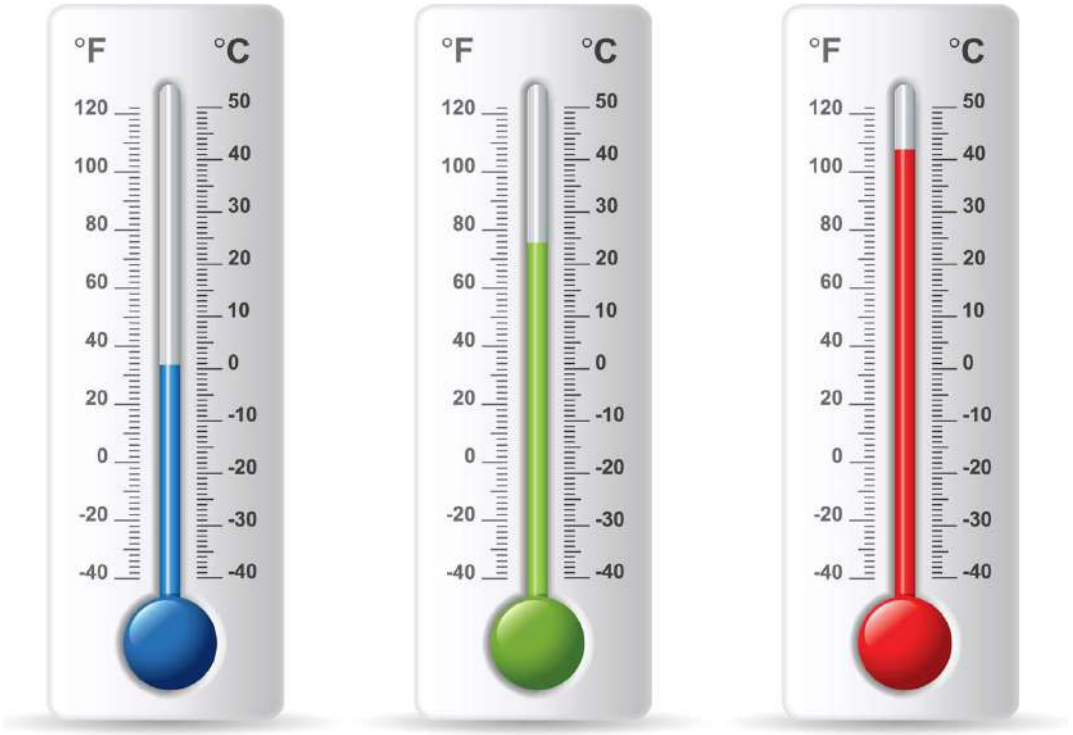
Владимирский государственный университет

В. Н. ЛОБКО

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ АСПЕКТЫ ОБЕСПЕЧЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ И ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Температура. Термометры и измерительные схемы

Учебное пособие



Владимир 2022

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Владимирский государственный университет
имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых»

В. Н. ЛОБКО

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ АСПЕКТЫ ОБЕСПЕЧЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ И ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Температура. Термометры и измерительные схемы

Учебное пособие

Электронное издание

Владимир 2022

ISBN 978-5-9984-1680-4
© Лобко В. Н., 2022

УДК 536.5
ББК 35.10

Рецензенты:
Кандидат технических наук, доцент
доцент кафедры химической технологии
Владимирского государственного университета
имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых
Е. С. Пикалов

Председатель правления
ООО «НПП ”Макромер” имени В. С. Лебедева»
А. О. Стюнина

Лобко, В. Н. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ АСПЕКТЫ ОБЕСПЕЧЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ И ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ. Температура. Термометры и измерительные схемы [Электронный ресурс] : учеб. пособие / В. Н. Лобко ; Владим. гос. ун-т им. А. Г. и Н. Г. Столетовых. – Владимир : Изд-во ВлГУ, 2022. – 232 с. – ISBN 978-5-9984-1680-4. – Электрон. дан. (17,2 Мб). – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM). – Систем. требования: Intel от 1,3 ГГц ; Windows XP/7/8/10 ; Adobe Reader ; дисковод CD-ROM. – Загл. с титул. экрана.

Проанализированы прикладные аспекты и особенности реализации такого важнейшего для химии и химической технологии понятия, как температура. Рассмотрены первичные и вторичные термометры, их практическое воплощение и применяемые при этом измерительные схемы.

Предназначено для студентов направлений подготовки 04.04.01 – Химия, 18.04.01 – Химическая технология.

Рекомендовано для формирования профессиональных компетенций в соответствии с ФГОС ВО.

Табл. 12. Ил. 138. Библиогр.: 50 назв.

ISBN 978-5-9984-1680-4 © Лобко В. Н., 2022

ОГЛАВЛЕНИЕ

z0 ВВЕДЕНИЕ 6

Z1 Глава 1. ПЕРВИЧНАЯ ТЕРМОМЕТРИЯ. ГАЗОВЫЕ ТЕРМОМЕТРЫ 8

z2 § 1. Введение 8
z3 § 2. Первичные термометры. Основания газовой термометрии 9
z4 § 3. Газовый термометр постоянного объёма 11
z5 § 4. Газовый термометр постоянного давления 13
z6 § 5. Газовый термометр постоянной температуры 15
z7 § 6. Уравнение состояния реальных газов. Вириальные коэффициенты 18
z8 § 7. Экспериментальные методы определения вириальных коэффициентов 21
z9 § 8. Расчёты температуры в газовой термометрии 31
z10 § 9. Конструкции газовых термометров 34
z11 § 10. Учёт вредных факторов и поправки 44
z12 § 11. Измерение давления. Катетометры 47

Z13 Глава 2. ПЕРВИЧНАЯ ТЕРМОМЕТРИЯ. АКУСТИЧЕСКИЕ, ШУМОВЫЕ, МАГНИТНЫЕ И ДРУГИЕ ТЕРМОМЕТРЫ 54

z14 § 1. Теоретические основы акустической термометрии 54
z15 § 2. Принцип действия акустического интерферометра 56
z16 § 3. Практическая акустическая термометрия 57
z17 § 4. Шумовая термометрия. Теоретические основы 60
z18 § 5. Первичные преобразователи шумовых термометров 62
z19 § 6. Методы измерения температуры шумовыми термометрами 63
z20 § 7. Магнитная термометрия 72
z21 § 8. Практическое приложение магнитной термометрии 74
z22 § 9. Газовая термометрия с измерением диэлектрической проницаемости 77

z23 § 10. Установка для измерения диэлектрической проницаемости при разных температурах 80
z24 § 11. Газовая термометрия с измерением коэффициента преломления..... 82
z25 § 12. Газовый термометр с насыщенным паром 83

Z26 Глава 3. ПЕРВИЧНАЯ ТЕРМОМЕТРИЯ. ОПТИЧЕСКИЕ ПИРОМЕТРЫ..... 85

z27 § 1. Введение 85
z28 § 2. Теоретические основы оптической термометрии. Терминология..... 85
z29 § 3. Свойства теплового излучения. Законы излучения Вина, Стефана – Больцмана и Планка 89
z30 § 4. Тепловое излучение из полостей чёрных тел. Закон Кирхгофа..... 94
z31 § 5. Практическая реализация законов излучения. Пирометрия 96
z32 § 6. Пирометрия. Устройство полостей чёрного тела 102
z33 § 7. Пирометрия. Конструкция ленточных вольфрамовых ламп 107
z34 § 8. Оптические пирометры с исчезающей нитью..... 115
z35 § 9. Современные фотоэлектрические и другие пирометры..... 129
z36 § 10. Источники погрешностей пирометрии излучения..... 135

Z37 Глава 4. ВТОРИЧНАЯ ТЕРМОМЕТРИЯ. ЖИДКОСТНЫЕ ТЕРМОМЕТРЫ..... 137

z38 § 1. Введение 137
z39 § 2. Общее устройство и принцип работы жидкостных термометров..... 137
z40 § 3. Некоторые виды выпускаемых термометров 140
z41 § 4. Термометрические жидкости и стёкла. Конструктивные особенности термометров 148
z42 § 5. Поправки, вносимые при эксплуатации термометров, и их достижимая точность..... 152

Z43 Глава 5. ВТОРИЧНАЯ ТЕРМОМЕТРИЯ. ТЕРМОПАРЫ 158

z44 § 1. Введение 158
z45 § 2. Теоретические основы термоэлектричества 158
z46 § 3. Общие принципы устройства термопар 162
z47 § 4. Типы термопар 175
z48 § 5. Градуировка и измерительные схемы 184

z49 Глава 6. ВТОРИЧНАЯ ТЕРМОМЕТРИЯ. ТЕРМОМЕТРЫ СОПРОТИВЛЕНИЯ 189

z50 § 1. Введение. Электрическое сопротивление материалов 189
z51 § 2. Высокоточные платиновые термометры сопротивления 190
z52 § 3. Конструкция высокоточных платиновых термометров сопротивления 194
z53 § 4. Технические термометры сопротивления, платиновые и из других материалов 204
z54 § 5. Схемы измерения сопротивлений в термометрии 208

z55 Глава 7. РЕАЛИЗАЦИЯ РЕПЕРНЫХ ТОЧЕК В ПЕЧАХ И ВАННАХ СРАВНЕНИЯ 213

z56 § 1. Введение 213
z57 § 2. Печи для градуировки термометров 213
z58 § 3. Примеры реализации тройных точек 217
z59 § 4. Печи для реализации температур затвердевания металлов 220

z60 ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ 225

z61 ЗАКЛЮЧЕНИЕ 227

z62 БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК 228

V0 ВВЕДЕНИЕ

Температурные измерения давно вошли во все сферы деятельности человека и проводятся повсеместно как во всех технологических процессах, так и в лабораторной практике, а также в быту. При этом всё большую роль играет повышение точности таких измерений и их метрологическое обеспечение. Всё это обусловливает важность термометрии как единого комплекса средств измерения температуры, основанных, с одной стороны, на строгих теоретических позициях (первичная) и, с другой стороны, имеющих непосредственное практическое воплощение и применение (вторичная термометрия).

Объясняется это всё исключительной важностью температуры практически во всех сферах человеческой деятельности. Если оставить за скобками повсеместное применение температурных измерений в быту, трудно найти область хозяйственной или научной деятельности, где температура бы не использовалась. В химии и химической технологии температура влияет на подавляющее большинство свойств систем, таких как концентрация, вязкость, давление газов, плотность, растворимость, тепловые эффекты реакций, теплоёмкости, термодинамические функции, электропроводность электролитов, электродные потенциалы и так далее. Нет температурного влияния только на свойства, так или иначе связанные с количеством вещества. Хорошо известно, что скорость химических реакций зависит от температуры по экспоненте. Температура также влияет на многие другие процессы и состояния систем: фазовые и химические равновесия, фазовые переходы, практически все технологические процессы в химии и связанных с ней областях: металлургии, биологии, медицине, сельском хозяйстве, пищевой промышленности и так далее.

Учебное пособие представляет собой вторую часть издания, в которой даны описания температуры и температурных измерений, рассмотрены прикладные аспекты, а также конкретные методы и средства измерения температуры. Описаны термометры, их поверочные и измерительные схемы, преимущества и недостатки, области применения.

Профессионализм будущих химиков во многом будет формироваться знаниями о температуре и температурных измерениях и умением применять их на практике.

Внутренние гиперссылки позволяют перейти из оглавления к конкретному параграфу или главе («z№»). Для возврата в оглавление используются ссылки «v№».

Все внешние гиперссылки в данном пособии («s№») взяты из открытых источников и представлены отдельными автономными файлами, не связанными с Интернетом.

V1 Глава 1. ПЕРВИЧНАЯ ТЕРМОМЕТРИЯ. ГАЗОВЫЕ ТЕРМОМЕТРЫ

v2 § 1. Введение

Широкое распространение температурных измерений в народном хозяйстве, науке и быту ставит вопрос о кардинальной проработке всех аспектов этой деятельности, как практических, так и теоретических. Последние призваны давать основу для осуществления способов и методов измерения температуры на практике. Вопросы измерения температуры настолько актуальны, что термометрия занимает одно из главных мест в государственных метрологических службах, разработаны эталоны температуры (Государственные первичные эталоны единицы температуры для различных диапазонов) и международные температурные шкалы (МТШ-90).

Главной задачей теоретического обоснования измерения температуры является поиск таких систем в качестве термометрического тела, при использовании которых изменение соответствующего свойства могло быть легко пересчитано на температуру, а измерения не зависели бы от природы этого тела. Сделать это можно, используя уравнениям состояния системы, которое связывает температуру с каким-то другим, легко измеримым, свойством (первичная термометрия).

В повседневной жизни известны термометры, которые широко и с лёгкостью используются, такие как стеклянный ртутный термометр, металлические термометры сопротивления и термопары. Выходными физическими параметрами их являются, длина столбика ртути в капилляре, электрическое сопротивление и термо-э.д.с. Но эти величины непосредственно, с помощью каких-либо уравнений, не связаны с температурой и, по сути своей, являются вторичными. Таким образом, во всех этих случаях, требуется градуировка по термометрам, показания которых можно пересчитать на температуру через уравнение состояния.

Основным таким термометром, без которого не мыслима современная термометрия, является газовый термометр.

v3 § 2. Первичные термометры. Основания газовой термометрии

Из определения термодинамической температуры следует, что наиболее корректным способом её измерения был бы анализ работы реального цикла Карно [1, с. 50 – 57]. Однако хорошо известно, что осуществление такого цикла на практике не представляется возможным. Кроме того, даже если это было бы возможным, низкая точность измерения требуемых параметров (теплота или работа) не позволило бы провести прецизионное определение температуры. Поэтому простейшим принципом, который может быть положен в основу работы **первичных термометров** [1, с. 19 – 23], является измерение параметров газовых систем, для которых известно уравнение состояния. Теоретически это основывается на эквивалентности термодинамической и газотермометрической температуры.

Строго говоря, совершенно точные измерения могли бы быть получены только на идеальных газах, подчиняющихся **уравнению состояния идеального газа** (или **уравнению Клапейрона-Менделеева** [1, с. 20]):

$$\frac{pV}{T} = nR, \qquad (1)$$

где T – температура, p – давление, V – объём, n – число молей, R – универсальная газовая постоянная. Это уравнение может использоваться в первичной термометрии, потому что не содержит величин и параметров, которые сами бы зависели от температуры. R является фундаментальной физической константой (она может быть связана с другими константами соотношением:

$$R = kN_A, \qquad (2)$$

где k – постоянная Больцмана, N_A – число Авогадро). А значения p, V и n могут быть измерены независимо и точно на основе других **основных величин** системы СИ.

Однако выбор газов, подходящих в качестве термометрического тела термометров, и подчиняющихся требованиям идеальности, весьма невелик. Для обычных температур, а также – для повышенных и несколько более низких, идеальными газами можно считать водород,

кислород, азот и некоторые инертные газы. Водород нельзя применять в силу его экстремальной способности к проницаемости через большинство конструкционных материалов, особенно при повышенных температурах; кислород – в силу его высокой способности к окислению материалов; применение аргона ограничено из-за сравнительно большого эффективного диаметра молекулы, что приводит к заметным отклонениям от идеальности. В практике газовой термометрии используют гелий, азот и аргон [2, с. 116], причём – дифференцировано, для низких температур практически всегда – гелий, для высоких – чаще всего тот же гелий или азот, имеющий более низкую проникающую способность [3, с. 20; 4, с. 90 – 92],

Современные газовые термометры различных конструкций позволяют охватить температурный диапазон $\sim 10\ K \div 700\ K$.

Совершенно ясно, что различные температурные диапазоны (условно – для низких и высоких температур) диктуют необходимость различной конструкции газовых термометров с учётом той или иной специфики. При повышенных температурах всё более заметными становятся отклонения от идеальности даже для вышеупомянутых газов, поэтому в практических расчётах необходимо вместо уравнения (1) использовать вириальное уравнение для реальных газов [1, с. 21]:

$$pV_m = RT\left(1 + \frac{B(T)}{V_m} + \frac{C(T)}{V_m^2} + \ldots\right) \qquad (3)$$

где $V_m = V/n$ – мольный объём, $B(T)$ и $C(T)$ – второй и третий вириальные коэффициенты (первый вириальный коэффициент A равен единице).

Отклонения от идеальности реальных газов обусловлено, во-первых, необходимостью учёта эффективного объёма самих молекул в сумме и вычитания его из общего объёма системы, и, во-вторых, – сил притяжения между молекулами. В термометрии первый фактор минимизируется использованием достаточно низких рабочих давлений, то есть – плотности газа, но второй фактор обусловлен не только плотностями, но и природой газа. Существует много уравнений состояния реальных газов, но наиболее точное уравнение – (3). Второй вириальный коэффициент обусловлен в основном парными взаимодействиями молекул, третий учитывает взаимодействие между тремя молекулами, и так далее [4, с. 77]. Применение (3) в термометрии

осложняется зависимостью самих коэффициентов от температуры, но упрощается сравнительно малыми значениями третьего и последующих коэффициентов с возможностью их отбрасывания (третий коэффициент часто приходится учитывать). Кроме того, второй вириальный коэффициент $B(T)$ часто может быть рассчитан теоретически. Так или иначе, в термометрии применяется ограниченное число газов, и вириальные коэффициенты для них могут быть определены, в том числе – экспериментально. При расчётах формула (3) используется не напрямую, а относительно реперной температуры, чаще всего – **тройной точки воды**.

Уравнение состояния с вириальными коэффициентами (3) перестаёт удовлетворять требованиям термометрии при высоких плотностях, а также при очень высоких и очень низких температурах. Помимо всего прочего, при высоких температурах может начинаться ионизация газа. что сразу делает это уравнение неприемлемым.

Принципиальная схема газового термометра представляет собой сосуд с определённым количеством газа n. Объём сосуда V (для пересчёта на V_m) и давление газа p могут быть измерены и по (3) – рассчитана температура. В основном используется три вида газовых термометров: **постоянного объёма**, **постоянного давления** и **постоянной температуры**.

v4 § 3. Газовый термометр постоянного объёма

Схема работы термометра представлена на рис. 1. Газ находится в термостатируемом объёме V_g, который соединён тонкой трубкой с U-образным ртутным манометром. Левое и правое колена этого манометра – стеклянные (закрашенная часть), снизу эти трубки соединены гибким шлангом (показан штриховыми линиями), в простейшем представлении – резиновым. Такое устройство позволяет повышать давление в левом колене при поднятии правого колена (гибкий шланг позволяет это сделать). Сначала газовый объём V_g термостатируется при опорной температуре T_0 (например, – тройной точки воды) – рис. 1а. Уровень ртути в левом колене фиксируется на определённой отметке с помощью перемещения правого колена. Давление в правом колене может быть или нулевым (вакуумная

откачка), или каким-то фиксированным. В этом состоянии измеряется разность давлений в манометре p_0 (если правое колено откачано, это будет абсолютным давлением). Газ занимает объём V_g и объём соединительной трубки. Затем температура в V_g повышается до T (рис. 1б) с помощью термостата. Уровень ртути в левом колене при этом понижается, а потом опять доводится до фиксированной отметки поднятием правого колена. В конечном состоянии уровень ртути в правом колене оказывается выше, и мы получаем новую разницу уровней p, которая отражает увеличение давления при повышении температуры от T_0 до T. Увеличение давления составит $p - p_0$. Объём газа в состояниях а) и б) будет одинаковым.

