

РЕАЛИЗАЦИЯ ТРОЙНОЙ ТОЧКИ КИСЛОРОДА ДЛЯ КАПСУЛЬНЫХ ТЕРМОМЕТРОВ

**С.М. Осадчий, Б.Г. Потапов, А.А. Петухов,
К.Д. Пилипенко, Я.Е. Разба**

ФГУП «ВНИИФТРИ», Менделеево, Московская обл.

*potapov@vniiftri.ru,
petukhov@vniiftri.ru,
pilipenko@vniiftri.ru,
razhba@vniiftri.ru*

Криогенные реперные точки чистых веществ наиболее часто используются для калибровки платиновых капсульных термометров сопротивления и рабочих эталонов на их основе. В статье описывается разработанная конструкция криогенной тройной точки кислорода и приводятся результаты исследования её метрологических характеристик.

Ключевые слова: температура, криогенные реперные точки, тройная точка кислорода.

REALIZATION OF THE TRIPLE POINT OF OXYGEN FOR CAPSULE TYPE THERMOMETERS

**S.M. Osadchii, B.G. Potapov, A.A. Petukhov,
K.D. Pilipenko, Ya.E. Razhba**

FSUE "VNIIFTRI", Mendeleevo, Moscow region

*potapov@vniiftri.ru,
petukhov@vniiftri.ru,
pilipenko@vniiftri.ru,
razhba@vniiftri.ru*

Cryogenic fixed points of pure substances are the most often used devices for calibration of capsule type SPRT's. The article describes the developed design of the cryogenic triple point of oxygen and presents the results of the research of it's metrological characteristics.

Key words: temperature, cryogenic fixed points, triple point of oxygen.

Введение

Различные варианты конструкций криогенных реперных точек описаны в [1–4]. Во ВНИИФТРИ также были разработаны конструкции реперных точек, предназначенных для калибровки термометров в области низких температур [5–6]. Учитывая возрастающие требования к показателям точности криогенных реперных точек, была разработана новая конструкция тройной точки кислорода.

Описание конструкции тройной точки кислорода

Тройная точка кислорода для капсульных термометров сопротивления представляет собой запаянную металлическую ампулу, заполненную кислородом марки 6N. Давление кислорода внутри ампулы при комнатной температуре составляет 170 атмосфер. Внешняя оболочка ампулы изготовлена из нержавеющей стали, внутри расположен блок из меди марки М1 для калибровки капсульных термометров. Для реализации тройной точки ампула помещается внутрь погружного криостата, который опускается в транспортный сосуд Дьюара КГ 30/45 с жидким гелием. Разрез ампулы, помещённой в криостат, изображён на рис. 1.

