

## Усовершенствования реперных точек серебра и меди

Д. П. ТАВЕНЕР, Д. ДЖ. САУТВОРТ

Изотермические технологии Лтд. (Айзотех), Саутпорт, Великобритания,  
e-mail: info@isotech.co.uk

Разработан и изготовлен новый, нестандартный термометр для точных измерений реперных точек серебра и меди. Представлены результаты, полученные при использовании ампул с металлическим корпусом, и рассмотрены характеристики новых высокотемпературных термометров.

**Ключевые слова:** МТШ-90, реперные точки серебра и меди.

In order to accurately measure the silver and copper point a new and novel thermometer was designed and produced. This report presents results obtained with the metal clad cells and as an aside describes the performance of the new very high temperature thermometers.

**Key words:** ITS-90, silver and copper points.

В NCSLI<sup>1</sup> было предложено использовать новое и нестандартное сочетание ампулы реперной точки, теплового сифона и компенсатора глубины погружения, подходящие для реперных точек индия, олова, цинка и алюминия МТШ-90 [1]. Исследования были продолжены с целью проверки идеи и распространения ее на другие точки МТШ-90, в частности, серебра и меди. Для этих двух высокотемпературных точек (серебро плавится при 961,78 °С, медь — при 1084,62 °С) такие решения были найдены: исключить применение кварцевого стекла для изготовления ампул, которое при указанных температурах становится хрупким и пористым для ионов, в частности, никеля, хрома и железа. Стекло также размягчается и деформируется, особенно в точке меди, и легко раскварцовывается.

Подобные решения уже существуют для медных и серебряных точек в радиационной пирометрии, где используют открытые ампулы, в которых графит, окружающий металл, должен быть доступен визированию оптическими пирометрами. Этого достигают продувкой ампулы в собранной конструкции аргоном чистой 6N0. Сборка с ампулой поддерживается при этих температурах внутри натриевой тепловой трубы. Изображение типичной печи для точки меди приведено в [2]. В пирометрии ампулы располагают горизонтально, тогда как в контактной термометрии устанавливают вертикально.

Одна серебряная и три ампулы меди были изготовлены и испытаны на новой и оригинальной настольной аппаратуре, спроектированной специально для реализации процессов плавления и затвердевания в ампулах серебра и меди, имеющих металлический корпус.

**Конструкция ампулы с сифоном.** Ампула помещена в тепловой сифон в форме сосуда Дьюара с расширенной внутренней трубкой, как показано на рис. 1. Сверху ампула накрыта съемной крышкой с двумя трубками: через одну поступает аргон, другая — для термометра.

Для компенсации отвода тепла по трубке испытываемого термометра использована нагреваемая металлическая насадка. Ампула снизу обдувается аргоном чистотой 6N0, скорость потока 0,2 л/м. Аргон тяжелее воздуха и поэтому быстро вытесняет воздух из ампулы.

Чтобы измерить температуру в точках серебра и меди, был спроектирован и использован новый термометр, который отличается от существующих моделей некоторыми особенностями. Для снижения жесткости при высоких температурах он имеет керамическую трубку вместо кварцевой [1]. Для считывания показаний служит мост «microK 100» с внешним резистором типа Tinsley сопротивлением 1 Ом, поддерживаемым при температуре 20 °С.

**Результаты измерений в точке серебра.** Была изготовлена высокотемпературная изотермическая печь, в которой проведены серии плавлений и затвердеваний. Типичные кривые плавления и затвердевания серебра показаны на рис. 2, а, б. Наклон 80 % трехчасового плавления кривой составил 3 мК, тогда как первая часть (50 %) трехчасовой кривой затвердевания была плоской. Температуры плавления и затвердевания совпали в пределах 0,05 мК.