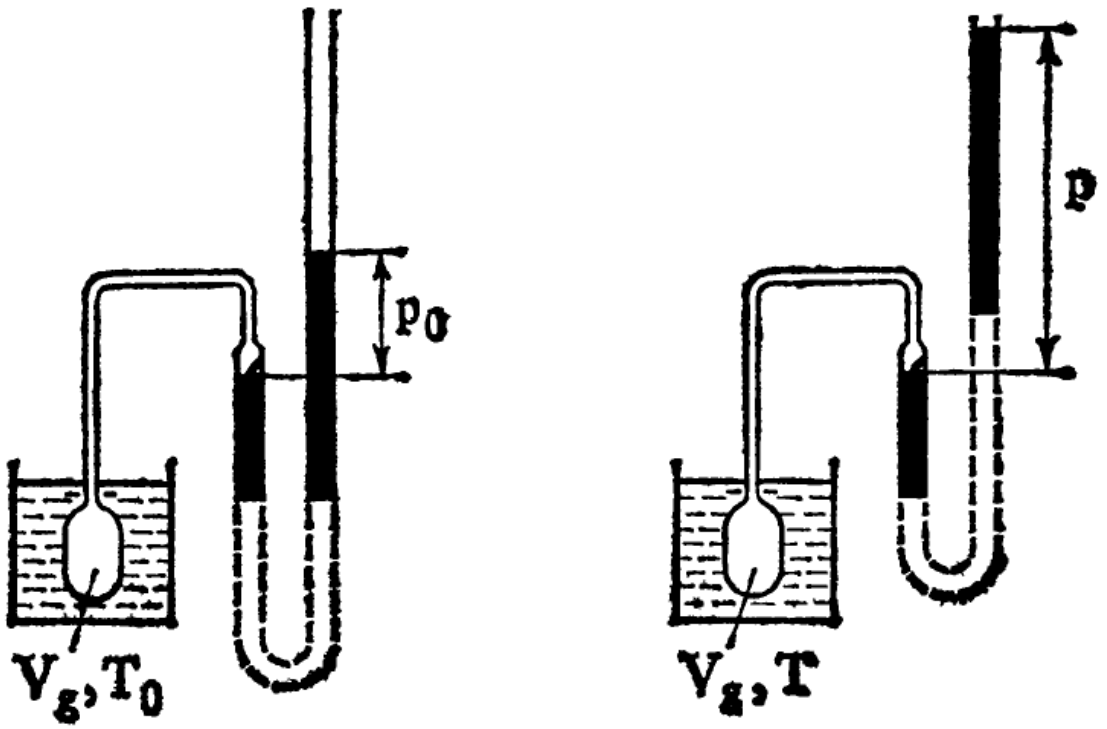


Рис. 1. Газовый термометр постоянного объёма. Принцип действия [2, с. 117]

Получим расчётную формулу, для простоты – в приближении идеального газа. Из закона Клапейрона (см. (1)), или – Шарля, имеем:

$$\frac{p_0}{T_0} = \frac{p}{T} \Rightarrow T = T_0 \frac{p}{p_0} \qquad (4)$$

К недостаткам схемы можно отнести влияние объёма соединительной трубки и выделение растворённого газа из стенок сосуда при повышении температуры. Кроме того, практическая реализация описанной схемы работы манометра довольно сложна. Схема обладает тем преимуществом, что не требует измерения объёма, что всегда сопряжено с большими погрешностями.

v5 § 4. Газовый термометр постоянного давления

На рис. 2 показана схема работы термометра постоянного давления. В исходном состоянии газ термостатируется в объёме V_g при опорной температуре T_0. Такая же температура имеет место быть в калиброванном объёме V, который вначале полностью заполнен ртутью до верхней (нулевой) метки. Уровень ртути в этом объёме может понижаться или повышаться при открытом кране естественным образом или с помощью каких-то внешних устройств.

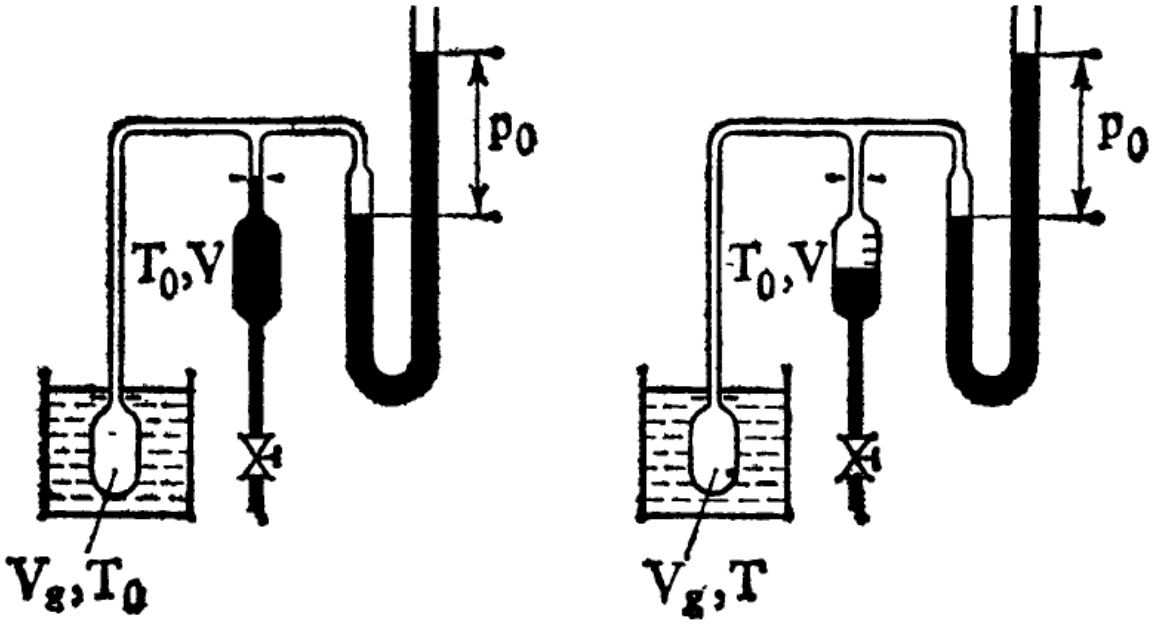


Рис. 2. Газовый термометр постоянного давления. Принцип действия [2, с.117]

В состоянии равновесия измерительный манометр, находящийся справа, имеет разность уровней p_0, причём левый уровень отмечается. Общее количество газа n состоит из его количества в объёме V_g:

$$n_1 = \frac{p_0 V_g}{RT_0} \tag{5}$$

и в объёме соединительных трубок и верхней части левого колена манометра V_1:

$$n_2 = \frac{p_0 V_1}{RT_0} \tag{6}$$

(формулы получены из (1) в приближении идеального газа). Таким образом, в исходном состоянии:

$$n = n_1 + n_2 \tag{7}$$

После повышения температуры в термостате до T газ расширяется и уровень ртути в левом колене опускается, а в правом – повышается. Чтобы привести манометр в исходное состояние (левый уровень – на сделанной отметке и разность уровней – p_0), открывается кран и понижается уровень ртути в калиброванном объёме, при этом газ занимает часть этого объёма V. Затем кран закрывается. Таким образом, расширившийся газ фактически занимает объём V, а состояние манометра не изменяется. То же самое количество газа n теперь распределено, во-первых, в объёме V_g:

$$n_3 = \frac{p_0 V_g}{RT}, \tag{8}$$

во-вторых, в объёме соединительных трубок и верхней части левого колена манометра V_1 – n_2, и, в-третьих, в калиброванном объёме V:

$$n_4 = \frac{p_0 V}{RT_0} \tag{9}$$

После установления равновесия имеем:

$$n = n_3 + n_2 + n_4 \tag{10}$$

Приравниваем:

$$n = \frac{p_0 V_g}{RT_0} + \frac{p_0 V_1}{RT_0} = \frac{p_0 V_g}{RT} + \frac{p_0 V_1}{RT_0} + \frac{p_0 V}{RT_0} \tag{11}$$

Откуда можно получить:

$$T = T_0 \frac{V_g}{V_g - V} \qquad (12)$$

– формула для расчёта искомой температуры T.

Недостатком схемы остаётся выделение растворённого газа из стенок сосуда при повышенных температурах и добавляются погрешности волюмометрических измерений. Влияние объёма соединительной трубки значительно меньше, чем в предыдущей схеме. В целом эта схема считается более точной.

v6 § 5. Газовый термометр постоянной температуры

Существенным недостатком предыдущих схем являлась десорбция газа из стенок установки при повышении температуры до измеряемой. При этом выделяющийся газ мог существенно искажать значения, особенно при больших измеряемых температурах. В рассматриваемой схеме (рис. 3), газ в объёме V_g термостатируется при измеряемой температуре T, а измерительная часть установки (всё, что выше штриховой линии) – при опорной температуре T_0, и на протяжении всего эксперимента эти температуры не меняются (режим

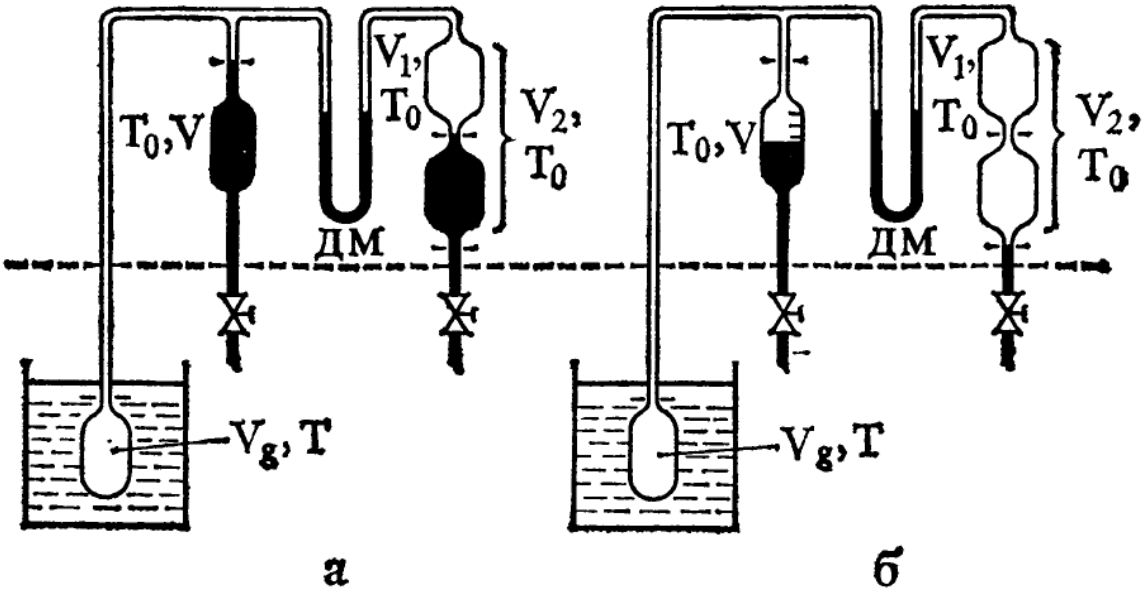


Рис. 3. Газовый термометр постоянной температуры. Принцип действия [2, с. 118]

постоянной температуры). Определение же температуры T происходит при изменении объёмов в верхней части установки и их сравнения. Измерительная часть установки состоит из двух калиброванных объёмов, левого (V) и правого (V_1 или V_2), которые могут быть заполнены ртутью при открытии нижних кранов. Между этими объёмами располагается дифференциальный манометр (ДМ). который разделяет левую и правую часть установки, и по которому можно выставлять одно и то же давление в обеих частях по одинаковому уровню ртути. При открытии кранов ртуть в сосудах может подниматься или опускаться, например, при поднятии или опускании внешнего резервуара со ртутью по сообщающимся сосудам, или просто при изменении давления во внешних устройствах.

Левый сосуд представляет собой калиброванный цилиндр с делениями, а правый – набор калиброванных объёмов (два, как на рис. 3, или больше), или, так же, калиброванный цилиндр с делениями, но большего размера.

При измерении вначале (рис. 3а) левый сосуд (V) полностью заполнен ртутью, а в правом газ (в количестве n_2) занимает объём V_1 – то есть первый калиброванный объём:

$$n_2 = \frac{p_0 V_1}{RT_0} \tag{13}$$

(Здесь p_0 – давление в установке в исходном состоянии).

В левой части газ в количестве n_1 находится в объёме V_g при температуре T:

$$n_1 = \frac{p_0 V_g}{RT} \tag{14}$$

После установления равновесия (в этом плане правый сосуд более удобно иметь в виде цилиндра с делениями, а не набора отдельных объёмов, так как трудно подогнать соответствующее соотношение V_1 и V_g, тем более, что оно будет меняться при другой температуре T) можно приступить к непосредственному определению температуры T. Для этого правый измерительный объём увеличивается с V_1 до V_2 с помощью крана. Затем в левом цилиндре уровень ртути также понижается до установления одинакового давления p в обеих частях установки; это фиксируется по ДМ. При

этом газ в левой части установки расширяется в объём V (всего – в количестве n_4), величина которого устанавливается по шкале. (На практике увеличение объёмов надо делать одновременно или попеременно небольшими порциями, так как ДМ очень чувствительный). Таким образом:

$$n_1 = n_3 + n_4 = \frac{pV_g}{RT} + \frac{pV}{RT_0} \tag{15}$$

(Здесь n_3 – количество газа, оставшегося в объёме V_g).

В правой части установки имеем

$$n_2 = \frac{pV_2}{RT_0} \tag{16}$$

Приравниваем:

$$n_2 = \frac{p_0 V_1}{RT_0} = \frac{pV_2}{RT_0} \tag{17}$$

Откуда:

$$p_0 = p\frac{V_2}{V_1} \tag{18}$$

Приравниваем:

$$n_1 = \frac{p_0 V_g}{RT} = \frac{pV_g}{RT} + \frac{pV}{RT_0} \tag{19}$$

С учётом () имеем:

$$\frac{V_2 V_g}{V_1 T} = \frac{V_g}{T} + \frac{V}{T_0} \tag{20}$$

Окончательно:

$$T = T_0 \frac{V_g}{V}\left(\frac{V_2}{V_1} - 1\right) \tag{21}$$

– расчётная формула для вычисления температуры T.

Опорная температура T_0 может быть любой, например – комнатной. Важно лишь, чтобы она была чётко зафиксирована. Выставить её можно, например, проведя измерения при T, равной тройной точке воды.

Описанная схема считается самой точной для газовых термометров, хотя – и самой трудоёмкой. В ней сведены к минимуму

погрешности. вносимые адсорбцией и десорбцией газов из стенок сосудов. Для снижения влияния соединительных трубок их объём может быть откалиброван, так как он по схеме эксперимента не меняется (за исключением трубки, подходящей к V_g), и включён в соответствующие объёмы V и V_1.

Правда, остаются ещё некоторые погрешности, общие для всех газовых термометров, такие, как изменение объёма сосуда V_g и диффузия газа через стенки сосуда наружу, но они сравнительно невелики.

v7 § 6. Уравнение состояния реальных газов. Вириальные коэффициенты

Как уже отмечалось, необходимость учёта реальности газов при использовании уравнения (1) обусловлена, прежде всего, наличием сил взаимодействия между молекулами. Кроме того, общий эффективный объём молекул должен быть вычтен из всего объёма системы. Это и приводит к уравнению вида (3) с вириальными коэффициентами. которые представляют собой разложение по степеням плотности или мольного объёма. Второй вириальный коэффициент учитывает парные взаимодействия между молекулами, третий отражает суммарные взаимодействия трёх молекул, четвёртый – четырёх, и так далее. В области термометрии вклад третьего и последующих коэффициентов весьма мал, кроме области самых низких температур.

Теоретически ряд в уравнении (3) – бесконечный, на практике его всегда ограничивают несколькими членами, причём значения самих вириальных коэффициентов при этом могут сильно меняться. Это означает, например, что если использовать только второй и третий вириальный коэффициент, и коэффициент $C(T)$ при этом будет иметь какое-то значение, то это значение может сильно измениться в случае использования трёх вириальных коэффициентов $B(T)$, $C(T)$ и $D(T)$. Это не касается $B(T)$, так как он является определяющим членом ряда и его значение меняется мало.

Основной проблемой использования уравнения (3) является зависимость вириальных коэффициентов от температуры. Так как это уравнение вытекает из теории, имеется возможность рассчитать

зависимость $B = f(T)$ с некоторой точностью и сократить необходимый объём экспериментальной работы по приведению (3) к виду, используемому в термометрии. Третий и последующие коэффициенты значительно меньше поддаются теоретической оценке.

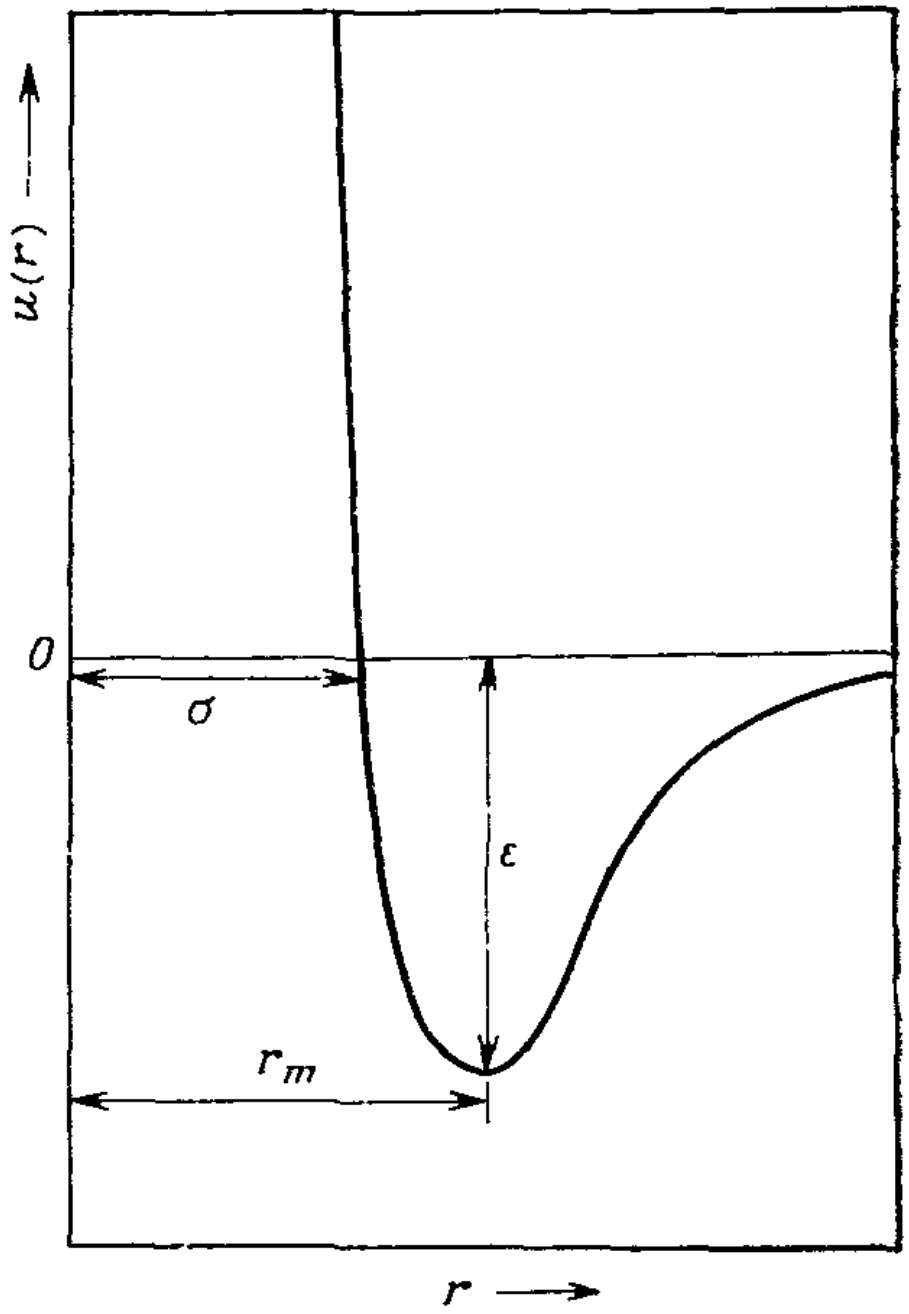


Рис. 4. Потенциальная энергия взаимодействия двух молекул u в зависимости от расстояния r. σ – эффективный диаметр молекулы; ε – глубина потенциальной ямы; r_m расстояние между молекулами при равновесии. [4, с. 79]

Энергия взаимодействия двух молекул представляется известной диаграммой – рис. 4, – и хорошо описывается потенциалом Леннарда – Джонса:

$$u(r) = 4\varepsilon\left(\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6}\right) \tag{22}$$

Эта зависимость позволяет рассчитать второй и даже третий вириальные коэффициенты. На рис. 5 приведены результаты экспериментов и теоретических расчётов по 2 – 5 вириальным коэффициентам [5].

