

Государственный первичный специальный эталон единиц удельной энтальпии и удельной теплоемкости твердых тел в диапазоне температур от 700 до 1800 К ГЭТ 67—2013

В. В. КАЗАНЦЕВ, В. И. ЧЕРЕПАНОВ, В. Н. СЕННИКОВА, М. В. АВЕРКИЕВ

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

Описаны состав, принцип действия и метрологические характеристики Государственного первичного специального эталона единиц удельной энтальпии и удельной теплоемкости твердых тел в диапазоне температур от 700 до 1800 К ГЭТ 67—2013.

Ключевые слова: эталон, удельная энтальпия, удельная теплоемкость, метрологические характеристики.

The composition, operating principle and metrological characteristics of state primary special standard of units of specific enthalpy and specific heat capacity of solids in the temperature range from 700 to 1800 K GET 67—2013 are described.

Key words: standard, specific enthalpy, specific heat capacity, metrological characteristics.

Энтальпия и теплоемкость твердых тел относятся к числу наиболее важных теплофизических параметров, точное определение которых необходимо при научных исследованиях, разработке и создании космической и военной техники, объектов атомной энергетики, в случае использования новых конструкционных материалов, выдерживающих высокие температуры. Достоверная информация об этих параметрах позволяет рассчитать нестационарные температурные поля в изделиях, приборах, сооружениях и аппаратуре, а также оценить необходимые затраты энергии на нагрев или охлаждение и коэффициент полезного действия соответствующих устройств. Зная удельные энтальпию и теплоемкость, находят направления и пределы протекания химических реакций. Полученные данные используют при проектировании технологических процессов. Измерения удельных энтальпии и теплоемкости служат для определения чистоты веществ. В связи с быстрым ростом стоимости ресурсов и сырьевых материалов повышается точность измерений теплофизических параметров, проводимых на калориметрических установках, приборах дифференциальной калориметрии, дифференциального термического анализа, приборах термogravиметрии.

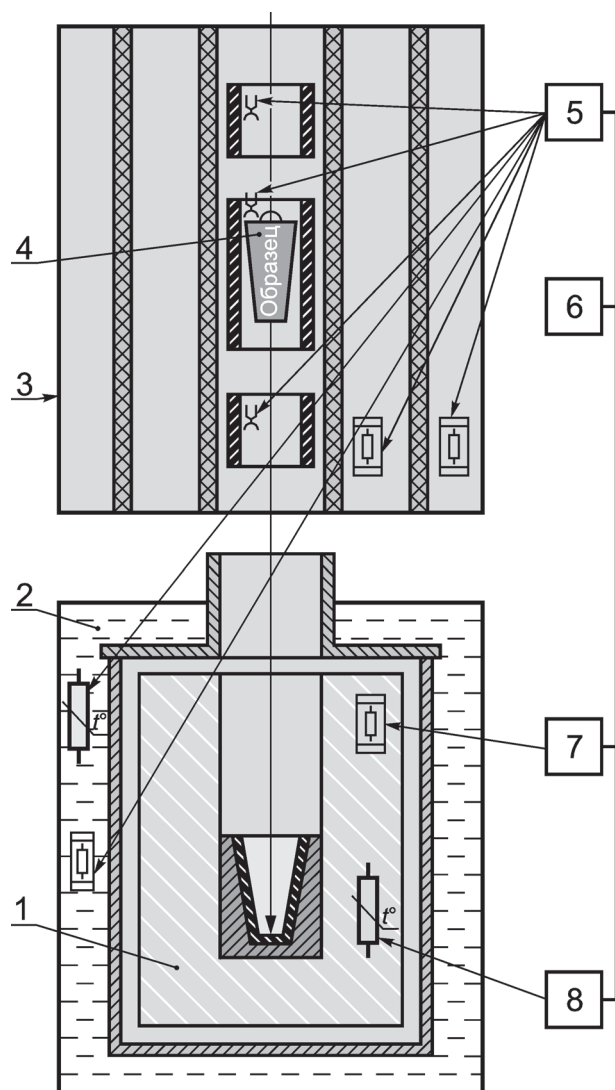
В настоящее время в стране находятся в эксплуатации несколько тысяч калориметрических и термографических установок более 40 типов, включая современные дорогостоящие калориметры, приборы дифференциального термического анализа и термохимии. В Госреестр средств измерений (СИ) внесено более 20 типов дифференциальных сканирующих калориметров, которые как при испытаниях, так и при эксплуатации должны быть обеспечены средствами калибровки и поверки с учетом назначения и особенностей характеристик этих СИ. Для метрологического обеспечения испытаний, выпуска и эксплуатации приборов для измерений термодинамических величин в УНИИМ разработано

