

А.Ф. Бродников, В.Я. Черепанов

## ВОСПРОИЗВЕДЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ЗАТВЕРДЕВАНИЯ НАТРИЯ В МИНИАТЮРНОЙ АМПУЛЕ

### Аннотация

Рассмотрены вопросы оптимизации теплового режима при воспроизведении единицы температуры в миниатюрных ампулах реперных точек. Приведены результаты экспериментальных исследований метрологических характеристик вторичной реперной точки затвердевания натрия при ее реализации в жидкостных термостатах.

**Ключевые слова:** температура, температурная шкала, воспроизведение шкалы, реперные точки, передача единицы, вторичный эталон, миниатюрные ампулы, затвердевание натрия, жидкостные термостаты.

Важнейшим средством воспроизведения, хранения и передачи температурной шкалы является аппаратура для реализации реперных точек на основе фазовых переходов в чистых веществах, значения температуры которых установлены с высокой точностью. Главное преимущество реперных точек заключается в том, что они являются естественными и наиболее стабильными носителями температурной шкалы, обладающими высокой метрологической надежностью [1]-[3].

Рекомендуемое в приложениях к МТШ-90 [4] устройство ампулы, реализующей реперные точки металлов, представлено на рис. 1а. В пространстве между изготовленными из кварцевого стекла колбой 1 и термометрическим каналом 2 размещен графитовый тигель 5, снабженный крышкой 3 и пробиркой 4. После заполнения тигля металлом 6 колбу герметично запаивают в среде инертного газа. Такая конструкция ампулы обеспечивает в области средних значений температуры воспроизведение температурной шкалы национальными эталонами с погрешностью менее 0,05 мК ( $5 \cdot 10^{-5} \text{ }^\circ\text{C}$ ).

Для реализации температуры реперной точки ампулу 5 устанавливают в центре керамической трубы 2, снабженной тремя нагревателями 1, 3 и 6 и помещенной в теплоизолированный корпус 4. Температуру центральной части такой печи задают и поддерживают постоянной с помощью

автоматического регулятора 13, который управляет мощностью нагревателя 3 по сигналу термопары 9. Температуру верхней и нижней зон печи поддерживают равной температуре ее центральной части. Это равенство обеспечивают автоматические регуляторы температуры 12 и 14,

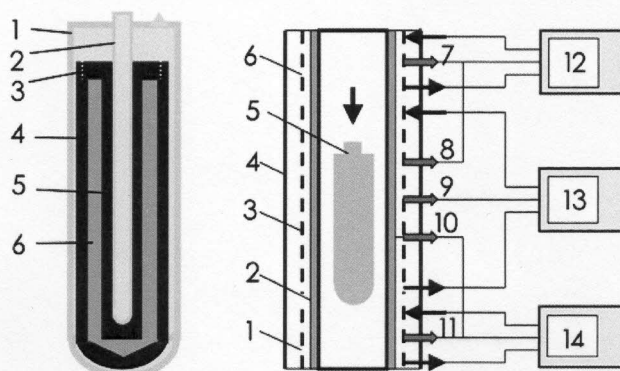


Рис. 1. Воспроизведение реперных точек: а) ампула реперной точки плавления-затвердевания металлов: 1 – ампула; 2 – пробирка; 3 – крышка; 4 – тигель; 5 – канал; 6 – металл; б) печь для воспроизведения реперной точки: 1 – нижний нагреватель; 2 – керамическая труба; 3 – центральный нагреватель; 4 – корпус; 5 – ампула реперной точки; 6 – верхний нагреватель; 7-8 – верхняя дифференциальная термопара; 9 – центральная термопара; 10-11 – нижняя дифференциальная термопара; 12 – регулятор температуры верхнего нагревателя; 13 – регулятор температуры центрального нагревателя; 14 – регулятор температуры нижнего нагревателя



которые управляют мощностью охранных нагревателей 1 и 6 по сигналу дифференциальных термомпар 8-9 и 10-11. При их нулевом сигнале температура верхних и нижних зон печи равна температуре ее центральной части. Этим достигается однородность температурного поля печи. В таких условиях длительность фазового перехода составляет несколько часов. Для получения площадки плавления устанавливают температуру печи несколько выше температуры плавления, а для площадки затвердевания – несколько ниже температуры кристаллизации.