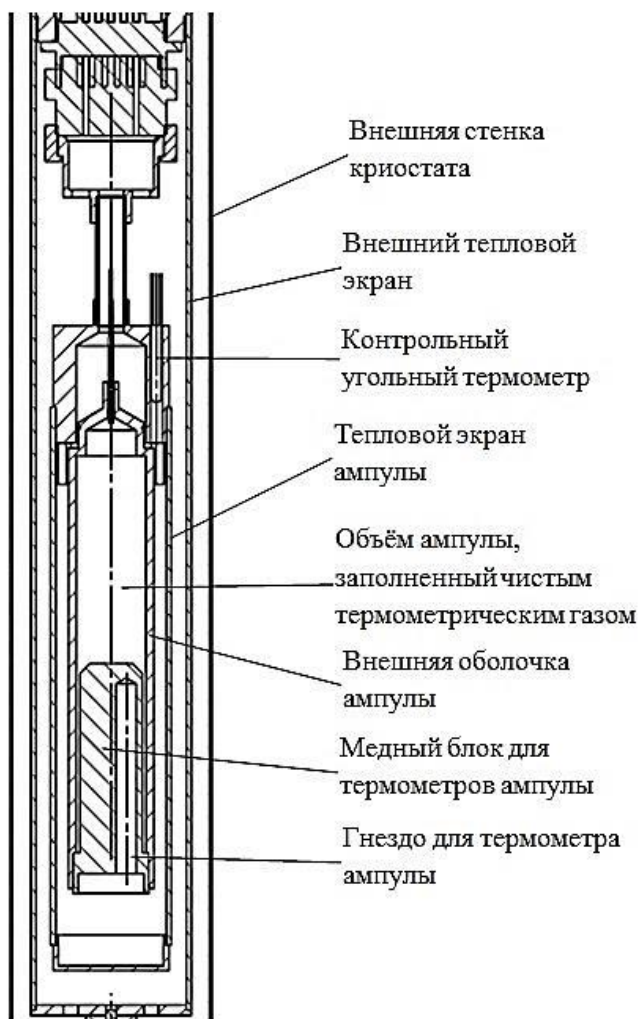


Рис. 1. Конструкция устройства для реализации тройной точки кислорода

Погружной криостат выполнен в виде вакуумированного цилиндра диаметром 40 мм, внутри которого предусмотрен охлаждаемый объём, окружённый внешним медным тепловым экраном с регулируемой температурой. Ампула с термометрическим газом также окружена медным экраном и размещена внутри охлаждаемого объёма криостата. Температура внешнего экрана поддерживается на 0,5–0,8 градуса ниже температуры экрана ампулы. Подогрев внешнего экрана осуществляется с помощью ПИД-регулятора. Входным сигналом для ПИД-регулятора является напряжение с дифференциальной термопары между внешним экраном и экраном ампулы. Внешний экран обеспечивает грубую регулировку температуры ампулы и устраняет градиенты температуры при значительном отличии температуры ампулы от температуры жидкого гелия.

Для обеспечения адиабатического режима температура экрана ампулы поддерживается равной температуре ампулы с помощью второго ПИД-регулятора, входным сигналом для которого является напряжение дифференциальной термопары между ампулой и экраном ампулы. Для повышения чувствительности эта термопара выполнена в виде батареи из пяти последовательно соединённых термопар. Для тепловой развязки ампула реперной точки закрепляется внутри медного экрана на игольчатых упорах. Температура экрана измеряется миниатюрным углеродным термометром сопротивления. При ожижении термометрический газ стекает вниз и заполняет узкий зазор между стальным корпусом и медным блоком. Внутренний объём ампулы рассчитан таким образом, чтобы жидкая фракция кислорода заполнила зазор полностью. Расчётное количество кислорода, которое поместилось в ампулу при давлении заполнения 170 атм., составляет 1,77 г. Расчётная теплота фазового перехода — 24 Дж.

В начале процесса погружной криостат с ампулой охлаждался в сосуде Дьюара с жидким гелием до температуры ниже тройной точки кислорода на 0,5–1 К. Выход на режим тройной точки кислорода и его поддержание осуществлялось с помощью термоконтроллера АК-10.03 с использованием специально разработанной программы RealTP. Два выходных канала термоконтроллера использовались для обеспечения адиабатического режима ампулы путём поддержания температуры экранов постоянной с помощью ПИД-регулирования, аналогично тому, как это делалось в работе [7]. Третий выходной канал термоконтроллера предназначался для подачи импульсов тепла непосредственно на боковые стенки ампулы. Фотография ячейки тройной точки в сборе изображена на рис. 2.

Для проведения исследования ампулы тройной точки кислорода в гнездо термометра ампулы был вставлен платиновый низкотемпературный термометр сопротивления модели ТСПН-5В. Сопротивление термометра измерялось в двух режимах: мостом МІ6020Т и термоконтроллером АК-10.03.



Рис. 2. Ампула тройной точки кислорода в сборе

Способ реализации

При охлаждении кислород в ампуле конденсируется в виде жидкости, а затем затвердевает, занимая лишь небольшую часть объёма ампулы. Температура поверхности на границе раздела твёрдое тело — жидкость при реализации тройной точки является постоянной и должна быть передана на термометр с максимальной точностью, что обеспечивается конструкцией ампулы. Из-за небольшой теплопроводности криогенных газов в жидкой фазе непрерывный нагрев вызывает большие температурные градиенты. Поэтому образец, помещённый в адиабатические условия, расплавляется последовательностью импульсов, подаваемых на нагреватель ампулы. После каждого теплового импульса ампула выдерживается определённое время до наступления теплового равновесия. Пока в ячейке остаётся нерасплавленное вещество, температура после каждого импульса возвращается к температуре фазового перехода. Калориметрический метод плавления кислорода в ампуле показан на рис. 3. На рисунке хорошо видны импульсы нагрева и снижение температуры до температуры фазового перехода в паузах между ними.

