

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ  
«ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ  
МЕТРОЛОГИИ ИМ. Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА»**

На правах рукописи



**БЕКЕТОВ Николай Александрович**

**ВТОРИЧНАЯ РЕПЕРНАЯ ТОЧКА МЕЖДУНАРОДНОЙ  
ТЕМПЕРАТУРНОЙ ШКАЛЫ НА ОСНОВЕ ТРОЙНОЙ ТОЧКИ  
ДИОКСИДА УГЛЕРОДА**

Специальность: 2.2.10 – «Метрология и метрологическое обеспечение»

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Санкт-Петербург

2025

Работа выполнена в Федеральном государственном унитарном предприятии  
«Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии имени Д.И. Менделеева»

**Научный руководитель:** **Походун Анатолий Иванович**, доктор технических наук, профессор, руководитель отдела эталонов и научных исследований в области термодинамики Федерального государственного унитарного предприятия Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д.И. Менделеева, 190005, Санкт-Петербург, пр. Московский, 19

**Официальные оппоненты:** **Костановский Александр Викторович**, доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Объединенный институт высоких температур Российской академии наук

**Голобоков Максим Викторович**, кандидат технических наук, ведущий инженер по метрологии Федерального бюджетного учреждения «Государственный региональный центр стандартизации, метрологии и испытаний в Новосибирской области»

**Ведущая организация:** Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт физико-технических и радиотехнических измерений», 141570, Московская область, г. Солнечногорск, рабочий поселок Менделеево, промзона ФГУП «ВНИИФТРИ»

Защита диссертации состоится 23.09.2025 г. в 11 часов на заседании диссертационного совета 32.1.001.01 при Федеральном государственном унитарном предприятии «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д.И. Менделеева» по адресу: 190005, Санкт-Петербург, Московский пр., д. 19.

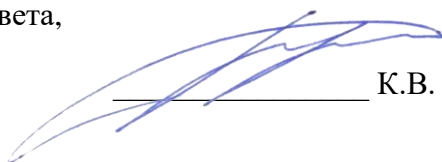
С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» и на сайте по ссылке: <https://www.vniim.ru/dissert.html>

Автореферат разослан «\_\_» \_\_\_\_\_ 2025 г.

Отзывы на автореферат в 2-х экземплярах, заверенных печатью учреждения, просим направить по адресу: 190005, Санкт-Петербург, Московский пр., д. 19, ученому секретарю диссертационного совета 32.1.001.01 Чекирде Константину Владимировичу.

Ученый секретарь диссертационного совета,

кандидат технических наук

  
К.В. Чекирда

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### *Актуальность темы исследования*

С момента введения первой температурной шкалы приблизительно каждые 20 лет происходило утверждение новой международной температурной шкалы (далее – МТШ), учитывающей тенденции развития технической базы и наилучшие достижения науки. В отчетах 26–го заседания рабочей группы Консультативного комитета по термометрии (далее – ССТ) содержатся заключения о будущем статусе МТШ–90. В этом отчете указано, что в ближайшем будущем нет необходимости в ведении новой шкалы МТШ–XX. Представители рабочей группы пришли к выводу, что для термометрии в диапазоне от минус 189,3442 °С до 961,78 °С температурные шкалы (МТШ–90 и ВНТШ–2000) останутся важными, и новое определение кельвина не окажет влияния на эти шкалы. Это заключение было подтверждено уже в мае 2019 года с введением в практику нового определения кельвина при сохранении статуса температурных шкал.

Одной из важных задач совершенствования шкалы является замена реперной точки – тройной точки ртути (далее – ТТР), на новую реперную точку на основе другого, нетоксичного вещества. Значимость и активное применение ТТР для МТШ–90 заключается в том, что ее применение уменьшает неединственность 3–го типа при градуировке эталонных платиновых термометров сопротивления (далее – ЭТС) в диапазоне от минус 189,3442 °С до 0,01 °С. С другой стороны ртуть является крайне токсичным веществом и согласно Минаматской конвенции о ртути – запрещена к добыче, транспортировке, переработке и использованию в качестве компонентов технических средств.

### *Степень разработанности*

Проблеме методов воспроизведения температуры реперных точек и анализу кривых фазовых переходов посвящены работы таких отечественных и иностранных авторов, как Д.Н. Астров, С.Ф. Герасимов, А.Г. Иванова, А.И. Походун, В. Fellmuth, В. Mangum, Т. Quinn, R. White и др. На основе работы В. Mangum рабочей группой ССТ был составлен документ с рекомендациями, позволяющими сформировать единый подход к воспроизведению температуры реперных точек в соответствии с МТШ-90. К 2010 году начались активные исследования, связанные с переопределением кельвина, перспективы и ход которых описал J. Fischer. В связи с этим был остро поставлен вопрос о статусе действующей МТШ, ее необходимости и перспективе, что отмечалось в публикации К. D. Hill, и в отчетах заседаний ССТ. Одним из новых вызовов, в процессе модернизации МТШ-90, стал поиск вещества для замены реперной точки ртути.

В период с 2014 по 2021 годы проблеме исследования веществ-кандидатов для замены реперной точки ртути уделяли внимание такие авторы как Y. Kawamura, Y.Liang, P.M.C. Rourke, P.P.M. Steur, W.L. Tew. В работах приведены результаты экспериментальных исследований, подтверждающие возможность применения SF<sub>6</sub>, Xe или CO<sub>2</sub> в качестве замены реперной точки ртути. В работе R. White приведены результаты аналитических расчетов по построению новых интерполяционных зависимостей для МТШ-90, подтверждающих преимущество замены реперной точки ртути одной или несколькими новыми реперными точками.

Первые работы по исследованию воспроизводимости температуры тройной точки CO<sub>2</sub> (далее – ТТСO<sub>2</sub>) были выполнены в 20 веке такими авторами, как D. Ambrose, D.R. Lovejoy, J. Ancsin, однако, результаты данных работ содержат информацию для образцов CO<sub>2</sub> чистотой не выше, чем 99,99%. К моменту начала диссертационного исследования решение проблемы воспроизведения ТТСO<sub>2</sub>, предложенное в работе Y. Kawamura включало в себя только применение адиабатического калориметра. Адиабатический калориметр подходит для градуировки капсульных ЭТС, но не подходит для градуировки стержневых ЭТС, что является значительным ограничением.

### ***Цель работы***

Уменьшение неопределенности градуировочной характеристики стержневых эталонных платиновых термометров сопротивления в диапазоне от минус 189,3442 °С до 0,01 °С посредством реализации тройной точки диоксида углерода при отказе от применения реперной точки ртути.

### ***Основные задачи исследования***

1. Анализ состояния метрологического обеспечения единицы температуры контактными методами и перечня вторичных реперных точек МТШ–90 в диапазоне от минус 189,3442 °С до 0,01 °С;

2. Теоретическое обоснование реализации ТТСO<sub>2</sub> с применением погружных ампул пригодных для градуировки стержневых ЭТС, моделирование процессов воспроизведения ТТСO<sub>2</sub>, обеспечивающих протяженности плато не менее 24 ч, и оценка бюджета неопределенностей модели реализации ТТСO<sub>2</sub>;

3. Разработка и обоснование принципов построения и изготовления ампулы для реализации ТТСO<sub>2</sub>;

4. Экспериментальное исследование методов и средств реализации ТТСO<sub>2</sub>

5. Установление значения температуры  $T_{CO_2}$  в соответствии с МТШ–90 и определение термодинамической температуры  $T_{CO_2}$ ;

6. Разработка, обоснование и подтверждение основных положений методики передачи единицы температуры в диапазоне от минус 189,3442 °С до 0,01 °С в соответствии с МТШ–90 с применением ампулы  $T_{CO_2}$ .

### ***Научная новизна***

1. Разработана физико-математическая модель распределения уровня  $CO_2$  в ампуле, учитывающая метод наморозки, направление фронта затвердевания и непрерывность понижения уровня вещества в связи с повышением плотности при переходе из жидкой фазы в твердую фазу, позволяющая рассчитать необходимое количество вещества при изготовлении ампул, распределение температуры в термометровом канале и определить протяженность плато плавления при воспроизведении тройной точки  $CO_2$ .