Ампула серебра была собрана в начале июня 2009 г. и около 200 ч общего времени при рабочей температуре подвергалась нескольким циклам плавления — затвердевания, оставаясь в расплавленном виде около 80 ч за все время

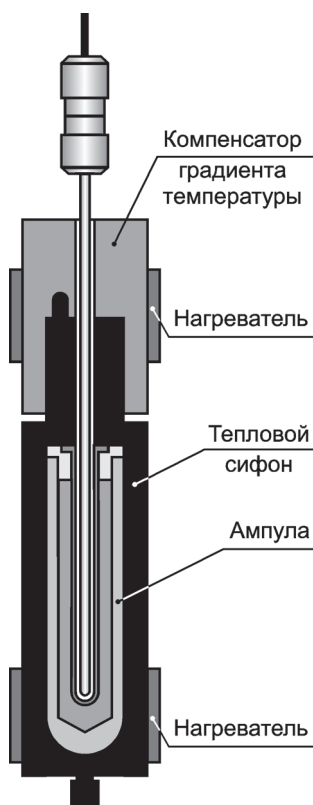


Рис. 1. Ампула с сифоном и компенсатором градиента температуры

<sup>1</sup> National Conference of Standards Laboratories international — всемирная некоммерческая организация, членство которой открыто для любой организации, интересующейся метрологией и ее применением в исследованиях, развитии, образовании, торговле.

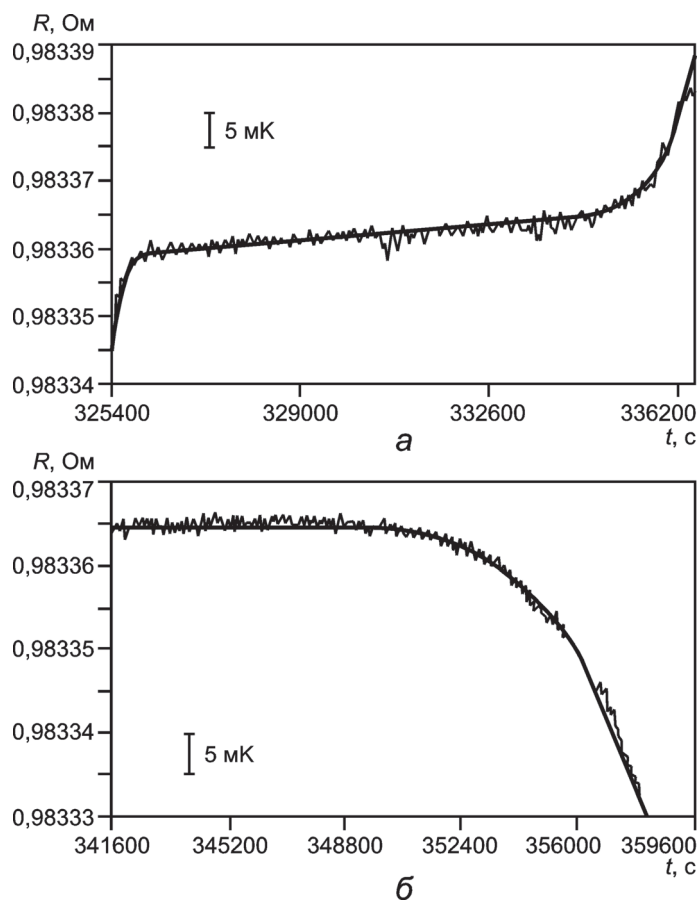


Рис. 2. Кривые плавления (а) и затвердевания (б) ампулы серебра

испытаний. Ампула находилась внутри металлического теплового сифона (см. рис. 1). По окончании испытаний на первой пробной графитовой прокладке в ампуле была обнаружена небольшая коррозия. Зависимости, приведенные на рис. 2, сопоставимы с кривыми для других ампул, имеющих кварцевую оболочку, при использовании той же партии серебра.

Термометр модели 108462/s оставался стабильным в течение испытаний, включающих его удаление из ампулы и повторное погружение в нее после процедуры с холодными стержнями.

Эти результаты как для ампулы, так и для контрольного термометра обнадеживают: предполагается малое или полное отсутствие загрязнения серебра за более чем 200 ч.

**Введение в точку меди.** Важным параметром качества ампулы меди является ее чистота. Ампулы меди № 1 и 2, описываемые здесь, имеют сертификат производителя, в котором указана примесь железа около 0,1 ppm<sup>2</sup>. Ампула № 3 изготовлена из медной дробы и прошла существенно более полный анализ в независимой лаборатории. Общие примеси составили 85 ppb<sup>3</sup>, главная примесь — железо 63 ppb.

Следующие серии плавления — затвердевания представлены для ампулы, контролируемой стабильными термометрами; плавление и затвердевание были зарегистрированы и затем проанализированы.