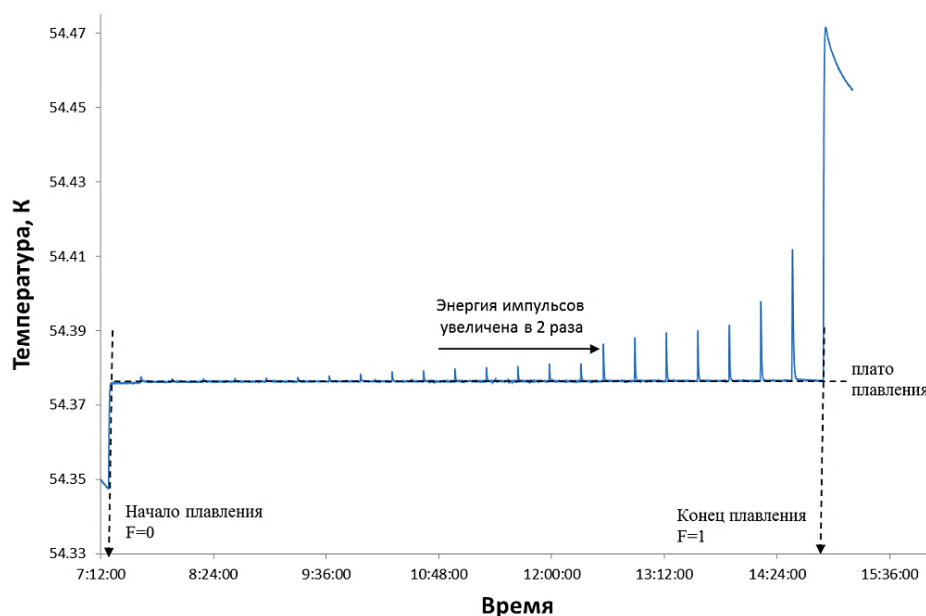


Рис. 3. Реализация тройной точки кислорода

Анализ равновесных температур как функции доли F расплавленного вещества даёт чёткое представление о кривой плавления. Для определения F необходимо знать суммарную энергию поданных импульсов тепла и полную теплоту плавления рабочего вещества реперной точки. Полная теплота плавления Q_{HF} рассчитывалась из суммы поступившего от термоконтроллера тепла до полного расплавления вещества и составила 23 Дж. Отличие полной теплоты плавления от расчётного значения не превышает 5%. Кривая плавления, построенная в зависимости от величины F , состоит из изогнутой области в начале плавления, за которой следует плоская область, на которой происходит основная часть фазового перехода, и, наконец, область быстрого повышения температуры, когда плавление завершено. Форма кривой плавления зависит от чистоты и качества образца. Понижение кривой плавления в начале плато предположительно вызвано влиянием кристаллических дефектов. Дефектные участки плавятся при более низких температурах из-за ослабления кристаллической решётки и уменьшения энергии связи.

В соответствии с рекомендациями Консультативного комитета по термометрии (CCT) [1–4], кривые плавления измеряются в диапазоне F от 0,05 до 0,95. Измерение при $F = 0,05$ осуществлялось для поиска возможных эффектов предварительного расплава. Равновесная температура при $F = 0,95$ измерялась для проверки тепловых условий. Высокое тепловое сопротивление жидкого образца при $F = 0,95$ делает измерения очень чувствительными к паразитным тепловым нагрузкам.

Точка ликвидуса — состояние с бесконечно малым количеством твёрдой фазы, то есть F практически равно единице считается наилучшим приближением к температуре тройной точки. Этот подход следует из того факта, что влияние дефектов кристалла и примесей уменьшается с ростом F . Кроме того, точка ликвидуса является единственной точкой на кривой фазового перехода, поддающейся моделированию относительно влияния примесей.

Поскольку измерения до $F = 1$ затруднены, температуру точки ликвидуса получают экстраполяцией кривой плавления.

Следует отметить, что температура чувствительного элемента термометра отличается от температуры фазового перехода из-за саморазогрева измерительным током. Поэтому измерения сопротивления термометров проводились при двух токах, как правило, отличающихся в $\sqrt{2}$ раз. Повышение температуры чувствительного элемента, пропорционально выделяемой на нём мощности, а следовательно, и квадрату протекающего тока. Измерение сопротивления при двух токах позволяет вычислить величину саморазогрева и привести значение сопротивления термометра к нулевому току.

