

## Реализация высокотемпературной реперной точки температурной шкалы на фазовом переходе металло-углеродного соединения $\delta\text{MoC}$ –C

Б. Б. Хлевной, И. А. Григорьева, Е. А. Ивашин, С. А. Огарёв, В. И. Саприцкий

Всероссийский научно-исследовательский институт оптико-физических измерений, Москва, Россия, e-mail: ogarev-m4@vniiofi.ru

*Приведены результаты разработки опытного образца модели чёрного тела полостного типа в виде графитовой ампулы, заполненной эвтектическим сплавом молибдена с углеродом  $\delta\text{MoC}$ –C и реализующей высокотемпературную реперную точку 2856 К температурной шкалы. Показано, что созданная ампула может служить прецизионным оптическим источником излучения «типа А». Научно обоснованы подходы к оценке составляющих неопределённости излучательной способности полости данной ампулы, равной 0,9997 с расширенной неопределённостью 0,00016 ( $k=2$ ) в зависимости от геометрических и физических параметров с использованием алгоритмов расчётов, которые основаны на статистическом методе Монте-Карло.*

**Ключевые слова:** температурная шкала, высокотемпературная реперная точка, модель чёрного тела, металло-углеродная эвтектика, источник «типа А».

Данная работа выполнена во ВНИИОФИ в рамках проведения ряда научно-технических работ по исследованию воспроизводимости и измерению радиометрическими методами термодинамических температур фазовых переходов эвтектических сплавов. Фазовые переходы эвтектических сплавов могут быть использованы для воспроизведения и передачи термодинамической температурной шкалы в соответствии с новым определением кельвина в диапазоне 1234,93–3500,00 К, т. е. выше точки затвердевания серебра [1]. Целью работ являлось создание аппаратуры для реализации температурной шкалы, основанной на новых высокотемпературных реперных точках (ВТРТ) фазовых переходов плавления–затвердевания ряда металло-углеродных соединений, в частности эвтектики карбида молибдена и углерода.

Изготовление опытного образца графитовой ячейки (ампулы), имеющей излучающую цилиндрическую полость и реализующую ВТРТ на фазовом переходе эвтектики молибдена  $\delta\text{MoC}$ –C, позволило создать на его основе модель чёрного тела (МЧТ) с излучательной способностью не менее 0,9996. Произведённая модель обеспечивает воспроизведение, хранение и передачу единицы температуры. Помимо этого, данная МЧТ полостного типа в форме цилиндрической графитовой ячейки, заполненной металло-углеродным соединением молибдена с температурой фазового перехода 2856 К, может служить прецизионным источником оптического излучения, т. е. источником «типа А» в радиометрических и фотометрических приложениях.

Новая ВТРТ  $\delta\text{MoC}$ –C создавалась в соответствии с требованиями к ампулам ВТРТ, разработанными Консультативным комитетом по термометрии [2].

**Реперные точки на основе фазовых переходов металло-углеродных соединений для радиометрии и термометрии.** В радиометрии и термометрии применяются источники излучения типа чёрного тела для воспроизведения радиометрических величин, таких как спектральная плотность энергетической яркости, спектральная плотность энергетической освещённости и термодинамическая температура. При преци-

зионных измерениях излучения чёрного тела возникают проблемы точного определения радиометрической температуры и хранения реперных точек температурной шкалы в области высоких температур. Излучение чёрного тела надо измерять выше реперных точек международной температурной шкалы МТШ–90, т. е. выше точки затвердевания золота (1336,15 К).

Институт ВНИИОФИ принимает участие в работах по измерению, воспроизведению и хранению радиометрических величин на основе всех перечисленных методов, а также участвует в международных сличениях по измерениям радиационной температуры [3, 4]. В 1997, 2000 и 2003 гг. были успешно проведены международные сличения с температурными эталонами метрологических центров NPL (Великобритания) и PTB (Германия). Температурные точки реализовывались с помощью разработанной во ВНИИОФИ высокотемпературной МЧТ типа ВВ3500 в области 1600–3500 К. Анализ результатов сличений показал, что отклонения показаний детекторов от среднего значения составляют примерно  $\pm 1$  К или 0,03 %, что позволяет говорить о возможности воспроизведения единицы температуры – Кельвина в любой точке МТШ–90 выше точки затвердевания серебра.

