

## **Исследование стандартных образцов температуры и удельной энтальпии фазовых переходов металлов и солей металлов**

Непомилуев А. М., Шипицын А. П., Тюрнина А. Е.

Уральский научно-исследовательский институт метрологии – филиал  
ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии имени Д.И.Менделеева»,  
г. Екатеринбург, Россия, e-mail: kazantsev@uniim.ru

**Аннотация:** В докладе представлены результаты исследования проведённого в целях расширения метрологического обеспечения в области измерений температуры и удельной энтальпии фазовых переходов металлов и солей металлов.

**Ключевые слова:** стандартные образцы, термический анализ, температура фазового перехода, удельная энтальпия фазового перехода, государственный первичный эталон

В настоящее время термический анализ (ТА) относится к числу наиболее динамично развивающихся методов исследования структуры и свойств веществ. Методы ТА активно используются в различных областях химии, особенно широкое распространение они получили при исследовании полимеров, композиционных материалов, используемых при высоких температурах и в фармацевтике.

Такие методы термического анализа как дифференциальный термический анализ (ДТА) и дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) в настоящее время являются одними из наиболее совершенных и высокочувствительных методов фазового анализа гетерогенных систем. Они позволяют определять не только температуру и удельную энтальпию фазовых переходов, удельную теплоёмкость и её зависимость от термодинамических параметров, но и кинетические характеристики физико-химических процессов в условиях линейного изменения температуры.

Основным средством обеспечения единства измерений в ТА являются стандартные образцы (СО) таких теплофизических свойств, как температура и удельная энтальпия фазовых переходов. Во ФГУП "УНИИМ", а ныне УНИИМ – филиал ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» до 2022 года было разработано 9 типов государственных СО теплофизических свойств [1] из которых 5 СО (комплект СОТСФ) на основе галлия, индия, олова, цинка и сурьмы позволяли напрямую обеспечить передачу единицы температуры в диапазоне от 300 до 700 К, единицы удельной энтальпии фазовых переходов от 25 до 60 кДж/кг. В связи с расширением метрологических характеристик выпускаемых средств измерений (СИ) ТА возникла острая необходимость в их метрологическом обеспечении [2], что в конечном счёте было реализовано благодаря разработке набора СО СОТСФ-2, который имеет более широкий диапазон температуры – от 500 до 1400 К и более широкий диапазон удельной энтальпии фазовых переходов – от 10 до 400 кДж/кг. Исследования СО были проведены на Государственном первичном специальном эталоне ГЭТ 67, реализующим метод смешения [3], а также на приборе синхронного термического анализа. Набор СОТСФ-2 будет применён для метрологического обеспечения СИ ТА и контроля точности результатов измерений температуры и энтальпии фазовых переходов в металлах, солях металлов, оксидов металлов, полимерных материалов, органических и неорганических веществ. Также значимым дополнением является то, что СОТСФ-2 в отличие от СОТСФ состоит не только из высокочистых металлов с массовой долей основного вещества >99,99%, но и высокочистых солей металлов (>99,99%), что позволяет применять их в более широкой номенклатуре тиглей, которыми комплектуются приборы термического анализа (ТА). Набор СО состоит из 4-х металлов (висмут, алюминий, серебро, золото) в виде кусочков произвольной формы, фольги или проволоки и из 3-х солей металлов (сульфат серебра, хлорид цезия, карбонат бария) в

виде порошка. Прослеживаемость аттестованных значений температуры фазового перехода обеспечена к единице величины температура ( $^{\circ}\text{C}$ ), воспроизводимой Государственным первичным эталоном единицы температуры в диапазоне от 0 до  $3200^{\circ}\text{C}$  ГЭТ 34, посредством применения при измерениях температуры фазового перехода стандартных образцов температур и теплот фазовых переходов (комплект СОТСФ) ГСО 2312-82/2316-82 и стандартного образца термодинамических свойств (хлористый калий) (СОТС-5) ГСО 1363-78. Прослеживаемость аттестованных значений удельной энтальпии фазовых переходов к единице величины удельная энтальпия (кДж/кг), воспроизводимой Государственным первичным специальным эталоном единиц удельной энтальпии и удельной теплоемкости твердых тел в диапазоне температур от 700 до 1800 К ГЭТ 67, обеспечивается проведением прямых измерений на ГЭТ 67. В соответствии с ГОСТ Р 8.872-2014 «Государственная поверочная схема для средств измерений удельной энтальпии и удельной теплоемкости твердых тел в диапазоне температуры от 700 до 1800 К» [4] СО будут выполнять роль рабочего эталона. Сопоставление характеристик разработанных СО с зарубежными СО [5] показывает, что аттестованные характеристики СО согласуются в пределах заявленных неопределенностей измерений. Разработана технология изготовления СО, удовлетворяющая требованиям заказчиков по форме и массе СО и обеспечивающая однородность и стабильность аттестованных характеристик.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Казанцев В.В., Черепанов В.И., Сенникова В.Н. Стандартные образцы теплофизических свойств твердых веществ и материалов // Стандартные образцы. 2014. № 1. С. 66–70.
2. Непомилуев А.М., Казанцев В.В., Шипицын А.П. Перспективы разработки стандартных образцов термодинамических свойств для метрологического обеспечения измерений в области термического анализа и калориметрии в Российской Федерации // Стандартные образцы. 2019. Т. 15, № 3. С. 15–22. <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2019-15-3-15-22>
3. Казанцев В.В., Черепанов В.И., Сенникова В.Н., Аверкиев М.В. Государственный первичный специальный эталон единиц удельной энтальпии и удельной теплоемкости твердых тел в диапазоне температур от 700 до 1800 К ГЭТ 67-2013 // Измерительная техника. 2015. № 2. С. 11–17.
4. ГОСТ Р 8.872-2014 ГСОЕИ. Государственная поверочная схема для средств измерений удельной энтальпии и удельной теплоемкости твердых тел в диапазоне температуры от 700 до 1800 К. М.: Стандартиформ, 2014. 11 с.
5. Reference materials for calorimetry and differential thermal analysis / R. Sabbah [et al.] // *Thermochimica acta* 1999. Vol. 331. P. 93–204.