Внутреннее тепловое сопротивление R_{cs} между контрольным термометром и твёрдой фазой, которая не может перегреться, т.е. действует, как

теплоотвод во время плавления, является важным параметром для характеристики тепловых условий и определяется соотношением:

$$R_{cs} = \frac{T_c - T_s}{P_u}, \quad (1)$$

где $(T) (T_c - T_s)$ — разница температур между температурой корпуса ячейки T_c , измеряемой с помощью термометра, и температурой твёрдой фазы T_s , а $P_u = P_e + P_m + P_h$ — несбалансированная мощность, возникающая в результате суммирования тепловых потоков: P_e — теплообмен ампулы с окружающей средой; P_m — нагрев термометра измерительным током; P_h — подвод тепла на ампулу для плавления образца. В отсутствие импульса нагрева после приведения сопротивления термометра к нулевому току, значение P_u сводится к значению P_e , и статическая составляющая ошибки измерения температуры выражается формулой $\Delta T_{stat} = P_e \cdot R_{cs}$. Таким образом, значение R_{cs} необходимо для оценки ΔT_{stat} . Чтобы минимизировать P_e , ячейка термически изолирована в вакууме и окружена тепловым экраном, температура T_e которого поддерживается близкой к температуре корпуса ячейки T_c .

Величина R_{cs} сильно зависит от геометрии ячейки, которая влияет на среднюю толщину и площадь жидкого слоя, образованного между металлическим корпусом и твёрдой фазой. Это значит, что толщина жидкого слоя и, следовательно, R_{cs} могут значительно возрасти с увеличением доли F расплавленного образца, т.е. значения температуры, измеренные в конце эксперимента по плавлению, могут значительно отличаться от кривой равновесия $T_s(F)$ из-за потока тепла P_e . Для измерения теплового сопротивления R_{cs} создавался адиабатический режим для ампулы тройной точки кислорода, осуществлялся выход на плато плавления и измерялась температура термометром.

Затем включался нагрев ампулы известной мощностью P_1 . После установления нового теплового равновесия, температура, измеряемая термометром, изменилась на величину ΔT_1 . Сопротивление R_{cs} вычислялось по формуле $R_{cs} = \frac{\Delta T_1}{P_1}$ и для тройной точки кислорода составило приблизительно

1 К/Вт. Для определения теплового сопротивления R_e между ампулой и экраном температуру ампулы подняли выше тройной точки кислорода и с помощью стабилизации температуры экрана создали адиабатический режим, дождавшись нулевого дрейфа температуры ампулы. Затем включили нагрев ампулы известной мощностью P_2 и дождались установления нового теплового равновесия. При этом значение измеренной термометром ампулы температуры изменилось на величину ΔT_2 . Тепловое сопротивление между ампулой и экраном вычислялось по формуле $R_e = \frac{\Delta T_2}{P_2}$ и составило порядка

80 К/Вт.

Погрешность ΔT_{stat} , обусловленная паразитными потоками тепла, оценивалась двумя способами.

При создании адиабатического режима для ампулы с помощью стабилизации температуры экрана, погрешность ΔT_{stat} оценивалась через погрешность поддержания температуры экрана $\Delta T_{экp}$ по формуле:

$$\Delta T_{stat} = \Delta T_{экp} \cdot \frac{R_{cs}}{R_e}. \quad (2)$$

По нашим оценкам, при $\Delta T_{экp} = 2$ мК погрешность $\Delta T_{stat} \approx 0,03$ мК.

В случае создания адиабатического режима для ампулы с помощью поддержания нулевой разницы температур по сигналу дифференциальной термопары, погрешность ΔT_{stat} рассчитывалась по паразитному потоку тепла P_u , который рассчитывался по теплоёмкости ампулы $C_{амп}$ и дрейфу температуры $\frac{dT}{dt}$ вблизи тройной точки, по формуле $P_u = C_{амп} \cdot \frac{dT}{dt}$. В этом случае погрешность ΔT_{stat} вычислялась по формуле:

$$\Delta T_{stat} = R_{cs} \cdot P_u = R_{cs} \cdot C_{амп} \cdot \frac{dT}{dt}. \quad (3)$$

Дрейф температуры при поддержании адиабатического режима по сигналу термопары не превышал 1–1,5 милликельвина за 10 минут. Теплоёмкость ампулы составила 15 Дж/К. Таким образом, ΔT_{stat} при реализации тройной точки не превышает 0,04 мК.