Проблема воспроизведения шкалы в области высоких (2500–3500 К) температур в последнее десятилетие нашла решение с созданием (впервые в NMJJ, Япония) нового поколения чёрных тел на основе ВТРТ фазовых переходов плавления–затвердевания эвтектик металл–углерод и карбид металла–углерод [5]. Основной и наиболее важной особенностью указанных ВТРТ является их высочайший уровень воспроизводимости (100–300 мК), ранее не достижимый другими оптическими источниками на столь высоких температурах, что обусловило наибольшую востребованность ВТРТ в развитии радиометрии и термометрии в мире. Наряду с ведущими метрологическими лабораториями, такими как NMJJ, NPL, PTB, российский институт ВНИИОФИ активно участвует в исследованиях по данной тематике и занимает одно из ведущих положений в мире, создав высокотемпературные МЧТ на основе эвтектик Re–C (2749 К), TiC–C (3034 К), ZrC–C (3155 К)

и HfC–C (3459 K). ВНИИОФИ принимал и принимает участие в международных проектах Рабочей группы 5 CCT (CCT-WG5), EUROMET/MERA, InK и InK-2 [3, 4] совместно с NIST (США), PTB, NPL, NMIJ, KRISS (Ю. Корея), NIM (КНР), NMIA (Австралия) по исследованию ВТРТ для будущей температурной шкалы и разработке методов определения их термодинамической температуры. Во ВНИИОФИ, в том числе в рамках международных проектов изготовлены и исследованы ампулы ВТРТ Co–C, Re–C, TiC–C, ZrC–C и WC–C, разработаны конструкции и методы их заполнения, что позволило создать прецизионные ампулы Co–C, Re–C и WC–C. Также в институте определены термодинамические температуры плавления ВТРТ Co–C, Pt–C, Re–C и WC–C [5, 6].

Создание новой реперной точки на основе эвтектического фазового перехода  $\delta\text{MoC}$ –C представляет интерес как для термометрии, так и для фотометрии, поскольку температура этого перехода близка к 2856 K. Если температура чёрных тел достигает указанного значения, то они являются стандартными фотометрическими источниками «типа А» и широко используются при калибровках фотометрического оборудования.

В работе [7] приведена фазовая диаграмма состояния бинарной системы молибден-углерод Mo–C. На диаграмме показана температурная точка фазового перехода плавления эвтектики  $\delta\text{MoC}$ –C на уровне  $(2589 \pm 9)^\circ\text{C}$ , выведенная расчётным путём. Переведя эту температуру в кельвины, получим значение  $(2862 \pm 9)^\circ\text{K}$ , что в пределах приведённой погрешности совпадает с температурой источника «типа А». Представленная теоретическая (расчётная) диаграмма состояния указанной бинарной системы построена по данным ряда работ, в которых применялись прецизионные методы дифференциального термического анализа, а также методы рентгеновских исследований кристаллических зёрен сплавов для изучения фазовых превращений в твёрдом состоянии. Методы дифференциального термического анализа заключаются в нагревании или охлаждении образца с определённой скоростью и записи временной зависимости разницы температур между исследуемым образцом и эталонным образцом сравнения, не претерпевающим никаких изменений в рассматриваемом температурном интервале.

Температуру перехода  $\delta\text{MoC}$ –C, которая составила  $2583^\circ\text{C}$  или  $2856^\circ\text{K}$ , измерили в институте NMIJ в соответствии со шкалой МТШ–90 [6]. Хотя точность проведённых измерений в работе [6] не указана, но на основании других статей тех же авторов можно предположить, что она не превысила  $\pm 3^\circ\text{K}$ .

**Физические основы и определение фотометрического источника «типа А».** Наиболее частой практической задачей фотометрии является измерение освещённости или силы света различных источников излучения. Основными приборами для измерения освещённости в настоящее время являются фотометры – селективные приёмники излучения, спектральная чувствительность которых соответствует средней спектральной чувствительности человеческого глаза. Значение относительного распределения спектральной чувствительности определено Международной комиссией по освещению (МКО) (международное сокращение – CIE от французского Commission Internationale de l'Eclairage) и опу-

бликовано в документах [8], [9]. Это распределение получило название относительная спектральная световая эффективность для дневного зрения и обозначение  $V(\lambda)$ .

