

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

На правах рукописи

ВЛАСОВА Виктория Владимировна

**ЭТАЛОННЫЙ КАЛОРИМЕТР ДЛЯ ОБЕСПЕЧЕНИЯ ВОСПРОИЗВЕДЕНИЯ,
ХРАНЕНИЯ И ПЕРЕДАЧИ ЕДИНИЦЫ УДЕЛЬНОЙ ТЕПЛОЕМКОСТИ
ТВЕРДЫХ ТЕЛ В ДИАПАЗОНЕ ОТ 260 ДО 870 К**

Специальность: 2.2.4 – Приборы и методы измерений (по видам измерений)

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Санкт-Петербург
2026

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

Научный руководитель: **Компан Татьяна Андреевна**, доктор технических наук, главный научный сотрудник лаборатории эталонов в области теплового расширения и комплексного термического анализа Федерального государственного унитарного предприятия «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д.И. Менделеева», 190005, г. Санкт-Петербург, пр. Московский, 19,

Официальные оппоненты: **Костановский Александр Викторович**, доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник лаборатории широкодиапазонных уравнений состояния Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Объединенный институт высоких температур российской академии наук», 125412, г. Москва, ул. Ижорская, 13, стр. 2

Кинжагулов Игорь Юрьевич, кандидат технических наук, доцент факультета систем управления и робототехники Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский университет ИТМО», 197101, Санкт-Петербург, Кронверкский пр., д. 49, лит. А

Ведущая организация: Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт физико-технических и радиотехнических измерений» (ФГУП «ВНИИФТРИ»), 141570, Московская область, г. Солнечногорск, п/о Менделеево

Защита диссертации состоится «09» июня 2026 г. в 11.00 часов на заседании диссертационного совета 32.1.001.01 при Федеральном государственном унитарном предприятии «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии имени Д.И. Менделеева» по адресу: 190005, г. Санкт-Петербург, Московский пр.19.

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

Автореферат разослан «__» _____ 2026 г.

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

Ученый секретарь Диссертационного совета,
кандидат технических наук

К.В. Чекирда

I ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Исследования и разработка высокоточного калориметра и средств метрологического контроля характеристик данного калориметра осуществлена в период с 2017 по 2019 годы, разработка порядка, средств и методик передачи единицы удельной теплоемкости осуществлена в период с 2018 по 2026 годы.

Значимость проведенных исследований и разработки средств и методик воспроизведения, хранения и передачи единицы удельной теплоемкости в диапазоне от 260 до 870 К была обусловлена следующими факторами:

- отсутствием средств и методик передачи единицы в диапазоне от 2000 до 2900 Дж/(кг·К),
- моральным и физическим износом эталонной базы,
- необходимостью актуализации и коррекции правил метрологического обеспечения измерений удельной теплоемкости твердых тел.

Указанные факторы продиктованы потребностями науки и технологий в достоверных результатах измерений, в инструментальной и методической базе для исследований, в понятной и не допускающей различных трактовок нормативной базе.

Перед постановкой темы исследований был проанализирован реестр средств измерений и состояние парка средств измерений удельной теплоемкости твердых тел. Процедуру испытаний в целях утверждения типа на тот момент прошли более 40 типов (70 модификаций) средств измерений удельной теплоемкости твердых тел, в том числе измерителей удельной теплоемкости, калориметров и термоанализаторов, приборов измерения теплопроводности и теплофизических свойств, имеющих блок измерения удельной теплоемкости (далее – СИ). Процедуру аттестации испытательного оборудования (далее – ИО) прошли не более 10 видов установок и стендов по испытанию удельной теплоемкости. Большую часть СИ и ИО испытывали и аттестовали в период с 2008 по 2017 годы. По результатам анализа исходных документов производителей и данных реестра средств измерений и аттестационного оборудования было выявлено, что 40 % СИ и ИО вносились с усеченным диапазоном измерений удельной теплоемкости. Для диапазона температуры от 260 до 870 К – диапазон удельной теплоемкости составлял от 380 до 1654 Дж/(кг·К). Причиной этого являлось отсутствие возможности проведения испытаний в регламентированных производителем диапазонах удельной теплоемкости.

Для решения проблемы требовалось создание прибора - калориметра высшей точности, который бы позволил устранить имеющиеся системные противоречия и недостатки.

Особенностью оценки точности измерений теплофизических величин веществ является проверка используемого СИ по материалу, близкому по теплофизическим свойствам к исследуемому. Теплоемкость не является исключением из данного правила. Твердые тела в диапазоне температуры от 260 до 870 К имеют значения удельной теплоёмкости в диапазоне от 135 до 2900 Дж/(кг·К). Таким образом, усеченный диапазон средств измерений удельной теплоемкости твердых тел от 380 до 1654 Дж/(кг·К) в диапазоне температуры от 260 до 870 К в целом ограничивал исследовательские возможности промышленности в проведении анализа теплофизических величин твердых тел.

Обеспечение единства измерений удельной теплоемкости твердых тел в РФ осуществлялось путем прослеживаемости к государственному первичному ГЭТ 60-74 и специальным эталонам ГЭТ 70-85, ГЭТ 79-75, ГЭТ 67-2013. Температурные диапазоны первичных эталонов пересекались при одной температуре на границах диапазонов: у государственного первичного эталона ГЭТ 60-74 с ГЭТ 67-2013 и ГЭТ 70-85, у ГЭТ 70-85 с ГЭТ 79-75 и ГЭТ 60-74. Но при этом, эталоны сравнения, которые бы обеспечивали достоверность процедуры сличения ГЭТ 60-74, ГЭТ 70-85, ГЭТ 79-75, ГЭТ 67-2013, отсутствовали.

В соответствии с законодательством РФ порядок передачи единицы удельной теплоемкости от государственного первичного и специальных эталонов удельной теплоёмкости твердых тел средствам измерений регламентирует поверочная схема. Ввиду того, что на территории РФ функцию воспроизведения единицы выполняли ГЭТ 60-74 и ГЭТ 79-75, ГЭТ 70-85, ГЭТ 67-2013, действовали четыре независимых поверочных схемы с различными подходами к градуации средств измерений. При этом средства измерений удельной теплоёмкости твердых тел, функционирующие в стране, имели более широкие рабочие диапазоны температуры, чем диапазоны температуры, установленные для первичного и специальных эталонов по отдельности. Государственный первичный и специальные эталоны разнесены территориально (Екатеринбург, Московская обл., г. Санкт-Петербург). При испытаниях или калибровке средств измерений удельной теплоемкости, возникала необходимость вовлечения нескольких исполнителей или транспортировки СИ в различные институты. По результатам проведенных процедур исполнитель получал документы на одно средство измерений с различными метрологическими характеристиками. Ввиду отсутствия возможности сличений первичного и специальных эталонов, отсутствовала возможность соотнесения результатов передачи единицы удельной теплоемкости средствам измерений на границах температурных диапазонов отдельных государственных первичных эталонов.

Анализ нормативной и нормативно-правовой базы в Российской Федерации показал, что передачу единицы удельной теплоёмкости твердых тел регулируют более 60 государственных и национальных стандартов, более 10 рекомендаций, 20 методик выполнения измерений. Зарегистрированы и используются более 70 таблиц стандартных справочных данных по удельной теплоемкости веществ, из них более 20 для твердых материалов. Для каждой таблицы стандартных справочных данных указаны условия, методика, при которых были получены значения удельной теплоемкости веществ, характеристики средств измерений, а также обоснована достоверность полученных данных. Большинство документов не актуализировались с 90-х годов XX века. В ряде данных документов регламентируется применение несуществующих СИ. Для части документов требуется корректировка с учетом обновленных требований в области технического регулирования и изменений парка средств измерений. Часть документов требует пересмотра с целью согласования между собой либо устранения существующих противоречий и опечаток.

Таким образом, ключевой задачей для создания обновленной, удовлетворяющей современным требованиям системы метрологического обеспечения в области измерений удельной теплоемкости в диапазоне до 2900 Дж/(кг·К) являлось создание ключевого элемента этой системы - высокоточного средства воспроизведения единицы удельной теплоемкости с расширенными диапазонами температуры и удельной теплоемкости твердых тел до 2900 Дж/(кг·К).