2. На основе разработанной физико-математической модели обоснован и составлен бюджет неопределенности воспроизведения температуры тройной точки  $CO_2$  и подтверждено, что расширенная неопределенность ( $k = 2$ ) воспроизведения тройной точки  $CO_2$  не превышает аналогичной характеристики для реперной точки ртути.

3. Установлено значение температуры тройной точки  $CO_2$  в соответствии с МТШ-90 для доли расплавленного вещества  $F = 1$  и приписываемая этому значению неопределенность, которые подтверждены сравнением с результатами исследований зарубежных национальных метрологических институтов.

4. Установлено значение термодинамической температуры тройной точки  $CO_2$   $T_{CO_2} = 216,5878$  К с расширенной неопределенностью ( $k = 2$ )  $U_T = 1,03$  мК.

### ***Практическая значимость работы***

1. Реализована тройная точка  $CO_2$  для градуировки стержневых ЭТС, позволяющая отказаться от реперной точки ртути при обеспечении единства измерения единицы температуры в диапазоне от минус 189,3442 °С до 0,01 °С.

2. Уменьшена в 2 раза стандартная неопределенность, обусловленная градуировочной характеристикой стержневых ЭТС при применении ампулы для реализации тройной точки  $CO_2$  взамен реперной точки ртути.

3. Созданы методические основы сличения ампул для реализации тройной точки  $CO_2$  и градуировки стержневых ЭТС, и обеспечения единства измерения единицы температуры в диапазоне от минус 189,3442 °С до 0,01 °С.

### ***Внедрение результатов работы***

На основе разработанных положений методики передачи единицы температуры, ампула для реализации ТТСО<sub>2</sub> включена в состав Государственного рабочего эталона единицы температуры 0-го разряда в диапазоне значений от 83,8058 К до 273,16 К (от минус 189,3442 °С до 0,01 °С).

### ***Методология и методы диссертационного исследования***

При решении задач диссертационного исследования были применены: теоретический анализ метрологического обеспечения в области измерения единицы температуры контактными методами в диапазоне от минус 189,3442 °С до 0,01 °С, синтез при разработке математической модели реализации тройной точки СО<sub>2</sub>, экспериментальные методы при исследовании метрологических характеристик макета ампулы для реализации тройной точки СО<sub>2</sub>, включая алгоритмы статистической обработки результатов измерений

### ***Положения, выносимые на защиту***

1. Применение тройной точки СО<sub>2</sub> в качестве реперной точки МТШ-90 обеспечивает ее модернизацию в соответствии с решением Консультативного комитета по термометрии при исключении токсичного вещества.

2. Воспроизведение температуры тройной точки СО<sub>2</sub> с применением разработанной ампулы и метода ее внутренней наморозки, учитывающего распределение СО<sub>2</sub> в ампуле, которое связано с непрерывным изменением плотности при переводе вещества в твердую фазу, обеспечивает расширенную неопределенность ( $k = 2$ ), не превышающую расширенную неопределенность ( $k = 2$ ) воспроизведения реперной точки ртути (0,5 мК).

3. Расширенная неопределенность ( $k = 2$ ) измерения значения температуры тройной точки СО<sub>2</sub> в соответствии с МТШ-90 для доли расплавленного вещества  $F = 1$  в разработанной ампуле не превышает допустимого отклонения от опорного значения температуры тройной точки СО<sub>2</sub>, полученного путем сравнения с результатами исследований зарубежных национальных метрологических институтов.

4. Передача единицы температуры в диапазоне от минус 189,3442 °С до 0,01 °С с применением ампул для реализации тройной точки СО<sub>2</sub> и метода внутренней наморозки ампулы позволяет в 2 раза уменьшить стандартную неопределенность, обусловленную градуировочной характеристикой стержневых ЭТС в интервалах между реперными точками.

### ***Степень достоверности полученных результатов***

Достоверность научных результатов, полученных в диссертационной работе, базируется на адекватности примененной математической модели измерений, корректности инструментальной реализации  $TTCO_2$ , а также обеспечивается применением Государственного вторичного эталона единицы температуры в диапазоне значений от 83,8058 К до 273,16 К (от минус 189,3442 °С до 0,01 °С), включающего в себя поверенные или калиброванные средства измерений, прослеживающиеся к Государственному первичному эталону ГЭТ 35–2021.

### ***Личный вклад автора***

Автором самостоятельно поставлены цели и задачи диссертационного исследования, проведен анализ публикаций, документов ССТ и др., в том числе проведен анализ результатов ключевых и региональных сличений с применением реперной точки ртути на основе чего были определены целевые показатели. Автором выполнен обзор публикаций результатов экспериментальных исследований веществ-кандидатов для замены ТТР, на основе чего автором был выбран  $CO_2$ .

Автором проведено научное обоснование о форме распределение вещества в ампуле для реализации температуры  $TTCO_2$  в зависимости от метода наморозки ампулы. Автором проведено научное обоснование возможности воспроизведения  $TTCO_2$  в ампулах пригодных для градуировки стержневых ЭТС с расширенной неопределенностью ( $k = 2$ ) не хуже, чем воспроизведение температуры ТТР.

Автором лично проведены экспериментальные исследования, подтверждающие теоретические основы и проведенное моделирование фазовых переходов. Автором проведен анализ полученных экспериментальных результатов с составлением бюджета неопределенности воспроизведения и измерения температуры  $TTCO_2$ . Автором установлено значение температуры  $TTCO_2$  в соответствие с МТШ-90 и значение термодинамической температуры  $TTCO_2$ .

Автором разработаны и обоснованы основные положения методики передачи единицы температуры в диапазоне от минус 189,3442 °С до 0,01 °С в соответствии с МТШ–90 с применением ампулы  $TTCO_2$ , которые были применены при аттестации Государственного рабочего эталона единицы температуры 0-го разряда.

### ***Апробация работы***

Основные результаты и положения диссертационного исследования и отдельные результаты работы докладывались на международных и всероссийских конференциях:

- I-ая Всероссийская научно-практическая конференция молодых ученых и специалистов «ЗА НАМИ БУДУЩЕЕ», 8 – 10 июня 2022 года, Санкт-Петербург, Россия;
- Учебно-методический семинар «Метрологическое обеспечение предприятий в условиях импортозамещения», 21 марта 2023 года, Омск, Россия;
- II-ая Всероссийская научно-практическая конференция молодых ученых и специалистов «ЗА НАМИ БУДУЩЕЕ», 14 – 17 июня 2023 года, Екатеринбург, Россия;
- Семинар рабочей группы по термометрии СООМЕТ, 27 апреля 2023 года;
- Учебно-методический семинар «Метрологическое обеспечение предприятий в условиях импортозамещения», 19 марта 2024 года, Омск, Россия;
- Международная научно-техническая конференция «Метрология 2024», 14 апреля 2024 года, Минск, Беларусь;
- III-ая Всероссийская научно-практическая конференция молодых ученых и специалистов «ЗА НАМИ БУДУЩЕЕ», 11 – 14 июня 2024 года, Санкт-Петербург, Россия.
- Международная научно-практическая конференция «Метрология в промышленности», 7 – 11 октября 2024 года, Эсто-садок, Россия.

### ***Публикации***

По результатам диссертационных исследований опубликовано 9 научных работ, в том числе, 5 статей в рекомендованных ВАК рецензируемых научных изданиях, 4 в сборниках трудов международных и российских конференций.

### ***Структура и объем диссертации***

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения, приложений и списка литературы, включающего 130 библиографических ссылок. Общий объем работы составляет 164 страницы машинописного текста, включая 34 рисунка и 42 таблицы.



## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цель и задачи исследования. Изложены основные положения, выносимые на защиту, научная новизна и практическая значимость.