Реальные фотометры создаются на базе кремниевых фотодиодов, спектральная чувствительность которых значительно отличается от кривой относительной спектральной световой эффективности  $V(\lambda)$ . Поэтому при разработке фотометров необходимо скорректировать относительную спектральную чувствительность фотодиода для её приближения к табулированной функции  $V(\lambda)$ . В связи со сказанным выше в документах [10–12] введён коэффициент коррекции – как один из основных параметров фотометров и люксметров. Коэффициент коррекции учитывает отклонения относительной спектральной чувствительности реального фотометра – фотометрической головки – от относительной спектральной световой эффективности  $V(\lambda)$  и рассчитывается по формуле

$$f = \frac{\int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} \varphi_z(\lambda) S_{\text{отн}}^{\Phi\Gamma}(\lambda) d\lambda}{\int_{360}^{830} \varphi_z(\lambda) V(\lambda) d\lambda} \cdot \frac{\int_{360}^{830} \varphi_A(\lambda) V(\lambda) d\lambda}{\int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} \varphi_A(\lambda) S_{\text{отн}}^{\Phi\Gamma}(\lambda) d\lambda},$$

где  $\varphi_z(\lambda)$  – относительное спектральное распределение измеряемого источника света;  $S_{\text{отн}}^{\Phi\Gamma}(\lambda)$  – относительная спектральная чувствительность реального фотометра;  $\varphi_A(\lambda)$  – относительное спектральное распределение источника света «типа А», по которому проводилась калибровка фотометра.

Для обеспечения единства измерений МКО ввела несколько стандартных фотометрических источников (CIE standard Illuminants), по отношению к которым следует рассчитывать коэффициент коррекции для фотометров. Основным стандартным источником стал фотометрический источник «типа А» (CIE Illuminant A). В документе МКО [12] приведено определение: «Стандартный источник типа А – источник с таким относительным спектральным распределением, как у «планковского» излучателя (т. е. МЧТ) с температурой, равной  $2856^\circ\text{K}$ ». Для реализации стандартного источника «типа А» наиболее подходит эвтектический фазовый переход карбид молибдена–углерод  $\delta\text{MoC}$ –C, температура которого очень близка к температуре  $2856^\circ\text{K}$  и соответствует стандартному фотометрическому источнику «типа А».

**Конструкция ячеек МЧТ на ВТРТ фазовых переходов эвтектики  $\delta\text{MoC}$ –C.** Ячейки МЧТ (далее – МЧТ-ампулы), базирующиеся на ВТРТ фазовых переходов эвтектических соединений, в частности, на основе фазового перехода металлоуглеродного соединения молибдена, целесообразно строить в форме МЧТ полостного типа. Такие МЧТ представляют собой выполненные из чистого графита тигли цилиндрической формы, внутренняя поверхность которых является излучающей полостью в форме цилиндра. Геометрические пропорции цилиндра удовлетворяют требованиям, предъявляемым к построению полостных МЧТ. Для обеспечения процесса фазового перехода тигли выполнены как вложенные друг в друга графитовые цилиндры. Внутренний объём между цилиндрами заполнен смесью порошков чистого металла и углерода,

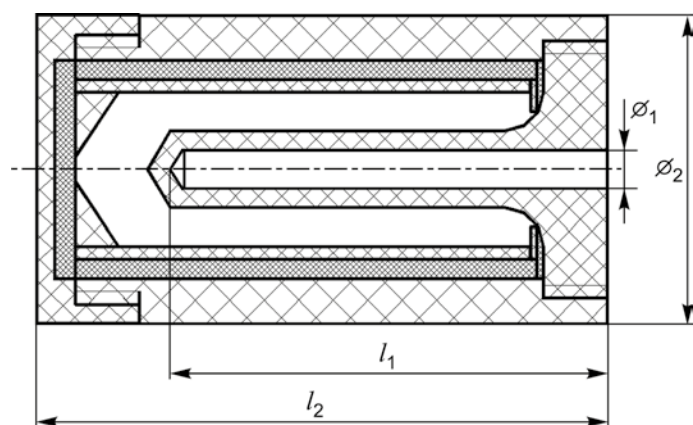


Рис. 1. Продольное сечение выполненного из графита тигля цилиндрической формы – эталонного фотометрического источника полостного типа