Настоящее диссертационное исследование проведено в рамках темы «Совершенствование ГЭТ 60-74» и по результатам применения усовершенствованного Государственного первичного эталона единицы удельной теплоемкости твердых тел ГЭТ 60-2019.

Степень научной разработанности темы исследования

Исследования в области измерений удельной теплоемкости и взаимосвязанных величин основываются на фундаментальных трудах, Дебая П. Йоз. В., Блэка Дж., Лавуазье А., Рихмана Г.В., Джоуля Дж., Сайкса У.Г., Паркера В.Дж., Батлера К.П., Эббота Дж., Л., Кондратьева Г.М., Лыкова А.В., Кутателадзе С.С., Попова М.М., Скуратова С.М., Колесова В.П., Дульнева Г.Н., Платунова Е.С.

Проблемам метрологического обеспечения средств измерений удельной теплоемкости в широком диапазоне температуры посвящены работы ученых: Джинингса Г.С., Фурукавы Дж.Т., МакЛеода А.С., О'Нила М.Г., Веста Е.Д., Вайта В.П., Саббаха Р. Кантора П.Ю., Лазарева Л.С., Кандыбы В.В., Кигурадзе О.Д., Гомельского К.З., Лугининой В.Ф.

Значительный вклад в развитие научно-организационных основ для создания эталонной базы и методик передачи единицы удельной теплоемкости внесли Сергеев О.А, Френкель И.М., Олейник Б.Н., Кулагин В.И. Созданные ими прецизионный калориметр для диапазона температуры от 260 до 870 К и система метрологического обеспечения единицы удельной теплоемкости просуществовали до 2017 года.

Целью диссертационного исследования является разработка высокоточного калориметра, обеспечивающего воспроизведение единицы удельной теплоемкости, мер для хранения, контроля характеристик созданного калориметра, мер для передачи и методик передачи единицы удельной теплоемкости твердых тел в диапазоне температуры от 260 до 870 К для обеспечения метрологических потребностей науки и техники.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

- провести анализ состояния системы метрологического обеспечения и приборной базы в области измерений удельной теплоемкости, выявить и оценить существующие проблемы, оценить актуальные направления развития;
- обосновать применение метода периодического ввода тепла в адиабатических условиях для создания высокоточного средства воспроизведения единицы удельной теплоёмкости твердых тел в диапазоне температуры от 260 до 870 К;
- разработать структуру и конструкцию адиабатического калориметра и систем управления, обеспечивающих воспроизведение единицы удельной теплоемкости от 50 до 2900 Дж/(кг·К);
- разработать алгоритм проведения измерений удельной теплоемкости твердых тел с использованием адиабатического калориметра;
- изготовить и провести исследования макета адиабатического калориметра;
- обосновать и разработать основные принципы передачи единицы удельной теплоемкости в диапазоне температуры от 260 до 870 К;

- установить номенклатуру и разработать комплект средств хранения и контроля метрологических характеристик высокоточного калориметра, средств передачи единицы удельной теплоемкости твердых тел, в том числе для проведения сличений государственного первичного (ГЭТ 60) и специальных эталонов (ГЭТ 79, ГЭТ 67);

- разработать нормы и правила воспроизведения, хранения и передачи единицы удельной теплоемкости от 50 до 2900 Дж/(кг·К) в диапазоне температуры от 260 до 870 К;

- внедрить разработанные методики и средства измерений.

Научная новизна диссертационной работы заключается в следующем:

1. Усовершенствована математическая модель процесса измерений удельной теплоемкости твердых тел методом периодического ввода тепла в адиабатических условиях в диапазоне температуры от 260 до 870 К, учитывающая влияние кривизны температурной зависимости теплоемкости исследуемых твердых тел, теплоемкости замещающего газа, разности температур, полученных на этапах калориметрического опыта с пустым и заполненным исследуемым веществом калориметром, позволяющая проанализировать влияние инструментальных и методических факторов и обосновать структуру и конструкцию высокоточного средства воспроизведения единицы удельной теплоемкости твердых тел в диапазоне от 50 до 2900 Дж/(кг·К) в диапазоне температуры от 260 до 870 К, обеспечивающего воспроизведение единицы удельной теплоемкости со стандартной неопределенностью 0,004 % и передачу удельной теплоемкости с расширенной неопределенностью, не превышающей 0,358 % при доверительной вероятности 0,95 ($k=2$).

2. Обоснован и установлен качественный и количественный состав мер, определены значения удельной теплоемкости, приписываемые данным мерам, что позволяет контролировать метрологические характеристики разработанного калориметра, хранить и передавать единицу удельной теплоемкости твердых тел в диапазоне от 135 до 2900 Дж/(кг·К) в диапазоне температуры от 260 до 870 К, а также обеспечивать проведение сличений государственного первичного и специальных эталонов.

3. Впервые на основании усовершенствованной математической модели измерений удельной теплоемкости твердых тел и созданного средства воспроизведения удельной теплоемкости в диапазоне от 50 до 2900 Дж/(кг·К) в диапазоне температуры от 260 до 870 К установлены значения удельной теплоемкости бериллия от 1586,39 до 2899,27 Дж/(кг·К) и вольфрама от 130,02 до 148,43 Дж/(кг·К) с расширенной неопределенностью измерений, не превышающей 0,3 % при доверительной вероятности 0,95 ($k=2$).

4. Разработаны методические приемы повышения точности измерений удельной теплоемкости твердых тел дифференциальными сканирующими калориметрами, учитывающие результаты градуировки по энтальпии, нелинейность изменения теплообмена с ростом температуры, дрейф мощности в изотермическом режиме, линейный участок шкалы мощности, ее остаточную нелинейность, и позволяющие снизить погрешность измерений удельной теплоемкости в 2...3 раза.

Практическая значимость работы

1. Разработанные приемы учета кривизны температурной зависимости теплоемкости исследуемых твердых тел, теплоемкости замещающего газа, разности температур, полученных

на этапах калориметрического опыта с пустым и заполненным исследуемым веществом калориметром, могут быть использованы в научных и исследовательских лабораториях для оценки характеристик используемых средств измерений.

2. Созданный на основе усовершенствованной математической модели измерений удельной теплоемкости высокоточный адиабатический калориметр обеспечивает воспроизведение и передачу единицы удельной теплоемкости в более широком диапазоне удельной теплоемкости, чем ГЭТ 60-74. В виду морального и физического износа ГЭТ 60-74, созданное средство воспроизведений – адиабатический калориметр позволил заменить калориметр из состава ГЭТ 60-74 и утвердить Государственный первичный эталон единицы удельной теплоемкости твердых тел в новом составе и с новыми характеристиками. Применение созданного высокоточного калориметра в составе ГЭТ 60-2019 позволяет обеспечить существующие потребности науки и промышленности в референтном средстве измерений удельной теплоемкости энергоемких материалов, и в прослеживаемости к первичному эталону заводских и лабораторных результатов измерений.

3. Разработанный алгоритм измерений и соответствующее программное обеспечение созданного высокоточного адиабатического калориметра служат основой для программных модулей средств измерения удельной теплоемкости.

4. Создан задел для конструкционных расчетов систем и технологических расчетов режимов работы изделий в виде таблицы справочных данных по бериллию и вольфраму и уточненных данных по удельной теплоёмкости серебра, молибдена, меди, полиметилметакрилата (оргстекла), сплава ВТ-6, висмута.

5. Разработанные методические приемы повышения точности измерений удельной теплоемкости для дифференциальных сканирующих калориметров могут быть применены в отраслевых лабораториях и метрологических службах для разработки методик измерений удельной теплоемкости различных материалов и веществ дифференциальными сканирующими калориметрами.

6. Разработанные средства и способы воспроизведения, хранения и передачи единицы удельной теплоемкости и нормативные документы, содержащие их описание и процедуры реализации, являются основой для корректировки правил метрологического обеспечения измерений удельной теплоемкости твердых тел в диапазоне температуры от 260 до 870 К.

7. Разработанный порядок передачи единицы удельной теплоемкости позволяет заменить три ранее действующие поверочные схемы, обеспечить единство подхода к градуации прослеживаемых к ГЭТ 60-2019, ГЭТ 67-2013, ГЭТ 79-2020 средств измерений и согласованную передачу единицы удельной теплоёмкости в Российской Федерации.