Динамическая погрешность ΔT_{dyn} обусловлена восстановлением после теплового импульса. Тепловое восстановление может значительно отклоняться от простого экспоненциального закона с одной постоянной времени τ . Тем не менее удобно охарактеризовать порядок минимального периода времени восстановления $\Delta T_{r, min}$, требуемый для достижения теплового равновесия, по постоянной времени τ , которая определялась по кривой спада температуры после импульса нагрева. Для простой экспоненциальной модели время восстановления $t_{r, min}$ можно приблизительно оценить, применяя соотношение:

$$t_{r, min} = \tau_{RS} \cdot \ln \left(\frac{\Delta T_{cs, импульс}}{\Delta T_{dyn, max}} \right), \quad (4)$$

где $\Delta T_{cs, импульс}$ — начальный перегрев после теплового импульса; $\Delta T_{dyn, max}$ — максимально допустимая динамическая погрешность; $\Delta T_{dyn} = T_c - T_{c, equ}$; $T_{c, equ}$ — температура корпуса при тепловом равновесии ячейки. По нашим оценкам, время восстановления $t_{r, min}$ составило 667 секунд при $\Delta T_{dyn} = 0,01$ мК.

Экстраполяция функции $T(F)$ к точке ликвидуса была выполнена с учётом следующих предположений.

- Подгонка должна выполняться в диапазоне F , для которого температура плавления вещества реперной точки может быть определена с наименьшей неопределённостью. Большинство физических эффектов влияют на температуру плавления при низких значениях F , где преобладает твёрдая фаза, например влияние кристаллических дефектов. С другой стороны, кривые плавления становятся более чувствительными к тепловому окружению при больших значениях F . Таким образом, выбор диапазона F следует рассматривать с учётом свойств конкретного материала реперной точки.
- Форма функции $T(F)$ должна соответствовать F -зависимости влияющих эффектов формы кривой плавления и обеспечивать максимальную повторяемость температуры точки ликвидуса.

Для оценки наблюдаемых кривых плавления и надёжной оценки погрешности реализованной температуры тройной точки кислорода учитывались различные эффекты, влияющие на форму и температуру кривой плавления в зависимости от универсальных и специфических свойств криогенных газов в качестве вещества реперной точки (например, влияние кристаллических дефектов и условий замораживания). На примере тройной точки кислорода видно, что после начала подачи импульсов кривые плавления очень плоские, с температурным разбросом всего несколько десятков микрокельвинов.

Результаты исследований

Кривые плавления тройной точки кислорода для нескольких реализаций представлены на рис. 4. Здесь по вертикали отложена разность между температурой $T(F)$ и температурой точки ликвидуса.

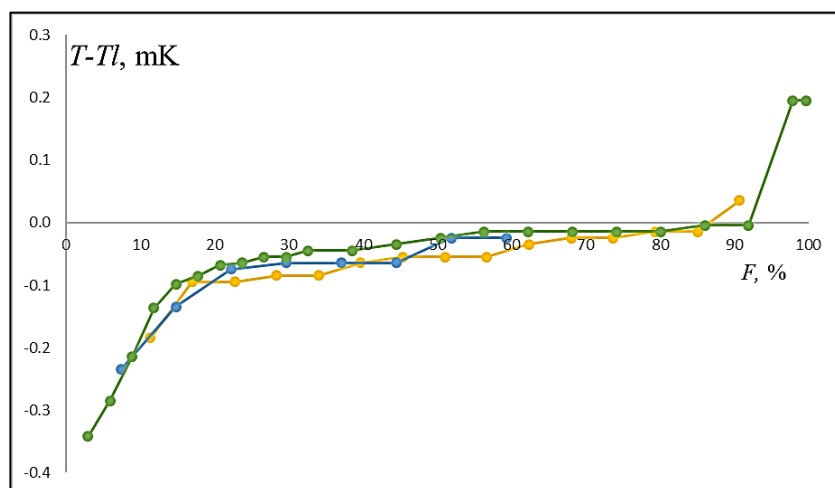


Рис. 4. Три реализации тройной точки кислорода. Зависимость температуры плавления от F . Измерения температуры осуществлялись мостом М16020Т

Зависимость температуры плавления от обратной доли расплавленного вещества ($1/F$) и экстраполяция к точке ликвидуса показаны на рис. 5, а отклонения от температуры ликвидуса для каждой реализации приведены в таблице 1.