Таблица 1

Требования к ампулам на основе ВТРТ, выработанные в рамках международного Проекта InK

| Характеристика                                                                   | Значение |
|----------------------------------------------------------------------------------|----------|
| Внешний диаметр ампулы, мм                                                       | <24      |
| Длина ампулы, мм                                                                 | <50      |
| Диаметр диафрагмы излучающей полости, мм                                         | <3       |
| Эффективная излучательная способность изотермичной полости                       | >0,9996  |
| Толщина графитовых стенок полости, мм                                            | <3       |
| Содержание примесей в графитовых элементах тигля ампулы (частей на миллион), ppm | <10      |
| Содержание примесей в исходном порошке чистого металла, ppm                      | <10      |
| Содержание примесей в исходном порошке углерода, ppm                             | <1       |

образующей эвтектическое соединение при нагреве до соответствующей точки плавления. Изотермичность процесса фазового перехода такой системы достигается размещением тигля в изотермичной зоне подходящего внешнего нагревателя. Таким нагревателем может являться излучающая полость широкоапертурной МЧТ типа ВВ3500.

Пример графитовой МЧТ-ампулы с излучающей полостью, окружённой бинарной эвтектической смесью металл–углерод, представлен на рис. 1, где длина ампулы  $l_1=34$  мм;  $l_2=44,5$  мм; диаметр диафрагмы излучающей полости  $\varnothing_1=3$  мм; внешний диаметр ампулы  $\varnothing_2=24$  мм. На рис. 2 показана схема размещения тигля внутри излучающей полости печи на базе МЧТ ВВ3500, собранного из пирографитовых колец. Система, состоящая из полости внешней печи и встроенной МЧТ-ампулы, является эталонным источником на основе ВТРТ фазового перехода плавления-затвердевания эвтектического соединения карбид молибден–углерод  $\delta\text{MoC}-\text{C}$ . В табл. 1 приведены основные требования к ампулам на основе ВТРТ, выработанные в рамках международного Проекта InK под эгидой Консультативного комитета по термометрии (ССТ) в результате многолетнего опыта и исследований [2, 13].

Отметим, что все ампулы, изготовленные в зарубежных метрологических институтах – участниках проекта ССТ, имели внешний диаметр 24 мм, а их длина, в основном, составляла 42–45 мм. У всех ампул, кроме ампул ВНИИОФИ, диаметр полости также составлял 3 мм (у ампул ВНИИОФИ – 5 мм с выходной диафрагмой 3 мм).

Разработанная во ВНИИОФИ графитовая ампула ВТРТ имеет конструкцию «гибридного типа», т. е. её внешние графитовые стенки надо отделить от эвтектического слитка двухслойной прокладкой, в которой первый слой – тонкая графитовая втулка, а второй – ткань из углеродного композита. При этом ткань должна находиться между внешней стенкой и графитовой втулкой. Излучающая полость ампул ВТРТ представляет собой цилиндрический канал. Для оценки излучательных способностей полостей ампул использо-