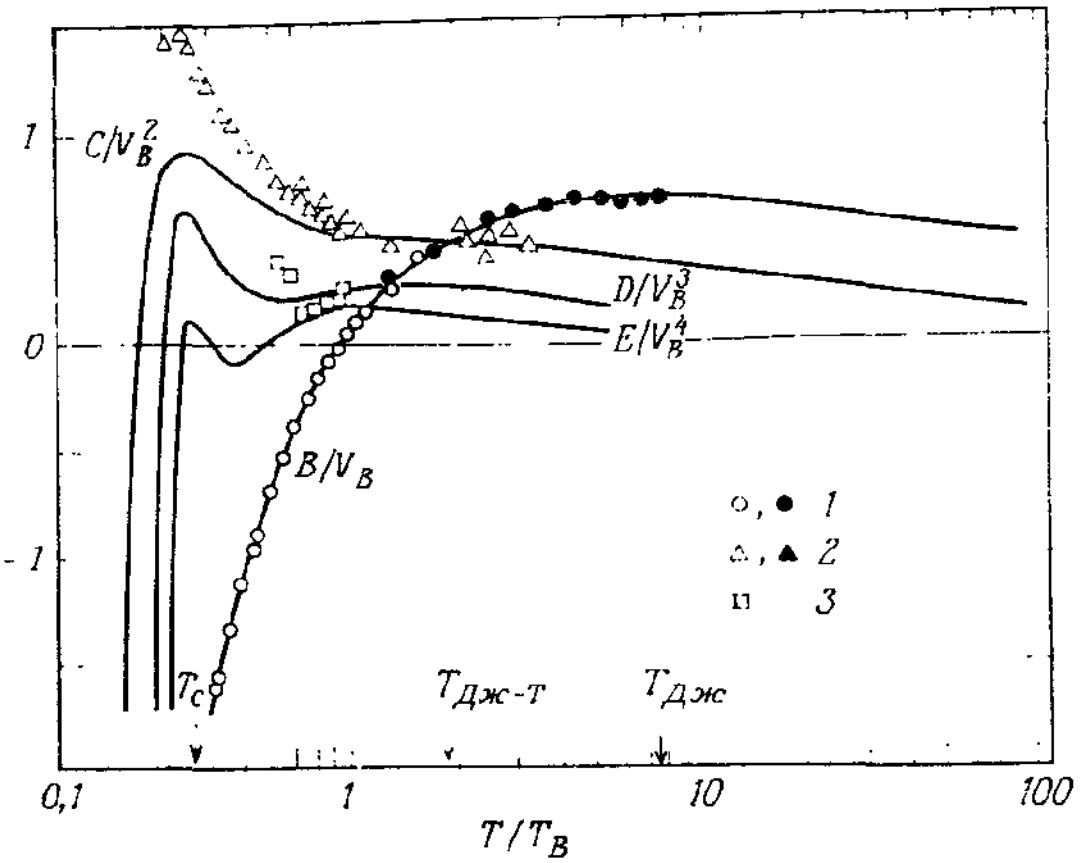


Рис. 5. Температурная зависимость второго B – (1), третьего C – (2), четвёртого D – (3) и пятого E вириальных коэффициентов в приведённых единицах. T_B – температура Бойля; T_C – критическая температура; $T_{Дж-Т}$ – температура Джоуля – Томсона (величина B/T максимальна); $T_{Дж}$ – температура Джоуля, соответствующая максимуму коэффициента B. [4, с. 81]

Здесь

$$V_B = T\left(\frac{dB(T)}{dT}\right)_{T=T_B}, \qquad (23)$$

где T_B – точка Бойля, то есть температура, при которой $B(T)=0$

При низких температурах дальнодействующие силы притяжения превалируют во взаимодействии между молекулами, при этом некоторую устойчивость приобретают пары молекул, группирующиеся вместе. Это приводит к эффекту некоторого понижения давления и отрицательной величине $B(T)$. При более высоких температурах увеличивается интенсивность столкновений между молекулами, бóльшую роль играют силы отталкивания, часть объёма как бы пропадает, давление несколько повышается и величина $B(T)$ становится положительной. При дальнейшем повышении температуры оболочки молекул деформируются с уменьшением объёма самих молекул, и это, в свою очередь, приводит к уменьшению $B(T)$.

Наиболее близкой к истине является формула для расчёта второго вириального коэффициента:

$$B(T) = -\frac{2\pi N_A}{3kT}\int_0^\infty \exp\left(-\frac{u(r)}{kT}\right)\frac{du(r)}{dr}r^3 dr \qquad (24)$$

где N_A – число Авогадро.

v8 § 7. Экспериментальные методы определения вириальных коэффициентов

Во многих конструкциях газовых термометров и других приборов для проведения $p-V-T$ измерений применяется устройство, разработанное Робертом Бойлем ещё в XVII веке (рис. 6). Оно представляет собой U-образный сосуд, снизу которого подведена трубка для заполнения ртутью. Левое калиброванное колено (с делениями) запаяно, а правое, более высокое – открыто, и сообщается или с атмосферой, или с откачиваемым объёмом. Устройство находится в термостатируемой камере (при известной или определяемой температуре, в зависимости от целей исследования). В

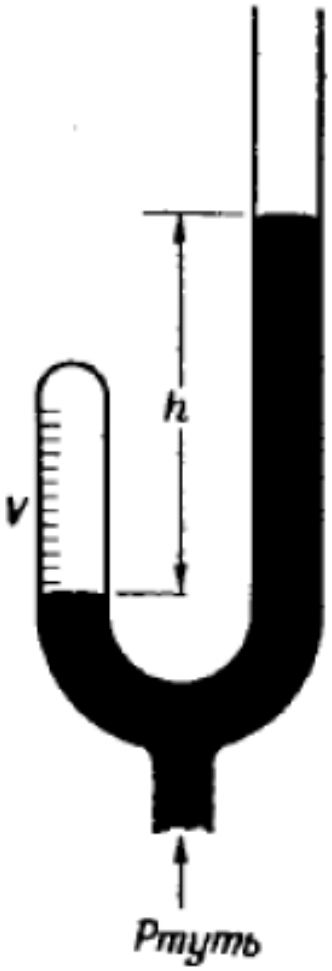


Рис. 6. Прибор Бойля для $p - V - T$ измерений [5, с. 81]

исходном состоянии ртуть находится в нижней трубке, которая с помощью гибкого шланга (в простейшем представлении – резинового) сообщается с чашкой, в которую заливается ртуть. Чашка может перемещаться вверх и вниз, изменяя уровень ртути в приборе. В исходном состоянии оба колена сосуда сообщаются друг с другом и могут быть заполнены исследуемым газом. При поднятии уровня ртути происходит отсечение левого объёма. В этот момент давление газа в обоих коленах одинаково и может быть измерено каким-то устройством, соединённым с правым коленом. При дальнейшем поднятии уровня ртути газ в левом колене будет сжиматься и его давление – возрастать. При этом газ в правом колене может быть откачан, или его давление может быть зафиксировано как атмосферное или какое-то промежуточное, важно лишь, чтобы оно было несколько

меньше давления в левом колене. Таким образом, мы получаем дифференциальный манометр с возможностью определения абсолютного давления газа в левом колене. Кроме этого, там же может быть определён объём газа, так как левый резервуар калиброван и имеются деления. Масса отсечённого газа может быть взвешена после проведения эксперимента (необходимые методики существуют). Таким образом, может быть получена вся информация по $p-V-T$-измерениям. В настоящее время непосредственно для этого прибор уже не используется, но может входить, как составная часть. в конструкцию газовых термометров (§ 3 – 5) и других установок.

Абсолютные методы определения вириальных коэффициентов позволяют определить их величины из непосредственных измерений давления, объёма и температуры.

Один из самых очевидных методов состоит в помещении известного количества газа (определяется взвешиванием) в сосуд известного объёма и измерении давления при различных температурах. Такие методы применялись в первой половине XX века, обладали низкой точностью и в настоящее время не используются.

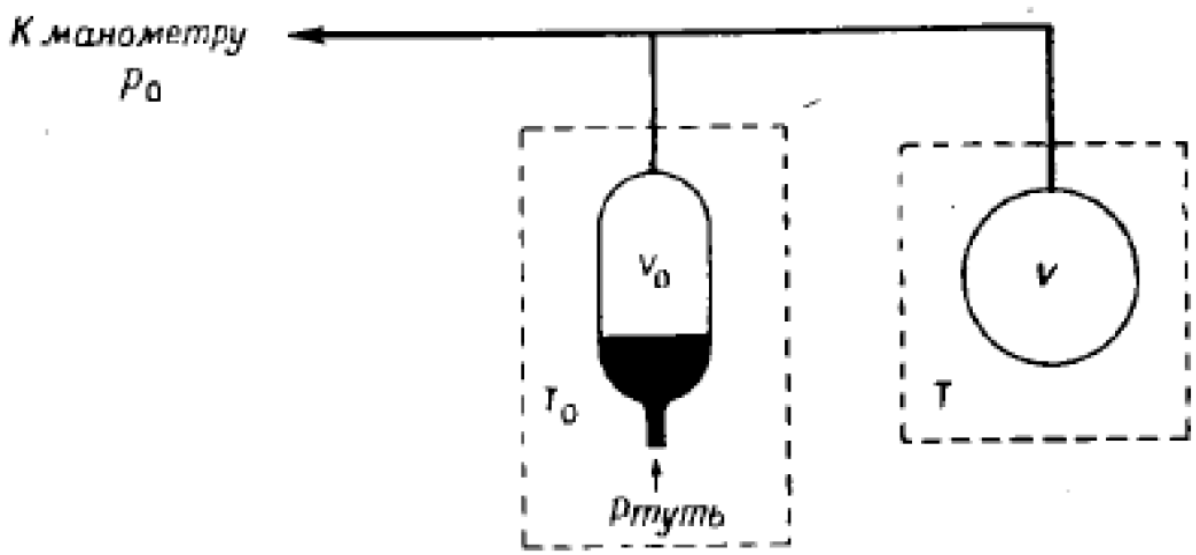


Рис. 7. Газовый термометр постоянного давления для $p-V-T$ измерений при низких давлениях [5, с. 83]

Газовый термометр постоянного давления (см. § 4) использовался для определения вторых вириальных коэффициентов таких газов, как азот, этан, этилен, диоксид углерода, орто- и параводород, орто- и парадейтерий, – рис. 7. Газ при температуре опыта T находится в постоянном калиброванном известном объёме V, а при фиксированной температуре T_0 (чаще всего – $0°C$) – занимает переменный объём V_0. Постоянное давление в системе p_0 контролируется сторонним манометром малого объёма и при изменении T регулируется уровнем ртути в V_0. При этом часть газа переходит из одного объёма в другой или наоборот; его количество определяется по изменению объёма V_0 при известном p_0. Последнее предполагает, что вириальные коэффициенты при температуре T_0 должны быть известны, поэтому они определяются в предварительном опыте, когда объём V находится при температуре T_0.

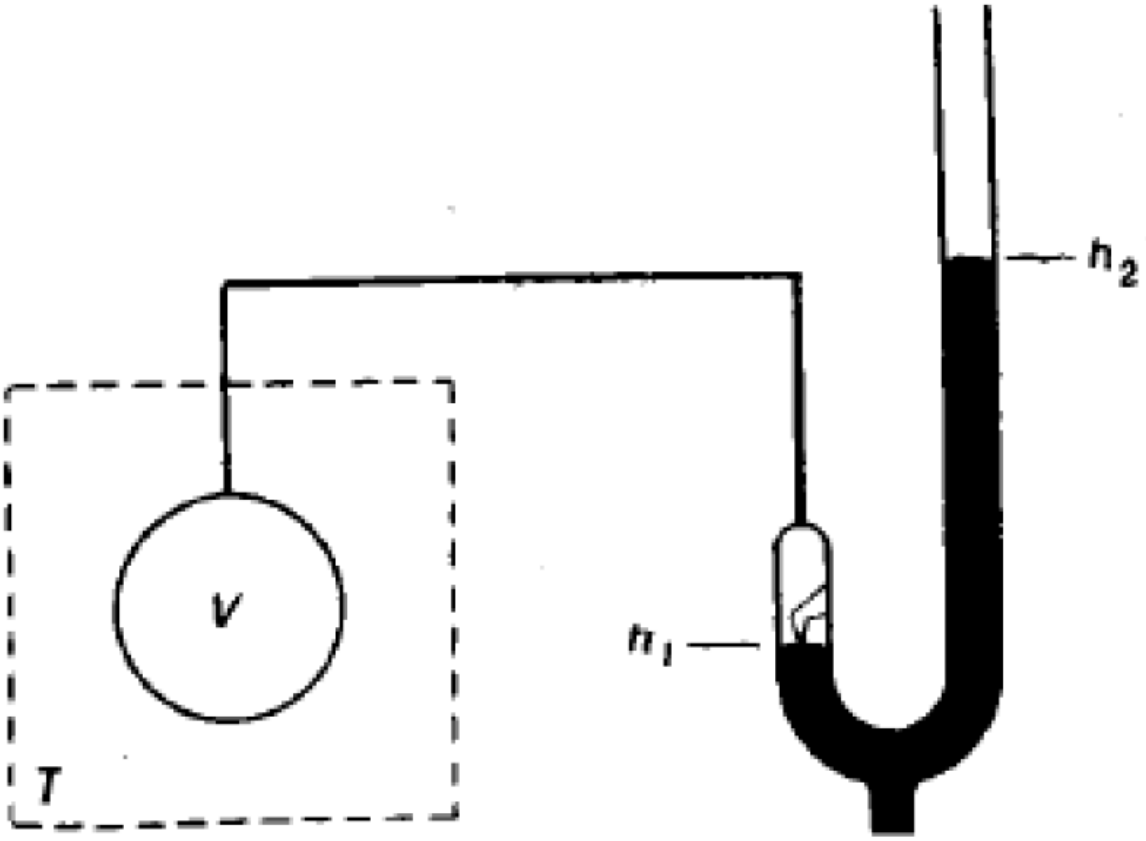


Рис. 8. Газовый термометр постоянного объёма для $p-V-T$ измерений при низких давлениях [5, с. 83]

В газовом термометре постоянного объёма (см. § 3) – V, при изменении температуры T меняется давление в системе – рис. 8. Объём контролируется указателем уровня ртути, находящемся в левом колене манометра (это допускает автоматизацию). Уровень подгоняется повышением или понижением внешней чашки со ртутью (или другим устройством), при этом уровень ртути в правом колене может быть разным в зависимости от температуры. Этот уровень определяет давление как разность $\left(h_2 - h_1\right)$. Для определения вторых

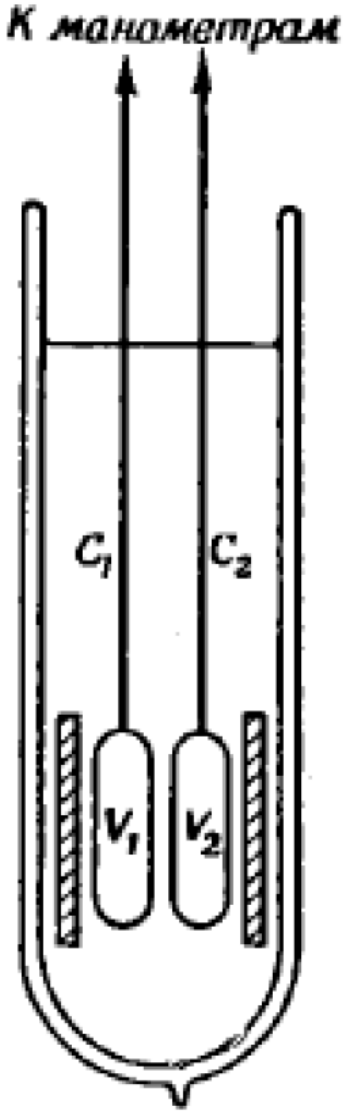


Рис. 9. Сдвоенный газовый термометр постоянного объёма [5, с. 87]

вириальных коэффициентов проводится несколько серий измерений при различных плотностях газа. Таким образом были измерены коэффициенты для, например, окиси и закиси азота при температурах ниже комнатной. Основным источником погрешностей являлось изменение плотности газа в балластном объёме (соединительный капилляр и верхняя часть левого колена).

Установка, спроектированная Кистемакером и Кеезомом [6] – рис. 9, представляла собой сдвоенный газовый термометр постоянного объёма, одинаковые сосуды V_1 и V_2 которого заполнялись газом под разным давлением. Оба сосуда находились внутри термостатирующего медного кольца и помещены в дьюар. Это позволяло одновременно получить две точки на изотерме $p-V$, которых оказывалось достаточно для построения этой изотермы при низких давлениях и температурах. Увеличение точности обеспечивалось сокращением времени эксперимента, усовершенствованием измерительных манометров, уменьшением величины балластных объёмов C_1 и C_2 (одинаковых). Кистемакер и Кеезом на этой установке измерили второй вириальный коэффициент гелия вплоть до 1.84 K.

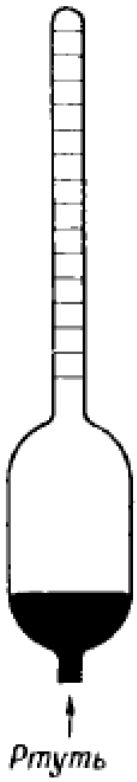


Рис. 10. Схема трубки для сжатия газов [5, с. 84]

В $p-V-T$-измерениях также используются усовершенствованные приборы Бойля (рис. 6). Одним из таких усовершенствований является трубка для сжатия газа – рис. 10. Размеры остальных частей установки и количество газа должны быть подобраны таким образом, чтобы наибольшая чувствительность приходилась на сжатие газа в узкой проградуированной трубке. Ошибки измерений связаны в основном с адсорбцией газа на стенках сосуда.

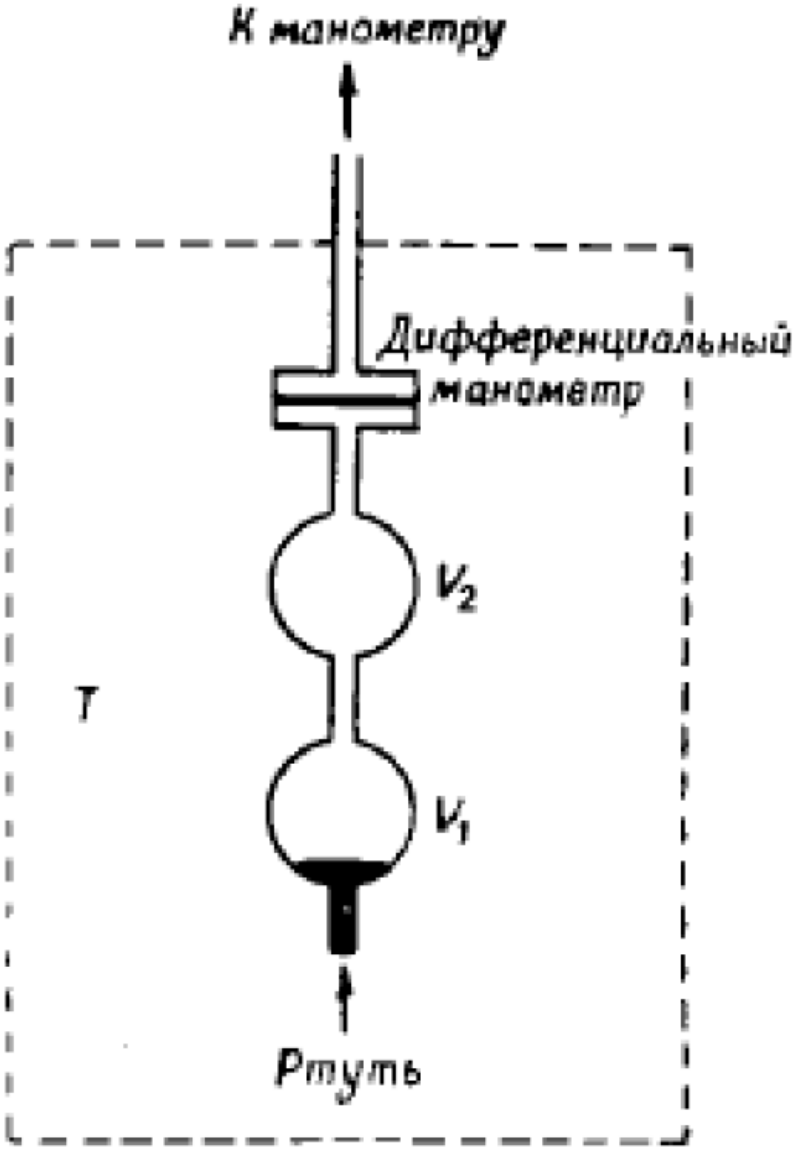


Рис. 11. Вариант прибора Бойля с отношением давлений [5, с. 84]

Другой вариант прибора Бойля показан на рис. 11. Измерительный манометр вынесен из термостатируемой при температуре опыта T зоны. Равенство давления вспомогательного газа (например, азота) в этом манометре и исследуемого газа в объёмах V_1 и V_2 контролируется чувствительным дифманометром (например, U-образным ртутным или мембранным с измерением ёмкости). Давление газа p_1 и p_2 измеряется при заполнении калиброванных объёмов $(V_1 + V_2)$ и V_2 соответственно. Количество газа при этом точно известно. В расчётные формулы входят не абсолютные значения V_1 и V_2, а их отношение V_1/V_2. Последнее устанавливается с помощью газа, близкого к идеальному, вириальные коэффициенты которого уже известны.