В **первой главе** выполнен анализ состояния международной температурной шкалы после переопределения кельвина, который показывает, что переопределение не оказывает непосредственного влияния на статус МТШ–90. На основе анализа состояния метрологического обеспечения единицы температуры контактными методами в соответствии с МТШ–90 в диапазоне от минус 189,3442 °С до 0,01 °С выявлено, что замена реперной точки ртути позволит отказаться от применения токсичного вещества, потенциально уменьшить неединственности шкалы и связанную с ней неопределенность градуировочной характеристики ЭТС в интервалах между реперными точками. Сравнительное рассмотрение вторичных реперных точек МТШ–90 и результатов исследований веществ-кандидатов наглядно демонстрирует перспективность выбора ТТСО<sub>2</sub> для замены реперной точки ртути. Выполненный анализ позволяет поставить цель и задачи диссертационного исследования.

**Вторая глава** содержит теоретическое обоснование метода реализации ТТСО<sub>2</sub> в криостатах для измерения температуры фазового равновесия. Для этого были выбраны погружные ампулы и сформулированы требования к принципам построения установки для реализации ТТСО<sub>2</sub>, которые формализуют механические параметры ампулы, позволяющие соблюсти требования к габаритным размерам и запасу прочности. Требуемое количество вещества для заполнения ампулы было рассчитано с учетом разработанной автором математической модели распределения вещества в ампуле, учитывающей повышение плотности СО<sub>2</sub> на 23% при переходе из жидкой фазы в твердую фазу на основе следующей формулы:

$$h_i = \frac{h_{i-1}(r_{i-1}^2 - r_k^2)\rho_L - (r_{i-1}^2 - r_i^2)h_{i-1}\rho_S}{(r_i^2 - r_k^2)\rho_L} \quad (1)$$

где  $h_i$  – высота замороженного  $i$ -го слоя, м;

$h_{i-1}$  – высота замороженного предыдущего слоя, м;

$r_i$  – радиус замороженного  $i$ -го слоя, м;

$r_{i-1}$  – радиус замороженного предыдущего слоя, м;

$r_k$  – радиус термометрового канала, принято 0,00499 м;

$\rho_S$  – плотность твердого вещества, кг/м<sup>3</sup>;

$\rho_L$  – плотность жидкого вещества, кг/м<sup>3</sup>;

Выполнено математическое моделирование процесса плавления CO<sub>2</sub> в ампуле реперной точки, обеспечивающее необходимый уровень твердой фазы CO<sub>2</sub> вблизи термометрового канала, рис 1.

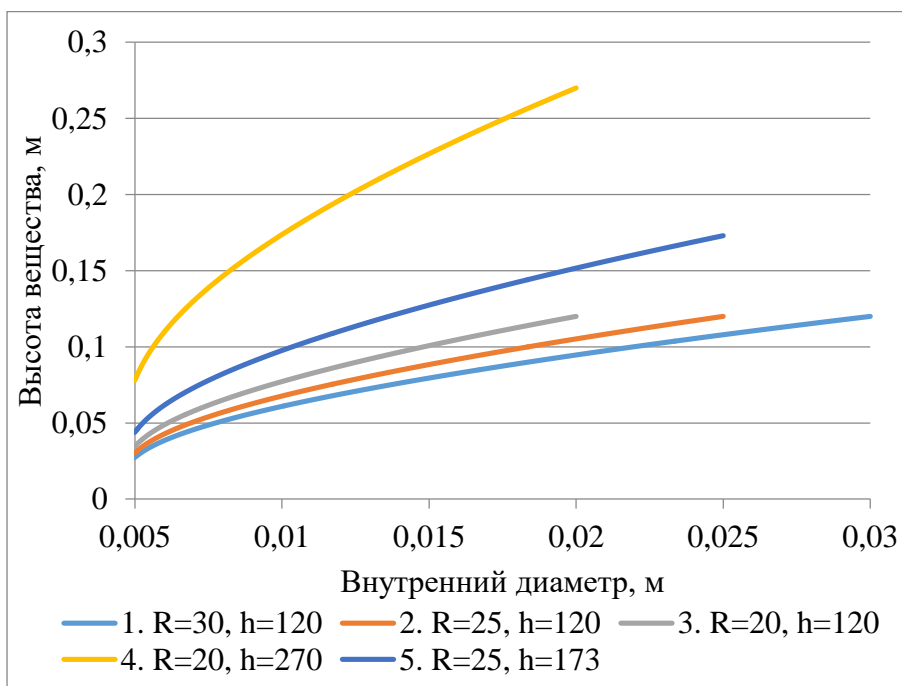


Рисунок 1 – Распределение высоты вещества в ампуле после полной наморозки

На основе построенной модели статического состояния оболочки ампулы для реализации реперной точки и расчета параметров ампулы определены граничные условия для математического моделирования процесса затвердевания и плавления CO<sub>2</sub> в ампуле.

Выполненный автором расчет теоретической протяженности плато плавления при реализации ТТСO<sub>2</sub> основан на моделировании процесса теплообмена в трубках с кольцевым зазором, с применением теории подобия и критериальных уравнений (формула (2)), и последующего решения задачи с граничными условиями третьего рода. Проведенный расчет позволил обосновать обеспечение протяженности плато плавления не менее 24 ч.

$$Nu = 0,15Re^{0,33} Pr^{0,43} Gr^{0,1} \left( \frac{Pr}{Pr_{CT}} \right)^{0,25} \varepsilon_l \quad (2)$$

где  $Nu$  – коэффициент теплопередачи Нуссельта;

$Gr$  – критерий Грасгофа;

$Re$  – критерий Рейнольдса;

$Pr$  – критерий Прандтля;

$Pr_{CT}$  – критерий подобия  $Pr$ , рассчитанный для температуры стенки;

$\varepsilon_l$  – коэффициент влияния участка тепловой стабилизации.

Выполнено моделирование процессов при реализации ТТСО<sub>2</sub> методом конечных элементов, которое подтвердило результаты теоретических расчетов и выполнимость требования минимальной протяженности плато более 24 ч. Произведена оценка распределения температур по высоте термометрового канала и оценка поправки, обусловленная экстраполяцией к точке ликвидуса. Визуализация распределения температуры в зависимости от количества расплавленного вещества  $F$  для метода с внешней наморозкой приведена на рис. 2. Такая модель имеет ряд допущений:

1. Корпус и чувствительный элемент ЭТС имеет прямой тепловой контакт со стенками термометрового канала.

2. Коэффициент теплоотдачи рассчитывался для цилиндрической части, в данной модели это значение применено для всей внешней стенки ампулы.

3. Фигуры, относящиеся к парам СО<sub>2</sub>, рассчитывались как твердые тела с теплофизическими свойствами паров СО<sub>2</sub>, так как отсутствуют средства для моделирования тройной точки, а моделирование трех жидкостей, одна из которых проходит фазовый переход, приводит к разрыву пространственных функций.

4. Применение фиксированного количества жидкой фазы необходимой в связи с тем, что СО<sub>2</sub> в жидкой фазе расширяется и заполняет свободное пространство, поэтому объем фигуры соответствует количеству жидкости при  $F \approx 0,5$ .