Внедрение результатов работы

1. Разработанный программный алгоритм аттестован как программное обеспечение «Измерения (SHMeas.exe)» высокоточного адиабатического калориметра (сертификат соответствия № ПО ИМ-06-2019);

2. Созданный высокоточный адиабатический калориметр утвержден в составе Государственного первичного эталона единицы удельной теплоемкости твердых тел ГЭТ 60-2019 Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 27.12.2019 № 3395;

3. Разработанные средства передачи единицы удельной теплоемкости твердых тел внедрены в метрологическую практику ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» в качестве государственных вторичных эталонов единицы удельной теплоёмкости твердых тел (в ФИФ №№ 60-2-2025, 60-3-2024, 60-4-2025);

4. Разработанные методики передачи единицы опробованы, утверждены и аттестованы в качестве стандартов предприятия, реализующих типовые методики калибровки дифференциальных сканирующих калориметров, приборов комплексного термического анализа, мер удельной теплоемкости твердых тел (СК 03-2416-015-2021-Т, СК 03-2416-013-2021-Т, СК 03-2416-017-2021-Т);

5. Разработанный порядок передачи единицы удельной теплоемкости внедрен в метрологическую практику Российской Федерации Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии (Росстандарта) № 3155 от 28.12.2025 «Государственной поверочной схемы для средств измерений единицы удельной теплоёмкости твердых тел в диапазоне температуры от 2 до 1800 К и удельной энтальпии твердых тел в диапазоне температуры от 260 до 1800 К».

Положения, выносимые на защиту

1. Эталонный калориметр на основе усовершенствованной математической модели и алгоритмов измерений удельной теплоемкости твердых тел, учитывающих влияния кривизны температурной зависимости теплоемкости исследуемых твердых тел, теплоемкости замещаемого газа, разности температур, полученных на этапах калориметрического опыта с пустым и заполненным исследуемым веществом калориметром, обеспечивает воспроизведение, хранение и передачу единицы удельной теплоемкости от 50 до 2900 Дж/(кг·К) в диапазоне температуры от 260 до 870 К.

2. Вторичные эталоны единицы удельной теплоемкости обеспечивают передачу единицы удельной теплоемкости от 135 до 2900 Дж/(кг·К) в диапазоне температуры от 260 до 870 К с инструментальной неопределенностью, не превышающей 1,2 % при доверительной вероятности 0,95 % ($k = 2$).

3. Единая трехступенчатая поверочная схема упорядочивает процессы передачи единицы удельной теплоемкости с помощью созданных средств измерений приборной базе конечных пользователей в диапазоне от 50 до 2900 Дж/(кг·К) в диапазоне температуры от 260 до 870 К, регламентирует процесс сличения государственного первичного и специальных эталонов, и, в совокупности с разработанными типовыми методиками калибровки, обеспечивает прослеживаемость результатов измерений к ГЭТ 60-2019 в диапазоне значений теплоемкости от 50 до 2900 Дж/(кг·К) в диапазоне температуры от 260 до 870 К.

4. Методические приемы, учитывающие результаты градуировки по энтальпии, нелинейность изменения теплообмена с ростом температуры, дрейф мощности в изотермическом режиме, необходимость применения линейного участка шкалы мощности и оценку ее нелинейности, повышают точность измерений удельной теплоемкости твердых тел дифференциальными сканирующими калориметрами в 2...3 раза.

Методология и методы диссертационного исследования

При решении задач диссертационного исследования были применены следующие методы:

- анализ метрологического обеспечения в области измерений удельной теплоемкости твердых тел;
- аналитические и численные методы построения математической модели измерений удельной теплоемкости;
- предметно-математическое моделирование и экспериментальные методы при разработке средства воспроизведения, единицы удельной теплоемкости твердых тел в диапазоне температуры от 60 до 870 К;
- экспериментальные методы исследований метрологических характеристик средств хранения и передачи единицы удельной теплоемкости, статистические методы обработки результатов исследований;
- методы специализации, ранжирования и обобщения при разработке норм и правил.

Степень достоверности полученных результатов

Достоверность научных результатов, полученных в диссертационной работе, базируется на адекватности усовершенствованной математической модели измерений удельной теплоемкости и корректности реализации средства воспроизведения единицы удельной теплоемкости твердых тел - адиабатического калориметра, средств хранения, средств и методик передачи единицы удельной теплоемкости твердых тел.

Достоверность подтверждена согласованностью результатов измерений удельной теплоемкости лейкосапфира, как средства хранения единицы удельной теплоемкости, на разработанном адиабатическом калориметре с данными в общих диапазонах воспроизведения, полученными на средствах измерений наивысшей точности ведущими метрологическими институтами мира - Национального института стандартов и технологий США (NIST), Национального института метрологии Германии (PTB).

Апробация результатов

Основные положения и результаты диссертационной работы докладывались, обсуждались и были одобрены на семинарах отдела государственных эталонов и научных исследований области термодинамики ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева», международных симпозиумах и конференциях:

- на заседании Научно-технической комиссии по метрологии и измерительной технике 11 декабря 2019 г. (Российская Федерация, г. Москва, 2019 г.);
- на заседании Комиссии по метрологии научного Совета Российской Академии наук по проблеме «Теплофизика и теплоэнергетика» 25 мая 2021 г. (Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, 2021 г.);
- на заседании Комиссии «Температурные, теплофизические и дилатометрические измерения» при Федеральном агентстве по техническому регулированию и метрологии 25 мая 2023 г.;

- на 4th Symposium on Temperature and Thermal Measurements in Industry and Science & Metrology and Meteorology for Climate 2019 (MMC 2019, TEMPMEKO & TEMPBEIJING 2019 Symposium, Китай, Чэнду, 2019);

- на Международной научно-технической конференции Метрология-2022 (г. Минск, Республика Беларусь, 5-6 апреля 2022 г.).

Кроме того, результаты диссертационной работы опубликованы в 16 научных работах (2 патентах, 12 статьях, 2 материалах конференций) и 3 нормативных документах, 11 из них в изданиях, рекомендованных ВАК. Для 6 статей осуществлены международные переводы и 1 статья опубликована в рецензируемых научных изданиях, входящих в международные реферативные базы данных (Web of Science и Scopus).

Личный вклад автора:

- поставлены цели и задачи диссертационного исследования с учетом определенных руководителем направления и темы исследования;

- проведен анализ состояния метрологического обеспечения в области измерений удельной теплоемкости, методических и конструктивных решений средств измерений удельной теплоемкости;

- обоснованы воспроизведение единицы удельной теплоемкости твердых тел с использованием метода периодического ввода тепла в адиабатических условиях в диапазоне температуры от 260 до 870 К и структура средства воспроизведения единицы удельной теплоемкости твердых тел;

- выполнены экспериментальные исследования метрологических характеристик разработанного адиабатического калориметра и исследованы составляющие неопределенности по результатам совершенствования модели измерений;

- выполнено исследование метрологических характеристик разработанных мер удельной теплоемкости твердых тел;

- разработаны и внедрены правила передачи единицы удельной теплоемкости существующему парку средств измерений, обеспечивающие прослеживаемость измерений к Государственному первичному эталону: государственная поверочная схема средств измерений удельной теплоемкости и методики калибровки различных типов средств измерений;

- проведены экспериментальные исследования разработанных методических приемов с целью оценки результатов их применения.

При проведении работ в рамках темы по «Совершенствованию государственного первичного эталона единицы удельной теплоемкости твердых тел ГЭТ 60-74» автор диссертационного исследования был ответственным исполнителем.

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, 3 приложений и списка литературы, включающего 83 источника. Общий объем работы составляет 162 страниц машинописного текста, включая 39 рисунков, 19 таблиц.

II ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении приводится обоснование актуальности тематики диссертационного исследования, сформулированы цели, задачи, научная новизна, теоретическая и практическая значимость полученных результатов, основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе рассмотрено состояние метрологического обеспечения в области измерений удельной теплоемкости. Дается анализ существующих методов измерений удельной теплоемкости, их преимуществ и недостатков для применения при реализации в первичном эталоне. Проанализированы существующая иерархия и состав средств передачи единицы удельной теплоемкости от первичного эталона средствами измерений и парк применяемых и потенциально возможных средств измерений единицы удельной теплоемкости и величин, определяемых по удельной теплоемкости.