Реализация таких реперных точек обычно осуществляется лишь в научных метрологических институтах, хранящих и применяющих государственные первичные и вторичные эталоны единицы температуры. Это обусловлено необходимостью использования уникальной дорогостоящей аппаратуры, обеспечивающей задание и поддержание тепловых режимов ампул и высокоточные измерения сигналов эталонных термометров, устанавливаемых в термометрический канал ампулы реперной точки. Однако существующая поверочная схема для средств термометрии [5] уже предусматривает внедрение реперных точек в качестве вторичных эталонов температуры. Это обусловлено, с одной стороны, необходимостью повышения точности и стабильности средств воспроизведения и передачи единицы, а с другой стороны – большей доступностью прецизионных средств измерения и управления тепловым режимом ампул. В качестве рабочих разрядных эталонов поверочная схема предусматривает использование однозначных мер температуры, которые в настоящее время уже реализуют на основе малогабаритных ампул реперных точек с массой вещества в несколько сотен граммов [6].

В последнее время ведутся работы по дальнейшему уменьшению размеров ампул реперных точек до объема менее  $5 \text{ см}^3$  [7], [8]. Возможность получения в таких миниатюрных ампулах длительных и стабильных фазовых переходов подтверждается анализом процессов теплообмена их поверхности с внешней средой. Он показывает [9]-[11], что продолжительность  $\Delta t$  плавления и затвердевания зависит не столько от массы  $m$  навески, сколько от отношения теплоты (энтальпии)  $H$  фазовых переходов к тепловому потоку  $Q$  на поверхности ампулы:

$$\Delta t = H / Q = mh / qF,$$

где  $h$  – удельная энтальпия;  $q$  – поверхностная плотность теплового потока;  $F$  – площадь поверхности ампулы.

Следовательно, сведением к минимуму теплового потока  $Q$  можно обеспечить длительную стабильность температуры практически для любой, сколько угодно малой массы вещества. В идеальном случае, соответствующем полному исключению теплообмена ампулы с внешней средой (адиабатический режим), можно получать фазовые переходы бесконечной длительности. Это открывает возможность создания нового поколения реперных точек, реализуемых в миниатюрных ампулах с малыми массами, в том числе химически активных и (или) вредных веществ. Примерами таких веществ являются щелочные металлы, такие как литий ( $180^\circ\text{C}$ ), натрий ( $98^\circ\text{C}$ ), калий ( $63^\circ\text{C}$ ), температура плавления-затвердевания которых перекрывает наиболее востребованный диапазон от 0 до  $200^\circ\text{C}$ . Температура затвердевания натрия с приписанным значением  $97,794^\circ\text{C}$  и воспроизводимостью  $0,005^\circ\text{C}$  отнесена к вторичным реперным точкам МТШ-90 [12] и находится в середине указанного диапазона. К сожалению, известный источник [13] не содержит информацию о методах и средствах осуществления этой реперной точки.

Для проверки принципиальной возможности получения реперной точки натрия в миниатюрной ампуле использовалась цилиндрическая ампула из нержавеющей стали высотой 45 мм, диаметром 9,5 мм и толщиной стенки 0,3 мм, заполненная натрием (около 0,8 г) в среде аргона [14]. Ампула была снабжена термометрическим каналом в виде тонкой миниатюрной пробирки из нержавеющей стали с внутренним диаметром 2,5 мм, в которую был помещен контрольный датчик температуры Pt100 фирмы «Heraeus» с паспортным значением погрешности  $\pm 0,02^\circ\text{C}$ .