<sup>2</sup> 1 ppm = 0,000 1 %

<sup>3</sup> 1 ppb = 0,001 ppm = 0,000 000 1 %

Три ампулы меди в этом ряду испытаний помещали в металлическую оболочку и анализировали кривые их плавления и затвердевания, чтобы оценить, начинает ли медь загрязняться, так как загрязнение сказывается на увеличении наклона кривых. Считается, что проблемой для меди является присутствие кислорода: наличие в ней 1 ppm кислорода может понизить температуру фазового перехода меди на 5 мК. Для тестирования ампул использовали три термометра, разработанные для этого проекта: один с элементами из кварцевого стекла, два других — из синтетического сапфира.

Ампула меди № 1 была изготовлена в марте 2009 г. и протестирована с применением термодатчика типа R. Аппаратура была улучшена и разработан первый термометр, который имел кварцевые внутренние детали и оболочку из окиси алюминия. В табл. 1 приведены показания кварцевого термометра 108462/001 при плавлении и затвердевании ампулы № 1, полученные в октябре 2009 г., а в табл. 2 — в ноябре того же года. При измерениях в ноябре к термометру было подведено напряжение + 9 В относительно общего заземляющего провода. В измерительную систему входил мост «microK 400» с внутренним резистором типа Vishay сопротивлением 1 Ом.

Таблица 1

Показания кварцевого термометра 108462/001 при плавлении (П) и затвердевании (З) ампулы № 1

| Дата                                                                   | Процесс | Характеристика процесса |                             |                  | Показание термометра, Ом |
|------------------------------------------------------------------------|---------|-------------------------|-----------------------------|------------------|--------------------------|
|                                                                        |         | длительность, ч         | используемая часть плато, % | наклон плато, мК |                          |
| 14.10.2009                                                             | П       | 10                      | 80                          | 5                | 1,061 555                |
| 15.10.2009                                                             | З       | 12                      | 50                          | 8                | 1,061 545                |
| 16.10.2009                                                             | П       | 2                       | 80                          | 15               | 1,061 527                |
| 17.10.2009                                                             | З       | 6                       | 50                          | 0                | 1,061 521                |
| 18.10.2009                                                             | П       | 10                      | 80                          | 20               | 1,061 525                |
| Средний наклон кривых плавления 17 мК, затвердевания 4 мК, дрейф 30 мК |         |                         |                             |                  |                          |

Таблица 2

Показания кварцевого термометра 108462/001 при плавлении (П) и затвердевании (З) ампулы № 1 с подачей смещения +9 В

| Дата                                                                                         | Процесс | Характеристика процесса |                             |                  | Показание термометра, Ом |
|----------------------------------------------------------------------------------------------|---------|-------------------------|-----------------------------|------------------|--------------------------|
|                                                                                              |         | длительность, ч         | используемая часть плато, % | наклон плато, мК |                          |
| 09.11.2009                                                                                   | П       | 3                       | 80                          | 20               | 1,061 520*               |
| 10.11.2009                                                                                   | З       | 22                      | 50                          | 10               | 1,061 525                |
| 11.11.2009                                                                                   | П       | 9                       | 80                          | 16               | 1,061 540                |
| 12.11.2009                                                                                   | З       | 21                      | 50                          | 5                | 1,061 525                |
| 13.11.2009                                                                                   | П       | 3                       | 80                          | 20               | 1,061 535                |
| 14.11.2009                                                                                   | З       | 21                      | 50                          | 10               | 1,061 525                |
| Средний наклон кривых плавления 19 мК, затвердевания 8 мК, дрейф 5 мК; * — без смещения +9 В |         |                         |                             |                  |                          |

По данным табл. 1, 2 средний наклон кривых во всех измерениях для ампулы меди № 1: на 80 % кривой плавления 18 мК и на 50 % кривой затвердевания 5 мК. При плавлении в апреле 2009 г. и использовании термопары типа R средний наклон кривой плавления составил  $\pm 15$  мК.

