первичного специального эталона единицы удельной теплоемкости твердых тел в диапазоне температур 1337—1800 К ГЭТ 67—75 (УНИИМ, Российская Федерация) проводили в 2004 г. Сличения показали, что результаты обоих институтов согласованы, и участники сличений подтвердили измерительные и калибровочные возможности указанных эталонов и их эквивалентность [1—3].

В 2011—2013 гг. был усовершенствован ГЭТ 67—75 с использованием новых научно-технических решений, которые позволили повысить точность воспроизведения и передачи единиц удельной энтальпии и удельной теплоемкости твердых тел в расширенном диапазоне температур 700—1800 К. В результате применения современных интеллектуальных технологий расширен диапазон рабочих температур, и обеспечена воспроизводимость, хранение и передача новой для эталона единицы удельной энтальпии — широко используемой на практике характеристики.

Разработана новая поверочная схема для СИ удельных энтальпии и теплоемкости твердых тел в указанном диапазоне температур, обеспечивающая точность передачи единиц, требуемую отечественной промышленностью. Государственный первичный специальный эталон единиц удельной энтальпии и удельной теплоемкости твердых тел в диапазоне температур от 700 до 1800 К ГЭТ 67—2013 утвержден приказом [4].

В настоящей работе приведены результаты сличений ДЕТУ 06-02—96 и ГЭТ 67—2013, проходивших в 2013 г.

Для сличений национальных эталонов в качестве эталона сравнения использовали корунд синтетический. Образцы корунда предоставлял УНИИМ. Содержание основного компонента корунда Al_2O_3 — не менее 99,98 %.

Эталон сличали в диапазоне температур 1200—2200 К путем сравнения результатов определения удельных энталь-

Метрологические характеристики сличаемых эталонов

Метрологические характеристики	ДЕТУ 06-02—96	ГЭТ 67—2013
Удельная теплоемкость, Дж/(кг·К)	50—2500	50—2000
Температура, К	1300—3000	700—1800
Стандартная неопределенность воспроизведения единицы: по типу А по типу В	$0,4 \cdot 10^{-3}$ $0,3 \cdot 10^{-3}$	$(0,2—0,6) \cdot 10^{-3}$ $(0,06—0,3) \cdot 10^{-3}$
Расширенная неопределенность передачи единицы, не более: удельной энтальпии удельной теплоемкости	$0,8 \cdot 10^{-2}$ $1,5 \cdot 10^{-2}$	$0,3 \cdot 10^{-2}$ $0,9 \cdot 10^{-2}$

пии и теплоемкости корунда. Удельную теплоемкость корунда находили по результатам измерений удельной энтальпии, которую, в свою очередь, измеряли в указанном диапазоне с шагом 100 К. Для определения удельной энтальпии корунда проводили по 4 измерения в каждой температурной точке (максимальные отклонения от указанной температуры в точках не более ± 3 К). Характеристики сличаемых эталонов представлены в табл. 1.

Измерения проводили методом смещения с помощью массивного металлического калориметра с изотермической оболочкой (водяным термостатом). Количество энергии, внесенное нагретым телом, определяли по изменению сопротивления $\Delta R'$ платинового термометра калориметрического блока.

В ходе эксперимента измеряли изменение удельной энтальпии образца $H(T) - H(T_K)$ при изменении его температуры от T до T_K . Уравнения измерения для удельной энтальпии и удельной теплоемкости имеют вид

$$H(T) - H(T_K) = [A(\Delta R' + \Delta(\Delta R)) + q(T)]/M;$$

$$C_p = \partial [H(T) - H(T_K)]/\partial T,$$

где T , T_K — начальная и конечная температуры образца, соответственно; M — масса образца; A — эффективная теплоемкость калориметрического блока; $\Delta(\Delta R)$ — поправка на теплообмен калориметрического блока с оболочкой; $q(T)$ — поправка на теплопотери образца при его падении в калориметр; C_p — удельная теплоемкость образца.