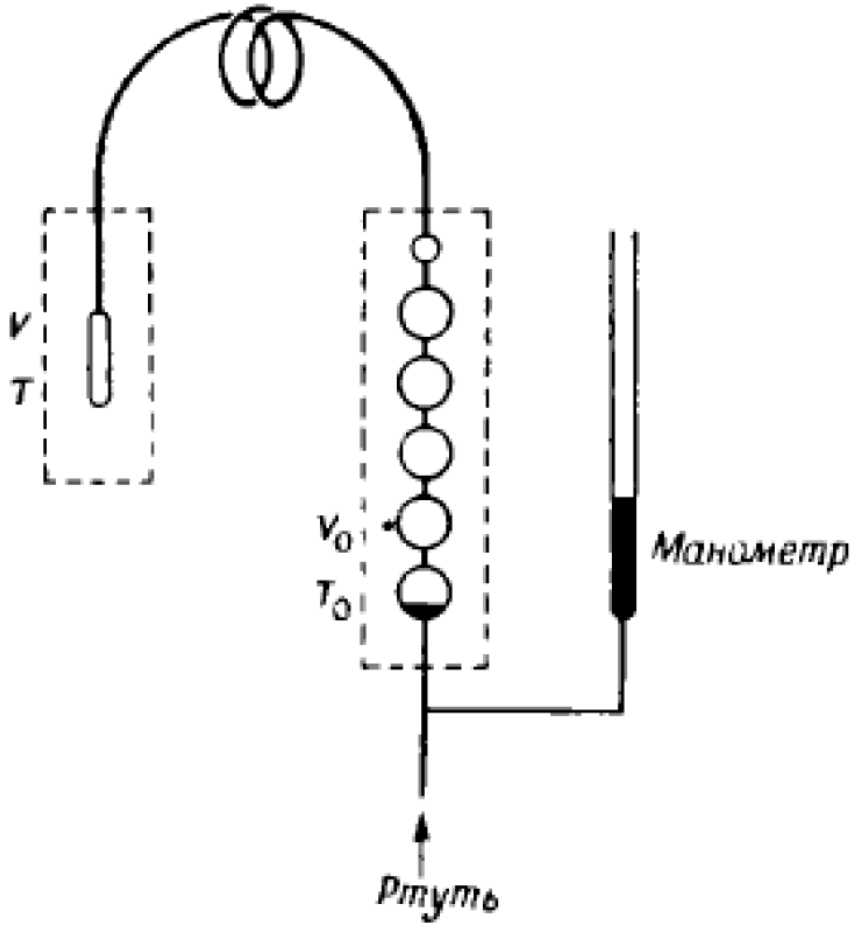


Рис. 12. Установка Лейденской лаборатории для измерения сжимаемости газообразного гелия [5, с. 87]

На рис. 12 представлена установка для исследования сжимаемости газообразного гелия при очень низких температурах (лаборатория в Лейдене). Она представляет собой вариант газового термометра постоянного давления, в котором калиброванные объёмы и ртуть находятся при комнатной температуре.

Зачастую точность измерения коэффициентов с помощью перечисленных вариантов прибора Бойля оставляет желать лучшего. Недостатком большинства из них также является ограниченность температурного интервала измерений из-за использования ртути при температуре опыта.

В методе последовательного расширения (рис. 13) нет контакта газа со ртутью, что позволяет существенно расширить температурный диапазон измерения, а кроме этого – заметно повысить точность. В этом методе известное количество газа (которое определяется в независимых измерениях), находящееся в калиброванном исходном объёме, последовательно расширяется в несколько объёмов (на рисунке – в четыре), также калиброванных. Происходит это при открытии соответствующих вентилей. Объёмы расширения должны быть предварительно откачаны. Чтобы исключить натекания, на практике эти объёмы можно соединить через вентили с системой откачки и отключать её непосредственно перед процедурой

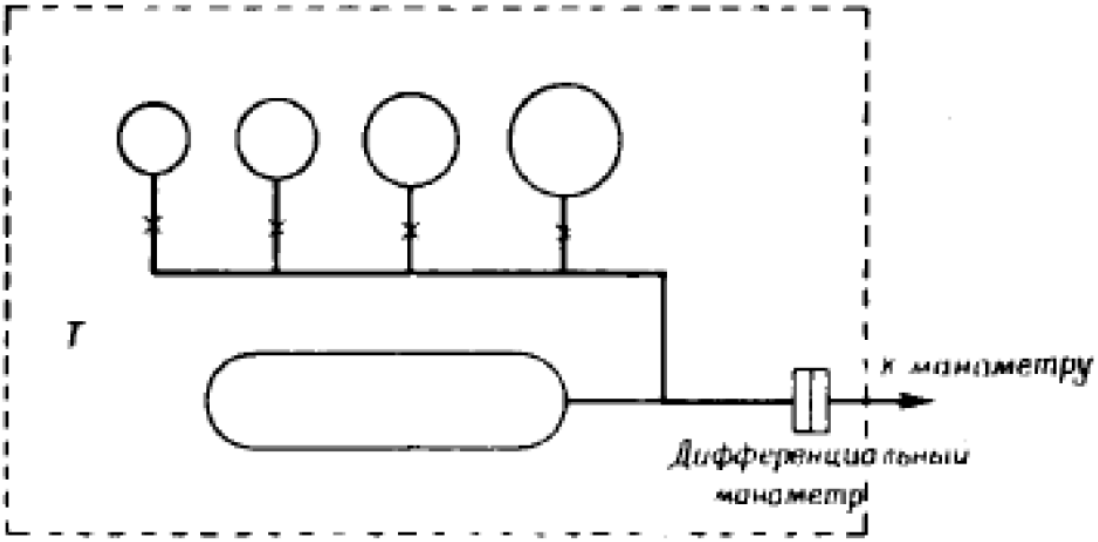


Рис. 13. Установка метода последовательного расширения [5, с. 86]

расширения газа в данный объём. После каждого расширения измеряется давление в системе. Таким образом, получается процесс измерения, как бы «обратный» методу расширения, но, по факту. – с теми же экспериментальными результатами. Метод чувствителен к качеству конструкции вентилей и дифференциального манометра, которые находятся при температуре опыта, которая может быть сравнительно высокой. На такой установке, при использовании дифференциального манометра со стеклянной мембраной, было получено пятикратное увеличение точности по сравнению с прибором Бойля [5, с. 86].

В методе Барнетта, который также является методом расширения, вместо нескольких объёмов расширения используется один, который откачивается перед каждым расширением. таким образом, здесь имеет место работа с переменным количеством газа. Соотношение объёмов предварительно калибруется по «эталонному газу», что позволяет избежать необходимости знать точно величину самих объёмов и даже количество газа. Метод применяется в основном при давлениях выше $1\,атм$.

Относительные методы определения вириальных коэффициентов позволяют их вычислить на основе измерений смежных величин, таких, как плотность газа, или определить соотношение $\Delta B/\Delta T$, где B – второй вириальный коэффициент. В последнем случае требуется знать абсолютное значение B при одной какой-нибудь температуре.

Многие из описанных выше методов можно использовать и для относительных измерений.

В методе микробаланса в газовую камеру помещают чувствительные весы, на одном коромысле которого прикрепляют поплавок. Камеру сначала заполняют эталонным газом, устанавливают температуру и давление и балансируют весы. Затем из камеры удаляют эталонный газ и закачивают исследуемый. Весы балансируют, меняя давление этого газа; таким образом, получается равенство плотностей двух газов. При использовании метода для определения вириальных коэффициентов имеет место высокая точность, но метод чувствителен к примесям и температурный диапазон невелик.

Сдвоенный газовый термометр постоянного давления, подобный изображённому на рис. 7, также был использован для относительных измерений. Оба сосуда V, заполненные исследуемым и эталонным газом при одинаковом давлении (это контролируется дифманометром), находятся при температуре опыта, а объёмы V_0 – при комнатной температуре. При измерениях давление в сосудах V_0 понижается на одинаковую величину путём выпуска ртути из их нижней части. Так как уравнения состояния газов разные, количества удалённой при этом ртути будет различно, и по разности масс легко определить разность удельных объёмов. Метод очень чувствительный; в частности, с его помощью была обнаружена разность вириальных коэффициентов изотопных метанов.

Аналогичным образом может быть сдвоен газовый термометр постоянного объёма (принципиальная схема – рис. 8). В начале измерений исследуемый и эталонный газы находятся в сосудах V при одинаковых давлении (по дифманометру) и температуре T. Затем температура повышается примерно на $1\,K$, что приводит к различному повышению давления в двух сосудах. Эта разность фиксируется дифманометром и может быть пересчитана на отношение $\Delta B/\Delta T$. Прибор использовался для определения вторых вириальных коэффициентов различных модификаций и изотопов водорода, эталонным газом служил гелий.

Существуют похожие методы. в которых осуществляется изотермическое расширение или сжатие газов, причём ртуть находится не при температуре опыта, а при комнатной. При этом удалённая из системы ртуть взвешивается, то есть её количество измеряется более точно. Чаще всего в этих методах определяется, опять-таки, отношение $\Delta B/\Delta T$.

По большей части относительные измерения вириальных коэффициентов выполняются с большей точностью, чем абсолютные.

v9 § 8. Расчёты температуры в газовой термометрии

Одним из основных **методов** термометрии является расчёт **по абсолютным** $p-V$**-изотермам**. В колбу известного объёма V газового термометра последовательно добавляют определённые

количества газа n и получают соответствующие давления p. При этом искомая температура T системы остаётся постоянной, хотя и неизвестной. Уравнение (3) можно привести к виду:

$$\frac{pV}{nR} = T\left(1 + B(T)\left(\frac{n}{V}\right) + C(T)\left(\frac{n}{V}\right)^2 + \ldots\right) \tag{25}$$

и рассмотреть полученную зависимость $pV/(nR)$ от n/V. Её экстраполяция на нулевую плотность (то есть концентрацию n/V) даст искомую температуру T.

Количество газа n может быть определено взвешиванием, что всегда трудоёмко, или – рассчитано по следующей методике [4, с. 86-87]. Если известны вириальные коэффициенты газа при опорной температуре $T_0 = 273{,}15\ K$, можно, после дополнительных измерений, рассчитать величину $pV/(nR)$ в ряде опытов. Для гелия при T_0 значимым является только $B(T)$, так как при атмосферном давлении вклад остальных коэффициентов составляет менее 10^{-6} относительных единиц. В этом случае для гелия уравнение (25) примет вид:

$$nR = \frac{pV}{T_0}\left(1 + B(T_0)\frac{n}{V}\right)^{-1} \tag{26}$$

К колбе газового термометра объёмом V, находящуюся при температуре опыта T и предварительно откачанную, через закрытый вакуумный вентиль и соединительную трубку присоединяют опорный объём V_r, который заполняется гелием до давления p_i при температуре T_0. После открытия вентиля и установления равновесия давление в опорном объёме составит p_f. Тогда количество газа в колбе термометра n будет равно разности между первоначальным n_i и конечным n_f количеством в опорном объёме (индексы соответствующие):

$$n = n_i - n_f \tag{27}$$

или

$$nR = n_i R - n_f R \tag{28}$$

С учётом (26) и заменяя приближенно множитель при вириальном коэффициенте n/V по уравнению Клапейрона-Менделеева (1), имеем:

$$nR = \frac{p_i V_r}{T_0}\left(1 + B(T_0)\frac{n_i}{V_r}\right)^{-1} - \frac{p_f V_r}{T_0}\left(1 + B(T_0)\frac{n_f}{V_r}\right)^{-1} = \\ = \frac{V_r}{T_0}\left(\frac{p_i}{1 + B(T_0)\,p_i/(RT_0)} - \frac{p_f}{1 + B(T_0)\,p_f/(RT_0)}\right) \tag{29}$$

Упомянутая замена правомочна, так как член с вириальным коэффициентом много меньше единицы и это не сказывается на точности всей скобки. Далее, в выражении (29) можно сделать поправки на «вредный» объём соединительной трубки и вентиля D_i и D_f, которые можно представить, как:

$$D = \int_0^L \frac{A_j(x)}{T_j(x)}dx \tag{30}$$

где $T_j(x)$ – температура j-го элементарного объёма $A_j(x)dx$ соединительной трубки, поперечное сечение которой $A_j(x)$; L – полная длина. Эти поправки рассчитываются предварительно из геометрии установки. С их учётом выражение (29) примет вид:

$$nR = \frac{V_r}{T_0}\left(\frac{p_i}{1 + B(T_0)\,p_i/(RT_0)} - \frac{p_f}{1 + B(T_0)\,p_f/(RT_0)}\right) + p_i D_i - p_f D_f = \\ = \frac{V_r}{T_0}\left(\frac{p_i}{1 + B(T_0)\,p_i/(RT_0)} - \frac{p_f}{1 + B(T_0)\,p_f/(RT_0)} + \frac{T_0}{V_r}\left(p_i D_i - p_f D_f\right)\right) = \tag{31} \\ = \frac{V_r p_i}{T_0}\left(\frac{1}{1 + B(T_0)\,p_i/(RT_0)} - \frac{p_f/p_i}{1 + B(T_0)\,p_f/(RT_0)} + \frac{T_0}{V_r}\left(D_i - \frac{D_f p_f}{p_i}\right)\right)$$

(В последней строке выражение умножено и разделено на p_i). Для получения величины $pV/(nR)$ обе части уравнения (31) умножим на -1, а затем – на pV:

$$\frac{pV}{nR}=\frac{T_0 pV}{V_r p_i}\left(\frac{1}{1+B(T_0)p_i/(RT_0)}-\frac{p_f/p_i}{1+B(T_0)p_f/(RT_0)}+\frac{T_0}{V_r}\left(D_i-\frac{D_f p_f}{p_i}\right)\right)^{-1} \tag{32}$$

Таким образом, выражение (32) является расчётной формулой **метода по абсолютным** $p-V$ **-изотермам**.

Другой основной метод – **метод газового термометра постоянного объёма** (см. § 3). Из формулы (4) имеем выражение:

$$\frac{T}{T_0}=\frac{p}{p_0},$$

которое после учёта второго и третьего вириальных коэффициентов и поправок на «вредный» объём приводится к виду:

$$\frac{T}{T_0}=\frac{p}{p_0}\left(\frac{1+B(T_0)\frac{p_0}{RT_0}+\left(C(T_0)-B^2(T_0)\right)\left(\frac{p_0}{RT_0}\right)^2}{\left(1+B(T)\frac{p}{RT}+\left(C(T)-B^2(T)\right)\left(\frac{p}{RT}\right)^2\right)\left(1+\frac{T_0}{V}\left(D_0-D\frac{p}{p_0}\right)\right)}\right) \tag{33}$$

По этой формуле, измеряя p/p_0 при различных температурах, можно рассчитать эти температуры. При этом вириальные коэффициенты должны быть известны как при T_0, так и при T.

В области низких температур оба метода усовершенствованы.

v10 § 9. Конструкции газовых термометров

Простейший газовый термометр постоянного объёма в реальном исполнении представлен на рис. 14. Сосуд 1 наполнен термометрическим газом, от него отходит капилляр 5, соединяющий этот сосуд с ртутным манометром 2 – 3. Левое и правое колена манометра соединены гибким резиновым шлангом, который также заполнен ртутью, и позволяет перемещать правое колено вверх – вниз относительно левого колена. В левом колене вверху находится указатель 4, который позволяет контролировать уровень ртути. Это происходит визуально, если указатель представляет собой впаянный

стеклянный «носик», или – с помощью электрической системы, если впаян металлический (например – коваровый) контакт. В последнем случае возможно автоматическое регулирование (электрический сигнал передаётся через ртуть при замыкании контакта). Работа термометра описана в § 3.

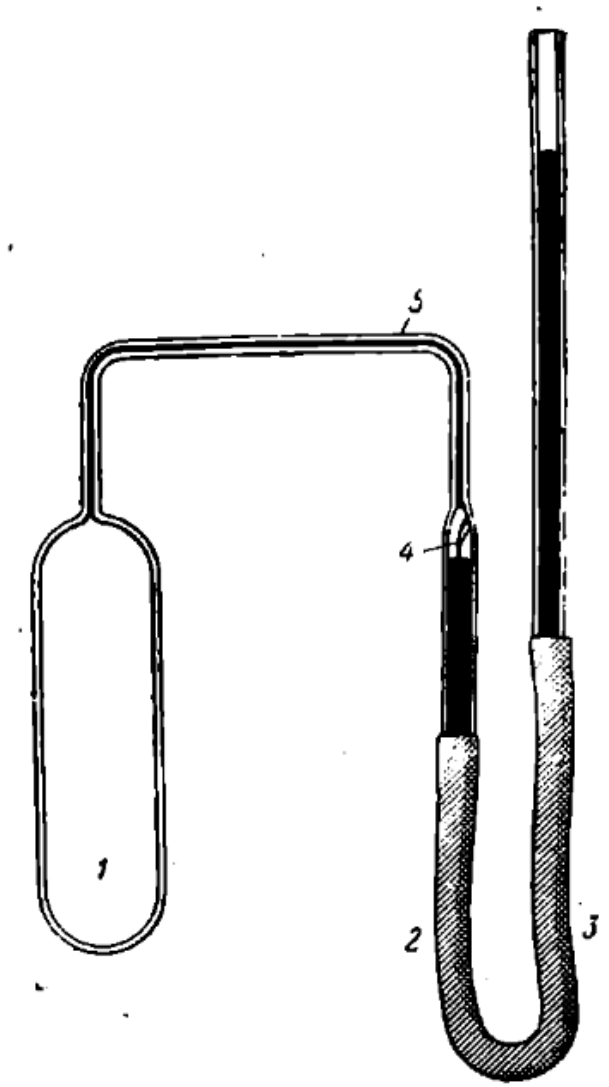


Рис. 14. Схема простейшего газового термометра постоянного объёма [7, с. 25]

Более совершенная схема такого термометра показана на рис. 15. Резервуар 1 изготавливается из материала, подходящего для рабочих температур: для низких температур – красная медь, для средних – стекло, для высоких – из металла (сплав платины и иридия или

платины и родия) или литого кварца. В последнем случае можно достичь температур свыше 1100°C. Так как резервуары работают в широких диапазонах температур, необходима точная калибровка их объёмов при разных температурах.

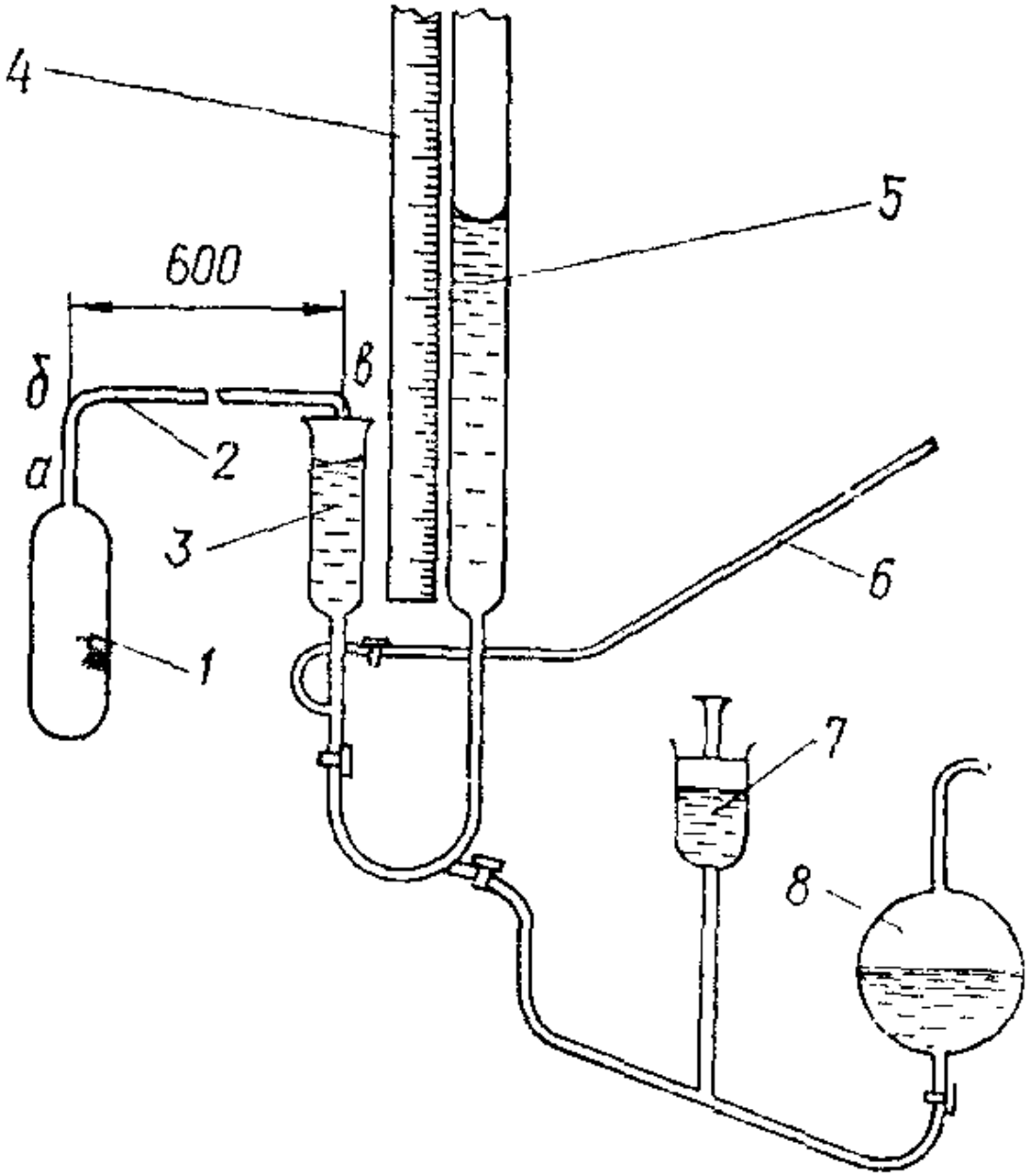


Рис. 15. Газовый термометр постоянного объёма. 1 – рабочий резервуар; 2 – капилляр; 3 – короткое колено манометра; 4 – шкала; 5 – длинное колено манометра; 6 – трубка для заполнения системы газом; 7 – поршень; 8 – резервуар со ртутью. [3, с. 20]