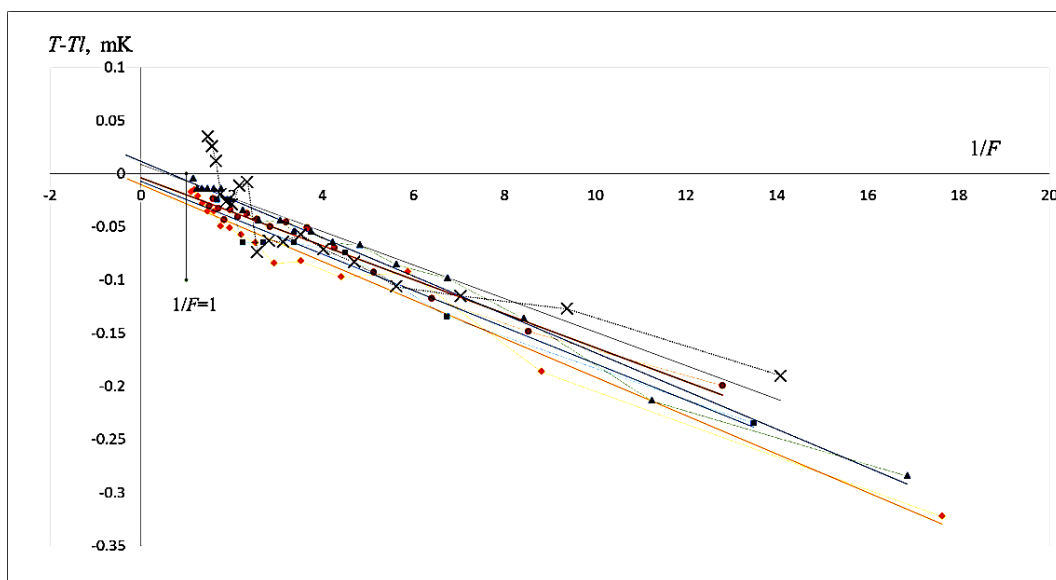


Рис. 5. Пять реализаций тройной точки кислорода с экстраполяцией к температуре ликвидуса. Крестиками отмечены измерения температуры с помощью АК-10.03; остальные измерения выполнены с помощью моста MI6020T

Таблица 1

Определение температуры ликвидуса

Измеритель температуры	Отклонение от температуры ликвидуса
АК-10.03	–0,00669
MI6020T	–0,01977
MI6020T	–0,02836
MI6020T	–0,00645
MI6020T	–0,02425

Из таблицы следует, что СКО определения температуры, соответствующей точке ликвидуса при различных реализациях тройной точки кислорода, составляет 0,01 мК.

Влияние примесей

Температуры криогенных реперных точек определены в [1–4] для фазовых переходов идеально чистых веществ. Хотя содержание примесей в образцах реперных точек мало и как правило не превышает уровень одной части на миллион мольных долей, компонент, вызванный влиянием примесей, часто доминирует в бюджете неопределённости реализации реперной точки. Недооценка этого компонента может быть основной причиной разницы температур, превышающей их совокупные неопределённости среди национальных метрологических институтов, как продемонстрировано в [5]. Недавний прогресс в теории анализа примесей в веществах реперных точек привёл к повышению точности и возможности исключения некоторых примесей [4]. Если примеси нерастворимы в твёрдой фазе термометрического вещества, они при замерзании остаются в жидкой фазе. Если предположить отсутствие градиента концентрации примеси в жидкой фазе, что вполне допустимо при медленном замерзании, то снижение температуры точки замерзания относительно температуры замерзания чистого материала равно концентрации примеси в жидкой фазе, делённой на «первую криогенную константу» [4]. Это выражается формулой [4]:

$$T_{pure} - T_{obs} = \frac{c_l}{A}, \quad (5)$$

где T_{obs} — наблюдаемая равновесная температура вещества; T_{pure} — температура замерзания чистого материала; c_l — мольная доля примеси в жидкости; A — первая криогенная постоянная, которая определяется отношением:

$$A = \frac{L}{R}, \quad (6)$$

где L — молярная теплота плавления; R — универсальная газовая постоянная. Когда происходит замерзание, чистая твёрдая фаза вещества реперной точки остаётся в равновесии с жидкой фазой с примесью, а концентрация примеси c_l увеличивается обратно пропорционально доле жидкой фазы вещества F образца:

$$c_l \sim \frac{c_{l1}}{F}, \quad (7)$$

где c_{l1} — концентрация примесей, когда материал реперной точки полностью расплавлен $F = 1$.