и утверждено 9 типов государственных стандартных образцов (ГСО), которыми оснащены метрологические службы более 200 предприятий [1, 2].

В стране для обеспечения единства измерений удельной теплоемкости было создано несколько государственных эталонов единицы удельной теплоемкости в различных интервалах температур: во ВНИИМ им. Д. И. Менделеева (273,15—700 К) [3] и ВНИИФТРИ (90—273,15 К) [4]. В УНИИМ в 1975 г. был создан Государственный первичный специальный эталон единицы удельной теплоемкости твердых тел в диапазоне температур 1337—1800 (ГЭТ 67—75), диапазон значений удельной теплоемкости 50—2000 Дж/(кг·К) [5]. В результате диапазон температур 700—1337 К оказался не обеспечен средствами воспроизведения и хранения единиц удельной энтальпии и удельной теплоемкости.

В 2011—2013 гг. для обеспечения измерительных и калибровочных возможностей России в области измерений удельных энтальпии и теплоемкости твердых тел в указанном диапазоне в УНИИМ проведены работы по совершенствованию ГЭТ 67—75, основанные на новых научно-технических решениях. При модернизации выработавшего 40-летний ресурс эталона были поставлены и решены основные задачи: разработана экспериментальная база перехода к воспроизведению двух взаимосвязанных по физическому определению единиц в одном эталоне; повышена точность и расширен температурный диапазон воспроизводимых величин в соответствии с современными требованиями; автоматизирован процесс измерений.

При решении поставленных задач усовершенствован комплекс аппаратуры эталона, а именно: разработан, изготовлен и испытан высокотемпературный термостат с диапазоном воспроизведения температур 700—1400 К; создан программно-аппаратный комплекс задания и стабилизации температуры в двух высокотемпературных термостатах и ка-



Калориметрическая установка:

1 — калориметр; 2 — изотермическая оболочка; 3 — термостат; 4 — образец; 5 — система задания и поддержания температуры в термостатах; 6 — компьютер; 7 — измерители тока, напряжения и времени; 8 — измеритель сопротивления

лориметре; на основе интеллектуальных приборов образована система градуировки калориметра; построена комплексная система автоматизации процессов получения и обработки информации, управления измерительными установками. В результате применения современных интеллектуальных технологий расширен диапазон рабочих температур от 700 до 1800 К и обеспечена воспроизводимость, хранение и передача новой для эталона единицы удельной энтальпии — широко используемой характеристики в науке и промышленности.

Государственный первичный специальный эталон единиц удельной энтальпии и удельной теплоемкости твердых тел в диапазоне температур 700—1800 К ГЭТ 67—2013 утвержден приказом Росстандарта [6].

Состав и описание работы ГЭТ 67—2013. Измерения проводят методом смешения с помощью массивного металлического калориметра с изотермической оболочкой (водяным термостатом). Схема калориметрической установки, входящей в состав эталона, приведена на рисунке. Усовершенствованный эталон состоит из диатермического калориметра 1 с изотермической оболочкой (водяным термостатом) 2, термостата 3 с новым диапазоном воспроизведения температур 700—1400 К или высокотемпературного термостата с диапазоном воспроизведения температур 1300—1800 К, системы задания и поддержания температуры в термостате 5, системы градуировки калориметра 7 с управляемым источником тока, программируемыми измерителями силы тока, напряжения и времени, программируемого измерителя 8 сопротивления термометра калориметра, персонального компьютера 6, электронных весов, эталонов сравнения на основе корунда и молибдена.