Обоснованы необходимость расширения диапазона измерений удельной теплоемкости и рабочего диапазона температуры, необходимость разработки мер для передачи единицы удельной теплоемкости, а также пересмотра морально устаревшей Общесоюзной государственной поверочной схемы ГОСТ 8.141-75 и подхода к нормированию прослеживаемости в области измерений удельной теплоемкости.

Во второй главе приведено обоснование вносимых усовершенствований в математическую модель измерений удельной теплоемкости, принципов построения конструкции и формирования структуры средства воспроизведения единицы удельной теплоемкости - адиабатического калориметра, реализующего метод периодического ввода тепла в адиабатических условиях.

Основные принципы построения конструкции калориметров:

- обеспечение реализации выбранного метода;
- эргономичность использования средства воспроизведения;
- обеспечение повторяемости эксперимента.

Структура средства воспроизведения и системы управления определена по результатам разработки общего алгоритма управления процессом воспроизведения единицы удельной теплоемкости твердых тел с использованием метода периодического ввода тепла в адиабатических условиях. Алгоритм представлен на рисунке 1.

Усовершенствованная математическая модель определяется выражением:

$$C_p = \frac{1}{m} \cdot (W_1 - W_2) = \frac{1}{m} \cdot \left[\frac{Q_1}{\Delta T_1} - \frac{Q_2}{\Delta T_2} \right] = \frac{1}{m} \cdot \left[\frac{U_1 \cdot I_1 \cdot \tau_1}{\Delta T_1} - \frac{(C_{pk} - m_{\text{газ}} \cdot C_{p\text{газ}}) \cdot \Delta T_2}{\Delta T_2} \right] \quad (1)$$

$$= \frac{1}{m} \left[\frac{U_1 \cdot I_1 \cdot \tau_1}{\Delta T_1} - \frac{U_2 \cdot I_2 \cdot \tau_2}{\Delta T_2} \right] + \frac{V \cdot \rho_{\text{газ}} \cdot C_{p\text{газ}}}{m}$$

где W_1 и W_2 – тепловые эквиваленты калориметра с мерой и пустого калориметра;

Q_1 и Q_2 – количество теплоты, вводимое в калориметр с мерой и в пустой калориметр (при этом объем образцов пустого калориметра заполнен газом);

ΔT_1 и ΔT_2 – соответствующие изменения температуры при нагреве калориметра с мерой и пустого калориметра;

τ – время подачи энергии в калориметр, U, I – подаваемые напряжение и ток;

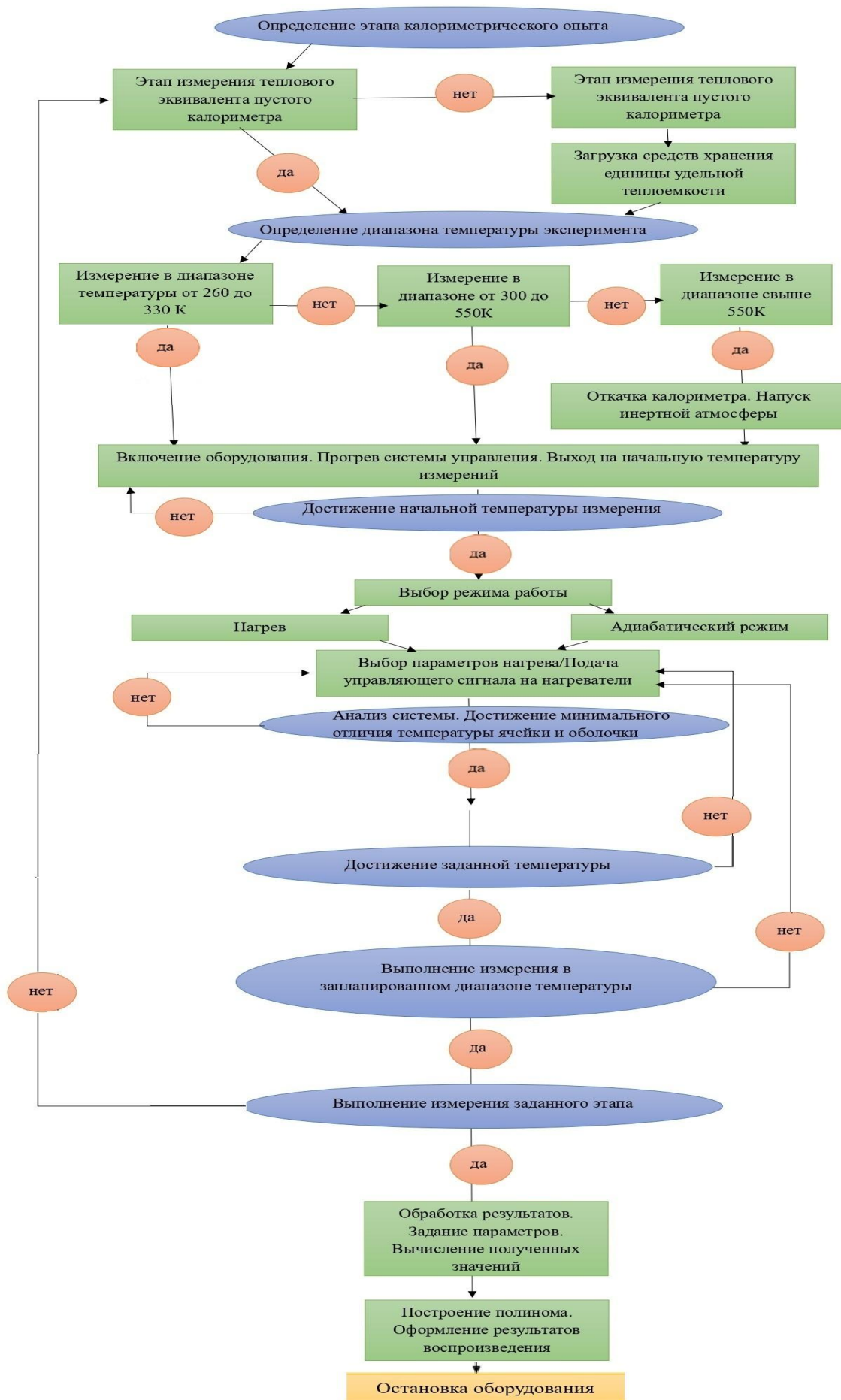


Рисунок 1 - Алгоритм управления воспроизведением единицы удельной теплоёмкости твердых тел

m, V – масса и объем исследуемой меры;

$m_{\text{газ}}, \rho_{\text{газ}}$ – масса и плотность теплообменного газа;

$C_{p \text{ газ}}$ – удельная теплоемкость теплообменного газа согласно соотношению Майера:

$$C_{p \text{ газ}} = \frac{i+2}{2} \cdot \frac{R}{\mu_{\text{газ}}}, \quad (2)$$

где $\mu_{\text{газ}}$ – молярная масса теплообменного газа, R – универсальная газовая постоянная, i – число степеней свободы, зависящее от физико-химической структуры газа и температуры. Для двухатомного газа при температурах до 400 К $i=3$, при температурах выше 400К $i=5$. Для воздуха: $i=6$. Несмотря на то, что воздух представляет собой смесь газов, большинство из которых двухатомные, в термодинамике для воздуха учитываются и колебательные движения атомов в молекулах смеси.