Ампулу погружали в термометрический канал калибратора температуры, в котором устанавливали температуру  $98,05^\circ\text{C}$ , превышающую ожидаемую температуру плавления на  $0,07^\circ\text{C}$ . В режиме нагрева до этой температуры продолжительность стабилизации значения температуры площадки плавления (1) составила более 3 ч (рис. 2). Для получения площадки затвердевания расплавленный натрий переохлаждали вместе с калибратором до  $97,10^\circ\text{C}$ . После охлаждения натрия до начала кристаллизации (2) и выхода его в режим затвердевания (3) температуру калибра-



тора поднимали до 97,70 °С, что на 0,09 °С ниже температуры затвердевания.

Даже эти предварительные исследования показали, что кривые плавления и затвердевания натрия массой 0,8 г, зафиксированные контрольным термометром, имеют площадки стабилизации температуры в пределах  $\pm 0,01$  °С длительностью более 2 ч. Такая стабильность уже соответствует требованиям к эталонным мерам температуры 2-го разряда [5].

Для решения задач практического применения реперной точки затвердевания натрия проведены исследования возможности ее воспроизведения в жидкостных термостатах, наиболее массово используемых для передачи единицы температуры средствам термометрии. Реализация этой реперной точки проводилась по методике, ранее

отработанной при воспроизведении реперной точки затвердевания индия в миниатюрной ампуле с помощью калибратора температуры [15].

Для исследований использовалась ампула (рис. 3а) из нержавеющей стали в виде цилиндра размером 20 × 9,5 мм, заполненная в среде аргона натрием массой 0,4 г. В термометрическом канале ампулы размещали миниатюрный датчик температуры «Негаеус», выполняющий функцию контрольного термометра, по показаниям которого определяли только стабильность и длительность температуры фазового перехода. На поверхности ампулы 8 закрепляли четыре спая 7 (опорных) дифференциальной медь-константановой термопары (рис. 3б), имеющей чувствительность 168 мкВ/К. Затем все это устанавливали в кварцевую пробирку 6 диаметром 20 мм и засыпали

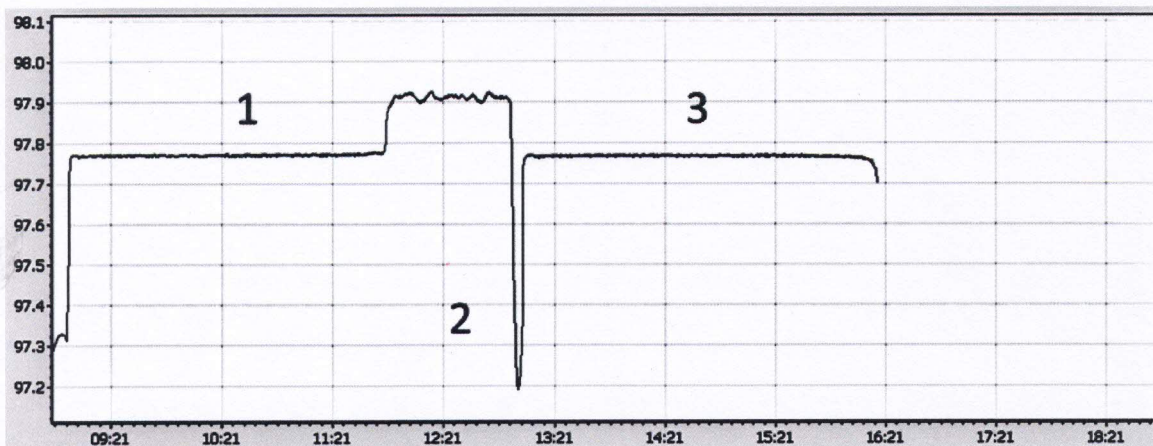


Рис. 2. Характер изменения температуры при фазовых переходах плавления-затвердевания натрия массой 0,8 г