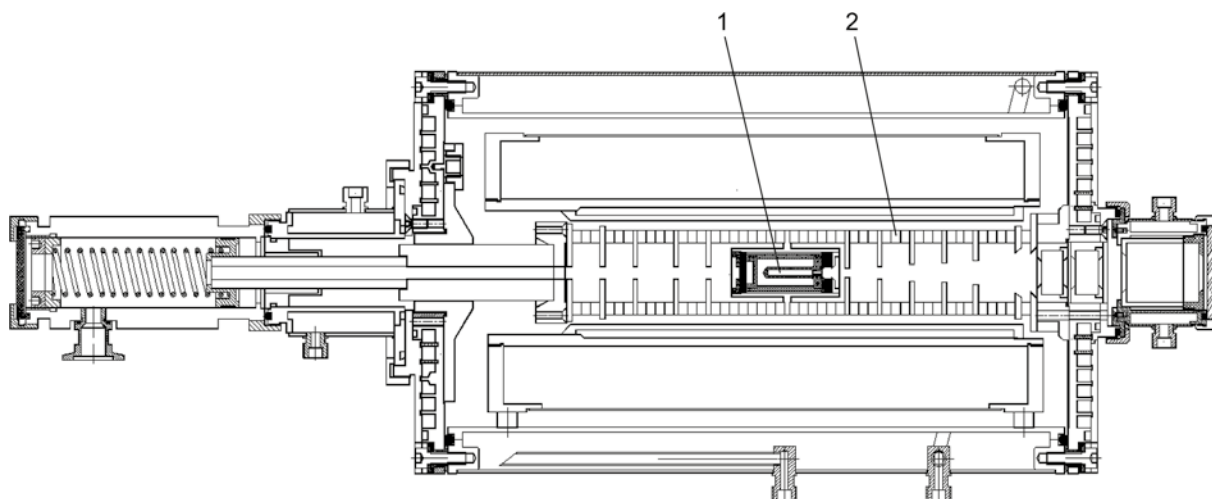


Рис. 2. Схема размещения графитового тигля в излучающей полости модели чёрного тела типа ВВ3500, показанной в продольном разрезе:

1 – высокотемпературный излучатель; 2 – ампула высокотемпературной реперной точки

Таблица 2

Бюджет неопределённости излучательной способности полости МЧТ на ВТРТ  $\delta\text{MoC}-\text{C}$

| Источник неопределённости                                                     | Составляющая неопределённости, в долях единицы |
|-------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------|
| Неточное знание излучающей способности (0,8–0,9) графита $u_{\Delta\epsilon}$ | 0,000060                                       |
| Неидеальность вершины конического дна $u_{\text{дно}}$                        | 0,000040                                       |
| Неизотермичность полости $u_T$                                                | 0,000030                                       |
| Неточность изготовления полости глубиной 0,7 мм $u_{\text{гп}}$               | 0,000010                                       |
| Неточное знание диффузности стенок полости $u_D$                              | 0,000008                                       |
| Неточное знание угла конуса дна $u_k$                                         | 0,000005                                       |
| Среднее квадратическое отклонение вычислений $u_{\text{СКО}}$                 | 0,000004                                       |
| Суммарная стандартная неопределённость $u_{\text{еВТРТ}}$                     | 0,000080                                       |
| Расширенная неопределённость $U_{\text{еВТРТ}} (k=2)$                         | 0,000160                                       |

вали алгоритмы расчета, основанные на статистическом методе Монте-Карло [14]. Данные алгоритмы положены в основу компьютерной программы STEEP3 (Virial International LLC, США) для вычисления эффективных излучательных способностей зеркально-диффузных неизотермических полостей, состоящих из произвольного числа соосных цилиндрических и конических поверхностей вращения. Расчёты выполнены из предположения, что полость ВТРТ полностью изотермична. Вычисления показали, что в этом случае изменения излучательной способности  $\Delta_{\text{еВТРТ}} = \pm 0,000056$ . По итогам проведённых исследований можно сделать вывод, что излучательная способность полости прототипа ампулы ВТРТ составляет 0,99970 с расширенной неопределённостью 0,00016 ( $k=2$ ). Составляющие неопределённости излучательной способности полости прототипа ампулы карбид молибдена–углерод  $\delta\text{MoC}-\text{C}$  приведены в табл. 2.

Разработаны эскизы и чертежи для изготовления и исследования ампулы ВТРТ на фазовом переходе металло-углеродного соединения  $\delta\text{MoC}-\text{C}$ . Создана графитовая ампула диаметром полости 3 мм, глубиной полости 33 мм и коническим дном  $120^\circ$ . Ампула имеет гибридную конструкцию, т. е. металло-углеродный слиток отделён от внешней стенки тигля двойным слоем изоляции – графитовым вкладышем и слоем графитовой ткани, проложенной между вкладышем и внешней стенкой тигля. В качестве материала ампулы применён мелкопористый графит марки Ringsdorff R4550 (SGL Group, Германия). Ампулу заполняли материалом эвтектики, приготовленным из смеси углеродного порошка и порошка молибдена чистотой 5N (изготовитель American Elements, США, поставщик ООО «Редметконцентр»). Заполнение происходило в вертикально ориентированной печи ВВ3500М капельным методом, разработанным во ВНИИОФИ. Результирующая масса слитка материала эвтектики составила 26,5 г.

