

ПРИМЕНЕНИЕ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ

THE USE OF REFERENCE MATERIALS

Статья поступила в редакцию 31.05.2013,
доработана автором 18.02.2014

УДК 006.9:53.089.68:536.631

СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ

Казанцев В. В.

Канд. техн. наук,
зам. директора по научной работе
ФГУП «УНИИМ»

Сенникова В. Н.

Ведущий инженер
ФГУП «УНИИМ», помощник
ученого хранителя ГЭТ 67–2013

Черепанов В. И.

Канд. физ.-мат. наук, старший
научный сотрудник ФГУП «УНИИМ»,
ученый хранитель ГЭТ 67–2013

Россия, 620000, г. Екатеринбург,
ул. Красноармейская, 4
Тел.: (343) 350-21-68

Представлена информация о стандартных образцах удельной энтальпии и удельной теплоемкости, температур, теплот фазовых переходов, применяемых для испытаний, поверки и калибровки средств измерений теплофизических величин.

Ключевые понятия: стандартные образцы, теплофизические величины, эталон, средство измерений.

Потребность в стандартных образцах (СО) теплофизических свойств (энтальпии, теплоемкости, теплопроводности, температур, теплот фазовых переходов, удельной теплоты плавления и других) обусловлена повышением требований к точности средств измерений (СИ), расширению диапазонов измерений и тем обстоятельством, что измерения теплофизических величин являются востребованными в промышленности, науке и торговле. Характерной особенностью нового оборудования, разрабатываемого для промышленности, транспорта и других отраслей, является увеличение парка средств измерений (по ориентировочной оценке – на 10 % ежегодно), поверяемых с помощью СО или требующих для их поверки новых типов СО. Применение СО теплофизических величин стимулируется:

- разработкой и выпуском новых веществ и материалов с необходимыми стабильными характеристиками;
- модернизацией государственных первичных эталонов единиц теплофизических величин, обеспечивающих прослеживаемость аттестованных значений СО и позволяющих воспроизводить и передавать единицу в широком диапазоне температур;
- совершенствованием систем передачи единиц от эталонов рабочим СИ при испытаниях, поверке, калибровке, градуировке СИ, аттестации методик (методов) измерений, при этом основным средством передачи являются СО. Реализация температур фазовых переходов чистых веществ используется для воспроизведения реперных точек при поверке и градуировке эталонных термометров и термопреобразователей [1].

СО являются традиционным средством обеспечения единства измерений в термическом анализе. Одним из важных информативных параметров при термическом анализе различных веществ с помощью дифференциальной



сканирующей калориметрии (ДСК) является регистрируемая и измеряемая температура разного рода структурных превращений. При этом регистрируемая и измеряемая температура является температурой собственно чувствительного элемента и отличается от температуры исследуемого вещества в измерительной ячейке (тепловое отставание и градиент температуры в образце). Коррекцию на тепловое отставание и градиент температуры осуществляют путем градуировки аппаратуры с использованием СО температуры и теплоты фазовых переходов. При этом необходимо иметь в качестве калибровочных эталонов материалы различных типов с различными температурами

фазовых превращений, различными энтальпиями превращений [2]. В ФГУП «УНИИМ» разработано 8 типов ГСО теплофизических свойств (СОТС), которыми оснащены метрологические службы более 200 предприятий металлургии, химической промышленности, машиностроительного, топливно-энергетического и оборонного комплексов, Росатома, Роскосмоса, таможенной службы, лабораторий МЧС, ГРЦМ, вузов и научно-исследовательских институтов. В табл. 1 приведены основные характеристики разработанных СО [3, 4], шесть из них являются носителями нескольких свойств (многопараметрические СО).

СО на основе корунда, хлористого калия, нержавеющей стали применяются для градуировки и поверки калориметрических установок смешения с падающим образцом и установок непосредственного адиабатического нагрева, установок сканирующей калориметрии и термического анализа. Для градуировки и поверки установок комплексного определения теплофизических свойств разработаны и используются СО температур и теплот фазовых переходов на основе галлия, индия, олова, цинка и сурьмы.