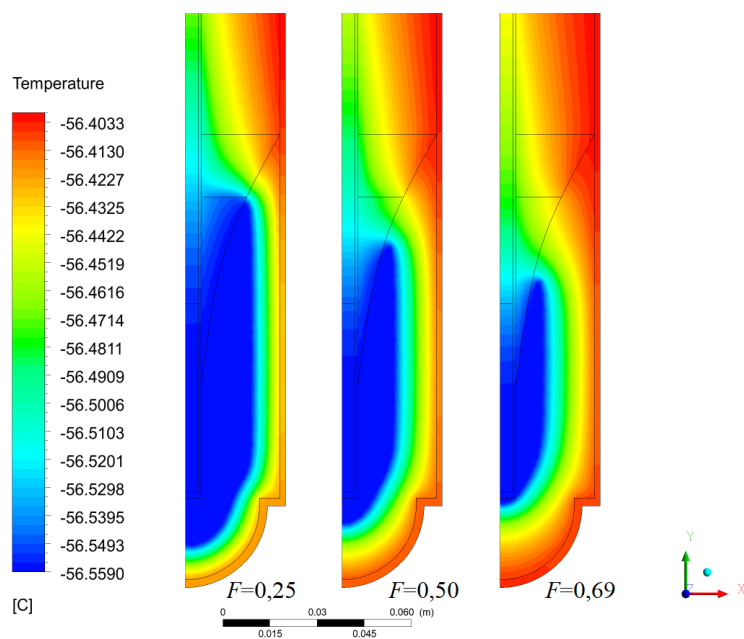


Рисунок 2 – Распределение температуры в ампуле, подготовленной методом внешней наморозки

Полученные результаты моделирования методом конечных элементов указывают на предпочтительность проведения внутренней наморозки ампулы при подготовке вещества в ампуле, что обеспечит меньший перепад температуры на границе термометрового канала, а также результаты моделирования позволили провести оценку бюджета неопределенностей (табл.1) и рассчитать расширенную неопределенность ( $k = 2$ )  $U_m = 0,49$  мК, которая относится к модели реализации ТТСО<sub>2</sub> в жидкостном переливном термостате, вследствие чего были учтены только систематические составляющие неопределенностей по типу *B*. Расширенная неопределенность ( $k = 2$ ) не превышает 0,5 мК.

Таблица 1 – Составляющие суммарной стандартной неопределенности модели воспроизведения ТТСО<sub>2</sub> в жидкостном переливном термостате

Источник неопределенности	Тип	Закон распределения	Значение, мК
Гидростатическое давление	B	Равномерный	0,042
Наличие примесей в СО <sub>2</sub>	B	Равномерный	0,052
Изотопный состав СО <sub>2</sub>	B	Равномерный	0,021
Экстраполяция к точке ликвидуса	B	Равномерный	0,157
Самонагрев ЭТС измерительным током	B	Нормальный	0,056
Электроизмерительное оборудование	B	Нормальный	0,038
Теплоотвод по термометровому каналу	B	Равномерный	0,167
Суммарная стандартная неопределенность $u_m$			0,245
Расширенная неопределенность $U_m (k = 2)$			0,49

**В третьей главе** был подготовлен эскиз макета ампулы совместно с ООО НПП «ЭЛЕМЕР» рис.3а и сформулированы требования к макету:

1. в качестве материала оболочки применяется нержавеющая сталь марки 12Х18Н10Т;
2. диаметр внешней стенки  $D=63..64$  мм;
3. исполнительная толщина стенки днища  $s_1=1,5...2,0$  мм;
4. высота цилиндрической части 240 мм;
5. масса вещества в ампуле не менее  $M=0,42$  кг;
6. выступающая часть термометрового канала не мене 150 мм;
7. чистота СО<sub>2</sub> не хуже 5N;
8. давление внутри макета в интервале от 7,36 до 7, 40 МПа при температуре 20 °С;

Макет ампулы изготовлен на базе ООО НПП «ЭЛЕМЕР». С применением изготовленного макета рис. 3б, выполнены исследования кривых плавления, полученных по результатам экспериментальных исследований методов реализации ТТСО<sub>2</sub>. Для методов с

внутренней и внешней наморозкой подтверждены теоретическое положение о реализации плато протяженностью больше 24 ч.

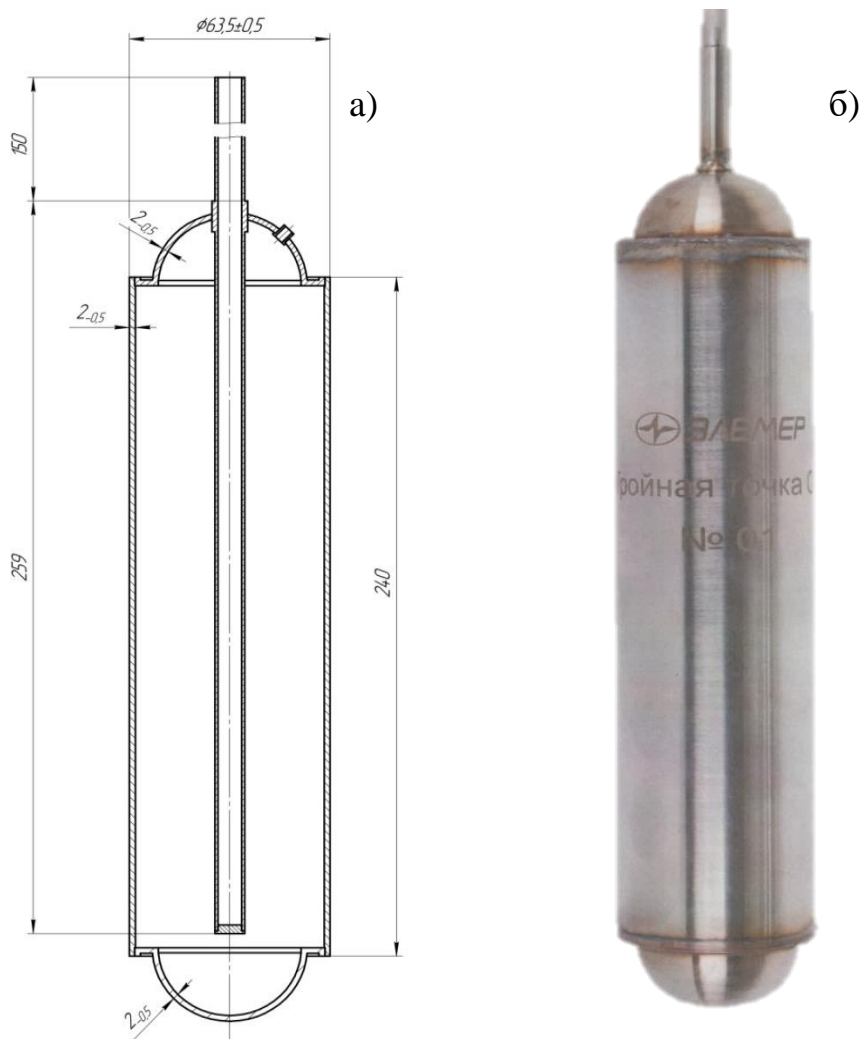


Рисунок 3 – а) Эскиз и б) макет ампулы ТТСО<sub>2</sub>

Анализ кривых плавления рис.4 и рис.5, полученных по результатам экспериментальных исследований методов реализации ТТСО<sub>2</sub>, подтверждают теоретическое положение о зависимости наклона плато плавления от метода реализации. Воспроизводимость ТТСО<sub>2</sub> с внешним методом наморозки не превысила 0,26 мК. Воспроизводимость реализации ТТСО<sub>2</sub> с внутренним методом не превысила 0,021 мК, а наибольшее значение отклонения температуры не превышает 0,12 мК. Протяженность измерительных участков для двух методов равны, однако применение метода с внутренней наморозкой позволяет среднее значение разницы температуры между начальной и конечной точками не более 0,57 мК, что в два раза меньше, чем для метода с внешней наморозкой. Представленные результаты экспериментальных исследований распределения температуры

внутри ампулы в процессе реализации ТТСO<sub>2</sub> подтвердили теоретическое положение о зависимости между методом реализации ТТСO<sub>2</sub> и формой распределения вещества в ампуле из-за повышения его плотности при переходе из жидкой фазы в твердую фазу.