При этом, результатом измерений удельной теплоемкости твердых тел C_p^* , будет считаться величина, определяемая по выражению:

$$C_p^* = C_p \cdot (1 \pm 0,01 \cdot U_{0,95Cp}^0), \quad (3)$$

где $U_{0,95Cp}^0$ – относительное значение расширенной неопределенность измерений удельной теплоемкости, определяемое выражением:

$$U_{0,95Cp}^0 = 2 \cdot u_c = 2 \cdot (\sqrt{u_b^2 + u_a^2}), \quad (4)$$

где u_b – неопределенность по типу В, определяемая характеристиками средства воспроизведения и применяемой методикой измерений;

u_a – определяется по выражению:

$$u_a = S_{\delta Cp} = \frac{S_{Cp}}{Cp} = \frac{\sqrt{S_{W1ед}^2 + S_{W2ед}^2}}{W_1 - W_2}, \quad (5)$$

где $S_{W1ед}, S_{W2ед}$ – средние квадратические отклонения измерений тепловых эквивалентов калориметра с мерой и пустого калориметра соответственно, определяемые по формулам:

$$S_{W1ед} = \sqrt{\frac{\sum(W_1 - \bar{W}_1)^2}{(n_1 - \nu_1)}}, S_{W2ед} = \sqrt{\frac{\sum(W_2 - \bar{W}_2)^2}{(n_2 - \nu_2)}}, \quad (6)$$

где \bar{W}_1, \bar{W}_2 – тепловые эквиваленты калориметра с мерой и пустого калориметра, полученные по полиномам при тех же температурах, что и для W_1 и W_2 ;

n_1 – число измерений теплового эквивалента адиабатического калориметра с мерой;

n_2 – число измерений теплового эквивалента пустого адиабатического калориметра;

$\nu_1 = l_1 + 1$ – степень l_1 полинома с учетом свободного члена для измерений теплового эквивалента адиабатического калориметра с мерой;

$\nu_2 = l_2 + 1$ – степень l_2 полинома с учетом свободного члена для измерений теплового эквивалента пустого адиабатического калориметра.

В третьей главе приведены результаты разработки и описание созданного адиабатического калориметра, результаты исследований и оценки его метрологических характеристик.

Адиабатический калориметр представляет собой цилиндрическую ячейку из серебра, окруженную двумя цилиндрическим охранными оболочками. Для обеспечения диапазона измерений температуры в качестве наружной оболочки используют печь или термостат. Ячейка калориметра содержит четырнадцать больших цилиндрических каналов для

размещения исследуемых образцов, три больших канала для центрального измерительного термометра сопротивления и двух термометров сопротивления, включенных в систему автоматического регулирования, и тридцать два маленьких цилиндрических канала, в которые уложен нихромовый нагреватель в керамической изоляции. Все каналы ячейки расположены симметрично относительно центральной оси ячейки. Ячейка с помощью тонкого нихромового держателя подвешивается к крышке внутренней оболочки и помещается коаксиально обеим охранным оболочкам.

Геометрические размеры охранных оболочек, их конструкция и размещение в калориметре выполнены таким образом, чтобы минимизировать тепловые потери, вызванные разными механизмами передачи тепла. Каждая оболочка представляет собой стакан из серебра Sr 99,99, закрываемый крышкой, имеет на внешней боковой стороне спирально намотанный нагреватель и устанавливается на диск из материала с низкой теплопроводностью. Печь калориметра выполнена в виде двустенного кожуха, на поверхности внутренней стенки которого расположен фоновый нагреватель, печь установлена на направляющую и имеет запорный механизм для предотвращения самопроизвольного поворота. Подъем и опускание печи осуществляются с помощью моторизованного привода. Для измерений в области отрицательных температур вместо печи используется термостат, подключаемый к внешнему криостату. Конструкция термостата представляет собой двустенный кожух с внешним теплоизоляционным слоем. Установка термостата на станину осуществляется коаксиально ячейке с помощью вспомогательной системы направляющих. Станина калориметра изготовлена из материала с низкой теплопроводностью, покрытого защитным слоем против истирания. Через станину выполнена коммутация силовых и измерительных цепей посредством герметичного разъема, а также вакуумно-газовая коммутация всего прибора. В калориметре предусмотрена система откачки и замещения внутренней атмосферы.

Было решено, что измерительно-управляющая система калориметра должна включать в себя периферийную часть, состоящую из смонтированных в стойку средств измерений и приборов для подачи и преобразования управляющих сигналов, и персональный компьютер, осуществляющий общее управление измерением.

Структурная схема адиабатического калориметра приведена на рисунке 2.

Было создано программное обеспечение, которое позволит осуществить общее управление измерением:

- выполнять непрерывное четырехканальное измерение температуры мультиметрами Keithley 2700 и Keithley 2002;

- контролировать и регулировать в автоматическом режиме процедуру нагрева ячейки с учетом следующих параметров: 1) мощности, подаваемой прецизионным источником питания N6700C, 2) времени нарастания и спада подаваемой мощности и 3) времени поддержания величины мощности;

- во время подачи напряжения непрерывно регистрировать ток и напряжение на выходе источника питания с минимальным периодом равным 1 мс;

- управлять нагревателями оболочек и фоновым нагревателем с помощью шестиканального модуля ЦАП МУ110-6У;

- регулировать разность температур между ячейкой, оболочками и печью и поддерживать заданные разности температур между ними на основе анализа сигналов мощности нагревателей: центрального, оболочек и фонового;
- регистрировать и в режиме реального времени графически отображать количество поданного в ячейку тепла, температуры ячейки, оболочек, печи, разность последующего и предыдущего показаний температуры, температурный тренд, отклонение от тренда;
- сохранять измеренную информацию в текстовый файл вместе с параметрами нагревателей для последующей обработки;
- обрабатывать результаты измерений удельной теплоемкости и вычислять удельную энтальпию измеряемого материала.

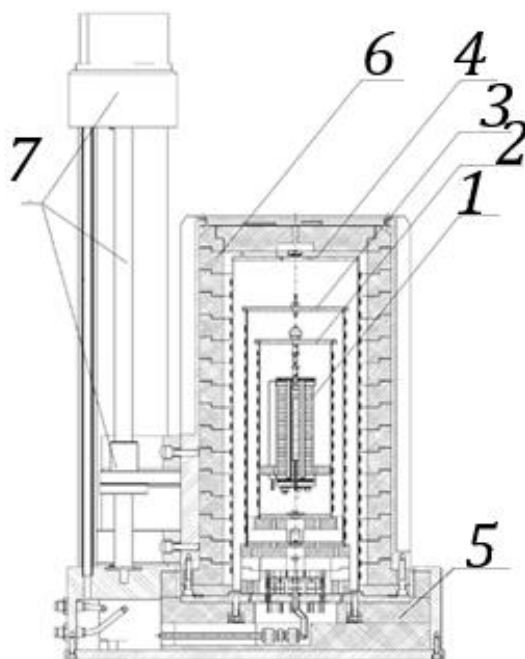


Рисунок 2 – Общая схема калориметра: 1 – измерительная ячейка; 2, 3 – внешняя и внутренняя адиабатические оболочки; 4 – печь; 5 – станина; 6 – теплоизоляция; 7 – моторизованный привод подъёма корпуса

Были исследованы все влияющие факторы при проведении измерений калориметром и оценены составляющие неопределенности, вносимые их влиянием в суммарную стандартную неопределенность измерений. В таблице 1 представлены метрологические характеристики разработанного калориметра по результатам его исследований.

Таблица 1 - Метрологические характеристики созданного адиабатического калориметра

Наименование метрологической характеристик	Диапазон значений
Диапазон удельной теплоемкости, Дж/(кг·К)	от 50 до 2900
Диапазон температуры, К	от 260 до 870
Неопределенность по типу А, %	0,004
Неопределенность по типу В, %	от 0,136 до 0,179

Созданный адиабатический калориметр аттестован и признан пригодным для введения в состав Государственного первичного эталона единицы удельной теплоемкости твердых тел ГЭТ 60 Межведомственной комиссией Росстандарта. Приказом Федерального агентства по

техническому регулированию и метрологии от 27.12.2019 № 3395 в составе ГЭТ 60-2019 внедрен в метрологическую практику Российской Федерации.

В четвертой главе обосновано создание системы передачи единицы удельной теплоемкости твердых тел, которая включает средства хранения и передачи, методики передачи и методические приемы повышения точности передачи, а также государственную поверочную схему для упорядочения передачи единицы и прослеживаемости результатов измерений удельной теплоемкости к Государственному первичному эталону единицы удельной теплоемкости твердых тел.