Методом смешения измеряется изменение удельной энтальпии образца при изменении его температуры: $H(T) - H(T_k)$, где T , T_k — начальная и конечная температуры образца, соответственно. Количество энергии, внесенное нагретым телом в калориметр, определяется по изменению сопротивления $\Delta R'$ платинового термометра калориметра.

Уравнения измерений для удельных энтальпии и 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 A — эффективная теплоемкость калориметра (градуировочный множитель); $\Delta(\Delta R)$ — поправка на теплообмен калориметра с оболочкой; $q(T)$ — поправка на тепловые потери образца при его падении в калориметр; M — масса образца; C_p — удельная теплоемкость образца при постоянном давлении.

Процесс измерений, управляемый компьютерной программой, разделен на два этапа. На первом этапе определяется множитель A , необходимый для вычисления тепловой энергии, принятой калориметром. Градуировку калориметра осуществляют, подавая на его нагреватель электрический ток и измеряя полученную им энергию. Напряжение и силу тока измеряют мультиметром Agilent 3458A, время подачи тока — частотомером ЧЗ-85/3. Калориметр при температуре, близкой к температуре окружающего его термостата (298,15 К), воспринимает доставленную током энергию. Сопротивление платинового термометра калориметра изменяется на $\Delta R'$, которое измеряют с помощью программируемого измерителя (супертермометра Fluke 1595A). За время измерения калориметр в результате теплообмена с изотермической оболочкой (термостат калориметра) теряет часть тепловой энергии, что эквивалентно поправке $\Delta(\Delta R)$ [7]. Изменение сопротивления $\Delta R'$ и теплотери $\Delta(\Delta R)$ находят с помощью компьютерной программы по данным регистрации зависимости сопротивления платинового термометра от времени. Для обеспечения условий, при которых можно точно определить теплотери, необходимо постоянное температуры изотермической оболочки.

Градуировочную кривую получают методом наименьших квадратов по результатам экспериментов, проведенных при

различных изменениях $\Delta R' + \Delta(\Delta R)$, и сохраняют в памяти компьютера:

$$A = \varphi(\Delta R' + \Delta(\Delta R)). \quad (1)$$

На втором этапе ампула с образцом нагревается до заданной температуры T в изотермической зоне в одном из двух высокотемпературных термостатов. Одновременно измеряется и регистрируется температура ампулы с образцом с помощью термопреобразователей ППО, ПРО и нановольтметра Keithley 2182 А. Затем образец свободно падает в калориметр. Калориметр воспринимает доставленную образцом тепловую энергию, что приводит, как и при градуировке, к изменению $\Delta R'$ сопротивления платинового термометра калориметра.

Поправка $q(T)$ на теплопотери при падении образца в калориметр определяется опытами с пустой ампулой.

Удельная энтальпия в каждой i -й температурной точке определяется с помощью программы обработки массивов данных и уравнения (1). Вычисленные значения выводятся на экран монитора. На основании усредненных значений, применяя метод наименьших квадратов, строится температурная зависимость для удельных энтальпии и теплоемкости:

$$\begin{aligned} H(T) - H(298,15) &= G + BT + CT^2 + D/T + E \exp(F/T); \\ C_p &= \partial[H(T) - H(298,15)]/\partial T = \\ &= B + 2CT - D/T^2 - EF/T^2 \exp(F/T), \end{aligned} \quad (2)$$

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

Весь эксперимент обеспечивается комплексной системой автоматизации процессов получения и обработки информации, управления измерительными установками.

Метрологические характеристики эталона. При создании эталона был проведен анализ погрешностей. Часть эффектов учтена введением поправок и коррекцией с использованием программного обеспечения, другие минимизированы конструктивными и методическими способами.