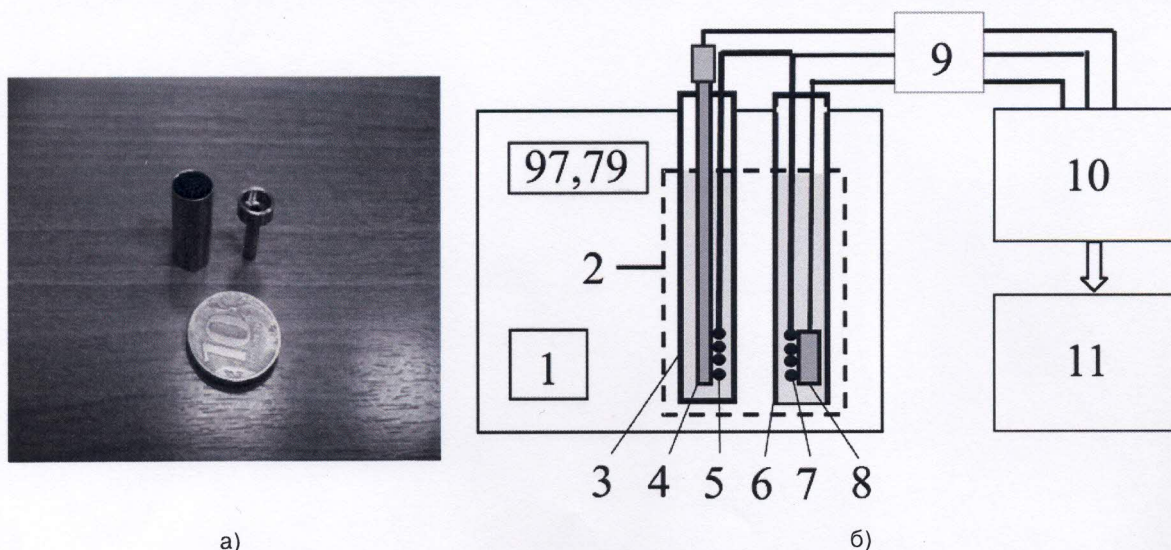


Рис. 3. Внешний вид деталей ампулы (а); схема установки (б): 1 – термостат; 2 – рабочая камера; 3 – пробирка с рабочими спаями; 4 – калибруемый термометр; 5 – рабочие спая; 6 – пробирка с опорными спаями; 7 – опорные спая; 8 – ампула с натрием; 9 – коммутатор; 10 – измеритель сигналов; 11 – компьютер



окисью алюминия. Четыре других спая 5 (рабочих) располагали вблизи чувствительного элемента 4 калибруемого термометра ПТСВ (значение погрешности  $\pm 20$  мК) и вместе с ним размещали в другой пробирке 3 с окисью алюминия. Обе пробирки погружали в рабочую камеру 2 жидкостного термостата 1 «Термотест-100». В качестве теплоносителя использовали силиконовую жидкость ПМС-10. Калибруемый термометр, контрольный термометр и термопару подключали через коммутатор 9 к прецизионному измерителю сигналов 10 «Теркон». Весь процесс измерений температуры контролировали и архивировали в виде цифровых и графических файлов компьютером 11.

Измерения проводили следующим образом. В термостате устанавливали температуру  $100\text{ }^\circ\text{C}$ , достаточную для расплавления натрия. Затем понижали температуру теплоносителя до  $96\text{ }^\circ\text{C}$ . В момент начала кристаллизации натрия, которому соответствует резкое повышение его температуры, устанавливали температуру термостата, примерно равную в пределах  $0,02\text{ K}$  приписанному значению температуры затвердевания натрия ( $97,794\text{ }^\circ\text{C}$ ).

Применение такой методики воспроизведения реперной точки затвердевания натрия позволило достичь рекордной стабилизации ее температуры в пределах  $\pm 2\text{ мК}$  (!) и продолжительности

более 16 ч (рис. 4, кривая 1). Сравнение характера кривых 1 и 2 (температура термостата по ПТСВ) показывает, что после 18 ч фазовый переход завершается и ампула принимает температуру термостатирующей жидкости, которая на  $7\text{ мК}$  ниже температуры затвердевания. Отсюда следует, что, во-первых, столь большая длительность фазового перехода достигается за счет такой малой разности температур между ампулой и окружающей средой и, во-вторых, показания калибруемого термометра ПТСВ ( $97,801\text{ }^\circ\text{C}$ ) существенно завышены, так как после завершения перехода температура ампулы стала понижаться, а не повышаться.