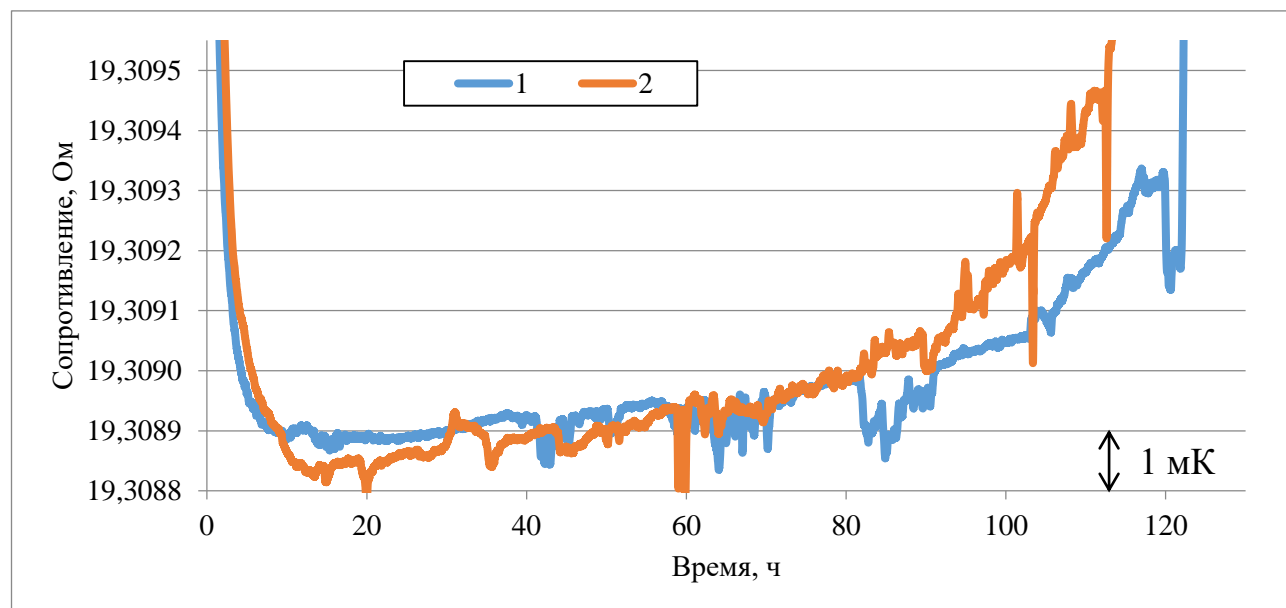


Рисунок 4 – Изменение сопротивления ЭТС от времени (плато ТТСO<sub>2</sub>) при реализации внешней наморозки макета

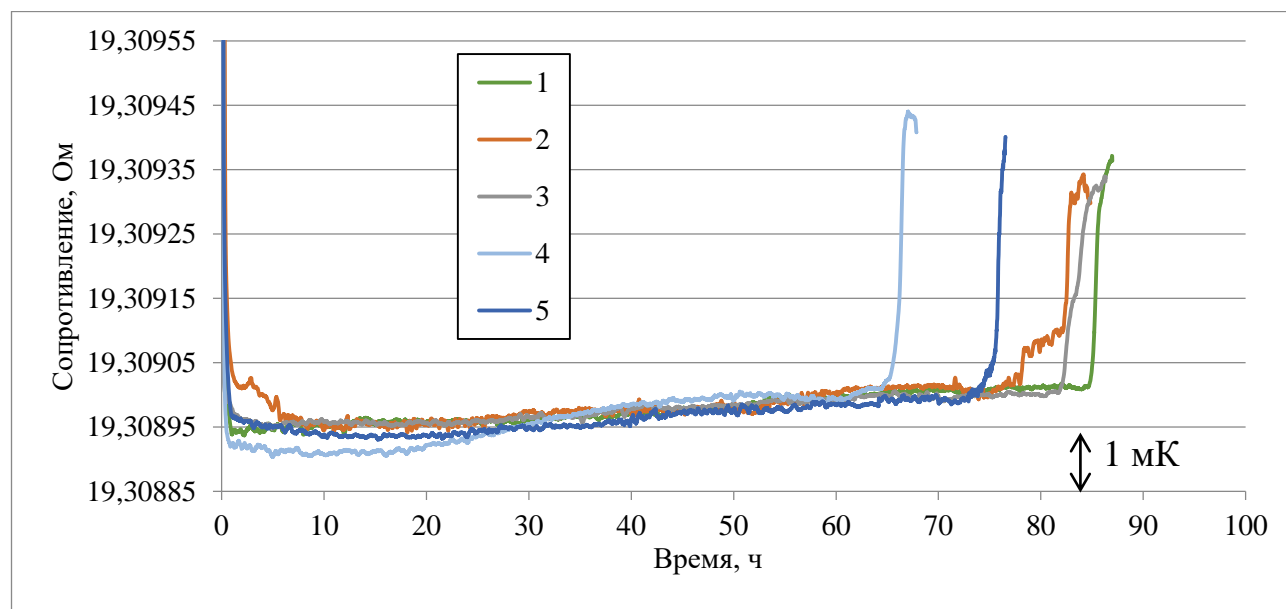


Рисунок 5 – Изменение сопротивления ЭТС от времени (плато ТТСO<sub>2</sub>) при реализации внутренней наморозки макета

На рис 6. показано, что кривая, соответствующая методу с внешней наморозкой, в интервале от 0 до 60 мм близка к значениям гидростатической зависимости, а перепад на

высоте 100 мм составляет 2,44 мК. С учетом того, что результатом измерения ЧЭ на высоте 60 мм от дна является осредненное значение температуры на высоте от 60 до 100 мм, можно утверждать, что перепад близкий к гидростатической зависимости обеспечивается на высоте не менее 100 мм.

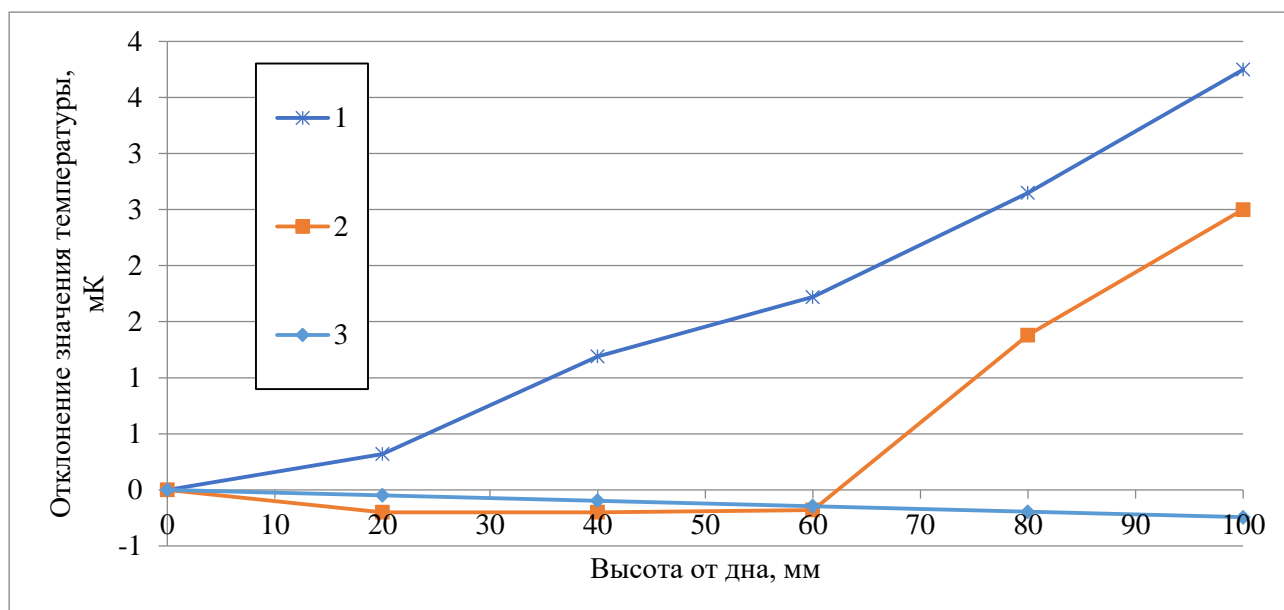


Рисунок 6 – Распределение температуры в ампуле на высоте до 100 мм от дна для двух методов реализации ТТСО<sub>2</sub>: 1) для метода с внешней наморозкой; 2) для метода с внутренней наморозкой; 3) теоретическая зависимости гидростатического перепада от глубины погружения

Для исследования стабильности воспроизводимого значения температуры ТТСО<sub>2</sub> при последовательном погружении нескольких ЭТС, например, в процессе градуировки, был проведен дополнительный эксперимент. В эксперименте ТТСО<sub>2</sub> воспроизводилась по ускоренной методике. По кривым на графике 7 видно, после каждого повторного погружения ЭТС №1-4 в термометровый канал, среднее значение регистрируемой температуры после стабилизации повышалось не более чем 0,03 мК. В ходе эксперимента было установлено, что на одном плато плавления, воспроизведенном по ускоренной методике, можно провести градуировку не менее 4 ЭТС при средней продолжительности измерения одним ЭТС 40 мин.