Анализ погрешности (неопределенности) воспроизведения единиц удельных энтальпии и теплоемкости твердых тел. Случайная составляющая погрешности воспроизведения единиц удельных энтальпии и теплоемкости характеризуется оценкой относительного среднего квадратического отклонения S_o (СКО) результатов измерений теплоемкости A калориметра в диапазоне изменений $\Delta R'$ 0,01—0,7 Ом. Ее можно снизить путем увеличения времени и числа измерений конкретного значения эффективной теплоемкости A . Значение $\Delta R'$ находится из данных регистрации переменного процесса (зависимости сопротивления термометра от времени), поэтому время измерения ограничено скоростью процесса. Установлено, что оптимальное время измерения конкретного значения сопротивления составляет 2 с, время измерения при определении значения A — 50 мин, число измерений A — 30.

Неисключенная систематическая составляющая погрешности обусловлена погрешностью приборов, применяемых при

градуировке эталона: измерителя сопротивления Fluke 1545A; частотомера ЧЗ-48А; нановольтметра Keithley 1548 А; мультиметра Agilent; меры электрического сопротивления. Погрешность поверки и калибровки перечисленных приборов меньше в четыре раза, чем у аналогичных приборов, применяемых в эталоне ГЭТ 67—75.

Проведенные оценки показали следующее: СКО случайной составляющей относительной погрешности при 30 независимых наблюдениях составляет $(1,0...5,0) \cdot 10^{-4}$ в диапазоне $\Delta R'$ 0,01—0,7 Ом, суммарная систематическая погрешность при воспроизведении единицы энтальпии и теплоемкости составляет $(1,0...5,0) \cdot 10^{-4}$.

Анализ погрешности (неопределенности) передачи единицы рабочим эталонам. Передача единицы стандартным образцам (СО) обусловлена погрешностями случайного и систематического характера, связанными, в основном, с процессами нагрева образцов в высокотемпературных термостатах и перемещения их в калориметр. Формула (2) для определения удельной теплоемкости указывает на особую роль погрешности определения величин, зависящих от температуры. На основе расчета теплофизических моделей и экспериментальных исследований оптимизированы тепловые параметры термостатов.

Нестабильность температурного поля в высокотемпературных термостатах модернизированного эталона была уменьшена на порядок, т. е. до 0,1 К, нестабильность температуры в водяном термостате при автоматической регулировке — до 0,001 К [8].

Особое внимание было обращено на изучение двух важных факторов: распределения температуры в образце и стабильности термоэлектрических преобразователей термостатов. Программно-аппаратный комплекс задания и стабилизации температуры в термостатах гарантирует постоянство и однородность средней объемной температуры образца в такой степени, чтобы возникающая погрешность была меньше погрешности измерителя температуры. Градиенты в образце не превышают 0,1 К/см при температурах 700—1800 К, так как они обеспечены конструкцией термостатов (три независимые нагревательные обмотки, выравнивающие платиновые цилиндры), специально разработанной компьютерной программой задания и стабилизации температуры, которая сводит колебания температуры во время измерений до 0,1 К и менее, смещением установок температуры верхнего и нижнего выравнивающих цилиндров относительно среднего цилиндра.

Наблюдения за стабильностью градуировочных характеристик термоэлектрических преобразователей эталона показали следующее: у контрольного термопреобразователя изменение показаний при 1800 К составляют 0,2 К в год; у термопреобразователей, встроенных в термостат, изменения того же порядка; при более низких температурах оно меньше.

Случайную погрешность эталонов сравнения оценивали по разбросу экспериментальных данных около интерполяционного уравнения для удельных энтальпии и теплоемкости. Результаты исследований показали, что оценка случайной погрешности, выраженная СКО результата измерения, не превышает $4 \cdot 10^{-4}$ для удельной энтальпии и $7 \cdot 10^{-4}$ для удельной теплоемкости.