Принцип работы калориметрической установки смещения состоит в следующем. Образец нагревают в изотермической зоне высокотемпературного термостата до заданной температуры T . Одновременно измеряют и регистрируют температуру ампулы с образцом с помощью измерителя температуры. Затем образец падает в калориметрический блок. Калориметрический блок при температуре 298,15 К, близкой к температуре окружающего его термостата, воспринимает доставленную образцом тепловую энергию. Сопротивление платинового термометра калориметрического блока изменяется на $\Delta R'$ (видимый подъем сопротивления). Изменение $\Delta R'$ определяют с помощью измерителя

сопротивления платинового термометра. За время измерения калориметрический блок в результате теплообмена с изотермической оболочкой (термостат калориметра) теряет часть тепловой энергии, что эквивалентно поправке $\Delta(\Delta R)$ в сопротивлении платинового термометра.

Видимый подъем сопротивления $\Delta R'$ и теплопотери $\Delta(\Delta R)$ находят из данных регистрации зависимости сопротивления платинового термометра от времени в соответствии с руководством по эксплуатации эталонов.

Градуировочный множитель (эффективная теплоемкость калориметрического блока) A , необходимый для вычисления тепловой энергии, воспринятой калориметрическим блоком, определяют из градуировочной кривой $A = \Phi(\Delta R' + \Delta(\Delta R))$ для соответствующего подъема $(\Delta R' + \Delta(\Delta R))$. Эту кривую строят по данным серии градуировочных экспериментов, проведенных при различных подъемах. Чтобы обеспечить условия, при которых можно точно определить теплопотери, необходимо постоянство температуры окружающей среды.

Градуировку калориметрического блока осуществляют с помощью подачи электрического тока на нагреватель блока измеряя при этом энергию, полученную калориметрическим блоком. Поправку $q(T)$ при падении образца в калориметр находят в результате опытов с пустой ампулой.

На основании усредненных значений удельной энтальпии в каждой i -й температурной точке, применяя метод наименьших квадратов, строят температурную зависимость для удельных энтальпии и теплоемкости, соответственно:

$$H(T) - H(298,15) = G + BT + CT^2 + D/T + E \exp(F/T); \quad (1)$$

$$C_p = \partial [H(T) - H(298,15)]/\partial T = \\ = B + 2CT - D/T^2 - EF/T^2 \exp(F/T), \quad (2)$$

где G, B, C, D, E, F — рассчитанные коэффициенты аппроксимации.

Коэффициенты аппроксимации в зависимостях (1), (2) имеют следующие значения: $G = -411,470$, $B = 1,115$, $C = 6,012 \cdot 10^{-5}$, $D = E = F = 0$ (для ГЭТ 67—2013); $G = -413,009$, $B = 1,118$; $C = 5,908 \cdot 10^{-5}$, $D = E = F = 0$ (для ДЕТУ 06-02—96).

Таблица 2

Экспериментальные значения удельной энтальпии и расчетные значения удельной теплоемкости корунда

T, K	$\Delta \bar{H}_{\text{э}1},$ кДж/кг	$\Delta \bar{H}_{\text{э}2},$ кДж/кг	$C_{p1},$ кДж/(кг · К)	$C_{p2},$ кДж/(кг · К)	$(\Delta \bar{H}_{\text{э}1} - \Delta \bar{H}_{\text{э}2})/\Delta \bar{H}_{\text{э}2},$ %	$(C_{p1} - C_{p2})/C_{p2},$ %
1200	—	1013,15	1,2594	1,2593	—	– 0,008
1300	1140,5	1139,64	1,2712	1,2713	–0,075	0,008
1400	1266,8	1267,62	1,2830	1,2834	0,065	0,031
1500	1394,5	1396,47	1,2948	1,2954	0,140	0,046
1600	1528,2	1526,36	1,3067	1,3074	– 0,120	0,054
1700	1657,5	1657,88	1,3185	1,3194	0,023	0,068
1800	1791,7	1790,47	1,3303	1,3314	–0,069	0,083
1870	—	1884,87	1,3387	1,3398	—	0,082
1900	1922,4	—	1,3421	1,3435	—	0,104
2000	2058,6	—	1,3539	1,3555	—	0,118
2100	2194,0	—	1,3657	1,3675	—	0,132
2200	2332,2	—	1,3776	1,3795	—	0,138