Для уточнения этих показаний было проведено сличение термометра ПТСВ с эталонным термометром 0-го разряда из состава вторичного эталона температуры СНИИМ с пределами допускаемой погрешности  $\pm 5\text{ мК}$ . Выяснилось, что термометр ПТСВ завышает температуру на  $18\text{ мК}$ , а следовательно, ее действительное значение соответствует значению  $97,783\text{ }^\circ\text{C}$  (штрихпунктирная прямая 5). Если показаниям контрольного термометра «Негаеус» приписать значение реперной точки натрия (прямая 3), то с учетом этой поправки разность  $6$  между показаниями термометра ПТСВ и температурой затвердевания составит  $12\text{ мК}$ , а не  $15\dots 19\text{ мК}$ , измеренных дифференциальной термопарой

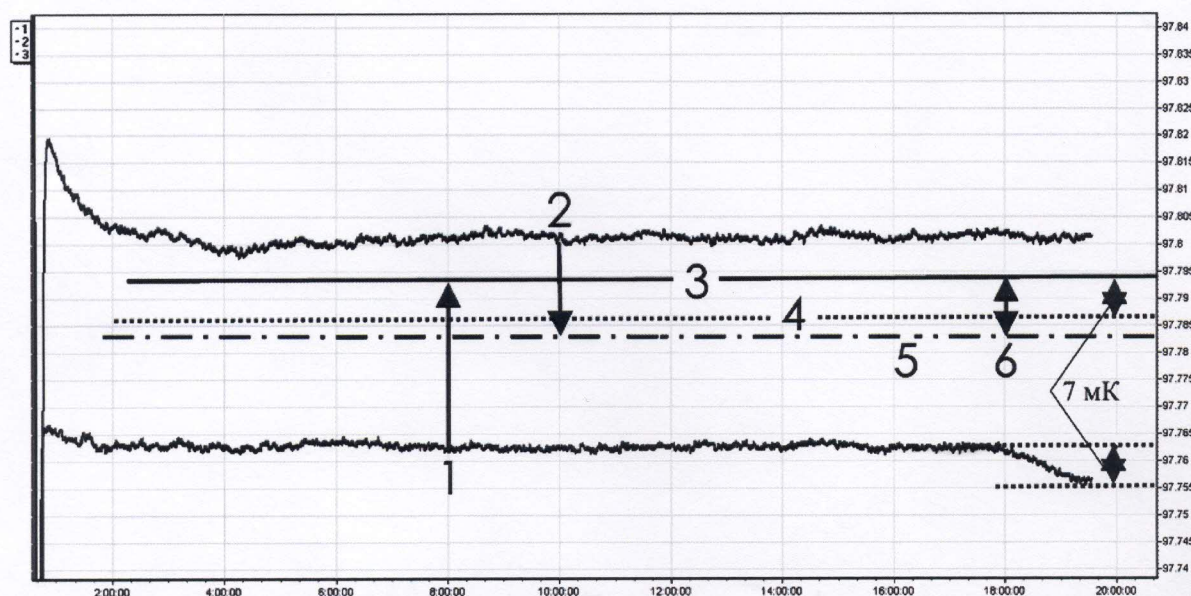


Рис. 4. Рекордные значения стабильности и продолжительности температуры затвердевания натрия: 1 – показания контрольного термометра; 2 – показания ПТСВ; 3 – приписанное значение температуры затвердевания; 4 – температура термостата около пробирки с ампулой; 5 – температура ПТСВ после введения поправки; 6 – отклонение температуры ПТСВ от приписанного значения температуры затвердевания



(2,5...3,2 мкВ). Возможными причинами такого расхождения является наличие градиентов температуры в термостате, а также погрешность измерений разности температуры между термометрами, обусловленная различием теплоотвода по термоэлектродам дифференциальной термопары.