В табл. 1 приведены значения тех остаточных погрешностей, которые являются основными для условий работы данного эталона. Анализ неисключенных остатков систематических погрешностей показал, что их значение зависит от температуры [9,10]. Для диапазона 700—900 К оценка неисключенных систематических погрешностей результата аттестации эталона сравнения составляет не более $7 \cdot 10^{-4}$ для удельной энтальпии и $1,4 \cdot 10^{-3}$ для удельной теплоемкости. Анализ имеющихся сведений показывает, что в настоящее время эти показатели соответствуют современным требованиям.

Таблица 1

Оценки систематической погрешности при передаче единицы удельной энтальпии при $T = 800$ К

Источники систематической составляющей погрешности (стандартной неопределенности типа В u_B)	Оценка Θ , отн. ед.	Стандартная неопределенность типа В s_{μ_i} , отн. ед.
Суммарная погрешность воспроизведения единицы эталоном	$1 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-5}$
Определение температуры образца	$3 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$
Определение массы образца	$2 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$
Определение потерь тепловой энергии образца при его падении в калориметр	$4 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^{-4}$
Определение потери тепловой энергии в зазоре между калориметром и кожухом	$5 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$
Априорная информация о температурной зависимости теплоемкости	$4 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^{-4}$
Измерение изменения сопротивления термометра калориметра	$1 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-6}$
Суммарная оценка	$7 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$

В 2013 г. в рамках КОOMET по теме 598/RU-a/13 проведены двусторонние сличения модернизированного эталона ГЭТ 67—2013 (УНИИМ) и эталона единицы удельной теплоемкости твердых тел ДЕТУ 06-02-96 (ННЦ «Институт метрологии», Украина) в диапазоне температур 1200—1800 К [11]. В качестве эталона сравнения был выбран ГСО 149 (материал — корунд синтетический), характеристики которого принимали за опорные значения. В табл. 2 приведены результаты расчета неопределенностей измерений удельной энтальпии и удельной теплоемкости ГСО 149 при $T = 1800$ К. В результате проведенных сличений были подтверждены измерительные, калибровочные возможности эталонов и их эквивалентность.

Исследование характеристик ГСО 149 и СО NIST SRM-720 (корунд) показало, что измеренные в диапазоне температур 700—1800 К значения удельных энтальпии и теплоемкости согласуются в пределах заявленных неопределенностей измерений [1, 2, 9—11]. Полученные данные показывают идентичность теплофизических свойств в исследованном диапазоне и характеризуют научно-технический уровень работ по совершенствованию первичного эталона.

Таблица 2

Результаты расчета неопределенностей измерений удельных энтальпии и теплоемкости корунда при $T = 1800$ К

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

Интенсивность использования модернизированного первичного эталона ГЭТ 67—2013 связана с испытаниями новых и уже разработанных СО удельных энтальпии и теплоемкости [1, 2]. Стандартные образцы удельных энтальпии и теплоемкости используют для метрологического обеспечения оценки соответствия при испытаниях веществ и материалов, в том числе новых конструкционных, для поверки (более 200 в год), калибровки и испытаний имеющихся (более 2000 установок) и новых типов измерителей теплофизических величин.

Разработана новая поверочная схема для средств измерений удельных энтальпии и теплоемкости твердых тел в диапазоне температур 700—1800 К, обеспечивающая точность передачи единиц, требуемую отечественной промышленностью [12].

Заключение. Созданный на современной элементной базе ГЭТ 67—2013 по метрологическим и техническим характеристикам находится на уровне эталонов других национальных метрологических институтов и соответствует современному уровню развития науки и техники. ГЭТ 67—2013 и поверочная схема удовлетворяют требованиям потребителей метрологических услуг в данной области, обеспечивают единство измерений и качество метрологического обслуживания в различных областях промышленности и науки.

Проведенные исследования показали возможность дальнейшего совершенствования эталона с расширением диапазона температур от 1800 до 3000 К. Для этого необходима разработка высокотемпературного термостата с соответствующим диапазоном воспроизведения температур 1800—3000 К.