Проведены пробные измерения температуры фазового перехода плавления ВТРТ  $\delta\text{MoC}-\text{C}$ , результаты которых представлены на рис. 3. Температурный диапазон плавления составляет порядка 0,25 К при длительности плато плавления порядка 7–10 минут. Воспроизводимость (повторяемость) температуры в ходе реализации десяти циклов плавления (затвердевания) составила 0,015 К. Тем самым, качество полки плавления (затвердевания) не хуже, чем у ранее исследованных ВТРТ, например WC–C и Re–C.

**Закключение.** В результате выполнения работ по исследованию воспроизводимости и измерениям радиометрическими методами термодинамических температур фазовых переходов эвтектических сплавов изготовлен опытный образец МЧТ полостного типа на основе излучающей полости МЧТ ВВ3500, собранной из пирографитовых колец и содержащей графитовую ампулу в форме цилиндра диаметром 24 мм. Ампула заполнена эвтектическим сплавом молибдена с углеродом  $\delta\text{MoC}-\text{C}$ . Исследованы метрологические характеристики созданной ампулы. Выполненный анализ излучательной способности разработанной МЧТ на основе ампулы с диаметром полости 3 мм, глубиной 33 мм и коническим дном  $120^\circ$  даёт значение 0,9997 с расширенной неопределённостью 0,00016 ( $k=2$ ). Измеренная воспроизводимость температуры 2856 К фазового перехода плавления (затвердевания) эвтектики  $\delta\text{MoC}-\text{C}$  при реализации десяти циклов составила 0,015 К,

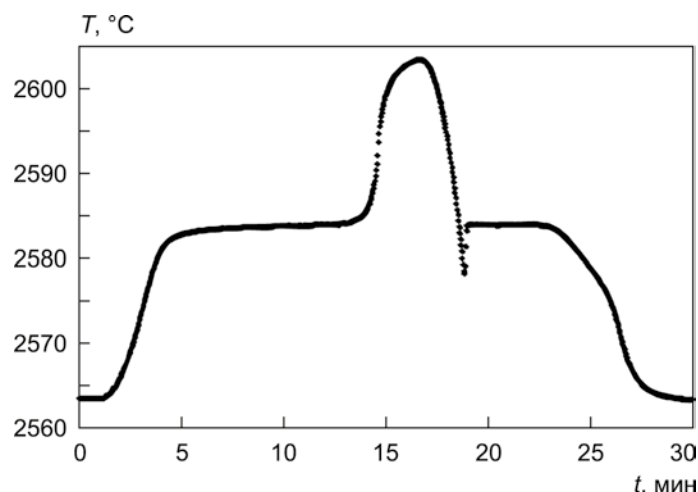


Рис. 3. Результаты пробных исследований реперной точки температурной шкалы на фазовом переходе металло-углеродного соединения  $\delta\text{MoC}-\text{C}$

что позволяет говорить об успешном создании эталонного фотометрического источника излучения «типа А», являющегося одной из ВТРП температурной шкалы выше точки затвердевания серебра 1234,93 К.

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования высокоточных измерительных технологий в области фотоники, созданного на базе ВНИИОФИ и поддержанного Минобрнауки России в рамках выполнения соглашения № 14.595.21.0003 от 28.08.2017 г. (уникальный идентификатор RFMEFI59517X0003).