Ампула меди № 2 была изготовлена из меди той же чистотой, что и ампула № 1, в начале декабря 2009 г.; первые измерения были выполнены при помощи той же измерительной системы (табл. 3). В конце декабря 2009 г. был со-

Таблица 3

**Показания кварцевого термометра 108462/001 при плавлении (П) и затвердевании (З) ампулы № 2 с подачей смещения +9 В**

| Дата                                                                  | Процесс | Характеристика процесса |                             |                  | Показание термометра, Ом |
|-----------------------------------------------------------------------|---------|-------------------------|-----------------------------|------------------|--------------------------|
|                                                                       |         | длительность, ч         | используемая часть плато, % | наклон плато, мК |                          |
| 10.12.2009                                                            | П       | 3                       | 80                          | 10               | 1,061 562                |
| 11.12.2009                                                            | З       | 4                       | 50                          | 5                | 1,061 560                |
| 12.12.2009                                                            | П       | 17                      | 80                          | 10               | 1,061 560                |
| 13.12.2009                                                            | З       | 3                       | 50                          | 5                | 1,061 560                |
| Средний наклон кривых плавления 10 мК, затвердевания 5 мК, дрейф 2 мК |         |                         |                             |                  |                          |

здан новый термометр с элементами из синтетического сапфира для поддержания спиралей. Мост «microK 400» был заменен на «microK 100» и для контроля температуры использован внешний резистор переменного и постоянного тока типа Tinsley сопротивлением 1 Ом. Результаты четырех серий измерений приведены в табл. 4—7.

Таблица 4

**Показания сапфирового термометра 108462/S/002 при плавлении (П) и затвердевании (З) ампулы № 2. Серия 1**

| Дата                                                                   | Процесс | Характеристика процесса |                             |                  | Показание термометра, Ом |
|------------------------------------------------------------------------|---------|-------------------------|-----------------------------|------------------|--------------------------|
|                                                                        |         | длительность, ч         | используемая часть плато, % | наклон плато, мК |                          |
| 30.12.2009                                                             | П       | 3                       | 80                          | 5                | 1,092 387                |
| 01.01.2010                                                             | З       | 9                       | 50                          | 5                | 1,092 362                |
| 02.01.2010                                                             | П       | 4                       | 80                          | 15               | 1,092 350                |
| 03.01.2010                                                             | З       | 8                       | 50                          | 0                | 1,092 308                |
| Средний наклон кривых плавления 10 мК, затвердевания 3 мК, дрейф 80 мК |         |                         |                             |                  |                          |

Таблица 5

**Показания сапфирового термометра 108462/S/002 при плавлении (П) и затвердевании (З) ампулы № 2. Серия 2**

| Дата                                                                  | Процесс | Характеристика процесса |                             |                  | Показание термометра, Ом |
|-----------------------------------------------------------------------|---------|-------------------------|-----------------------------|------------------|--------------------------|
|                                                                       |         | длительность, ч         | используемая часть плато, % | наклон плато, мК |                          |
| 08.01.2010                                                            | П       | 1                       | 80                          | 7                | 1,092 310                |
| 08.01.2010                                                            | З       | 4                       | 50                          | 3                | 1,092 302                |
| 09.01.2010                                                            | П       | 2                       | 80                          | 8                | 1,092 300                |
| 10.01.2010                                                            | З       | 3                       | 50                          | 4                | 1,092 299                |
| Средний наклон кривых плавления 8 мК, затвердевания 4 мК, дрейф 11 мК |         |                         |                             |                  |                          |

Таблица 6

**Показания сапфирового термометра 108462/S/002 при плавлении (П) и затвердевании (З) ампулы № 2. Серия 3**

| Дата       | Процесс | Характеристика процесса |                             |                  | Показание термометра, Ом |
|------------|---------|-------------------------|-----------------------------|------------------|--------------------------|
|            |         | длительность, ч         | используемая часть плато, % | наклон плато, мК |                          |
| 30.01.2010 | П       | 3                       | 80                          | 8                | 1,092 298                |
| 31.01.2010 | З       | 6                       | 50                          | 4                | 1,092 294                |