Созданы следующие средства передачи единицы удельной теплоемкости твердых тел:

- меры удельной теплоемкости твердых тел, обеспечивающие хранение единицы удельной теплоемкости твердых тел, контроль метрологических характеристик созданного высокоточного средства воспроизведения - адиабатического калориметра КА-С4, и передачу единицы удельной теплоемкости. Изготовлены из бериллия; меди, молибдена, сапфира. Внешний вид мер представлен на рисунке 3а, метрологические характеристики - в таблице 2;



а)



б)

Рисунок 3 – Меры удельной теплоемкости:

а) - включенные в состав ГЭТ; б) - для обеспечения сличений ГЭТ 60, ГЭТ 79, ГЭТ 67

- меры удельной теплоемкости твердых тел для обеспечения сличений государственного первичного и специальных эталонов. Внешний вид мер представлен на рисунке 3б. Значения удельной теплоемкости мер для сличений ГЭТ 60-2019 и ГЭТ 79-2020 в диапазоне температуры от 260 до 300 К представлены на рисунке 4а, для ГЭТ 60-2019 и ГЭТ 67-2013 в диапазоне температуры от 700 до 870 К - на рисунке 4б;

Таблица 2 – Метрологические характеристики мер удельной теплоемкости твердых тел, включенных в состав ГЭТ

Материал меры	Зав. № меры	Рабочий диапазон температуры, К	Диапазон удельной теплоемкости, Дж/(кг·К)	u_A , %	u_B , %	u_C , %	$U_{0,95}$ (k=2), %
Сапфир	Al ₂ O ₃ -01	260÷870	685-1197	0,140	0,004	0,140	0,280
Молибден	Mo-02	260÷870	250-300	0,179	0,004	0,179	0,358
Медь	Cu-03	260÷673	385-451	0,174	0,004	0,174	0,348
Бериллий	Be-04	260÷870	1800-2900	0,136	0,004	0,136	0,272

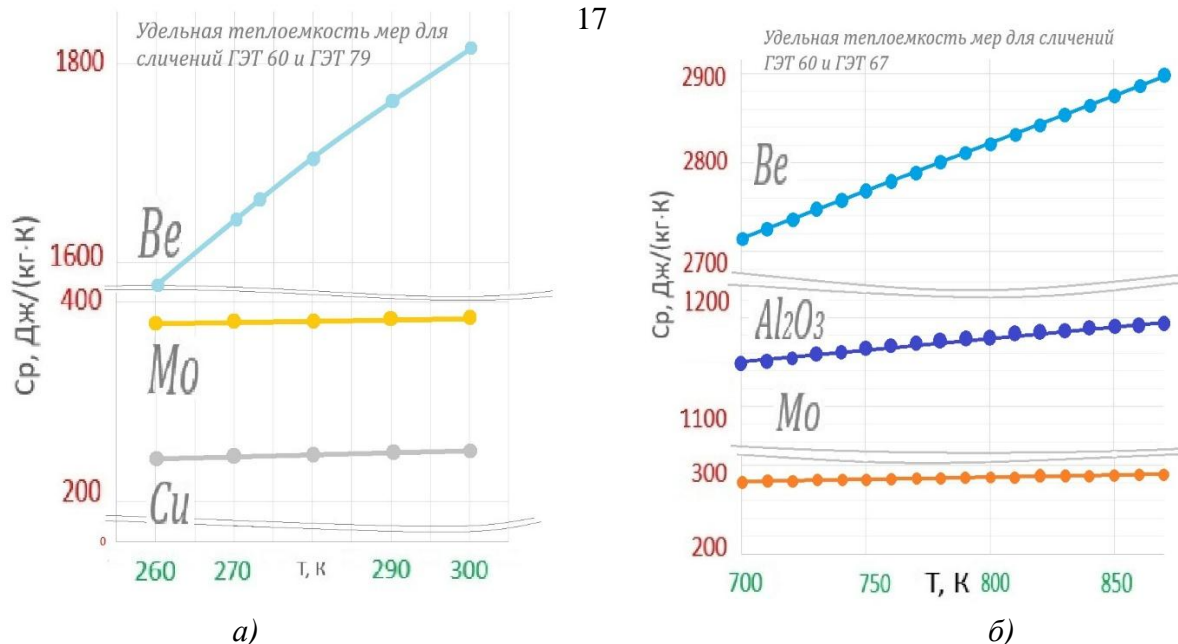


Рисунок 4 – Метрологические характеристики мер удельной теплоемкости для обеспечения сличений: а) - ГЭТ 60 и ГЭТ 79; б) - ГЭТ 60 и ГЭТ 67

- меры удельной теплоемкости твердых тел для передачи единицы удельной теплоемкости средствам измерений. Внешний вид мер представлен на рисунке 5. Метрологические характеристики мер представлены в таблицах 3-6.



Рисунок 5 – Внешний вид мер для передачи единицы удельной теплоемкости твёрдых тел: а) – ГВЭТ 60-2-2026, б) – ГВЭТ 60-4-2025, в) - ГВЭТ 60-3-2024, г) - ГВЭТ 60-5-2026

Таблица 3 – Метрологические характеристики мер для передачи единицы удельной теплоемкости твердых тел: ГВЭТ 60-4-2025

Тип меры удельной теплоемкости твердых тел	Диапазон рабочей температуры, К	Диапазон значений удельной теплоемкости, Дж/(кг·К)	S_{Σ} , %	u_c , %	$U_{0,95}$, %
Комплект мер из сплава ВТ-6, ВТ6 013	260-770	520-792	0,8	0,43	0,9
Комплект мер из полиметилметакрилата ПМА (органического стекла)	260-323	1218-1477	0,7	0,43	0,9

Таблица 4 – Метрологические характеристики мер для передачи единицы удельной теплоемкости твердых тел: ГВЭТ 60-3-2024

Тип меры удельной теплоемкости твердых тел	Диапазон рабочей температуры, К	Диапазон значений удельной теплоемкости, Дж/(кг·К)	S_{Σ} , %	u_c , %	$U_{0,95}$, %
Комплект мер из сплава ВТ-6, ВТ6_013	250-870	516,0-881,8	0,7	0,43	0,9
Комплект мер из полиметилметакрилата ПМА (органического стекла)	250-318	1184,0-1477,2	0,7	0,43	0,9

Таблица 5 – Метрологические характеристики мер для передачи единицы удельной твердых тел: ГВЭТ 60-2-2026

Тип меры удельной теплоемкости твердых тел	Диапазон рабочей температуры, К	Диапазон значений удельной теплоемкости, Дж/(кг·К)	S_{Σ} , %	u_c , %	$U_{0,95}$, %
Мера из серебра Ag005	260-870	231,55-269,11	0,02	0,2	0,23-0,28
Мера из вольфрама W006	260-870	130,38-150,47	0,11-0,2	0,3	0,35-0,5
Мера из меди Cu007	270-520	379,45-409,24	0,01-0,08	0,3	0,3-0,35
Мера из лейкосапфира S012	260-870	804,98-1197,4	0,1-0,15	0,25	0,27-0,30
Мера из бериллия Be008	260-870	1597,64-2903,24	0,02-0,03	0,3	0,3-0,35
Мера из молибдена Mo009	260-870	242,80-288,81	0,15-0,25	0,3	0,45-0,55

Таблица 6 - Метрологические характеристики мер для передачи единицы удельной теплоемкости твердых тел: ГВЭТ 60-5-2026

Тип меры удельной теплоемкости твердых тел	Диапазон рабочей температуры, К	Диапазон значений удельной теплоемкости, Дж/(кг·К)	$U_{0,95}$, %
Комплект мер из молибдена	200-1600	224,2÷338,8	0,3
Комплект мер из лейкосапфира	200-1600	501,3÷1310,1	0,2
Комплект мер из бериллия	260-870	1586,4÷2899,3	0,2

Для обеспечения прослеживаемости единицы удельной теплоемкости к ГЭТ 60 с учетом созданных средств передачи в рамках диссертационной работы были разработаны типовые методики калибровки мер удельной теплоемкости (СК 03-2416-2021-Т), дифференциальных сканирующих калориметров (СК 03-2416-017-2021-Т), приборов комплексного термического анализа (СК 03-2416-013-2021-Т).

Разработанные методики утверждены в качестве стандартов предприятия.

Для решения задач повышения точности измерений существующими методиками измерений в химическом анализе были разработаны методические приемы повышения точности измерений удельной теплоемкости твердых тел дифференциальными сканирующими калориметрами:

- методика энтальпийной градуировки;
- учет нелинейности изменения теплообмена с ростом температуры;

- учет дрейфа мощности в изотермическом режиме;
- использование линейного участка шкалы мощности;
- оценка остаточной нелинейности шкалы мощности.