Таблица 1
Стандартные образцы теплофизических свойств

Номер Госреестра, материал СО	Аттестуемая характеристика	Диапазон температур, К	Погрешность (±)
ГСО 149, корунд	Удельная энтальпия, удельная теплоемкость	90–2300	(0,1–0,3) % (0,1–1,5) %
ГСО 886, нержавеющая сталь	Удельная энтальпия, удельная теплоемкость	400–1380	1 % 1,5 %
ГСО 1363, хлористый калий	Удельная энтальпия, удельная теплоемкость, удельная теплота плавления, температура плавления	470–1000	0,3 % 1 % 0,5 % 0,6 °С
ГСО 2312, галлий	Температура плавления	303,04	0,06 К
ГСО 2313, индий	Температура плавления, температура кристаллизации, удельная теплота плавления	429,85 429,79 28,58 кДж/кг	0,06 К 0,08 К 0,12 кДж/кг
ГСО 2314, олово	Температура плавления, температура кристаллизации, удельная теплота плавления	505,20 505,12 59,92 кДж/кг	0,12 К 0,01 К 0,25 кДж/кг
ГСО 2315, цинк	Температура плавления, температура кристаллизации	692,71 692,67	0,26 К 0,03 К
ГСО 2316, сурьма	Температура кристаллизации	903,76	0,03 К

Наиболее изученным СОТС является ГСО 149 (СОТС-1) на основе синтетического корунда в виде монокристаллической окиси алюминия. Этот материал обладает рядом ценных физических и теплофизических свойств: не имеет аллотропических изменений во всем диапазоне температур вплоть до температуры плавления, жаропрочен, термостоек, не взаимодействует с материалом контейнера при высоких температурах, сохраняет свои свойства со временем. Хорошо освоенная технология изготовления гарантирует однородность по химическому составу и структуре, дает высокую степень чистоты, однородность и высокую стабильность физических и теплофизических свойств, в частности удельной теплоемкости и удельной энтальпии. В 80-е годы с использованием четырех эталонов в широком температурном диапазоне был исследован корунд синтетический (α -модификация Al_2O_3) и на основании полученных результатов были составлены и утверждены в 1984 году таблицы стандартных справочных данных ГСССД 65–84 [5] удельной теплоемкости синтетического корунда в интервале температур (4–2300) К.



В настоящее время в стране используется более 30 типов средств измерения термодинамических величин. С помощью перечисленных СО осуществляется передача единицы удельной энтальпии и удельной теплоемкости от первичного эталона рабочим приборам. В Госреестр средств измерений утвержденных типов внесено более 20 типов дифференциальных сканирующих калориметров преимущественно фирм PerkinElmer LLC, TA Instrument (США), Setaram Instrumentation (Франция), Mettler-Toledo GmbH (Швейцария), Netzsch-Geratebau GmbH (Германия).

Уточнение характеристик СО связано с совершенствованием измерительных возможностей эталонов термодинамических величин. В 2011–2013 годах в ФГУП «УНИИМ» проведены работы по модернизации Государственного первичного специального эталона единицы удельной теплоемкости твердых тел в диапазоне температуры от 1337 до 1800 К (ГЭТ 67–75), основанные на новых научно-технических решениях, которые позволили повысить точность воспроизведения и передачи единиц удельной энтальпии и удельной теплоемкости твердых тел в расширенном диапазоне температуры от 700 до 1800 К.