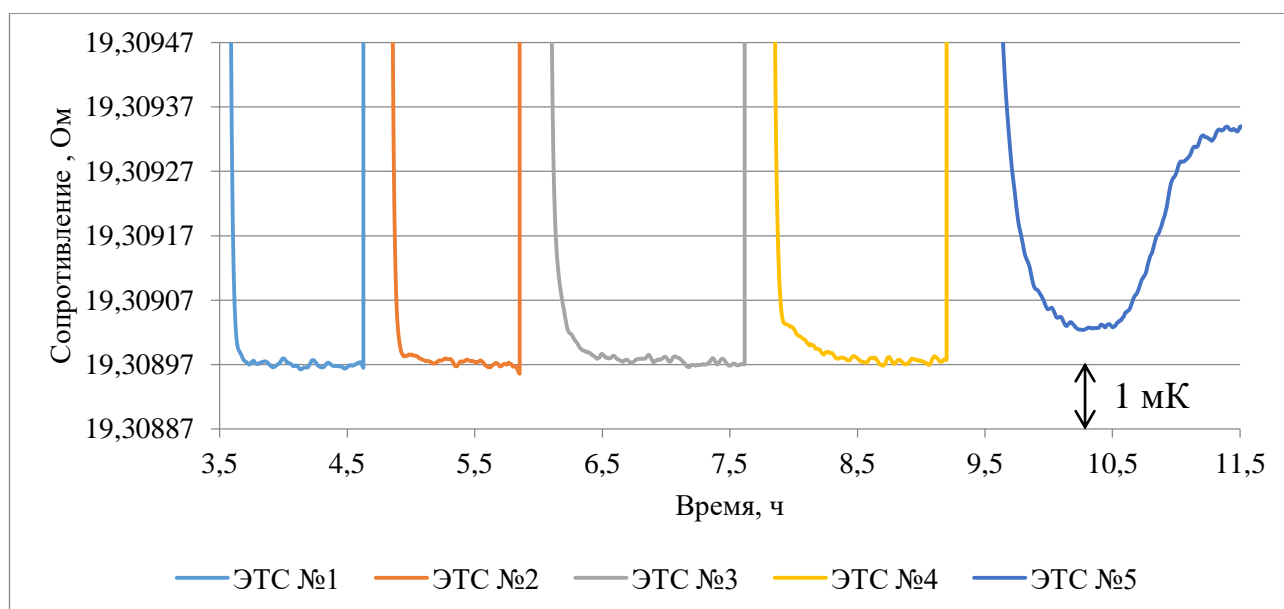


Рисунок 7 – График воспроизводимого значения температуры ТТСО<sub>2</sub> при измерении несколькими ЭТС

Выполнена оценка расширенной неопределенности ( $k = 2$ ) воспроизведения температуры ТТСО<sub>2</sub>. Полученное значение  $U_1 = 0,48$  мК подтверждает теоретическое обоснование моделирования процессов реализации ТТСО<sub>2</sub> и подтверждает теоретическое положение о возможности реализации ампулой, пригодной для градуировки стержневых ЭТС, температуры ТТСО<sub>2</sub> с расширенной неопределенностью ( $k = 2$ ) не превышающей неопределенность реализации реперной точки ртути (0,5 мК).

Значение температуры ТТСО<sub>2</sub>, полученное с применением разработанного макета, составляет  $T_{90_{CO_2}} = -56,5585$  °С = 216,5915 К расширенная неопределенность ( $k = 2$ )  $U_2 = 0,97$  мК. Составляющие суммарной стандартной неопределенности измерения температуры ТТСО<sub>2</sub> приведены в таб. 2. Сравнительный график результатов измерения значения температуры ТТСО<sub>2</sub>, полученных национальными метрологическими институтами представлен на рис. 8. Опорное значение температуры определялось, как среднее взвешенное значение результатов всех лабораторий и составило 216,59123 К. По рис. 7 видно, что опорное значение находится в допустимых границах для результатов всех лабораторий, включая результат, полученный с применением макета. Приведенный результат подтверждает теоретическое обоснование реализации ТТСО<sub>2</sub> и моделирования процессов при ее воспроизведении с применением выбранных средств измерения и вспомогательного оборудования, методов реализации и выполненную оценку суммарной стандартной неопределенности измерения ТТСО<sub>2</sub>.



Таблица 2 – Составляющие суммарной стандартной неопределенности воспроизведения температуры  $T_{CO_2}$

Источник неопределенности	Тип	Закон распределения	Значение, мК
Случайные эффекты при измерении стержневым ЭТС	A	Нормальный	0,011
Воспроизводимость температуры $T_{CO_2}$	A	Нормальный	0,031
Гидростатическое давление	B	Равномерный	0,042
Наличие примесей в $CO_2$	B	Равномерный	0,052
Изотопный состав $CO_2$	B	Равномерный	0,021
Экстраполяция к точке ликвидуса	B	Равномерный	0,202
Самонагрев ЭТС измерительным током	B	Нормальный	0,056
Электроизмерительное оборудование	B	Нормальный	0,038
Теплоотвод по термометровому каналу	B	Равномерный	0,087
Градуировочная характеристика	B	Нормальный	0,419
Неединственности шкалы 1–го типа	B	Нормальный	0,025
Неединственности шкалы 3–го типа	B	Нормальный	0,074
Измерение ТТВ	B	Нормальный	0,027
Суммарная стандартная неопределенность $u_m$			0,485
Расширенная неопределенность $U_m (k = 2)$			0,97

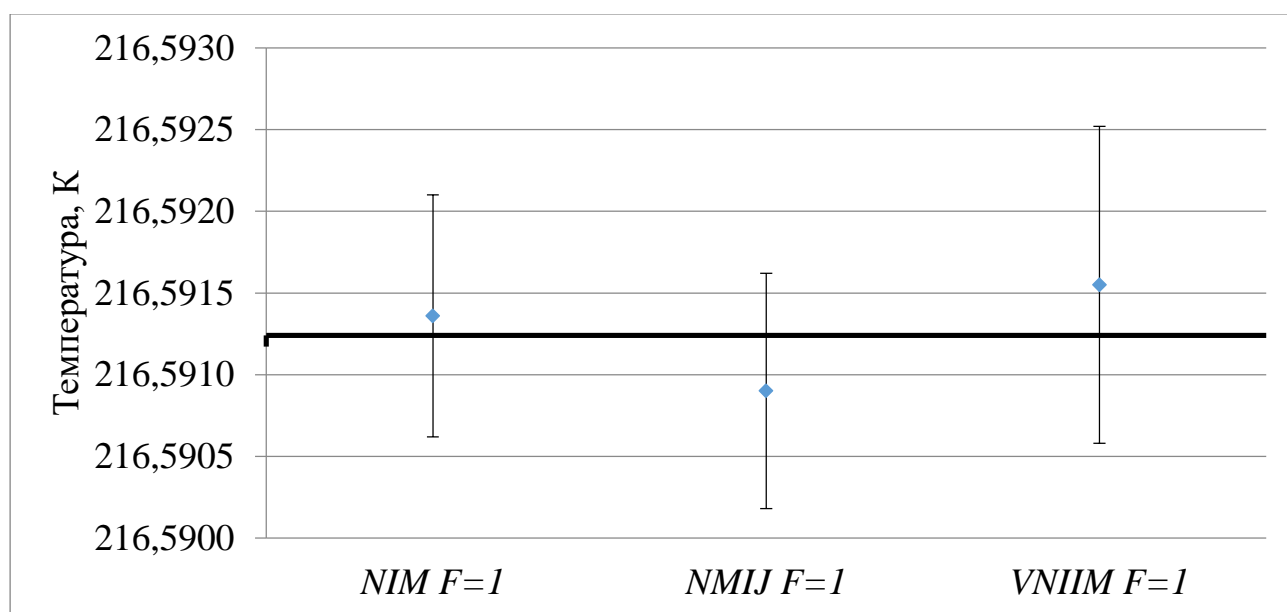


Рисунок 8 – Результаты измерения значения температуры  $T_{CO_2}$  при  $F = 1$  лабораториями NIM - Китай, NMIJ - Япония, VNIIM