Таблица 3

Результаты расчета неопределенностей измерений удельной энтальпии и удельной теплоемкости корунда

Неопределенность	Неопределенность, отн. ед., для эталонов	
	ДЕТУ 06-02—96	ГЭТ 67—2013
Стандартная неопределенность типа А (суммарная): удельной энтальпии корунда, $\tilde{u}_A(H)$ удельной теплоемкости корунда, $\tilde{u}_A(C_p)$	$1,4 \cdot 10^{-3}$ $2,2 \cdot 10^{-3}$	$0,4 \cdot 10^{-3}$ $0,7 \cdot 10^{-3}$
Стандартная неопределенность типа В: удельной энтальпии, $\tilde{u}_B(H)$ удельной теплоемкости, $\tilde{u}_B(C_p)$	$2,5 \cdot 10^{-3}$ $5,2 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$ $4,6 \cdot 10^{-3}$
Суммарная стандартная неопределенность: удельной энтальпии, $\tilde{u}_c(H)$ удельной теплоемкости, $\tilde{u}_c(C_p)$	$2,8 \cdot 10^{-3}$ $5,7 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$ $4,7 \cdot 10^{-3}$
Расширенная неопределенность: удельной энтальпии, $\tilde{U}_{0,95}(H)$ удельной теплоемкости, $\tilde{U}_{0,95}(C_p)$	$5,6 \cdot 10^{-3}$ $1,3 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-3}$ $0,9 \cdot 10^{-2}$

Усредненные экспериментальные значения удельной энтальпии измеряемого образца корунда на сличаемых эталонах ДЕТУ 06-02—96 (индекс 1) и ГЭТ 67—2013 (индекс 2) — $\Delta \bar{H}_{\text{э}1}$, $\Delta \bar{H}_{\text{э}2}$ соответственно, и значения удельной теплоемкости C_{p1} , C_{p2} , полученные по (2), а также относительные отклонения между ними приведены в табл. 2. Результаты расчета неопределенностей измерений удельных энтальпии и удельной теплоемкости корунда при 1800 К приведены в табл. 3.

Результаты сличений оценивали согласно рекомендациям в [5, 6]. Результаты двусторонних сличений национальных эталонов оценены независимо на национальных эталонах, при этом принята процедура определения степени попарной эквивалентности эталонов.

Степень попарной эквивалентности $(C_{p1} - C_{p2})/C_{p2}$ сличаемых эталонов приведена в табл. 2. Результаты показывают, что попарная эквивалентность эталонов в относительной форме не превышает 0,14 % для аппроксимированных

Результаты сличений при 1800 и 2200 К

Участник	1800 К			2200 К		
	x_i , кДж/(кг · К)	$u(x_i)$, кДж/(кг · К)	E_n	x_i , кДж/(кг · К)	$u(x_i)$, кДж/(кг · К)	E_n
Институт метрологии	1,3303	0,0076	0,07	1,3776	0,007852	0,107
УНИИМ	1,3314	0,0063	0,05	1,3795	0,006484	0,073

значений удельной теплоемкости образца корунда. Максимальное относительное отклонение $(\Delta\bar{H}_{31} - \Delta\bar{H}_{32})/\Delta\bar{H}_{32}$ экспериментальных значений удельной энтальпии образца корунда также не превысило 0,14 %. Таким образом, данные попарной эквивалентности эталонов не выходят за границы расширенных неопределенностей. Дальнейшая обработка результатов сличений проведена в соответствии с [5].

Опорное значение сличений определяли как

$$x_{ref} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{\sum_{i=1}^n u^2(x_i)} \bigg/ \frac{1}{\sum_{i=1}^n \frac{1}{u^2(x_i)}},$$

где n — число участников сличений; i — номер участника сличений; x_i — результат, полученный i -м участником сличений; $u(x_i)$ — стандартные неопределенности, заявленные i -м участником сличений.

По результатам табл. 3: $\tilde{u}_c(x_1) = 5,7 \cdot 10^{-3}$; $\tilde{u}_c(x_2) = 4,7 \cdot 10^{-3}$.