Таким образом, результаты проведенных исследований подтверждают возможность реализации важнейшей для практических приложений вторичной реперной точки натрия в миниатюрных ампулах, в частности с массой навески всего 0,4 г, с нестабильностью  $\pm 2$  мК и длительностью фазового перехода затвердевания более 16 ч. Исследования проводились одновременно с разработкой методики воспроизведения температуры этой реперной точки в жидкостном термостате. Дальнейшие исследования такой направленности планируется проводить с целью уточнения действительной температуры плавления натрия, имеющего гарантированную и высокую чистоту. Это позволит приписать такой реперной точке более точное значение температуры с целью аттестации ее в дальнейшем в качестве однозначной эталонной меры температуры 1-го разряда в соответствии с действующей поверочной схемой для средств измерений температуры.

Важным результатом выполненных исследований является подтверждение возможности решения задачи получения длительных и стабильных реперных точек с практически любой малой массой навески вещества. Это позволяет распространить полученные результаты и на другие, в том числе химически активные, металлы, которые могут стать основой для создания нового поколения реперных точек температуры, реализуемых в миниатюрных ампулах. Внедрение таких реперных точек в виде компактных и легко транспортируемых эталонных мер температуры будет способствовать дальнейшему повышению точности температурных измерений.

*Список литературы:*

1. Preston-Thomas H. The International temperature scale of 1990 (ITS-90) // Metrologia. 1990. Vol. 27. PP. 3-10.
2. Александров Ю.И., Иванова А.Г., Походун А.И. Температура реперной точки и ее определение // Измерительная техника. 1992. № 5. С. 35-39.
3. Походун А.И., Шарков А.В. Экспериментальные методы исследований. Измерения теплофизических величин / Учеб. пособие. – СПб ГУ ИТМО, 2006. 87 с.
4. ГОСТ 8.509–2009 Государственная поверочная схема для средств измерений температуры.
5. Шевелев Ю.В., Черепанов В.Я. Реализация реперных точек температурной шкалы в малогабаритных ампулах // Измерительная техника. 2004. № 2. С. 39-42.
6. Szmyrka-Grzebiak A., Lipinski L. Криогенные эталоны в Польше // Приборы. 2007. № 7. С. 39-42.
7. Бродников А.Ф., Черепанов В.Я. Анализ возможностей создания новых реперных постоянных точек температурной шкалы // Приборы. 2007. № 8. С. 15-19.
8. Бродников А.Ф., Черепанов В.Я. Результаты исследований и перспективы использования миниатюрных ампул реперных точек для воспроизведения и передачи температурной шкалы // Измерительная техника. 2009. № 10. С. 49-52.
9. Ahmed M.G., El Matarawy A.A. An adiabatic calorimeter for calibrating capsule type thermometers (CSPRTs) in the range 54 K to 273 K // International Journal of Metrology and Quality Engineering. 2012. Vol. 3. PP. 85-87.
10. El Matarawy A.A., Ahmed M.G. New temperature reference cells for calibrating CSPRTs under adiabatic conditions // International Journal of Metrology and Quality Engineering. 2014. Vol. 5. PP. 401-404.
11. WG2 Recommended values of temperature on the ITS-90 for a selected secondary reference points // Metrologia. 1996. № 33. PP. 133-154.
12. Butkiewicz J., Gizmajer W. Étude sur le Point Thermométrique du Sodium / Document CCT/80-1 submitted to the 13th Meeting of the Comité Consultatif de Thermometrie. 1980.
13. Бродников А.Ф., Черепанов В.Я. Повышение точности воспроизведения и передачи температурной шкалы на основе миниатюрных реперных точек / Сб. матер. V Международного научного конгресса «ГЕО-Сибирь-2009». Т. 5. Ч. 2. – Новосибирск: СГГА, 2009. С. 171-173.
14. Бродников А.Ф., Черепанов В.Я. Методика воспроизведения и передачи единицы температуры реперными точками в миниатюрных ампулах // Измерительная техника. 2016. № 1. С. 41-42.

*Александр Федорович Бродников,*

*канд. техн. наук, доцент,*

*Виктор Яковлевич Черепанов,*

*д-р техн. наук, профессор,*

*Академия стандартизации метрологии*

*и сертификации*

*(Новосибирский филиал),*

*г. Новосибирск,*

*e-mail: cherepanov73@mail.ru*