Таблица 7

**Показания сапфирового термометра 108462/S/002 при плавлении (П) и затвердевании (З) ампулы № 2. Серия 4**

| Дата                                                                  | Процесс | Характеристика процесса |                             |                  | Показание термометра, Ом |
|-----------------------------------------------------------------------|---------|-------------------------|-----------------------------|------------------|--------------------------|
|                                                                       |         | длительность, ч         | используемая часть плато, % | наклон плато, мК |                          |
| 02.02.2010                                                            | П       | 8                       | 80                          | 10               | 1,092 293                |
| 03.02.2010                                                            | З       | 8                       | 50                          | 5                | 1,092 287                |
| 06.02.2010*                                                           | П       | 4                       | 80                          | 8                | 1,092 287                |
| 07.02.2010*                                                           | З       | 4                       | 50                          | ошибка           | 1,092 283                |
| Средний наклон кривых плавления 9 мК, затвердевания 5 мК, дрейф 10 мК |         |                         |                             |                  |                          |

\* После выдержки 24 ч при 1100 °С под вакуумом

По данным табл. 3—7 средний наклон кривых во всех измерениях для ампулы меди № 2: на 80 % кривой плавления 9 мК, на 50 % кривой затвердевания 4 мК.

Ампула меди № 3 была изготовлена из меди чистотой 7N в феврале 2010 г. Начальные измерения были выполнены первым термометром из синтетического сапфира, а последняя — вторым термометром этого же типа. В табл. 8, 9 приведены показания термометра 108462/S/002 при плавлении и затвердевании ампулы меди № 3, см. также рис. 3. В табл. 10 сведены средние значения наклона кривых во всех проведенных измерениях.

Таблица 8

**Показания сапфирового термометра 108462/S/002 при плавлении (П) и затвердевании (З) ампулы меди № 3. Серия 1**

| Дата       | Процесс | Характеристика процесса |                             |                  | Показание термометра, Ом |
|------------|---------|-------------------------|-----------------------------|------------------|--------------------------|
|            |         | длительность, ч         | используемая часть плато, % | наклон плато, мК |                          |
| 23.02.2010 | П       | 1                       | 50                          | 0                | 1,092 287                |
| 24.02.2010 | З       | 5                       | 80                          | 3                | 1,092 285                |
| 25.02.2010 | П       | 4                       | 50                          | 0                | 1,092 280                |

Таблица 9

**Показания сапфирового термометра 108462/S/002 при плавлении (П) и затвердевании (З) ампулы меди № 3. Серия 2**

| Дата       | Процесс | Характеристика процесса |                             |                  | Показание термометра, Ом |
|------------|---------|-------------------------|-----------------------------|------------------|--------------------------|
|            |         | длительность, ч         | используемая часть плато, % | наклон плато, мК |                          |
| 27.02.2010 | З       | 2                       | 50                          | 0                | 1,099 557                |
| 28.02.2010 | П       | 2                       | 80                          | 3                | 1,099 553                |

Таблица 10

Средние значения наклона кривых плавления (П) и затвердевания (З) во всех измерениях

| Ампула   | Наклон используемой части плато, мК |         |
|----------|-------------------------------------|---------|
|          | П, 80 %                             | З, 50 % |
| меди № 1 | 18                                  | 6       |
| меди № 2 | 9                                   | 4,2     |
| меди № 3 | 3                                   | 0       |
| серебра  | 3                                   | 0       |

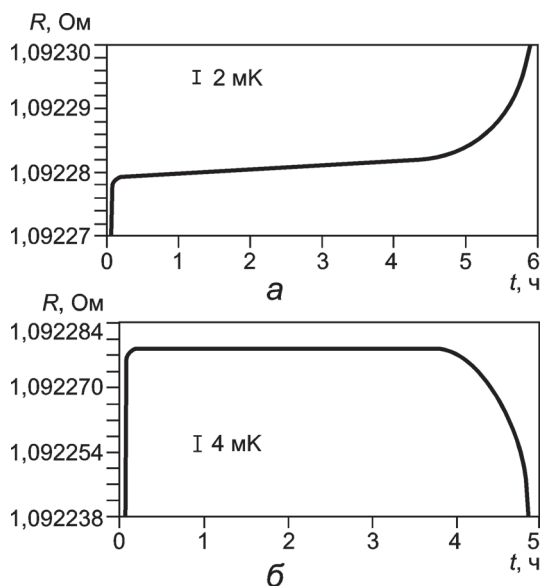


Рис. 3. Кривые плавления 24.02.2010 г. (а) и затвердевания 25.02.2010 г. (б) ампулы меди № 3

При затвердевании ампулы меди 10 октября 2009 г. к кварцевому термометру 108642/001 было подведено электрическое смещение постоянного тока +9 В, сопротивление термометра увеличилось в температурном эквиваленте на 7 мК (рис. 4). Батарея была отсоединена, затем постоянно присоединена. Сопротивление сапфирового термометра уменьшилось на 2 мК.