Полученный результат измерения температуры  $T_{CO_2}$  в соответствии с МТШ–90 позволил определить значение термодинамической температуры  $T_{CO_2}$ , что было выполнено впервые. Значение термодинамической температуры  $T_{CO_2}$   $T_{CO_2} = 216,5878$  К, а расширенная неопределенность ( $k = 2$ ) составляет  $U_T = 1,03$  мК.

**В четвертой главе** представлено обоснование основных положений проекта методики передачи единицы температуры в диапазоне от минус 189,3442 °С до 0,01 °С в соответствии с МТШ–90 с применением ампулы ТТСО<sub>2</sub>.

Автором разработаны основные положений методики градуировки стержневых ЭТС с применением ампулы ТТСО<sub>2</sub>, которые включают: требования к техническим средствам и вспомогательному оборудованию, методику воспроизведения температуры ТТСО<sub>2</sub>, процедуру расчета индивидуальной функции отклонения от стандартной функции МТШ–90, оценку метрологических характеристик градуировки ЭТС при температуре ТТСО<sub>2</sub>.

Автором разработаны основные положений методики сличения ампул ТТСО<sub>2</sub>, которые включают: требования к техническим средствам и вспомогательному оборудованию, методику воспроизведения температуры ТТСО<sub>2</sub>, процедура экспериментального исследования сличаемой ампулы, процедура расчета поправки к значению, воспроизводимому сличаемой ампулой, обеспечивающей прослеживаемость к ГЭТ 35–2021, оценка метрологических характеристик воспроизведения температуры ТТСО<sub>2</sub> сличаемой ампулой.

На основе разработанных положений, были выполнены экспериментальные исследования по градуировке ЭТС в диапазоне температуры от минус 189,3442 °С до 0,01 °С с применением двух наборов реперных точек: Ar, Hg, ТТВ и Ar, СО<sub>2</sub>, ТТВ. Представлен анализ установленных коэффициентов  $f_{T90}$  влияния для двух градуировочных характеристик. Результат оценки суммарного влияния коэффициентов  $f_{T90}$  на стандартную неопределенность, обусловленную влиянием градуировочной характеристики, приведен на рис. 9. Графики на рис. 9 показывают, что стандартная неопределенность, обусловленная влиянием градуировочной характеристики при измерении стержневого ЭТС в диапазоне температуры от минус 160 °С до минус 50 °С, будет уменьшена более чем в 2 раза при градуировке с применением ТТСО<sub>2</sub> взамен реперной точки Hg.

На основе разработанных положений, было выполнено экспериментальное исследование по сличению ампул для реализации ТТСО<sub>2</sub>. Для сличения ампул была изготовлена вторая ампула (№ 02) для реализации ТТСО<sub>2</sub>, которая выступала в качестве сличаемой. Определение значения поправки  $\Delta T_{cal}$  к значению температуры, воспроизводимому сличаемой ампулой и значение стандартной неопределенности выполнялось на основе трех реализаций с применением двух ЭТС. Дополнительно был получен график плато плавления от момента стабилизации ЭТС до окончания измеряемого участка фазового перехода, который представлен на рис.10.

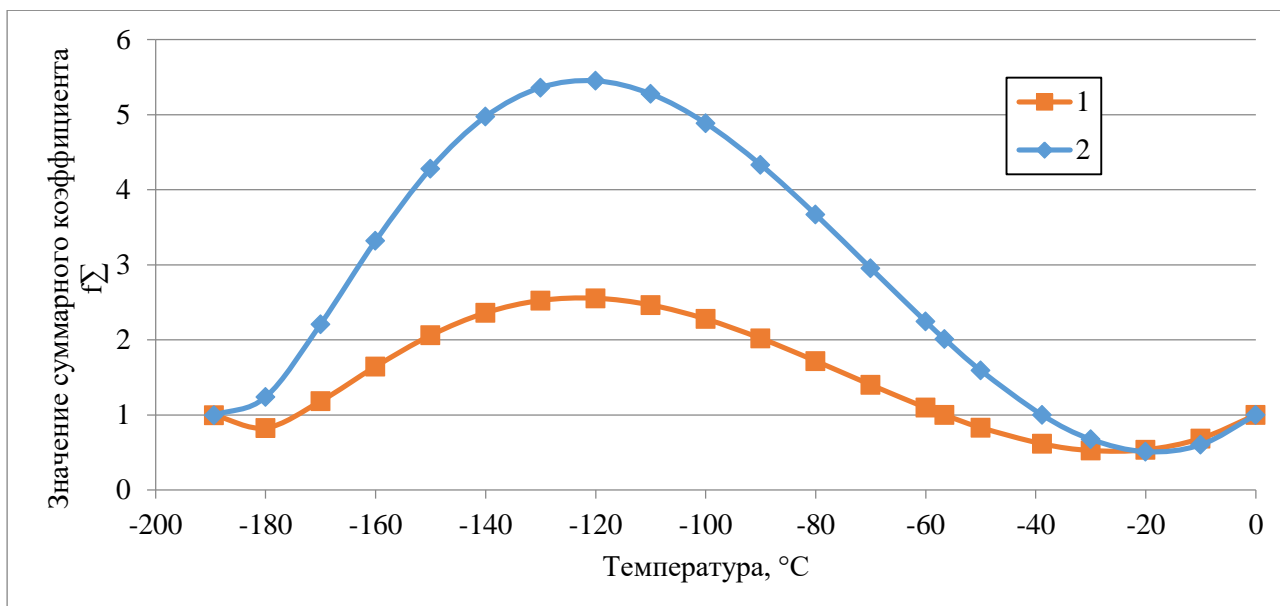


Рисунок 9 – Зависимость суммарного значения коэффициентов чувствительности  $f_{T90}$  от температуры: кривая 1 – соответствует градуировке с применением  $TTCO_2$ , кривая 2 – соответствует градуировке с применением реперной точки  $Hg$