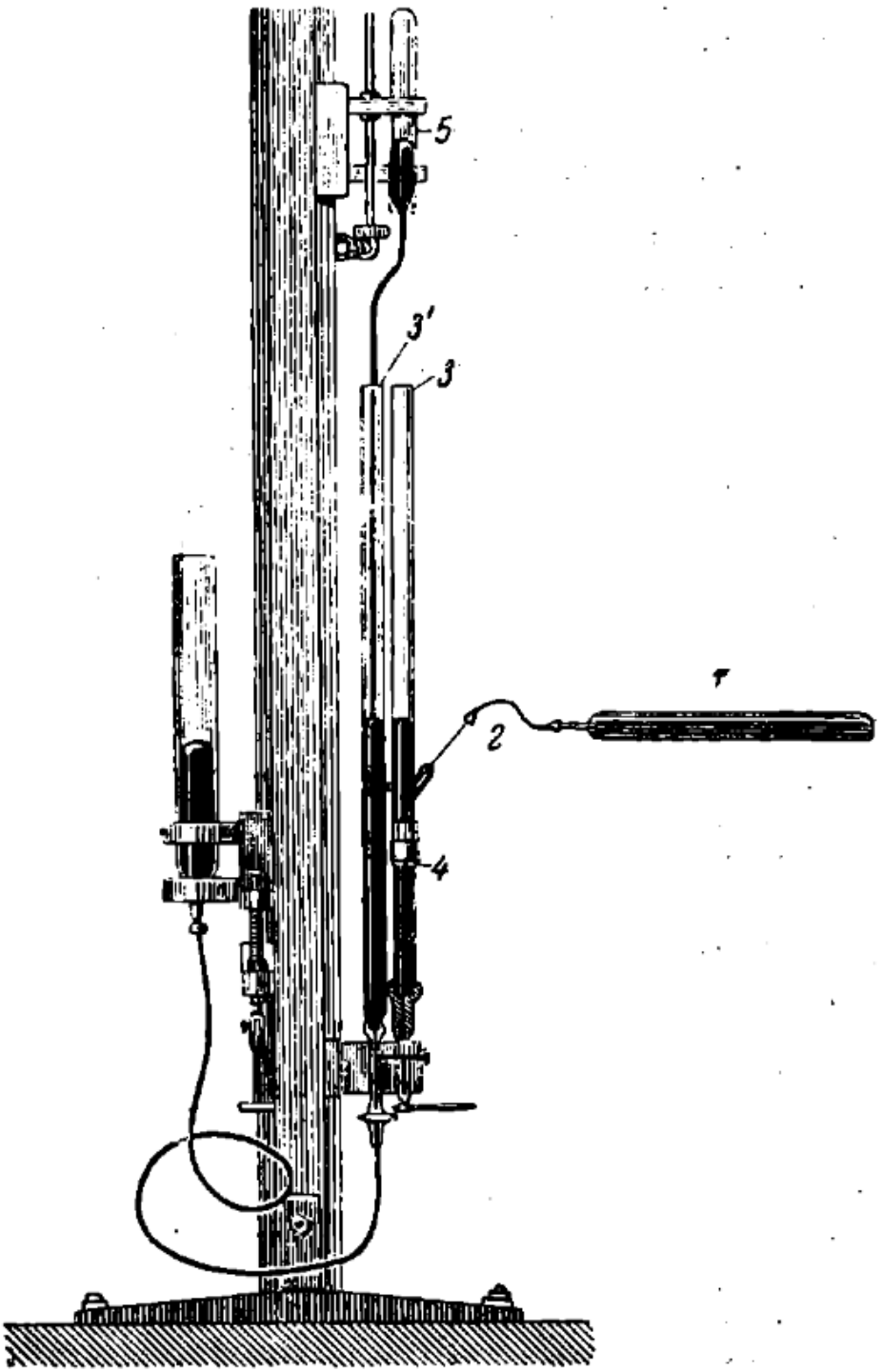


Рис. 16. Водородный термометр: 1 - сосуд; 2 - капилляр; 3-3'-5 - барометр; 4 - указатель [7, с. 26]

Система заполняется рабочим газом через трубку 6 с вентилем после опускания ртути в системе. Резервуар соединяется с измерительным манометром тонким капилляром 6 известных размеров

а – б – в и сечения. чтобы можно было точно рассчитать поправки на «вредный» объём. Измерительный манометр 3, 5 в простом варианте снабжён линейной шкалой 4, или допускает применение **катетометра** (см. §11). Контроль постоянного уровня ртути в левом колене манометра осуществляется устройствами, описанными для предыдущего термометра, также может применяться ёмкостной датчик. В отличие от предыдущей схемы, поддержание этого уровня осуществляется с помощью поршенька 7, что исключает необходимость использования резинового шланга.

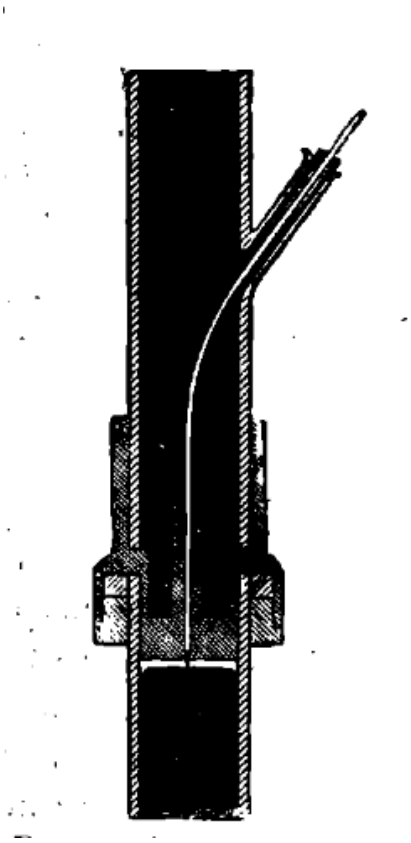


Рис. 17. Деталь водородного термометра [7, с. 27]

Водородный термометр, при помощи которого устанавливалась температурная шкала 1889 г. (**нормальная водородная шкала** [1, с. 88], также работает по принципу газового термометра постоянного объёма – рис. 16 и 17. Он представляет собой массивный вертикальный штатив на треугольном основании, снабжённом регулировочными винтами, позволяющими выставлять вертикальность по уровню. Все детали водородного термометра крепятся на этом штативе. Рабочий

сосуд 1 из сплава платины с иридием соединяется с манометром 3’-4 платиновым капилляром 2. В колене манометра 3 (см. рис. 17) капилляр оканчивается остриём 4, которое служит для установки уровня ртути. Левое колено манометра 3’, открытое на атмосферу, одновременно служит сосудом чашечного барометра 5. Параллельно трубке барометра 5 на штативе термометра крепится вертикальная линейка для определения длины столба ртути в миллиметрах. В верхней расширенной части трубки 5 на различной высоте расположены два окрашенные указателя. Доводя ртуть то до одного из них, то до другого, устанавливают её уровень на различных высотах и тем самым определяют степень вакуума в трубке 5 барометра. Показания манометра 3’-4 считываются при помощи трёх зрительных труб **катетометра** (см. §11), который на рисунке не показан.

Реперными точками водородного термометра служили температуры $0°C$ и $100°C$. В своё время он считался наиболее точным прибором для воспроизведения термодинамических температур. Точность его достигала тысячных долей кельвина.

Для реализации шкалы МПТШ-48 при температурах ниже $90\ K$ (в частности, – для определения температуры кипения водорода) в АН СССР был создан оригинальный газовый термометр постоянного объёма без вредного пространства [7, с. 28]. Рабочая (находящаяся при измеряемой температуре) и вспомогательная (соединённая с ртутным манометром) камеры этого термометра разделены тонкой металлической мембраной, являющейся дифференциальным манометром. При измерении давление во вспомогательной камере изменяется при помощи особого приспособления так, чтобы мембрана занимала положение равновесия, что контролируется ёмкостным способом при помощи генератора на биениях. При этом давления в рабочей и вспомогательной камерах будут равны и показания ртутного манометра будет соответствовать давлению газа в рабочей камере. Поправка на вредный объём не требуется, необходима лишь поправка на тепловое расширение рабочего резервуара. Чувствительность дифференциального манометра – порядка 0,01 мм. рт. ст. (прогиб мембраны при этом равен 1 мкм).

На рис. 18 показан простейший газовый термометр постоянного давления (принцип действия описан в § 4). С помощью манометра 6 контролируется постоянное давление в системе (манометр может

представлять собой U-образный сосуд, гибкий шланг здесь необязателен). При опорной температуре газа в объёме 2 резервуар 4 и

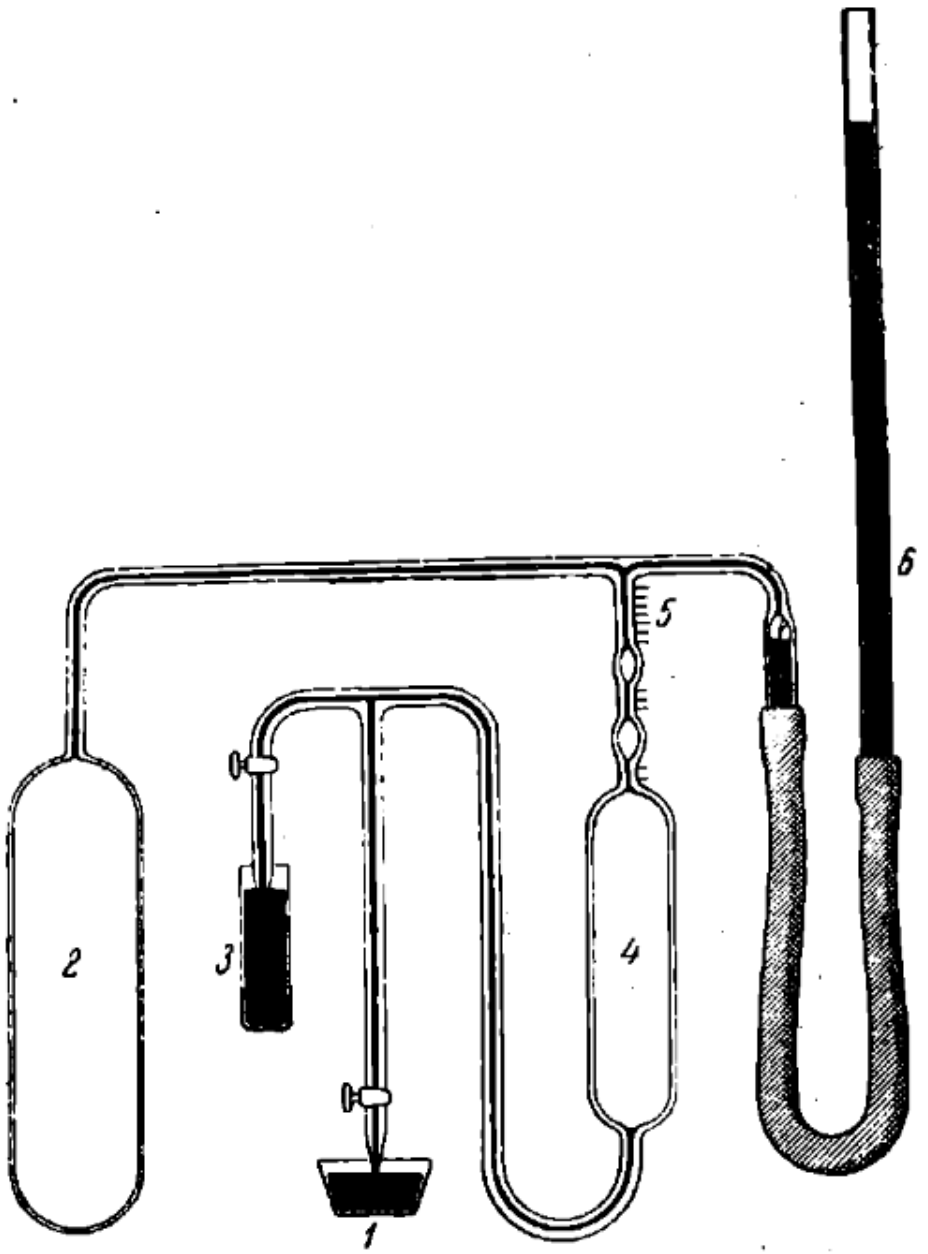


Рис. 18. Схема газового термометра постоянного давления. 1 – чашка со ртутью, 2 – сосуд, 3 – запасная ртуть; 4 – запасной сосуд; 5 – шкала; 6 – ртуть [7, с. 27]

измерительная трубка со шкалой 5 заполнены ртутью до верха; при этом фиксируется давление в манометре 6. После повышения температуры в 2 газ расширяется и вытесняет ртуть из 5. Таким

образом, ртуть может стравливаться в чашку 1 или засасываться из стакана 3. Ртуть в 1 и 3 может взвешиваться; затем делается пересчёт на изменение объёма газа по плотности ртути.

Низкотемпературный газовый термометр, использовавшийся для установления шкалы НФЛ-75 в области $2.6 \div 27.1\,K$, показан на рис. 19 и 20. Колба термометра сравнительно большая, 1 литр; опорные объёмы – 6 литров и $39\,см^3$. Дифференциальный манометр – мембранного типа. Колба, дифманометр и система вентилей термостатируются. Измерительный манометр, отсечённый от колбы дифманометром, – поршневого типа. Он помещается в вакуумируемую камеру, степень вакуума которой контролируется манометром Пирани.

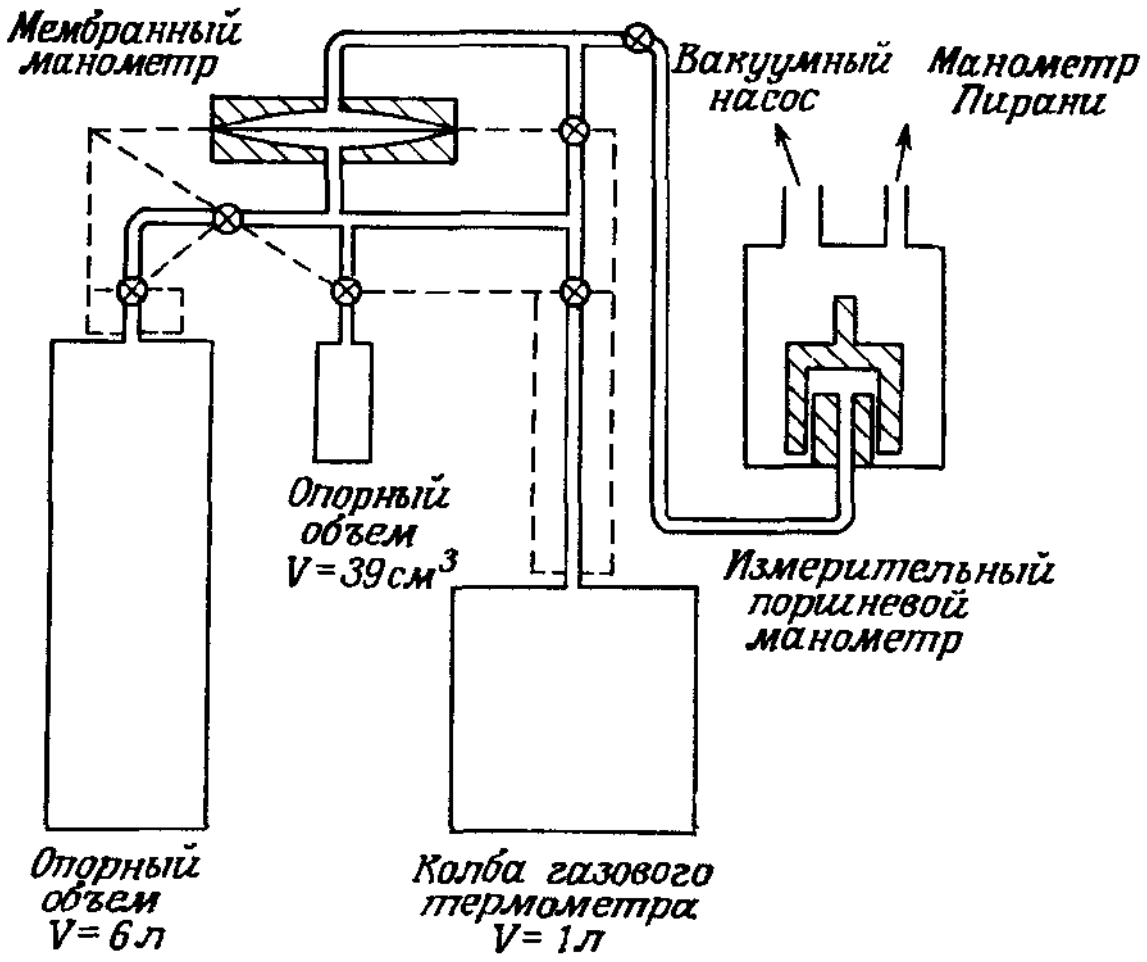


Рис. 19. Газовая система низкотемпературного газового термометра (шкала НФЛ-75) [4, с. 90]

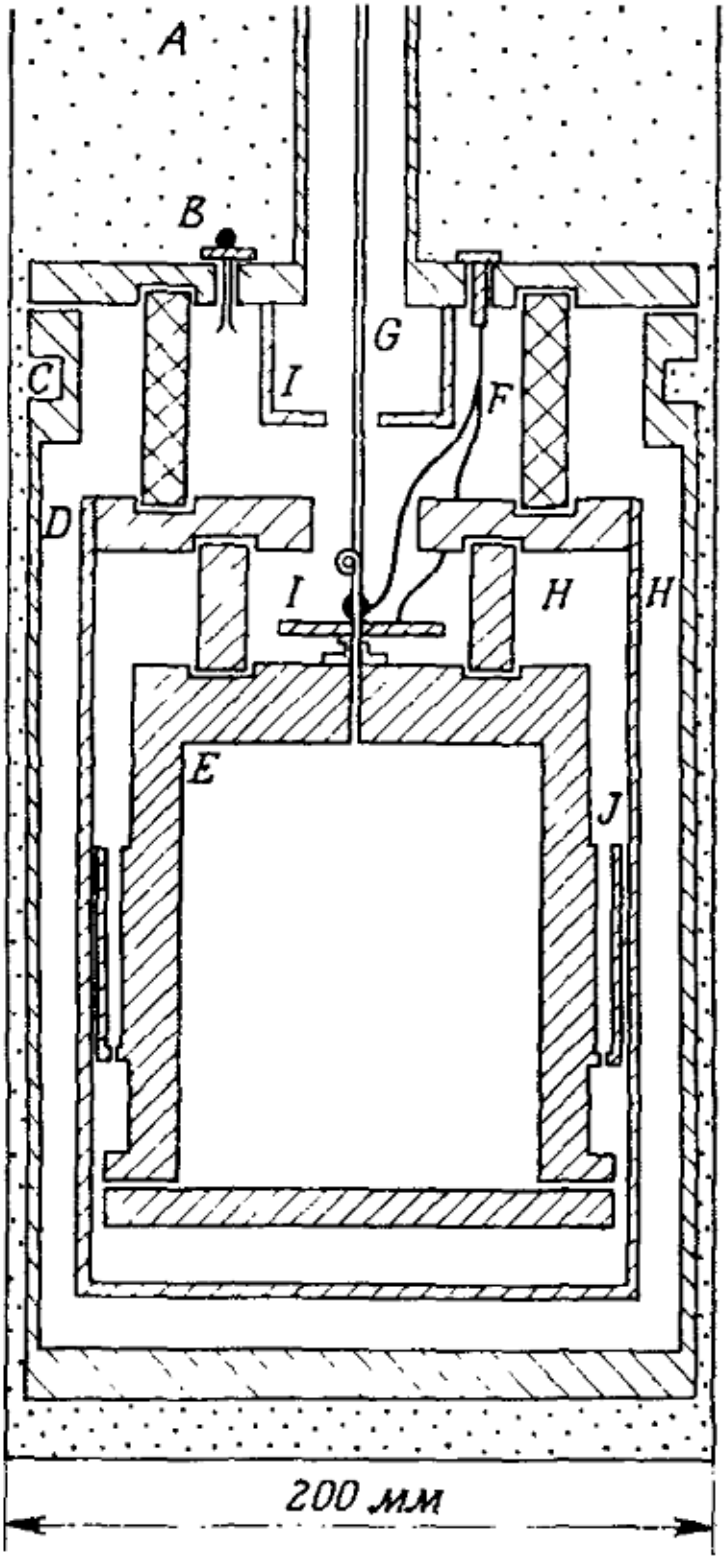


Рис. 20. Криостат низкотемпературного газового термометра (см. рис. 19) (обозначения см. в тексте) [4, с. 91]

На рис. 20 показано подробное устройство измерительной колбы этого манометра. Оно представляет собой криостат. Массивная медная колба E помещена в двойную вакуумную камеру H, имеющую медный изотермический экран D и рубашку из нержавеющей стали C. Вся система помещена в гелиевую ванну A, которая теплоизолирована от самой камеры тепловыми ключами F. От камеры на измерительную систему отходит капилляр G из нержавеющей стали диаметром 1 мм. Регулирование температуры осуществляется нагревателем на радиационных экранах I при помощи датчика температуры – германиевого термометра сопротивления. Измерение температуры колбы (контрольное) производится термосопротивлениями из сплава родия с железом, которые крепятся непосредственно на колбе в отверстиях J. Система снабжена герметичными токовводами B. Такое устройство криостата обеспечивает очень малые градиенты температур.