Стандартную неопределенность опорного значения сличений определяли по формуле

$$u^2(x_{ref}) = \left[\sum_{i=1}^n \frac{1}{u^2(x_i)} \right]^{-1}.$$

Критерий согласованности результатов сличений вычисляли как

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n \frac{(x_i - x_{ref})^2}{u^2(x_i)}.$$

Критическое значение условия согласованности при уровне доверия P и числе степеней свободы $r = n-1$ подтверждается выражением $\chi^2 < \chi_{\max}^2(P, r)$.

Критерий, подтверждающий заявленные неопределенности:

$$E_n = \frac{|x_i - x_{ref}|}{2\sqrt{u^2(x_i) - u^2(x_{ref})}}.$$

Результаты сличений аппроксимированных значений удельной теплоемкости образца корунда при 1800 К (температура стыка диапазонов) и 2200 К (температура максимальных отклонений) представлены в табл. 4.

При 1800 К: $x_{ref} = 1,3310$ кДж/(кг·К); стандартная неопределенность опорного значения $u(x_{ref}) = 0,0048$ кДж/(кг·К); критическое значение критерия согласованности результатов сличения $\chi^2 = 0,0126$, что меньше максимального значения

$$\chi_{\max}^2(P, r) = 3,841 \quad (P = 0,95; r = n-1 = 2-1 = 1).$$

При 2200 К: $x_{ref} = 1,3789$ кДж/(кг·К); $u(x_{ref}) = 0,00501$; $\chi^2 = 0,0359$, что также меньше $\chi_{\max}^2(P, r) = 3,841$ ($P = 0,95; r = n-1 = 2-1 = 1$).

Метрологические характеристики эталонов ДЕТУ 06-02—96 и ГЭТ 67—2013, полученные в результате сличений, представлены в табл. 1, 3.

Выводы. Проведены сличения эталона ДЕТУ 06-02—96 и модернизированного ГЭТ 67—2013. Результаты сличений, основанные на измерении удельных энтальпии и теплоемкости образца корунда синтетического, подтверждают эквивалентность эталонов и заявленные калибровочные и измерительные возможности.

Критическое значение критерия согласованности результатов сличения $\chi^2 = 0,0359$ меньше максимального значения $\chi_{\max}^2(P, r) = 3,841$ ($P = 0,95; r = n-1 = 2-1 = 1$).

Результаты двусторонних сличений показывают возможность проведения ключевых сличений и представления результатов на сайтах КООМЕТ и МБМВ.

Литература

1. Казанцев В. В., Черепанов В. И., Сенникова В. Н. Стандартные образцы теплофизических свойств твердых веществ. Опыт создания и применения // Стандартные образцы в измерениях и технологиях: Сб. тр. 1-й Междунар. науч. конф. Екатеринбург. 2013. Ч. 1. С. 181—182.
2. Поляков В. В., Слипушенко В. П., Сенникова В. Н. Результаты региональных сличений эталонов удельной теплоемкости // Метрология и измерительная техника: Материалы VII Междунар. науч.-практ. конф. Харьков: 2010. Т. I. С. 273—276.
3. Казанцев В. В., Сенникова В. Н., Черепанов В. И. Стандартные образцы теплофизических свойств твердых веществ и материалов // Стандартные образцы. 2014. № 1. С. 66—70.
4. Приказ Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 27 января 2014 г. № 51 «Об утверждении Государственного первичного специального эталона единиц удельной энтальпии и удельной теплоемкости твердых тел в диапазоне температуры от 700 до 1800 К».
5. Харитонов И. А., Чуновкина А. Г. Оценка данных региональных ключевых сличений // Измерительная техника. 2005. № 4. С. 11—17; Kharitonov I. A., Chunovkina A. G. Evaluating Data From Regional Key Comparisons // Measurement Techniques. 2005. V. 48. N. 4. P. 327—335.
6. Рекомендации COOMET R/GM/19:2008. Руководство по оцениванию данных дополнительных сличений КООМЕТ.

Дата принятия 28.05.2014 г.