Из (5) и (7) следует:

$$c_{l1} \cong AF(T_{pure} - T_{obs}). \quad (8)$$

Для систем, содержащих примеси не растворимые в твёрдой фазе, графики температуры плавления относительно $1/F$ дают линейную зависимость с наклоном, зависящим от концентрации примесей и экстраполяцию $1/F$ к нулю можно использовать для определения T_{pure} и концентрации примесей c_{l1} . При $A = 0,0181 \text{ K}^{-1}$ для O_2 при 54 К получаем $c_{l1} = 2,8 \cdot 10^{-7}$.

Воспроизведение кельвина в криогенных реперных точках в соответствии с новым определением

После переопределения Кельвина было измерено расхождение между термодинамической температурой и температурой по МТШ-90, которое в диапазоне от 8 до 273,16 К определяется формулой [8]:

$$(T - T_{90})[\text{мК}] = \sum_{i=0}^7 b_i \cdot \left(\log_{10} \left(\frac{T_{90}}{273,16} \right) \right)^{i+1}, \quad (9)$$

коэффициенты b_i представлены в таблице 2.

Таблица 2

Значения коэффициентов b_i

b_0	44,2457	b_4	–4198,98
b_1	–176,311	b_5	–2613,19
b_2	–1539,85	b_6	–841,922
b_3	–3636,85	b_7	–110,322

Таким образом, имеется возможность калибровки термометров в соответствии с новым определением кельвина в криогенных реперных точках, учитывая зависимость (9).

Заключение

Приведённые в статье результаты работы подтверждают реализацию тройной точки кислорода в соответствии с рекомендациями ССТ и достижение хороших метрологических характеристик: НСП = 0,2 мК; СКО = 0,01 мК.

Литература

1. Fellmuth B., Mendez-Lango E., Nakano T., Sparasci F. Guide to the realization of the ITS-90. Cryogenic Fixed Points. Consultative Committee for Thermometry under the auspices of the International Committee for Weights and Measures, 2018.
2. Fellmuth B., Mendez-Lango E., Nakano T., Sparasci F. Guide to the realization of the ITS-90. Cryogenic Fixed Points. APPENDIX 1: Suggested measurements and measurement conditions. Consultative Committee for Thermometry under the auspices of the International Committee for Weights and Measures, 2018.
3. Fellmuth B., Mendez-Lango E., Nakano T., Sparasci F. Guide to the realization of the ITS-90. Cryogenic Fixed Points. APPENDIX 2: Recorded Data. Consultative Committee for Thermometry under the auspices of the International Committee for Weights and Measures, 2018.

4. Fellmuth B., Hill K.D., Pearce J.V., Peruzzi A., Steur P.P.M., Zhang J. Guide to the realization of the ITS-90. Fixed Points: Influence of Impurities. Consultative Committee for Thermometry under the auspices of the International Committee for Weights and Measures, 2018.
5. Fellmuth B., Wolber L., Head D.I., Hermier Y., Hill K.D., Nakano T., Pavese F., Peruzzi A., Rusby R.L., Shkraba V., Steele A.G., Steur P.P.M., Szmyrka-Grzebyk A., Tew W.L., Wang L., White D.R. Investigation of low-temperature fixed points by an international star intercomparison of sealed triple-point cells // *Metrologia*. 2012. 49. P. 257–265.
6. Ражба Я.Е., Ражба И.А. Аппаратура для реализации МТШ-90 в диапазоне от температуры тройной точки аргона до точки плавления галлия // *Измерительная техника*. 2007. № 11. С. 26–31.
7. Осадчий С.М., Потапов Б.Г., Петухов А.А., Соколов Н.А., Драгунов О.Э., Пилипенко К.Д. Стабилизация температуры резонатора акустического газового термометра // *Измерительная техника*. 2018. № 9. С. 54–57.
8. BIPM. The International System of Units (SI Brochure). Mise en pratique for the definition of the kelvin in the SI, 9th edition, 2019.