Л и т е р а т у р а

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. трудов 1-й Междунар. науч. конф. Екатеринбург. 2013. Ч. 1. С. 181—182.

2. Казанцев В. В., Сенникова В. Н., Черепанов В. И. Стандартные образцы теплофизических свойств твердых веществ и материалов // Стандартные образцы. 2014. № 1. С. 66—70.

3. ГОСТ 8.141—75. ГСИ. Государственный первичный эталон и общесоюзная поверочная схема для средств измерений удельной теплоемкости твердых тел в диапазоне температур от 273,15 до 700 К.

4. ГОСТ 8.178—85. ГСИ. Государственный специальный эталон и государственная поверочная схема для средств измерений удельной теплоемкости твердых тел в диапазоне температур от 90 до 273,15 К.

5. ГОСТ 8.176—85. ГСИ. Государственный специальный эталон и общесоюзная поверочная схема для средств измерений удельной теплоемкости твердых тел в диапазоне температур от 400 до 1800 К.

6. 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».

7. Хеммингер В., Хене Г. Калориметрия. Теория и практика. М.: Химия, 1986.

8. Малышев Ю. О. Автоматизация государственного специального эталона единицы удельной теплоемкости твердых тел в диапазоне температуры (1337—1800) К // Датчики и системы. 2014. № 3. С. 54—59.

9. Gatta G. D. e. a. Standards, calibration, and guidelines in microcalorimetry. Pt. 2. Calibration standards for differential scanning calorimetry // Pure Appl. Chem. 2006. V. 78. N. 7. P. 1455—1472.

10. Archer D. G. Thermodynamic proportion of synthetic sapphire (α -Al₂O₃), standard reference material 720 and the effect of temperature-scale differences on thermodynamic properties // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1993. V. 22. N. 6. P. 1441—1453.

11. Казанцев В. В. и др. Сличения государственных первичных эталонов единиц удельной теплоемкости твердых тел // Измерительная техника. 2014. № 8. С. 66—70; Kazantsev V. V. e. a. Comparisons of state primary special standards of unit of specific heat capacity of solids // Measurement Techniques. 2014. V. 57. N. P. 947—952.

12. ГОСТ Р 8.872—2014. ГСИ. Государственная поверочная схема для средств измерений удельной энтальпии и удельной теплоемкости твердых тел в диапазоне температуры от 700 до 1800 К.

Дата принятия 21.10.2014 г.

ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ МЕТРОЛОГИИ

53.081:531.7

О новых определениях основных единиц СИ. Почему предпочтителен атомный килограмм

К. А. БРОННИКОВ, В. Д. ИВАЩУК, М. И. КАЛИНИН, С. А. КОНОНОВ,
В. Н. МЕЛЬНИКОВ, В. В. ХРУЩЕВ

Всероссийский научно-исследовательский институт метрологической службы, Москва,
Россия, e-mail: ivashchuk@mail.ru

Обсуждается роль фундаментальных констант и результаты измерений постоянных Планка, Авогадро, Кельвина и электрического заряда электрона в связи с планируемым переходом на новые определения четырех основных единиц СИ (килограмма, моля, ампера и кельвина) на основе фиксированных значений этих постоянных.

Ключевые слова: переопределение основных единиц СИ, фундаментальные физические константы, размерность физической величины, нестабильность международного прототипа килограмма.

The role of fundamental constants and measurement data for the Planck, Avogadro and Boltzmann constants and the elementary electric charge in connection with the planned transition to new definitions of four base SI units (the kilogram, mole, ampere and kelvin) based on fixed values of these constants is discussed.

Key words: redefinition of the SI base units, fundamental physical constants, dimension of physical quantity, instability of international prototype of kilogram.

В современной физике существуют три главные нерешенные задачи: объединение четырех известных физических взаимодействий, включая гравитацию; решение проблем

темной энергии и темной материи при современном ускоренном расширении Вселенной; возможные вариации фундаментальных физических констант (ФФК) — постоянной