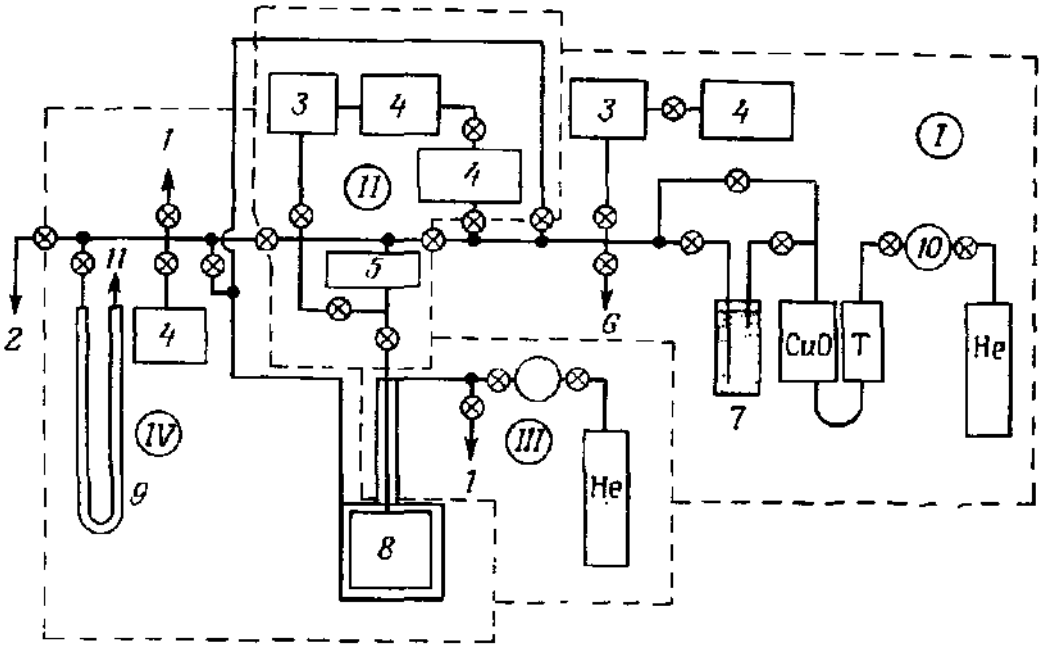


Рис. 21. Схема газового термометра НБЭ для высоких температур. Штриховыми линиями обозначены те части схемы, которые могли быть изолированы для последующей откачки. 1 – к форвакуумному насосу; 2 – к манометру; 3 – газоанализатор; 4 – ионный манометр; 5 – мембранный манометр; 6 – к диффузионному насосу; 7 – молекулярные сита; 8 – колба газового термометра; 9 – U-образный ртутный манометр; 10 – регулятор; 11 – откачка; He – баллон с гелием [4, с. 92]

На рис. 21 показано устройство высокотемпературного газового термометра (лаборатория НБЭ). Специфика эксперимента при повышенных температурах приводит к совершенно другой конструкции измерительной колбы, значительному усложнению системы подготовки термометрического газа и аппаратуры регулирования температуры. Измерительный сосуд термометра толщиной около 1 мм изготовлен из драгметаллов (Pt/20% Rh), что обеспечивает чистоту поверхности сосуда и её инертность при высоких температурах. Чтобы сохранить форму и объём этой тонкостенной колбы при рабочих давлениях, она помещается в камеру компенсационного давления, заполняемого гелием. Система регулирования давления поддерживает его примерно равным давлению термометрического газа. Колба вместе с камерой помещена в термостатированную ванну, заполненную специальной перемешиваемой жидкостью. Система автоматического регулирования температуры значительно более сложная по сравнению с низкотемпературным термометром. Дифференциальный мембранный манометр 5 и система вентилей также термостатируются. Требования обеспечения чистоты термометрического газа при высоких температурах приводят к сложной газовой системе установки (3, 4, 10 и др.) и разветвлённой системе вакуумирования (1, 6, 9, 11 и др). В установке предусмотрена возможность отсечки её отдельных частей для обеспечения предварительного вакуумирования и дегазации конструкционных материалов. Рабочий диапазон этого газового термометра – от $0°C$ до $460°C$.

Газовый интерполяционный термометр входит в состав Государственного первичного эталона единицы температуры (ГПЭ) в диапазоне 0,8-273,16 К и Государственного первичного эталона единицы температуры (ГПЭ) в диапазоне от 0 до 961,78 °С Российской Федерации (1, с. 114 и с. 116). (Термин «интерполяционный» здесь отражает способ пересчёта показаний термометра на температуру).

v11 § 10. Учёт вредных факторов и поправки

Помимо упомянутых ранее источников погрешностей газовой термометрии, на практике необходимо учитывать влияние **«вредного**

объёма» (частично это уже рассмотрено выше), **гидростатического давления** и **термомолекулярного давления**.

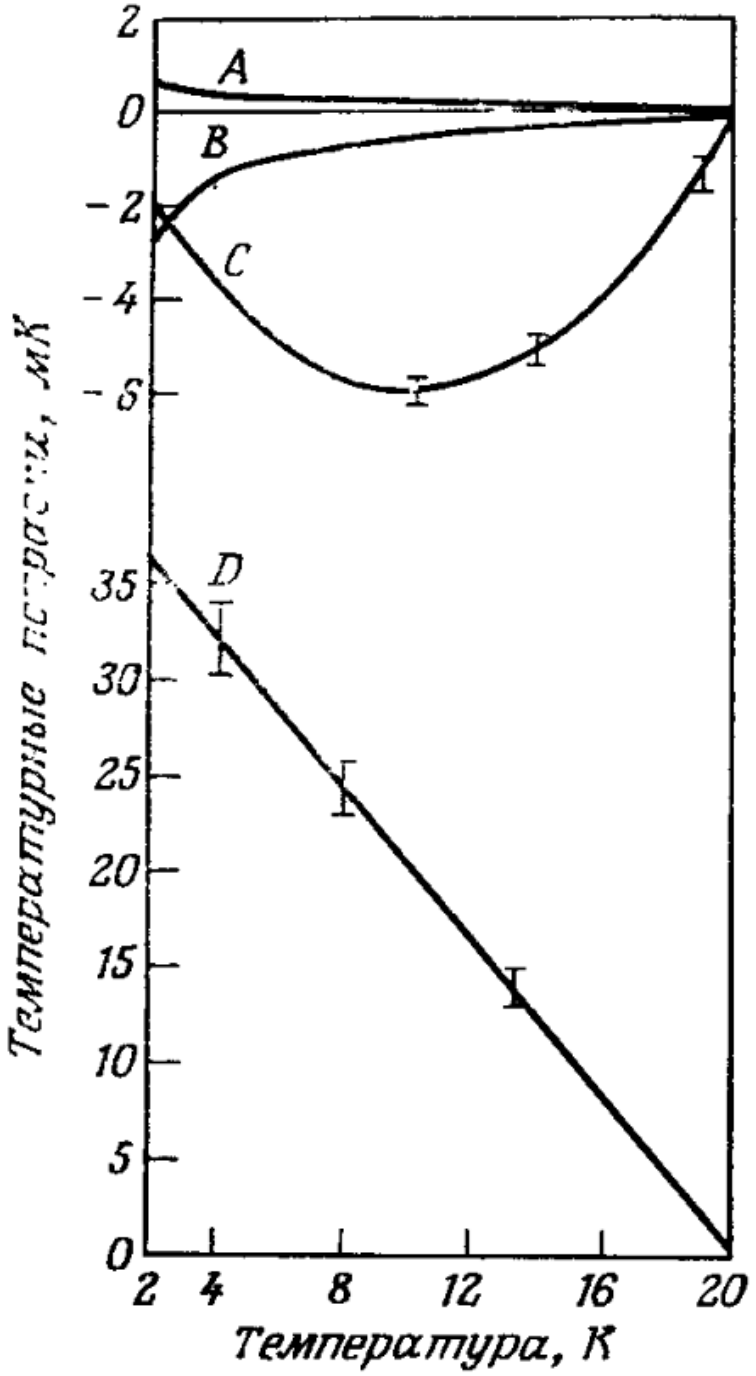


Рис. 22. Поправки к низкотемпературному газовому термометру (см. рис. 19 и 20). A –гидростатическая поправка; B – поправка на термомолекулярное давление; C – поправка на «вредный» объём; D – поправка на неидеальность. Для C и D показаны погрешности [4, с. 94]

Поправки на **«вредный объём»** особенно значительны при высокотемпературных измерениях и во многих случаях могут быть рассчитаны, как это показано в § 7. Источником ошибок служит как непосредственно сам объём соединительных трубок, так и их форма – сечение, толщина стенок, радиусы закруглений, и тому подобное. Всё это может влиять на эффективный «вредный» объём трудноучитываемым образом при изменении комнатной температуры, при которой находится измерительная часть газового термометра. Другим источником ошибок является изменение объёма вентилей при их перекрытии или раскрытии. Таким образом, необходимым требованием является тщательное термостатирование (при фиксированной комнатной температуре) измерительной части установки. При соблюдении этого наиболее надёжным способом учёта поправок является не расчёт «вредного объёма», а его предварительная экспериментальная калибровка при фиксированной температуре. Влияние «вредного объёма» при низкотемпературных измерениях значительно ниже, но и более трудно учитывается.

Влияние **гидростатического давления** проявляется заметнее всего в вертикальных трубках и обусловлено силой притяжения Земли, что приводит к разной плотности газа на разных уровнях трубки. В горизонтальных трубках этот эффект практически равен нулю. При высоких температурах гидростатическое давление вносит лишь небольшую часть в суммарную погрешность; при низких температурах, ниже $10\ K$, этот эффект становится весьма ощутимым, так как сильно возрастает отношение плотностей газа при комнатной температуре и температуре опыта.

Поправки на **термомолекулярное давление** значительны во всём интервале температур. Снижение величины «вредного объёма» диктует необходимость использования соединительных трубок наименьшего диаметра (капилляров). Однако, если диаметр капилляра станет сравним с длиной свободного пробега молекул, и этот капилляр соединяет два сосуда, находящиеся при разных температурах, то при равновесии в этих сосудах установятся несколько разные давления. Существуют методы расчёта таких поправок, но наиболее надёжным является экспериментальное определение при помощи такой же трубки значительно большего диаметра.

Сравнительное влияние перечисленных эффектов продемонстрировано на рис. 22.

v12 § 11. Измерение давления. Катетометры

Необходимым условием работы всех газовых термометров является возможность точного измерения давлений или отношений давлений в области от атмосферных давлений до разрежений выше вакуумного диапазона. Наиболее точными приборами для этого продолжают оставаться ртутные манометры, имеющие максимальную точность 10^{-6}. Она определяется, главным образом, точностью плотности ртути при различных температурах.

В последнее время также появились мембранно-ёмкостные манометры со сравнимой точностью, например, типа «баратрон».

При использовании ртутных манометров для прецизионных измерений конечно же недопустимы «линейки со шкалами», описанные в § 8. Они там выполняли лишь функцию схематики. На практике же должны применяться точные оптические приборы, позволяющие на небольшом расстоянии измерять уровни ртути. Такими приборами могут служить некоторые виды интерферометров и **катетометры**. Рассмотрим устройство и принцип работы отечественного катетометра КМ-8.

Прибор позволяет на некотором расстоянии от объекта, лучше всего $280 \div 480$ *мм*, с помощью горизонтальной оптической трубы измерить некий вертикальный уровень (в нашем случае – верхний или нижний мениск ртутного столба) с точностью $\pm 0,015$ *мм* и соотнести его с встроенной прецизионной вертикальной шкалой. Измерение двух уровней дифференциального ртутного манометра позволяет получить абсолютную точность $\pm 0,03$ *Торр*, что для разности давлений 500 *Торр* будет соответствовать относительной погрешности $\pm 0,006\,\%$, а для 100 *Торр* – $\pm 0,03\,\%$.

Использование таких оптических приборов диктует требования и к исполнению самих ртутных манометров: стеклянные трубки не должны давать оптических искажений, то есть их измерительная часть должна быть неизогнутой, равнотолщинной, внутренняя и внешняя

поверхность должны быть параллельны. Это может быть достигнуто соответствующей шлифовкой и полировкой стекла.

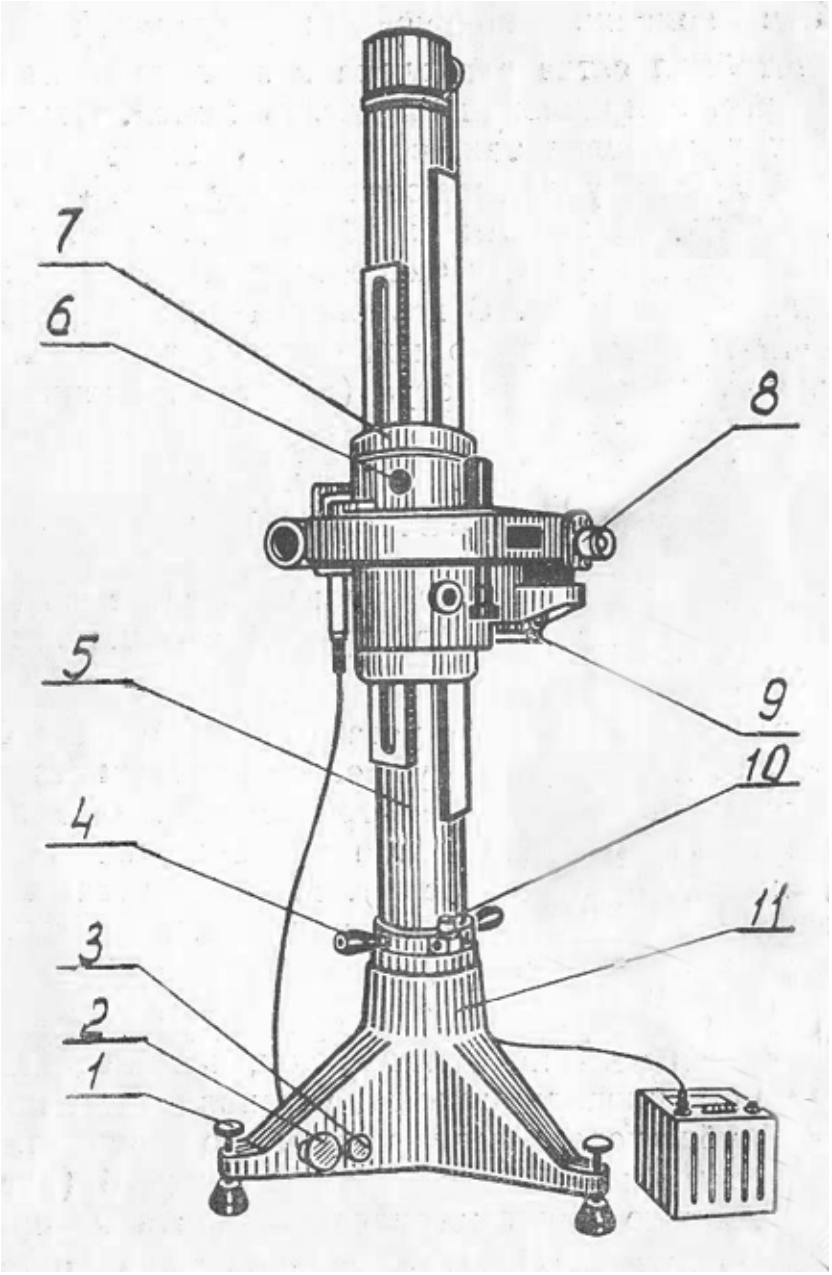


Рис. 23. Катетометр КМ-8. Вид со стороны оператора. 1 – винты установки вертикального положения прибора; 2 – микрометрический поворот колонки вокруг вертикали; 3 – стопорный винт поворота колонки вокруг вертикали; 4 – рукоятка поворота колонки вокруг вертикали; 5 – колонка; 6 – стопорный винт вертикального перемещения каретки; 7 – измерительная каретка; 8 – окуляр; 9 – микрометрический винт вертикального перемещения каретки; 10 – пузырьковый уровень контроля вертикального положения прибора; 11 – тренога.

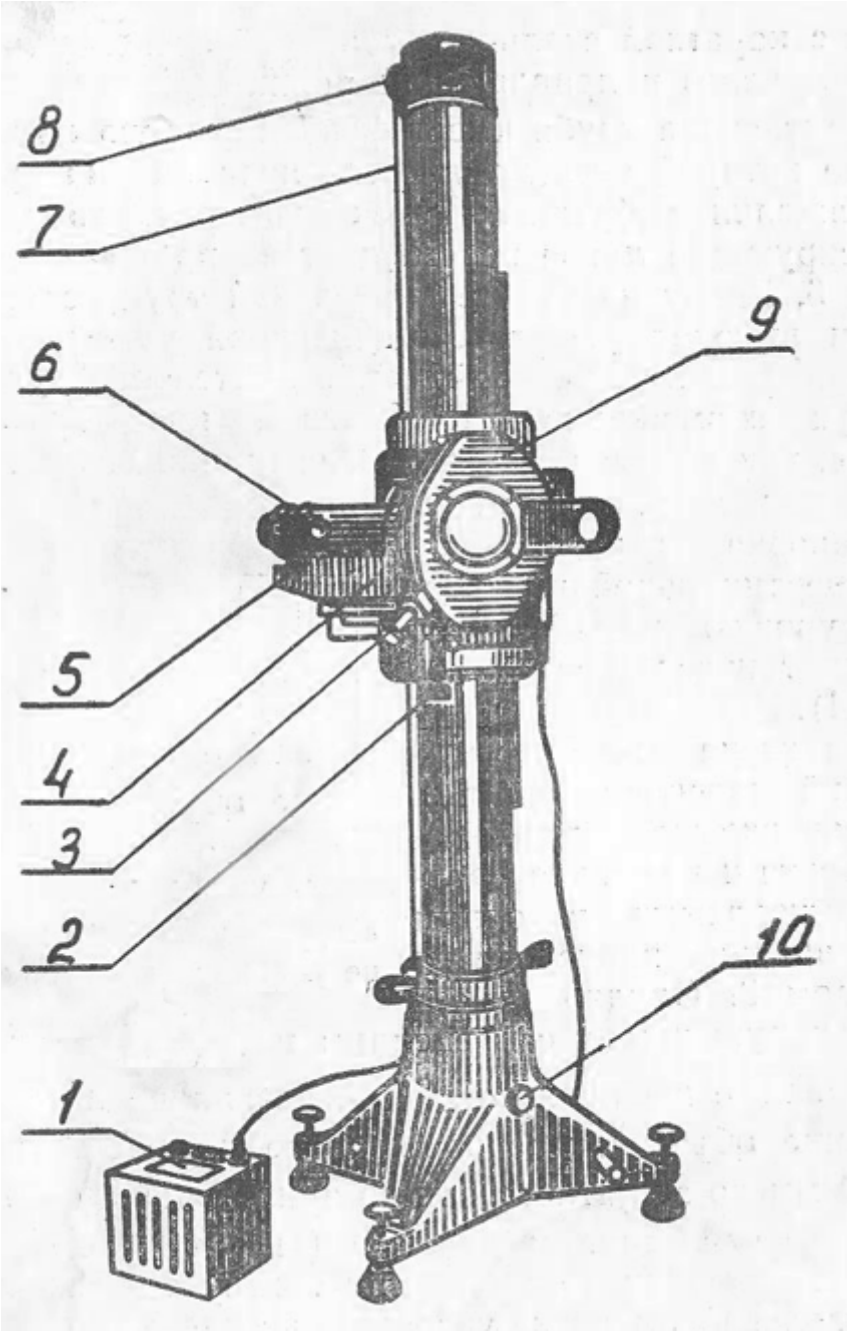


Рис. 24. Катетометр КМ-8. Вид со стороны измеряемого объекта. 1 – трансформатор подсветки оптической системы; 2 – микрометрический винт установки зрительной трубы в горизонтальной плоскости по уровню; 3 – фиксатор револьверного диска; 4 – высокоточный цилиндрический уровень; 5 – зрительная труба; 6 – маховичок перемещения фокусирующей линзы зрительной трубы; 7 – стальной трос; 8 – направляющий ролик; 9 – револьверный диск сменных насадочных линз для разных расстояний до объекта в пределах от 280 мм до 1810 мм; 10 – стопор

Общий вид катетометра КМ-8 представлен на рис. 23 и 24. Массивная металлическая колонка 5 установлена вертикально на треноге 11 (рис. 23). Измерительная каретка 7 может перемещаться вверх или вниз по колонке 5 на соответствующий уровень (рис. 23). При перемещении каретка 7 (рис. 23) через систему тросов 7 и направляющих роликов 8 (рис. 24) уравновешивается массивным противовесом, который, в свою очередь, перемещается внутри полой колонки 5 (рис. 23). На каретке 7 (рис. 23) установлена зрительная труба 5 (рис. 24) с оптической системой, позволяющей на расстоянии зафиксировать уровень высоты того или иного объекта и соотнести его с вертикальной прецизионной линейкой, которая встроена в колонку 5 (рис. 23). Для поиска объектов под разными углами в горизонтальной плоскости (например – двух колен U-образного манометра) существует возможность поворота колонки 5 вокруг вертикальной оси: при отпущенном стопорном винте 3 – вручную рукояткой 4 на 360°, при зажатом винте 3 – точно, с помощью микрометрической подачи 2 на небольшой угол (рис. 23).