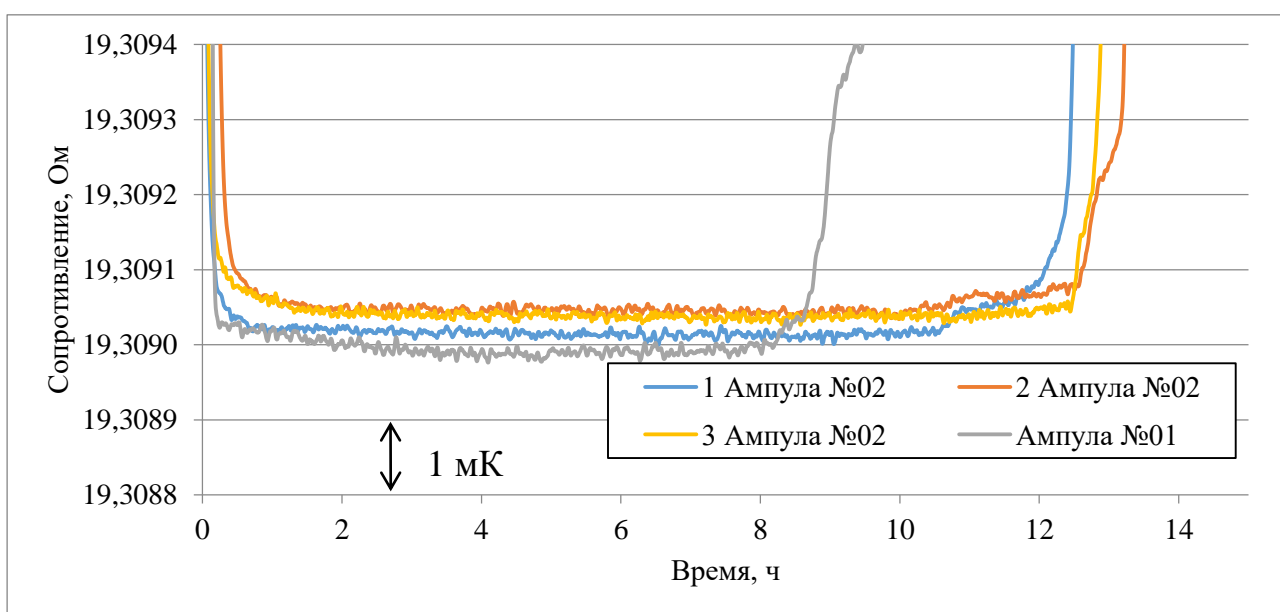


Рисунок 10 – Изменение сопротивления ЭТС от времени при сличении ампул  $TTCO_2$

С учетом значений поправок  $\Delta T_{hyd} = -0,049$  мК и  $\Delta T_{trc} = -0,308$  мК, которая определялась как отклонение эталонной ампулы от опорного значения,  $\Delta T_{cal} = -0,77$  мК. Значение  $\Delta T_{cal}$  без учета  $\Delta T_{trc}$  менее  $\pm 0,5$  мК, что подтверждает корректность разработанных положений по изготовлению ампулы для реализации  $TTCO_2$ . Суммарная стандартная неопределенность  $u_{cal}$ , рассчитанная по формуле (54), составила 0,52 мК, а расширенная

неопределенность ( $k = 2$ ) составляет  $U_{cal} = 0,52 \cdot 2 = 1,04$  мК, что позволяет включить данную ампулу в состав Государственного рабочего эталона единицы температуры 0-го разряда в соответствии с действующей Государственной поверочной схемой.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертационной работе на основе научных и промышленных потребностей предложено решение актуальной научной задачи – повышение уровня метрологического обеспечения единицы температуры в диапазоне от минус 189,3442 °С до 0,01 °С путем разработки ампулы для реализации ТТСO<sub>2</sub> пригодной для градуировки стержневых ЭТС и методических основ для воспроизведения температуры ТТСO<sub>2</sub>.

На основании проведенных исследований получен научный результаты:

1. Проведен анализ состояния метрологического обеспечения измерения температуры контактными методами в диапазоне от минус 189,3442 °С до 0,01 °С на основе МТШ-90, который показал высокую востребованность замены реперной точки ртути, разработки новых технических средств, позволяющих градуировать стержневые ЭТС и не содержащих токсичные вещества, а также показаны преимущества применения СО<sub>2</sub>.

2. Научно обоснована математическая модель распределения вещества в ампуле, учитывающая непрерывное повышение плотности СО<sub>2</sub> при переходе из жидкой фазы в твердую фазу, на основе чего выполнено моделирование процессов реализации ТТСO<sub>2</sub> методом конечных элементов, которое подтвердило возможность достижения протяженности плато более 24 ч со значением расширенной неопределенности ( $k = 2$ )  $U_m = 0,49$  мК.

3. Сформулированы и обоснованы принципы построения ампулы для воспроизведения ТТСO<sub>2</sub>.

4. Экспериментально подтверждено, что применение метода с внутренней наморозкой позволяет получить участок с меньшим перепадом температуры между начальной и конечной измерительными точками и распределение температуры в термометровом канале на высоте до 100 мм близкое к гидростатической зависимости, что позволяет обеспечить расширенную неопределенность ( $k = 2$ ) воспроизведения температуры ТТСO<sub>2</sub>  $U_1 = 0,48$  мК.

5. Установлено значение температуры ТТСO<sub>2</sub>, измеренное с методом внутренней наморозки вещества в ампуле, которое составляет минус 56,5585 °С с расширенной

неопределенностью ( $k = 2$ )  $U_2 = 0,97$  мК и не превышает допустимого отклонения от опорного значения при сравнении с результатами исследований зарубежных национальных метрологических институтов, а также установлено значение термодинамической температуры  $T_{CO_2}$ , которое составило 216,5878 К с расширенной неопределенностью ( $k = 2$ )  $U_T = 1,03$  мК.

6. Разработаны и внедрены основные положения методики передачи единицы температуры с применением ампулы  $T_{CO_2}$  в диапазоне от минус 189,3442 °С до 0,01 °С в соответствии с МТШ–90 в методике аттестации Государственного рабочего эталона единицы температуры 0-го разряда.

Полученные результаты диссертационного исследования позволяют отказаться от применения реперной точки ртути для передачи единицы температуры, уменьшить неопределенность градуировочной характеристики стержневых ЭТС в диапазоне от минус 189,3442 °С до 0,01 °С и включить разработанную ампулу в состав Государственного рабочего эталона единицы температуры 0-го разряда в соответствии с ГПС и повысить эффективность и достоверность измерений.

### **Список публикаций по теме диссертации**

#### **Публикации в изданиях, включенных в перечень научных журналов ВАК**

1. Походун, А. И. Новое определение единицы температуры и продление жизни международной температурной шкалы, Законодательная и прикладная метрология / А. И. Походун, Н. А. Бекетов // Законодательная и прикладная метрология. – 2022. – Т. 4. – № 178. – С. 13-16.

2. Modernization of the International Temperature Scale ITS-90: triple point of carbon dioxide instead of triple point of mercury / V. M. Okladnikov, S. P. Polunin, N. A. Beketov, A. I. Pokhodun // Izmeritel'naya Tekhnika. – 2022. – Modernization of the International Temperature Scale ITS-90. – № 7. – С. 54-57. – DOI 10.32446/0368-1025it.2022-7-54-57.

3. Beketov, N. A. Triple point of carbon dioxide: using a new calibration point of the International Temperature Scale ITS-90 / N. A. Beketov // Izmeritel'naya Tekhnika. – 2024. – Triple point of carbon dioxide. – № 3. – С. 26-30. – DOI 10.32446/0368-1025it.2024-3-26-30.

4. Оптимизация режима реализации тройной точки углекислого газа в ячейке для длинностержневых термометров сопротивления / Б. Г. Потапов, А. А. Петухов, Я. Е. Ражба [и др.] // Альманах современной метрологии. – 2024. – Т. 37. – № 1. – С. 80-90.

5. Бекетов Н.А., Фуксов В.М., Влияние разницы плотности жидкой и твердой фаз на реализацию фазового перехода // Мир измерений. – 2025. – №2 – с. 59-63.

#### **Публикации в остальных изданиях**

1. Сборник тезисов докладов I Всероссийская научно-практическая конференция молодых ученых и специалистов «ЗА НАМИ БУДУЩЕЕ» к 180-летию ВНИИМ им. Д.И. Менделеева, 8 – 10 июня 2022 года, Санкт-Петербург, — 73 с. — ISBN 978-5-6047731-4-7

2. Сборник тезисов докладов II Международной научно-практической конференция молодых ученых и специалистов «ЗА НАМИ БУДУЩЕЕ», 14–16 июня 2023 года, Екатеринбург, — 160 с. — ISBN 978-5-91258-499-2

3. Сборник тезисов III Международной научно-практической конференции молодых ученых и специалистов «ЗА НАМИ БУДУЩЕЕ», 11–14 июня 2024 года, Санкт-Петербург, — 41 с. — ISBN 978-5-6052130-0-0

4. Сборник докладов международной научно-технической конференции «Метрология 2024», 9-10 апреля 2024 года, Минск, - 362 – ISBN 978-985-6726-82-1