Методические приемы представляют собой дополнительные исследования ДСК с помощью созданных средств передачи единицы, позволяющие определить и исключить ряд методических и инструментальных составляющих систематической погрешности измерений. Опробование приемов с применением мер из лейкосапфира показало возможность снижения погрешности измерений удельной теплоемкости для ДСК различных типов в 2...3 раза.

По результатам внедрения созданного первичного эталона, средств хранения и передачи единицы удельной теплоёмки была решена задача передачи единицы удельной теплоемкости твердых тел.

Был создан проект Государственной поверочной схемы (далее – ГПС), который объединил в себе существующие до 2017 года ГПС единицы удельной теплоемкости твердых тел от государственного первичного и специальных эталонов (таблица 7) и позволил решить следующие задачи:

- 1) унифицировать подходы к градуации средств измерений;
- 2) обеспечить передачу единицы удельной теплоемкости существующим средствам измерений и прослеживаемость результатов измерений удельной теплоемкости к государственным первичным эталонам;
- 3) устранить несогласованность результатов измерений характеристик средств измерений на границах диапазонов рабочих температур государственного первичного и специальных эталонов;
- 4) обеспечить возможность проведения сличений государственного первичного и специальных эталонов единицы удельной теплоемкости твердых тел.

Таблица 7 – Государственные первичные эталоны и государственные поверочные схемы

Номер НД на поверочную схему	Номер ГПЭ и ГСПЭ	НИИ хранитель эталона и разработчик ГПС
Приказ Росстандарта №2071 от 19.08.2022	ГЭТ 79-2020 ¹⁾	ФГУП «ВНИИФТРИ»
Приказ Росстандарта №925 от 02.06.2021	ГЭТ 60-2019 ²⁾	ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»
ГОСТ Р 8.872-2014	ГЭТ 67-2013 ³⁾	ФГУП «УНИИМ» - филиал ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева
Примечания: 1) ГЭТ 79-2020 Государственный первичный специальный эталон единицы удельной теплоёмкости твердых тел в диапазоне температуры от 2 до 300 К (ФГУП «ВНИИФТРИ») Диапазон удельной теплоемкости 0,03 – 718 Дж/(кг·К); 2) ГЭТ 60-2019 Государственный первичный эталон единицы удельной теплоёмкости твердых тел в диапазоне температуры от 260 до 870 К (ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева») Диапазон удельной теплоемкости 50 – 2500 Дж/(кг·К); 3) ГЭТ 67-2013 Государственный первичный специальный эталон единицы удельной энтальпии и удельной теплоёмкости твердых тел в диапазоне температуры от 700 до 1800 К (ФГУП «УНИИМ» - филиал ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева) Диапазон удельной теплоемкости 50 – 2000 Дж/(кг·К).		

Созданный проект был рассмотрен Комиссией по метрологии научного Совета Российской Академии наук по проблеме «Теплофизика и теплоэнергетика» 25 мая 2021 г., Комиссией «Температурные, теплофизические и dilatометрические измерения» при

Федеральном агентстве по техническому регулированию и метрологии 25 мая 2023 г., Специальными представителями Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии (Росстандарта) и заинтересованной общественностью на публичных ресурсах автоматизированной информационной системы «Береста». По результатам согласования проект ГПС был утвержден Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 28.12.2024г. № 3155 в качестве «Государственной поверочной схемы для средств измерений единицы удельной теплоёмкости твердых тел в диапазоне температуры от 2 до 1800 К и удельной энтальпии твердых тел в диапазоне температуры от 260 до 1800 К» (рисунок 6).

В пятой главе представлены результаты внедрения результатов диссертационной работы.

III ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертационной работе решены задачи расширения диапазона воспроизведения и передачи единицы удельной теплоемкости до 2900 Дж/(кг·К) и повышения точности воспроизведения и передачи единицы удельной теплоёмкости от 50 до 2000 Дж/(кг·К) в диапазоне температуры от 260 до 870 К.

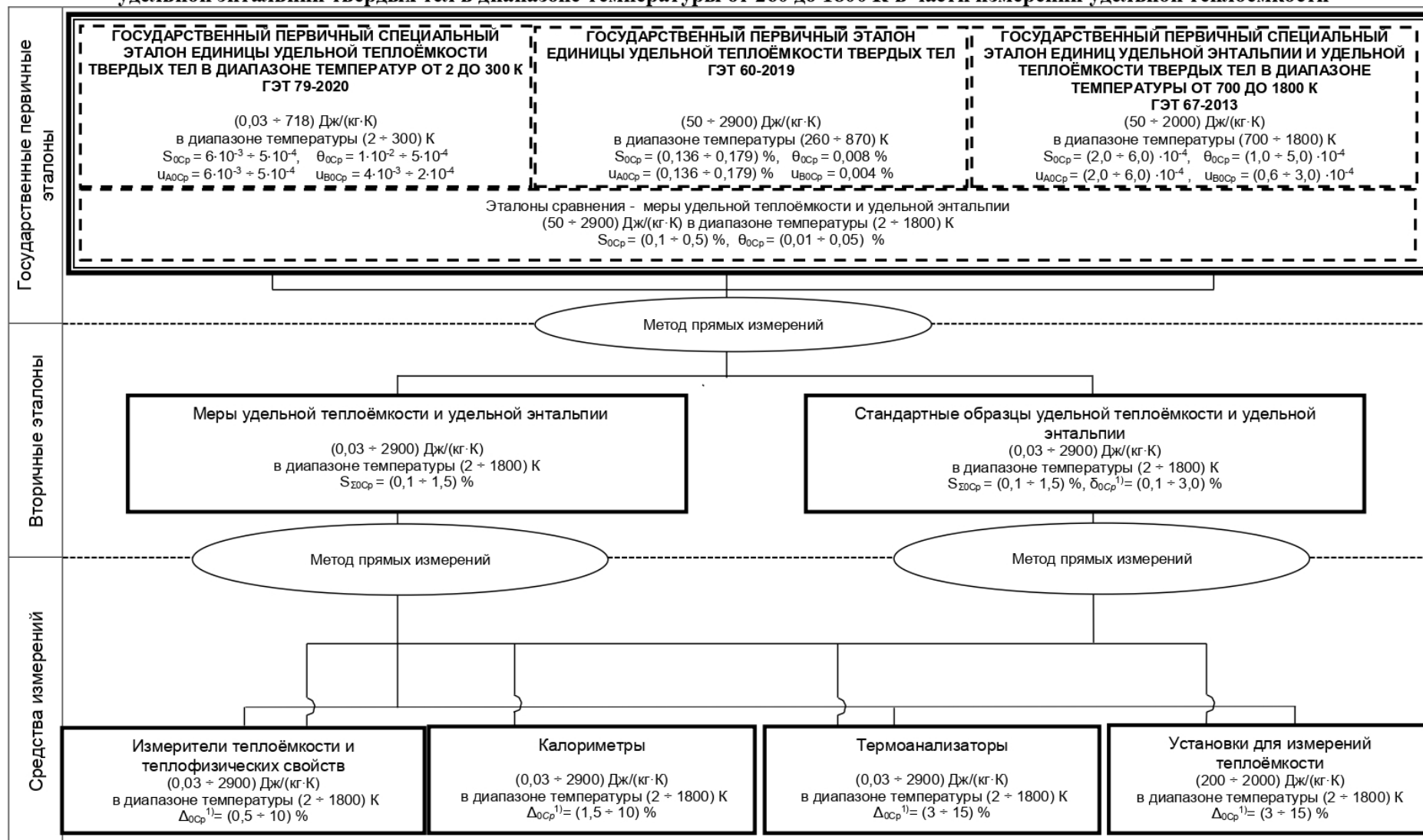
На основании комплекса теоретических и экспериментальных исследований получены следующие результаты:

1. Проанализировано состояние системы метрологического обеспечения и приборной базы в области измерений удельной теплоемкости. По результатам анализа установлены необходимость расширения диапазона измерений удельной теплоемкости до 2900 Дж/(кг·К) в диапазоне температуры от 260 до 870 К и необходимость модернизации существующих технических средств воспроизведения, хранения и передачи единицы удельной теплоемкости.