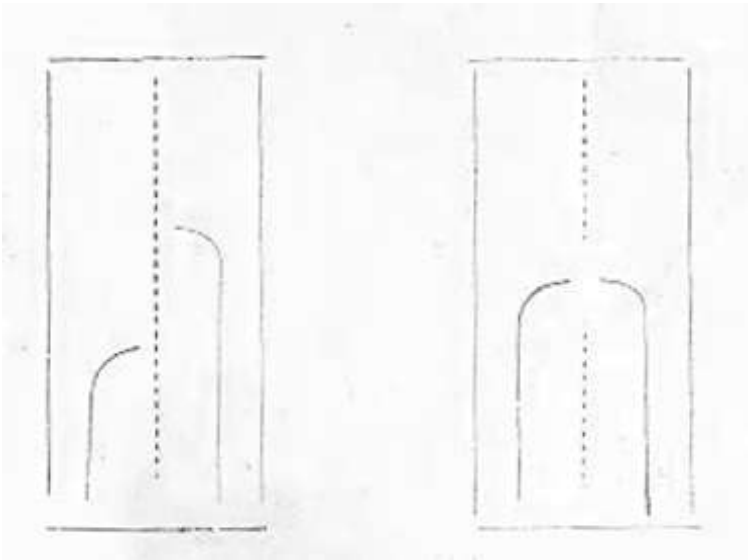


Рис. 25. Цилиндрический уровень; справа – правильное положение

Перед измерениями колонка 5 и тренога 11 устанавливаются в строго вертикальном положении винтами 1 по пузырьковому уровню 10 (рис. 23).

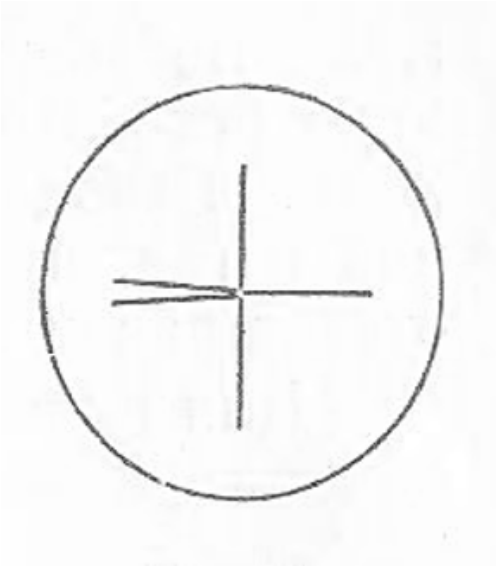


Рис. 26. Перекрестие с угловым биссектором слева;

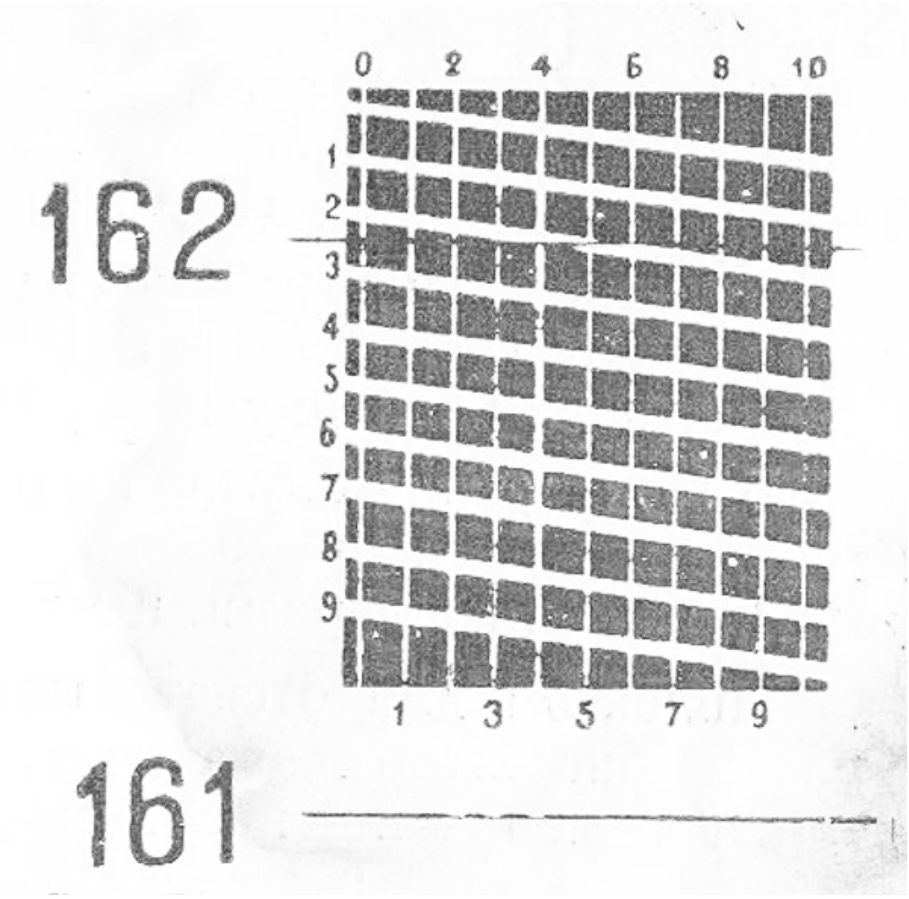


Рис. 27. Масштабная сетка с миллиметровой шкалой; вертикальная шкала – десятые доли миллиметра, горизонтальная – сотые доли миллиметра

Вверх-вниз по вертикали измерительная каретка 7 может перемещаться вручную при отпущенном стопорном винте 6 с размахом 500 мм, а при зажатом – точно, с помощью микрометрического винта 9, но на меньшие расстояния (рис. 23).

Расстояние до объекта по горизонтали в пределах от 280 мм до 1810 мм регулируется ступенчато в нескольких диапазонах револьверным диском 9 с фиксатором 3 (рис. 24). Наивысшую точность можно получить в пределах от 280 мм до 480 мм.

После окончательной фокусировки зрительной трубы 5 на объекте (например – верхнем мениске столбика ртути) и установки на резкость с помощью маховичка 6, необходимо микрометрическим винтом 2 правильно установить высокоточный цилиндрический уровень 4 (рис. 24) – как это показано на рис. 25. Окончательно вертикальный уровень объекта устанавливается при зажатых стопорах 3 и 6 микрометрическим винтом 9 с помощью перекрестия с угловым биссектором (показанным на рис. 26) – рис. 23.

После точного выставления уровня измеряемого объекта (например – мениска одного из колен ртутного манометра) фиксируется его положение относительно встроенной прецизионной миллиметровой шкалы, или – линейки (рис. 27). Прямоугольная масштабная сетка, высота которой точно равна 1 мм, то есть расстоянию между засечками шкалы, имеет равномерные вертикальные деления, по которым определяются сотые доли миллиметра, и равномерные горизонтальные, с некоторым наклоном (отсюда название «катетометр»), деления, по которым отсчитываются десятые доли миллиметра. Отсчёт производится относительно засечки линейки, которая попадает на прямоугольную сетку. Например, на рис. 27 засечка 162 мм находится на прямоугольной сетке, причём нулевой биссектор десятых долей уже прошёл отметку 162 мм. Следовательно, значение уровня – 162,25 мм.

Измеряемый объект, угловой биссектор (рис. 26), цилиндрический уровень (рис. 25) и масштабная сетка с миллиметровой шкалой (рис. 27) одновременно находятся в поле

зрения окуляра 8 (рис. 23). Сам окуляр имеет диоптрийную наводку на резкость в поле своего зрения.

После измерения уровня мениска одного колена манометра измеряется уровень во втором колене. При этом поворот колонки 5 (рис. 23) вокруг вертикальной оси желательно осуществлять только микрометрической подачей 2 (рис. 23), не прибегая к ручному повороту, это повышает точность измерений. Давление будет определяться в мм. рт. ст. (Торр) по разности двух уровней измерительной линейки.

V13 Глава 2. ПЕРВИЧНАЯ ТЕРМОМЕТРИЯ. АКУСТИЧЕСКИЕ, ШУМОВЫЕ, МАГНИТНЫЕ И ДРУГИЕ ТЕРМОМЕТРЫ

v14 § 1. Теоретические основы акустической термометрии

Распространение звука в газе представляет собой колебательный процесс (чередование расширения и сжатия). носит адиабатический характер и описывается **формулой Ньютона-Лапласа**:

$$c^2 = \frac{1}{\beta_S \rho}, \tag{34}$$

где c – скорость распространения продольных звуковых волн, β_S – **коэффициент адиабатического сжатия** (адиабатическая сжимаемость), ρ – плотность газа. Для идеального газа с учётом уравнения Клапейрона-Менделеева (1) плотность будет равна:

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{nM}{V} = \frac{nMp}{nRT} = \frac{pM}{RT}, \tag{35}$$

где m – масса газа, V – объём газа, M – мольная масса газа, p – давление, R – универсальная газовая постоянная. T – абсолютная температура. Из **уравнения адиабаты** имеем:

$$pV^\gamma = const \equiv C \quad \Rightarrow \quad V^\gamma = \frac{C}{p}, \tag{36}$$

где $\gamma = \frac{c_p}{c_V}$ – **показатель адиабаты**, C – обозначение константы, c_p – мольная теплоёмкость при постоянном давлении, c_V – мольная теплоёмкость при постоянном объёме. Прологарифмируем (36):

$$\gamma \ln V = \ln C - \ln p. \tag{37}$$

По определению:

$$\beta_S = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S, \tag{38}$$

где S – энтропия, то есть при адиабатических условиях производная берётся при постоянной энтропии. Из (38) с учётом (37) имеем:

$$\beta_S = -\left(\frac{\partial \ln V}{\partial p}\right)_S = -\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{\ln C}{\gamma} - \frac{\ln p}{\gamma}\right)_S =$$
$$= -\frac{\partial}{\partial p}\left(-\frac{\ln p}{\gamma}\right)_S = \frac{1}{\gamma}\left(\frac{\partial \ln p}{\partial p}\right)_S = \frac{1}{\gamma p}\left(\frac{\partial p}{\partial p}\right)_S = \frac{1}{\gamma p} \tag{39}$$

Из (34), (35) и (39) для идеального газа окончательно получаем:

$$c_0^2 = \gamma \frac{RT}{M}, \tag{40}$$

где c_0 – скорость звука в неограниченном пространстве. Выражение (40) можно использовать для определения термодинамической температуры T, так как γ, . R и M являются константами, а скорость звука c_0 можно измерить. По аналогии с выражением (3) для реального газа, в акустике используют вириальное разложение по степеням давления:

$$c^2 = A_0(T) + A_1(T)p + A_2(T)p^2 + \ldots, \tag{41}$$

где c – скорость звука в реальном неограниченном газе, а $A_0(T)$, $A_1(T)$ и $A_2(T)$ – соответственно нулевой, первый и второй акустические вириальные коэффициенты. В газовой термометрии используются $p-V$-изотермы, и удобнее использовать разложение по степеням плотности (или мольного объёма), а в акустике измеряется давление. Определение акустических вириальных коэффициентов могло бы представлять отдельную предварительную задачу, однако они могут быть вычислены на основе обычных вириальных коэффициентов. экспериментальное определение которых уже достаточно развито (см. § 7). Для этого используются формулы (выражения (43) и (44) справедливы для одноатомного газа) [4, с. 100]:

$$A_0(T) = \gamma \frac{RT}{M} \tag{42}$$

$$A_1(T) = \frac{2\gamma}{M}\left(B(T) + \frac{2}{3}T\frac{dB(T)}{dT} + \frac{2}{15}T^2\frac{d^2B(T)}{dT^2}\right) \tag{43}$$

$$A_2(T)=\frac{\gamma}{RTM}\left(\frac{13}{5}C(T)+\frac{16}{15}T\frac{dC(T)}{dT}+\frac{2}{15}T^2\frac{d^2C(T)}{dT^2}-\frac{8}{5}B^2(T)+\right.$$

$$+\frac{98}{45}T^2\left(\frac{dB(T)}{dT}\right)^2+\frac{8}{45}T^4\left(\frac{d^2B(T)}{dT^2}\right)^2+\frac{8}{15}TB(T)\frac{dB(T)}{dT}+$$

$$\left.+\frac{4}{15}T^2B(T)\frac{d^2B(T)}{dT^2}+\frac{56}{45}T^3\frac{dB(T)}{dT}\cdot\frac{d^2B(T)}{dT^2}\right) \qquad (44)$$

v15 § 2. Принцип действия акустического интерферометра

Как видно из формулы (41), для определения термодинамической температуры по формуле (40), должна быть измерена скорость звука в реальном неограниченном газе. На практике, причём в большинстве случаев – при низкой температуре, скорость звука измеряется в

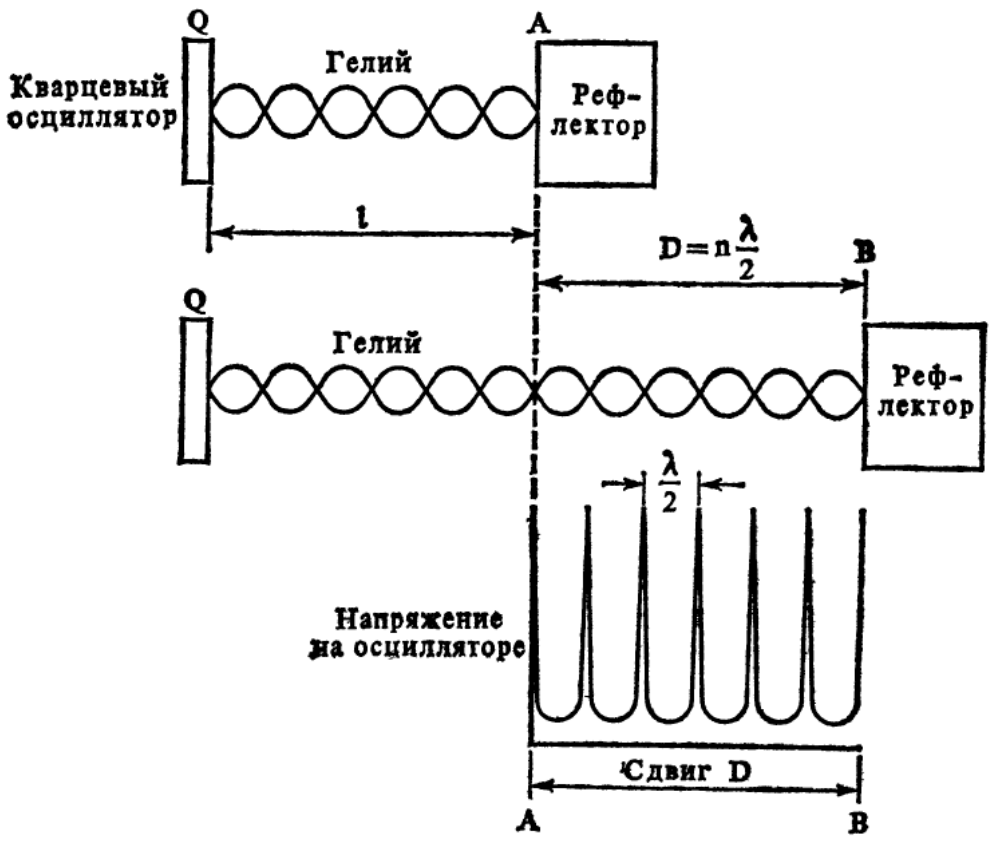


Рис. 28. Принципиальная схема для измерения длины звуковой волны с помощью акустического интерферометра [2, с. 120]

термостатированной газовой колбе конечных размеров. Наиболее точно это можно сделать с помощью акустического интерферометра с цилиндрическим резонатором. Рассмотрим принципиальную схему его работы (рис. 28).

Акустические волны возбуждаются в трубе длиной l кварцевым осциллятором, расположенном на её конце (на рисунке – слева). Газовый гелиевый столб приводится в колебание с образованием стоячих волн (длина столба l подбирается с учётом $l = m(\lambda/2)$, где λ – длина волны, m – целое число). Для измерения длины волны рефлектор (отражатель) смещают (в данном случае – направо) на определённое расстояние D (причём $D = n(\lambda/2)$, где n – целое число) и определяют число максимумов напряжения на осцилляторе. Скорость звука будет равна (упрощённо):

$$c = \lambda \cdot f \tag{45}$$

где f – частота. Таким образом, измеряемыми величинами являются длины l и D, которые могут быть измерены достаточно точно.

На практике положение стоячих волн определяется по импедансу (полному акустическому сопротивлению среды) излучателя. Таким образом, измеряемые величины в акустической термометрии – акустический импеданс, вязкость газа и теплообмен со стенками трубы, – имеют динамический характер, в отличие от статических величин газовой термометрии. Это вносит свою специфику в интерпретацию результатов измерений.

v16 § 3. Практическая акустическая термометрия

Скорость звука, определяемая по формуле (45), относится к газовой колбе конечных размеров. Чтобы перейти к реальному неограниченному газу, необходимо внести соответствующие поправки. Плоские акустические волны, принимающие характер стоячих из-за наличия акустического пограничного слоя, имеют более низкую скорость под влиянием вязкости газа и теплообмена со стенками. Также необходимо учитывать моды более высоких порядков и неплоскостность волн. Теоретический расчёт всех этих поправок представляет собой сложную математическую задачу; на практике используются удовлетворительные решения.

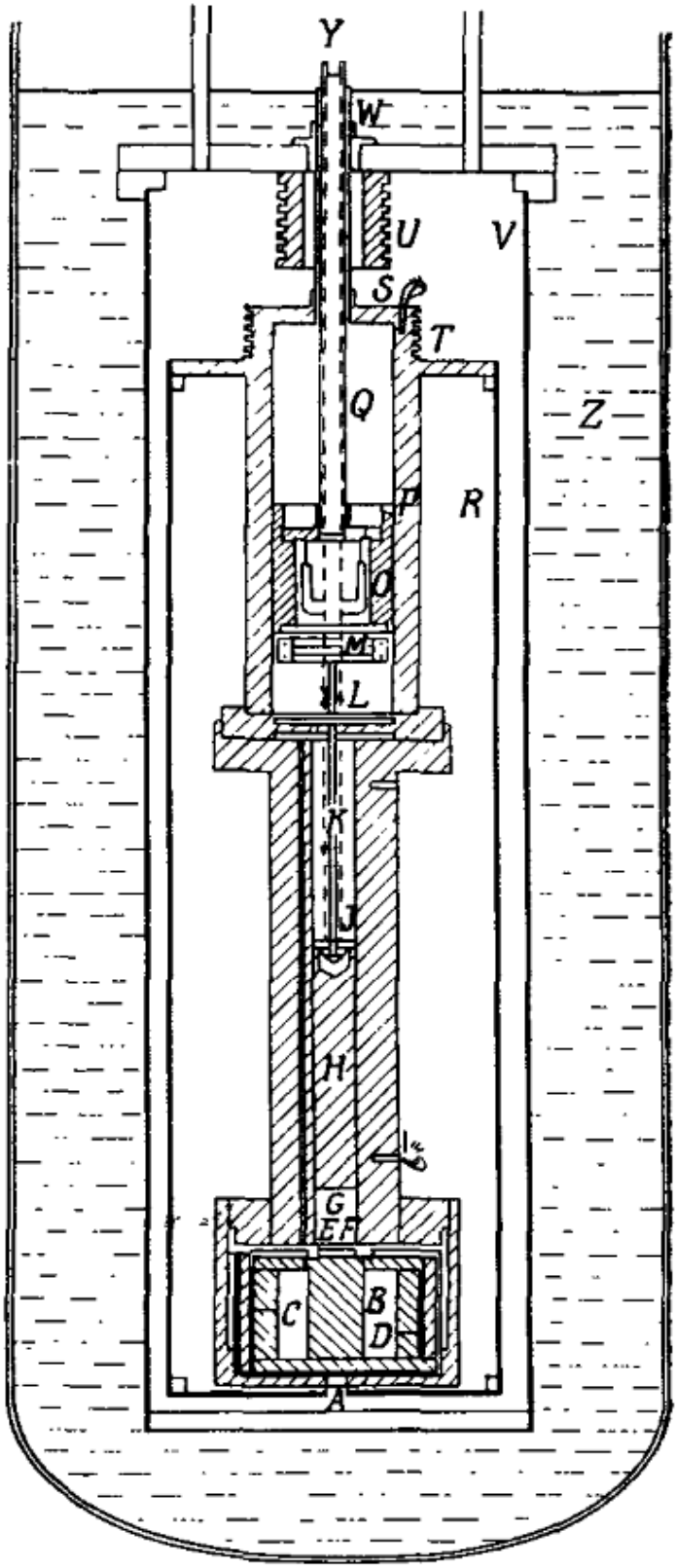


Рис. 29. Принципиальная схема акустического интерферометра НФЛ (от 2 К до 20 К) [4, с. 111]

Рассмотрим принципиальную схему устройства низкотемпературного акустического интерферометра НФЛ (рис. 29). Обозначения рис. 29: A – смазка стайкаст; B – постоянный магнит; C и D – электрические экраны; E – пьезоэлектрический датчик ускорения; F – диафрагма; G – акустический канал; H – поршень, на котором крепится уголковый отражатель; I – германиевые термометры сопротивления; J – уголковый отражатель; K – стержень, который толкает поршень; L – разделитель лучей; M – подвес; N – оптическое окно; O – опора; P – верхняя камера; Q – подвижная труба; R – радиационный экран; S – термометр сопротивления; T – тепловой якорь (с нагревателем); U – тепловой якорь при $T = 4,2\,K$; V – вакуумная полость; W – центральная несущая труба; Y – лазерные лучи; Z – ванна с жидким гелием.