Для компенсации глубины погружения при плавлении 10.12.2009 г. проводили оптимизацию нагревательного блока в верхней части ампулы меди (рис. 5). После того как датчик подняли на 100 мм (1), температура понизилась. Температуру блока повысили (2), датчик вернули на прежнее место (3) и подняли опять на 100 мм (4); нагревательный блок регулировали до тех пор, пока не исчез градиент при перемещении датчика свыше 100 мм (5) и не закончилось плавление (6).

**Заключение.** Три ампулы меди повышенной чистоты были исследованы при помощи трех термометров, специально разработанных для этого проекта. Термометрический дрейф после первых 100 ч использования составил менее 0,1 мК/ч, что позволило точно зафиксировать плавление, затвердевание и провести анализ. Никаких следов кислорода в ампулах не было обнаружено. Ампулы меди № 2 и 3 дают схожие температуры, но для ампулы № 3 она, возможно, выше на 2 мК.

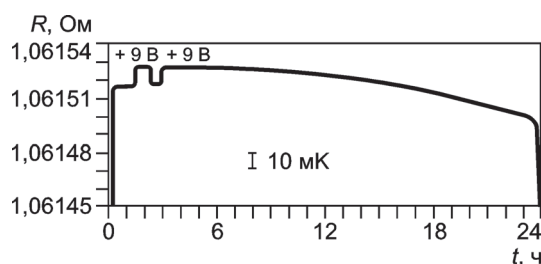


Рис. 4. Эффект электрического смещения термометра в ампуле меди 10.10.2009 г.

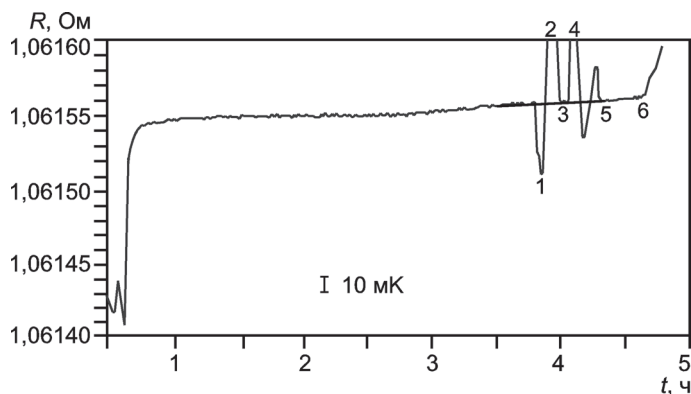


Рис. 5. Компенсация градиента температуры при плавлении ампулы меди 10.12.2009 г.

При чистоте меди (7N) и наклонах кривых плавления — затвердевания (3 мК и 0) можно предполагать, что ампула № 3 отличается не более чем на 1 мК от температуры МТШ-90 (см. рис. 3). Никакого снижения чистоты в ампулах меди за время тестирования замечено не было.

Таким образом, изготовленные медная ампула и аппаратура соответствуют температуре МТШ-90 в пределах  $\pm 1$  мК. При использовании термометра новой конструкции температуры ампул можно измерить в пределах 1 мК в течение 10 ч или точнее.

Лаборатория Айзотех имеет рабочий эталон, который может служить для сертификации других медных ампул. Для работы внутри Службы калибровки и поверки Великобритании (UKAS) требуется сличить нашу ампулу с национальным эталоном, чтобы уменьшить неопределенность, которая в настоящий момент составляет 30 мК. Хотелось бы найти лабораторию, заинтересованную в уменьшении этой неопределенности при использовании более чистой меди и лучших термометров.

## Литература

1. **Tavener J. P.** Improvements Relating to the Calibration of Thermometers. NCSLI, 2009.
2. **Suppl.** Information for the ITS-90 // ISBN 92-822-2111-3.

Дата принятия 14.12.2011 г.