2. Обосновано применение метода периодического ввода тепла в адиабатических условиях для создания высокоточного средства воспроизведения единицы удельной теплоёмкости твердых тел в диапазоне от 260 до 870 К. Разработаны структура и конструкция адиабатического калориметра, алгоритм проведения измерений в расширенном диапазоне удельной теплоёмкости твердых тел от 50 до 2900 Дж/(кг·К) в диапазоне температуры от 260 до 870 К, усовершенствована модель процессов измерений удельной теплоемкости твердых тел, учитывающая влияния кривизны температурной зависимости теплоемкости исследуемых твердых тел, теплоемкости замещаемого газа, разности температур, полученных на этапах калориметрического опыта с пустым и заполненным исследуемым веществом калориметром.

3. Созданная структура и усовершенствованная модель обеспечивают стандартную неопределённость воспроизведения единицы удельной теплоемкости 0,004 %. Созданный адиабатический калориметр, имеющий диапазоны температур от 260 до 870 К и удельной теплоемкости от 50 до 2900 Дж/(кг·К), по результатам исследований и испытаний Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии (Росстандарта) № 3395 от 27.12.2019г. введен в состав Государственного первичного эталона единицы удельной теплоемкости твердых тел ГЭТ 60-2019. Конструкция разработанного калориметра признана оригинальной и запатентована.

Государственная поверочная схема для средств измерений удельной теплоёмкости твердых тел в диапазоне температуры от 2 до 1800 К и удельной энтальпии твердых тел в диапазоне температуры от 260 до 1800 К в части измерений удельной теплоёмкости



¹⁾ без учета знака

Рисунок 6 – Государственная поверочная схема для средств измерений удельной теплоемкости.

4. Обоснованы принципы передачи единицы удельной теплоемкости в диапазоне температуры от 260 до 870 К методом прямых измерений при помощи разработанного адиабатического калориметра. Применение указанных принципов позволило разработать средства хранения и контроля метрологических характеристик высокоточного калориметра, введенные в состав ГЭТ 60-2019, и средства передачи единицы удельной теплоемкости твердых тел, аттестованные в качестве вторичных эталонов.

5 Разработаны и исследованы средства передачи единицы удельной теплоемкости, которые могут быть использованы для проведения сличений ГЭТ 60 с ГЭТ 67, ГЭТ 79.

6. Разработаны нормы и правила воспроизведения, хранения и передачи единицы удельной теплоемкости от 50 до 2900 Дж/(кг·К) в диапазоне температуры от 260 до 870 К, в том числе «Государственная поверочная схема для средств измерений единицы удельной теплоёмкости твердых тел в диапазоне температуры от 2 до 1800 К и удельной энтальпии твердых тел в диапазоне температуры от 260 до 1800 К», утвержденная Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии № 3155 от 28.12.2024 г. и типовые методики калибровки средств измерений, утвержденные в качестве стандартов предприятия.

7. Полученные результаты диссертационных исследований внедрены во ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева». Внедрение полученных результатов позволило удовлетворить существующие потребности науки и высокотехнологичных производств в области измерений удельной теплоемкости твердых тел и обеспечить прослеживаемость получаемых результатов, создать фундамент для разработки нормативных документов, методик измерений и процедур взаимного признания результатов измерений удельной теплоемкости твердых тел от 50 до 2900 Дж/(кг·К) в диапазоне температуры от 260 до 870 К.

IV СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Публикации в изданиях, включённых в перечень научных журналов ВАК

1. Компан Т. А., Власова В. В., Кулагин В. И. Оценка влияния теплообменного газа в калориметре на погрешность измерений удельной теплоемкости // Метрология – № 3 – 2020 – с. 43-52 – <https://doi.org/10.32446/0132-4713.2020-3-43-52>.

2. Андреева Т. А., Быков Н. Ю., Власова В. В., Компан Т. А., Кулагин В. И., Лукин А. Я. Эталонный адиабатический калориметр: аппаратная реализация и алгоритмы управления // Измерительная техника – 2021 – № 11 – с. 38-45 – <https://doi.org/10.32446/0368-1025it.2021-11-38-45>.

3. Компан Т. А., Кулагин В. И., Власова В. В., Кондратьев С. В., Лукин А. Я., Пухов Н.Ф. Государственный первичный эталон единицы удельной теплоёмкости твердых тел ГЭТ 60-2019 // Измерительная техника – 2020 – № 6 – с.3-8 – DOI: 10.32446/0368-1025it.2020-6-3-8.

4. Компан Т. А., Кулагин В. И., Власова В. В., Кондратьев С. В., Пухов Н. Ф. Система метрологического обеспечения измерений единицы удельной теплоемкости в диапазоне температур от 260 до 870 К. Государственный первичный эталон и средства передачи // Эталоны. Стандартные образцы – 2020 – Т. 16 – № 2 – с. 21-29 – DOI: 10.20915/2687-0886-2020-16-2-21-29.

5. Компан Т. А., Кулагин В. И., Власова В. В., Кондратьев С. В., Пухов Н. Ф. Измерение удельной теплоемкости бериллия в диапазоне температур 260-870 К // Измерительная техника – 2021 – № 3 – с. 29-32 – DOI: 10.32446/0368-1025it.2021-3-29-32.

6. Компан Т. А., Кулагин В. И., Власова В. В., Кондратьев С. В., Пухов Н. Ф. Результаты исследования теплофизических свойств перспективных материалов // Измерительная техника – 2022 – № 7 – с. 58-62 – <https://doi.org/10.32446/0368-1025it.2022-7-58-62>.

7. Компан Т. А., Кулагин В. И., Власова В. В. Применение висмута для изготовления средств передачи единицы удельной теплоёмкости в диапазоне температур 240–520 К // Измерительная техника – 2025 – № 74 (6) – с. 69-73.

8. Компан Т. А., Кулагин В. И., Власова В.В. Методические аспекты повышения точности измерения удельной теплоёмкости дифференциальными сканирующими калориметрами / Законодательная и прикладная метрология. 2020. № 2 (164). С. 24-29.

9. Компан Т. А., Кулагин В. И., Власова В. В., Метод энтальпийной калибровки дифференциальных сканирующих калориметров // Метрология – 2021 – № 4 – с. 40-52 – <https://doi.org/10.32446/0132-4713.2021-4-40-52>.

10. Власова В.В. Оценка остаточной нелинейности шкалы мощности ДСК // Мир измерений – 2026 – №1 – с.40-43.

11. Компан Т. А., Кулагин В. И., Власова В. В. К вопросу обеспечения единства измерений удельной теплоемкости и удельной энтальпии в диапазоне температуры (2 – 1800) К // Законодательная и прикладная метрология – 2021 – № 4 – с.14-16.

Прочие публикации

1. Andreeva T. A., Vykov N. Y., Kompan T.A., Kulagin V. I., Lukin A.Y., Vlasova V.V. Precision Calorimeter Model Development: Generative Design Approach // Processes – 2023 – Vol. 11 – № 152 – <https://doi.org/10.3390/pr11010152>.

2. Компан Т.А, Кулагин В.И., Власова В.В, Усовершенствованный государственный первичный эталон единицы удельной теплоемкости твердых тел ГЭТ 60-2019 // Материалы Международной научно-практической конференции «Метрология-2022», Республика Беларусь, г. Минск, БелГИМ – 2022 – с. 183-187.

3. Kompan T.A., Kulagin V.I , Vlasova V.V. Specific heat of molybdenum, copper and tungsten in temperature range 250 - 700 K // Сборник тезисов 14th Symposium on Temperature and Thermal Measurements in Industry and Science & Metrology and Meteorology for Climate 2019, MMC 2019, TEMPMEKO & TEMPBEIJING 2019 Symposium, Китай, Чэнду – 2019 – p.277.

Патенты

1. Патент №2727342 Адиабатический калориметр: №2019133121: заявл. 16.10.2019, опубл.21.07.2020 / Компан Т. А., Кулагин В. И., Власова В. В., Ходунков В. П.; патентообладатель Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д.И. Менделеева» – 10 с.

2. DEPatent Nr. 10 2020 126 865 Adiabatisches Kalorimeter; № 2019133121, Unionspriorität 16.10.2019, Veröffentlichungstag der Patenterteilung: 23.09.2021 / Kompan T. A., Khodunkov V. P., Kulagin V. I., Vlasova V. V. / Patentinhaber: D.I. Mendeleev Institute for Metrology, St. Petersburg, RU – p. 9.