При решении этой задачи проведено совершенствование комплекса аппаратуры эталона, а именно создан программно-аппаратный комплекс задания и стабилизации температуры в двух высокотемпературных термостатах и калориметре; на основе интеллектуальных приборов создана система градуирования калориметра эталона; создана комплексная система автоматизации процессов получения и обработки информации, управления измерительными установками. Благодаря применению современных интеллектуальных технологий расширен диапазон рабочих температур эталона и обеспечена воспроизводимость и передача новой для эталона единицы удельной энтальпии – широко используемой характеристики СО. Исследование характеристик ГСО 149 и стандартного образца НИСТ [6] SRM 720 (корунд) показало, что измеренные в диапазоне температуры от 700 до 1800 К значения удельной энтальпии и удельной теплоемкости ГСО 149 и SRM 720 согласуются в пределах заявленных неопределенностей изме-

рений. Полученные данные показывают идентичность теплофизических свойств ГСО 149 и SRM 720 в исследованном диапазоне и характеризуют научно-технический уровень работ по совершенствованию первичного эталона единиц теплофизических величин.

Разработана новая поверочная схема для средств измерений удельной энтальпии и удельной теплоемкости твердых тел в диапазоне температуры от 700 до 1800 К, обеспечивающая точность передачи единиц, требуемую отечественной промышленностью. Государственный первичный специальный эталон единиц удельной энтальпии и удельной теплоемкости твердых тел в диапазоне температуры от 700 до 1800 К утвержден Приказом № 51 Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 27 января 2014 года с присвоением ему номера ГЭТ 67–2013. Сравнительные метрологические характеристики эталонов ГЭТ 67–75 и ГЭТ 67–2013 приведены в табл. 2.

В 2013 году в рамках КОOMET по теме 598/RU-a/13 проведены двусторонние сличения модернизированного эталона (ФГУП «УНИИМ», РФ) и эталона единицы удельной теплоемкости твердых тел ДЕТУ 06-02–96 (ННЦ «ИМ», Украина) в диапазоне температуры от 1200 до 1800 К. В качестве эталона сравнения был выбран ГСО 149. В качестве опорных значений рассматривались характеристики ГСО 149. В результате проведенных сличений с использованием ГСО 149 были подтверждены

Таблица 2
Метрологические характеристики эталонов ГЭТ 67–75
и ГЭТ 67–2013

Наименование характеристики	Значение	
	ГЭТ 67–75	ГЭТ 67–2013
Диапазон температуры, К	1337–1800	700–1800
Удельная энтальпия		
Диапазон, кДж/кг	нет	50–2000
СКО	нет	$(1,0–5,0) \cdot 10^{-4}$
Неисключенная систематическая погрешность	нет	$(1,0–5,0) \cdot 10^{-4}$
Расширенная неопределенность при $K = 2$	нет	$(2,4–12) \cdot 10^{-4}$
Удельная теплоемкость		
Диапазон, Дж/(кг·К)	50–2000	50–2000
СКО	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$(2,0–6,0) \cdot 10^{-4}$
Неисключенная систематическая погрешность	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$(1,0–5,0) \cdot 10^{-4}$
Расширенная неопределенность при $K = 2$	$4,2 \cdot 10^{-4}$	$(4,2–13) \cdot 10^{-4}$



Таблица 3
Теплофизические свойства металлов из обзора [2]

Металл	Молярная масса, г	Температура плавления, К	Температура плавления, °С	Теплота плавления, Дж/г	Теплота плавления, Дж/моль
Ртуть	200,59	234,315	–38,834		
Галлий	69,723	302,914	29,764	80,07	5583
Индий	114,818	429,748	159,598	28,62	3287
Олово	118,710	505,078	231,928	60,38	7168
Висмут	208,980	544,552	271,402	53,18	11 114
Кадмий	112,411	594,219	321,069	55,25	6211
Свинец	207,2	600,612	327,462	23,08	4782
Цинк	65,39	692,677	419,527	108,09	7068
Сурьма	121,760	903,778	630,628	162,55	19 792
Алюминий	26,981	933,473	660,323	399,87	10 789
Серебро	107,868	1234,93	961,78	104,61	11 284
Золото	196,966	1337,33	1064,18	64,58	12 720
Медь	63,546	1357,77	1084,62	203,44	12 928
Никель	58,693	1728	1455	290,36	17 042
Кобальт	58,933	1768	1495	272,44	16 056

измерительные, калибровочные возможности указанных эталонов и их эквивалентность.