#### Литература

1. **Machin Graham.** The kelvin redefined // *Measurement Science and Technology*. 2018. V. 29. Iss. 2. P. 022001. DOI: 10.1088/1361-6501/aa9ddb.
2. **Yamada Y., Anhalt K., Battuello M., Bloembergen P., Khlevnoy B., Machin G., Matveyev M., Sadli M., Todd A., Wang T.** Evaluation and Selection of High-Temperature Fixed-Point Cells for Thermodynamic Temperature Assignment // *Int. J. Thermophys.* 2015. V. 36. Iss. 8. P. 1834–1847.
3. **Огарёв С. А., Хлевной Б. Б., Самойлов М. Л., Отяскин Д. А., Григорьева И. А., Солодилов М. В., Саприцкий В. И.** Высокотемпературные модели чёрного тела для фотометрии, радиометрии и радиационной термометрии // *Измерительная техника*. 2015. № 11. С. 51–55.
4. **Khlevnoy B., Sakharov M., Ogarev S., Sapritsky V., Yamada Y., Anhalt K.** Investigation of Furnace Uniformity and its Effect on High-Temperature Fixed-Point Performance // *Int. J. Thermophys.* 2008. V. 29. Iss. 1. P. 271–284. DOI: 10.1007/s10765-007-0347-z.
5. **Yamada Y., Sakate H., Sakuma F., Ono A.** 1999

Radiometric observation of melting and freezing plateaus for a series of metal-carbon eutectic points in the range 1330 °C to 1950 °C // *Metrologia*. 2016. No. 36. P. 207–209. DOI: 10.1088/0026-1394/36/3/6.

6. **Yamada Y., Sasajima N., Gomi H., Sugai T.** 2003, *Temperature: Its Measurement and Control in Science and Industry*. Pt. 7 / ed. D. C. Ripple. Melville, N.Y.: AIP, 2003.

7. **Диаграммы** состояний двойных металлических систем. Справочник в 3 т. Т. 1 / Под ред. Н. П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1996.

8. **CIE Publication** No. 18.2. The Basis of Physical Photometry 1983.

9. **ГОСТ 8.332–78.** ГСИ. Световые измерения. Значения относительной спектральной световой эффективности монохроматического излучения для дневного зрения.

10. **CIE S023/E:2013.** Characterisation of the Performance of Illuminance Meters and Luminance Meters.

11. **ГОСТ Р 8.665–2009.** Люксметры и яркометры фотоэлектрические. Методика поверки.

12. **CIE S014-2/E:2006.** Colorimetry. Pt. 2. CIE Standard Illuminants.

13. **Yamada Y., Anhalt K., Battuello M., Bloembergen P., Khlevnoy B., Machin Graham, Matveyev Mikhail S., Sadli Mohamed, Wang T.** Construction of high-temperature fixed-point cells for thermodynamic temperature assignment // *AIP Conf. Proc.* 1552. 2013. P. 335–339. DOI: 10.1063/1.4821385.

14. **Sapritsky V. I., Prokhorov A. V.** Spectral effective emissivities of nonisothermal cavities calculated by the Monte Carlo method // *Appl. Opt.* 1995. V. 34. Iss. 25. P. 5645–5652. DOI: 10.1364/AO.34.005645.

Дата принятия: 07.08.2018.

## Realization of a high-temperature reference point of the temperature scale on the phase transition of the metal-carbon compound $\delta\text{MoC-C}$

**B. B. Khlevnoy, I. A. Grigoryeva, E. A. Ivashin, S. A. Ogarev, V. I. Sapritsky**

*The All-Russian Research Institute for Optical and Physical Measurements Federal State Unitary Enterprise, Moscow, Russia, e-mail: ogarev-m4@vniiofi.ru*

*The paper presents the results of development, in accordance with the requirements of the Consultative Committee for Thermometry (CCT), of a prototype blackbody (BB) model of the cavity type in the form of a graphite ampoule filled with a molybdenum eutectic alloy with carbon  $\delta\text{MoC-C}$  realizing a high-temperature reference point (HTFP) 2856 K of the temperature scale. The ampoule-BB based on the HTFP of molybdenum eutectic can serve as a precision optical “type A” radiation source. The paper contains scientifically grounded approaches to estimating the uncertainty components of the emissivity of the BB-ampoule cavity equal to 0,9997 with an expanded uncertainty of 0,00016 ( $k=2$ ), depending on the geometric and physical parameters using Monte-Carlo calculation algorithms.*

**Key words:** temperature scale, high-temperature fixed point, black body model, metal-carbon eutectic, “type A” radiation source.