Интенсивность использования модернизированного первичного эталона ГЭТ 67–2013 связана с разработкой и испытаниями новых и уже разработанных СО удельной энтальпии и удельной теплоемкости (обеспечивая их прослеживаемость к эталону) для метрологического обеспечения оценки соответствия при испытаниях веществ и материалов (в том числе новых конструкционных материалов), для поверки (более 200 поверок в год), калибровки и испытаний имеющихся (более 2000 установок) и новых типов измерителей теплофизических величин.

В настоящее время имеется потребность в расширении номенклатуры СО, в том числе многопараметрических СО. Во-первых, доступно большое количество веществ и материалов (в том числе металлов – см., например, табл. 3) с хорошо изученными характеристиками, и имеется значительный опыт в применении металлов при калибровке дифференциальных сканирующих калориметров [2]. Во-вторых, имеются

области науки и техники, где, как показывают исследования, применение СО приведет к повышению точности измерений.

Необходимость проведения оперативного контроля стабильности прецизионных термометров и термопреобразователей с приемлемой точностью и любой периодичностью в процессе их эксплуатации стимулируют разработку и исследования малогабаритных ампул, предназначенных для воспроизведения температур фазовых переходов галлия, индия, олова, цинка и других металлов в портативных калибраторах температуры [7].

Важной задачей контактной термометрии является бездемонтируемая калибровка преобразователей температуры, применяющихся в автоматизированных системах термоконтроля технологических процессов промышленных установок в условиях эксплуатации. Эта проблема актуальна для объектов энергетического комплекса (ТЭС, АЭС). Одним из возможных вариантов решения данной проблемы является применение для воспроизведения фазовых переходов металлов мини-ампул с реперными металлами (СО): галлием, индием, оловом, цинком и др. [8].

 ЛИТЕРАТУРА

1. ГОСТ 8.558–2009 «ГСИ. Государственная поверочная схема для средств измерения температуры».
2. Gatta G. D., Richardson M. J., Sarge S. M., Stolen A. S. "Standards, calibration, and guidelines in microcalorimetry. Part 2. Calibration standards for differential scanning calorimetry." *Pure Appl. Chem.* 2006. Vol. 78. № 7. P. 1455.
3. Гомельский К. З., Добровинский И. Е., Лугинина В. Ф., Сенникова В. Н. Стандартные образцы температуры фазовых переходов в термометрии // Промышленная теплотехника. 1985. Т. 7. № 5. С. 66.
4. Казанцев В. В., Сенникова В. Н. Стандартные образцы термодинамических свойств и международные сличения государственных эталонов единицы удельной теплоемкости твердых тел с применением СО. Материалы Второй Всероссийской НТК «Стандартные образцы в измерениях и технологиях». Санкт-Петербург, 2008.
5. ГСССД 65–84 «Корунд синтетический. Изобарная теплоемкость в диапазоне температур (4–2300) К».
6. 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.* 1993. Vol. 22. № 6. P. 1441.
7. Васильев Е. В., Краснополин И. Я. Методы и средства калибровки малогабаритных ампул реперной точки галлия // Законодательная и прикладная метрология. 2011. № 3. С. 41.
8. Генри М. Самоаттестующиеся датчики // Датчики и системы. 2008. № 1. С. 51.

REFERENCE MATERIALS OF THERMOPHYSICAL PROPERTIES OF SOLID SUBSTANCES AND MATERIALS

V. V. Kazantsev, V. N. Sennikova, V. I. Cherepanov

The article presents the information on reference materials of specific enthalpy and specific heat, temperatures, heats of phase transitions, used for testing, verification and calibration of instruments, intended for measuring thermophysical quantities.

Key words: reference materials, thermophysical quantities, measurement standard, measurement instrument.