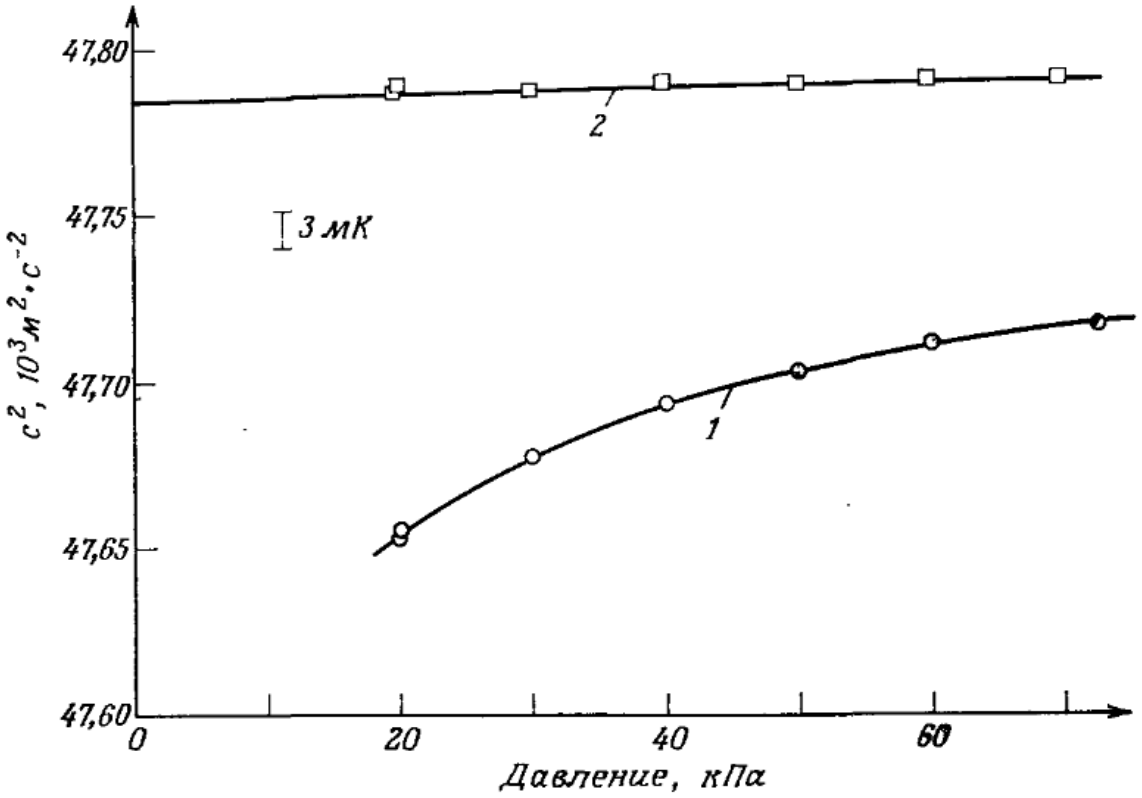


Рис. 30. Изотерма для $13,81\,K$, полученная на акустическом термометре НФЛ. 1 – значения c^2 без учёта влияния пограничного слоя; 2 – то же, с поправками на пограничный слой [4, с. 112]

Работа интерферометра сводится к следующему. Электромагнитная система приводит в движение мембрану, которая возбуждает акустические волны частотой ниже частоты обрезания первой из мод высокого порядка. Пьезоэлектрический датчик ускорения, фиксирующий эти волны. установлен на обратной стороне мембраны. Цилиндр и поршень выполнены из бескислородной меди с высокой теплопроводностью. Лазерный интерферометр (на рисунке не показан; см. Y), одно из зеркал которого жёстко закреплено на поршне, измеряет перемещение последнего. Германиевые термометры сопротивления I устанавливаются в отверстиях цилиндрического блока и служат для контроля температуры, измеряемой акустическим термометром.

С помощью этого устройства была получена изотерма при $13{,}81\,K$, что иллюстрирует его работу (рис. 30).

Таким образом, акустическая термометрия, используемая как первичная, имеет реальное применение в диапазоне от 2 К до 20 К, то есть – при очень низких температурах. Она является независимым методом, альтернативным термометрии газовой, для указанного диапазона температур. Однако её общая погрешность значительно больше погрешностей газовых термометров, и её ценность сводится только к сравнительному анализу. Возможно, в будущем точность акустической термометрии удастся повысить.

v17 § 4. Шумовая термометрия. Теоретические основы

Шумовая термометрия основана на явлении случайных **флуктуаций электрического потенциала** в активных проводниках, обусловленных тепловым движением носителей электрического заряда. В твёрдых проводниках такими носителями выступают, главным образом, электроны, которые могут создавать электрический ток. Флуктуации приводят к хаотическим пульсациям напряжения на концах проводника, которые носят случайный характер и математически описываются нормальным распределением с дисперсией, зависящей от температуры. Понятно, что математическое ожидание такого распределения равно нулю. Такие пульсации напряжения называются **тепловым шумом**. Как правило, амплитуда этого шума в большинстве случаев составляет лишь незначительную

часть падения напряжения на проводнике при прохождении через него электрического тока, но в электронике тепловые шумы электронных компонентов играют вредную роль.

Термошумовой метод (в отсутствие электрического тока в проводнике) может служить одним из методов **первичной термометрии**, поскольку возможно получить выражение зависимости среднеквадратичного шумового напряжения на проводнике $\overline{u^2}$ от температуры через известные и легко измеряемые величины. Общее уравнение было получено **Найквистом** (1928 г.) и дополнено **Колленом и Уэлтоном** (1951 г.):

$$\overline{u^2} = \int_{\nu=0}^{\infty} 4h\nu Z(\nu)\left(\frac{1}{2}+\left(\exp\frac{h\nu}{kT}-1\right)^{-1}\right)d\nu, \qquad (46)$$

где ν – частота, h – постоянная Планка, k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура, $Z(\nu)$ – импеданс (полное сопротивление цепи с комплексной составляющей), который зависит от частоты. При $\nu/T \ll 10^8\ Гц/К$ (что справедливо в подавляющем большинстве случаев) формула (46) преобразуется в классическую формулу Найквиста для среднего квадрата шумового напряжения:

$$\overline{u^2} = \int_{\nu_1}^{\nu_2} 4kTR(\nu)d\nu, \qquad (47)$$

где $R(\nu)$ – реальная часть комплексного сопротивления. Если сопротивление не зависит от частоты, формула упрощается до:

$$\overline{u^2} = 4kTR\Delta\nu, \qquad (48)$$

где R – активное сопротивление, не зависящее от частоты. Это простое соотношение и используется для определения термодинамической температуры. Измеряемыми величинами здесь являются частота ν, сопротивление R и шумовое напряжение u, а k – фундаментальная константа. R и ν могут быть измерены точно, а определение u (порядка нескольких микровольт) являет собой проблему, так как имеет место влияние шумов нетеплового характера и требуется очень высокая точность измерительных приборов. С другой стороны, использование шумовых термометров в качестве первичных весьма привлекательно, так как результаты измерений не зависят от структуры материала первичного преобразователя и на его работу не влияют

изменение этой структуры из-за деформаций, химических превращений, ионизирующих излучений и других факторов. Поэтому, несмотря на ряд нерешённых проблем, их используют в первичной термометрии, главным образом в области очень низких (гелиевые температуры) и очень высоких температур ($2000\,K$ и выше). При указанных температурах точность шумовых термометров сравнима с точностью соответствующих первичных термометров (газовых и оптических). Шумовые термометры незаменимы при измерениях в условиях радиоактивных излучений.

В шумовой термометрии существуют несколько основных методов измерения.

v18 § 5. Первичные преобразователи шумовых термометров

На рис. 31 и 32 показано устройство первичных преобразователей шумовых термометров, как термометрических, так и рабочих.

Материалом чувствительных элементов преобразователей служат платина. вольфрам. константан, нихром, никель, полупроводники.

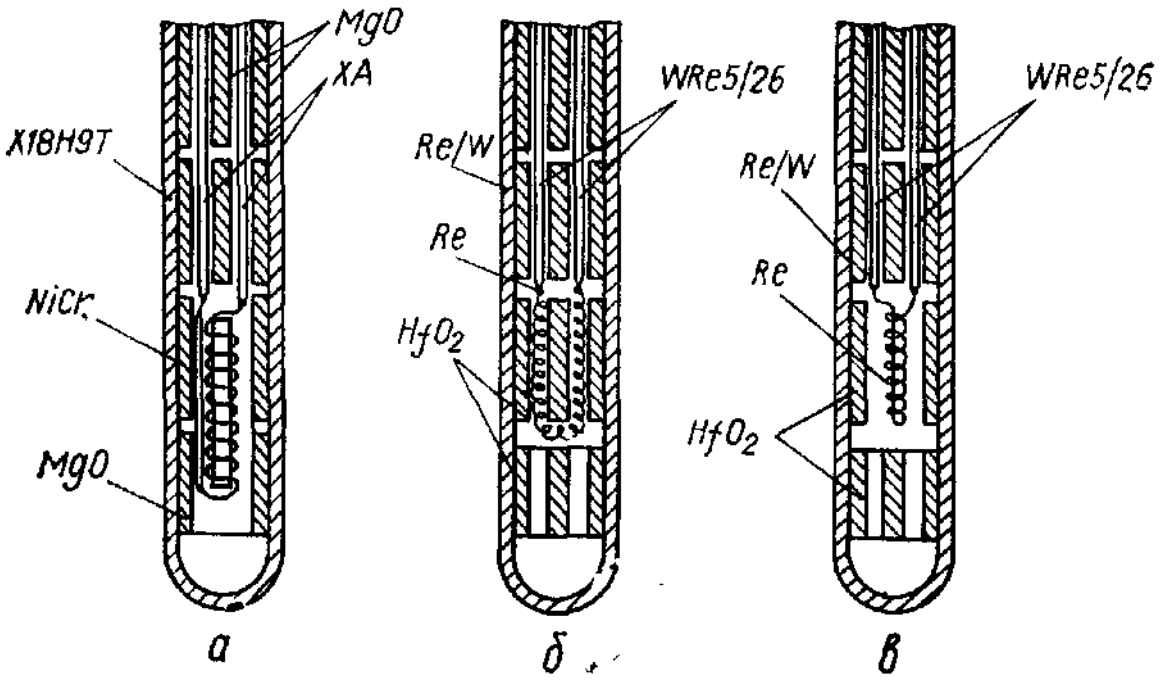


Рис. 31. Первичные преобразователи шумовых термометров для области средних и высоких температур [3, с. 422]

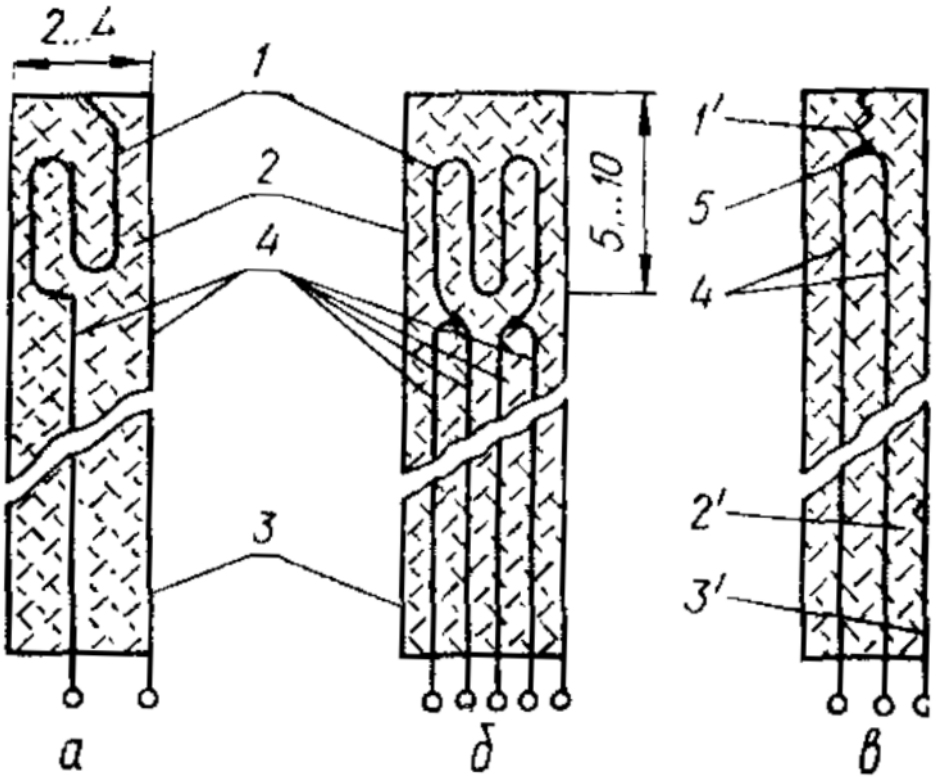


Рис. 32. Первичные преобразователи шумовых термометров для ядерных реакторов. 1, 1’ – чувствительные элементы; 2, 2’ – изолятор; 3, 3’ – экран; 4, 4’ – подводящие провода; 5 – спай термопары [3, с. 423]

Важным элементом преобразователей служат термопары (хромель-алюмель, вольфрам-рений), которые привариваются к концам чувствительного элемента (вместо «горячего спая»). Вся конструкция помещается в чехол из хорошо проводящего материала, что увеличивает помехозащищённость. Чувствительные элементы изготавливают с наименьшими собственными индуктивностью и ёмкостью для снижения частотной зависимости сопротивления.

Особенности работы шумовых термометров диктуют повышенные требования к качеству линий связи преобразователей и измерительных приборов, а также к точности последних.

v19 § 6. Методы измерения температуры шумовыми термометрами

1. Метод непосредственной оценки. Температура определяется из соотношения (см. (48)):

$$T = \left(\overline{u^2} - \overline{u_ш^2}\right) \Big/ \left(4kK_э^2 \Delta\nu R_Д\right), \qquad (49)$$

где $\overline{u^2}$ – средний квадрат измеряемого шумового напряжения; $K_э$ – эффективный коэффициент усиления; $R_Д$ – сопротивление чувствительного элемента; $\overline{u_ш^2}$ – средний квадрат собственного шумового напряжения усилителя. Структурная схема приведена на рис. 33.

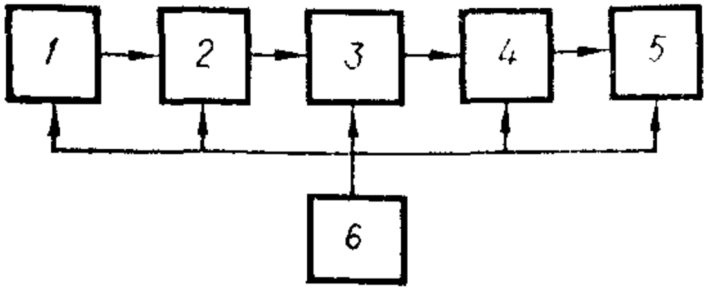


Рис. 33. Функциональная схема шумового термометра (метод непосредственной оценки). 1 – первичный преобразователь; 2 – линия связи; 3 – масштабный преобразователь; 4 – промежуточный преобразователь; 5 – система обработки и регистрации информации; 6 – система управления [3, с. 422]

Термометр предварительно калибруется в одной или нескольких температурных точках. Одним из недостатков метода является зависимость результатов измерения от коэффициента передачи. Для уменьшения систематических погрешностей применяют измерения в несколько тактов и специальную схемотехнику.

2. Метод двух неравных сопротивлений (метод замещения). (Предложен Гаррисоном и Лоусоном в 1949 г., [8]). На вход широкополосного усилителя попеременно подключаются измерительный (находящийся при температуре $T_Д$) и опорный (при температуре T_0) первичные преобразователи (рис. 34). К выходу усилителя 1 подключены низкочастотный (полоса пропускания 10...50 *кГц*) и высокочастотный (465 ± 10 *кГц*) каналы. Регулируя R_0 и C_0, добиваются равенства нулю разности напряжений на выходах

каналов. При этом будет выполняться: $R_Д T_Д = R_0 T_0$ и $R_Д C_Д = R_0 C_0$. Температура вычисляется по формуле:

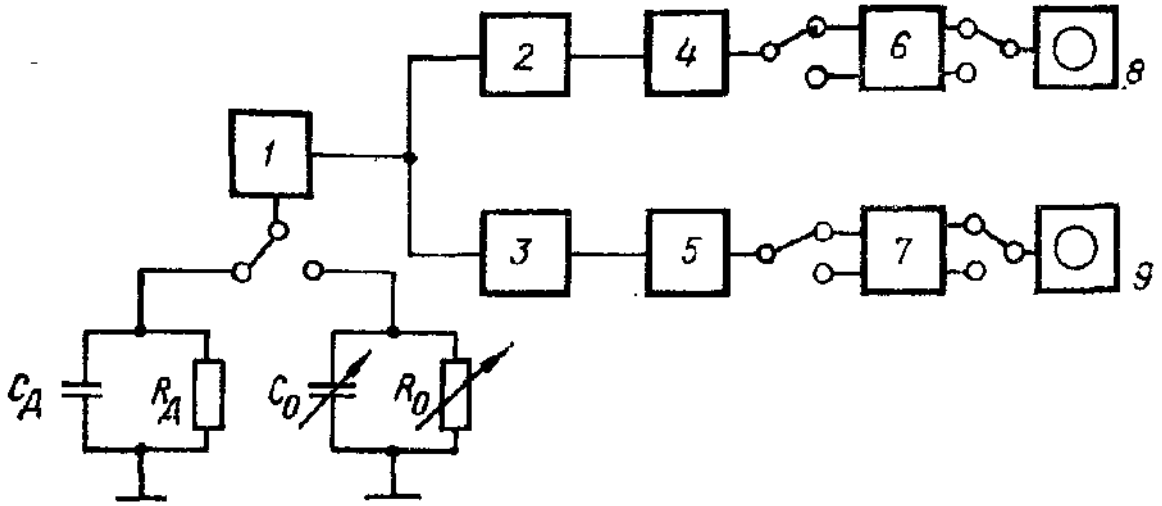


Рис. 34. Структурная схема шумового термометра, построенного по методу замещения. 1 – широкополосный усилитель; 2 – узкополосный усилитель ($465 \pm 10\ кГц$); 3 – усилитель ($10...50\ кГц$); 4, 5 – детекторы; 6, 7 – фильтры; 8, 9 – индикаторы; $C_Д$, $R_Д$ – измерительный первичный преобразователь; C_0, R_0 – опорный первичный преобразователь [3, с. 427]

$$T_Д = T_0 R_0 / R_Д \qquad (50)$$

Метод позволяет снизить собственные шумы усилительных каскадов, но предъявляет высокие требования к схемотехнике, в частности – использование полевых транзисторов. С помощью такого термометра были измерены температуры порядка $90\ К$ со стандартным отклонением $4\ мК$ (опорная температура $293\ К$).

3. Метод равных сопротивлений (сравнения). (Предложен Перси и Паттом, 1959 г. [9], усовершенствован Эткисом и Кровини в 1972 г. [10] и в 1978 г. [11]). В методе (рис. 35) используются два равных сопротивления, находящихся при разных температурах, и измеряется отношение шумов на них. При измерении шума сопротивления с более высокой температурой в цепь усилителя вводится точный аттенюатор (устройство понижения интенсивности сигнала на контролируемую величину) 2, что позволяет обеспечить постоянство частотных характеристик входных цепей и исключить ВЧ

канал. Метод сравнения требует определения собственного шума усилителя. Параллельно аттенюатору включается схема компенсации для обеспечения равенства полосы пропускания частот для двух сигналов.

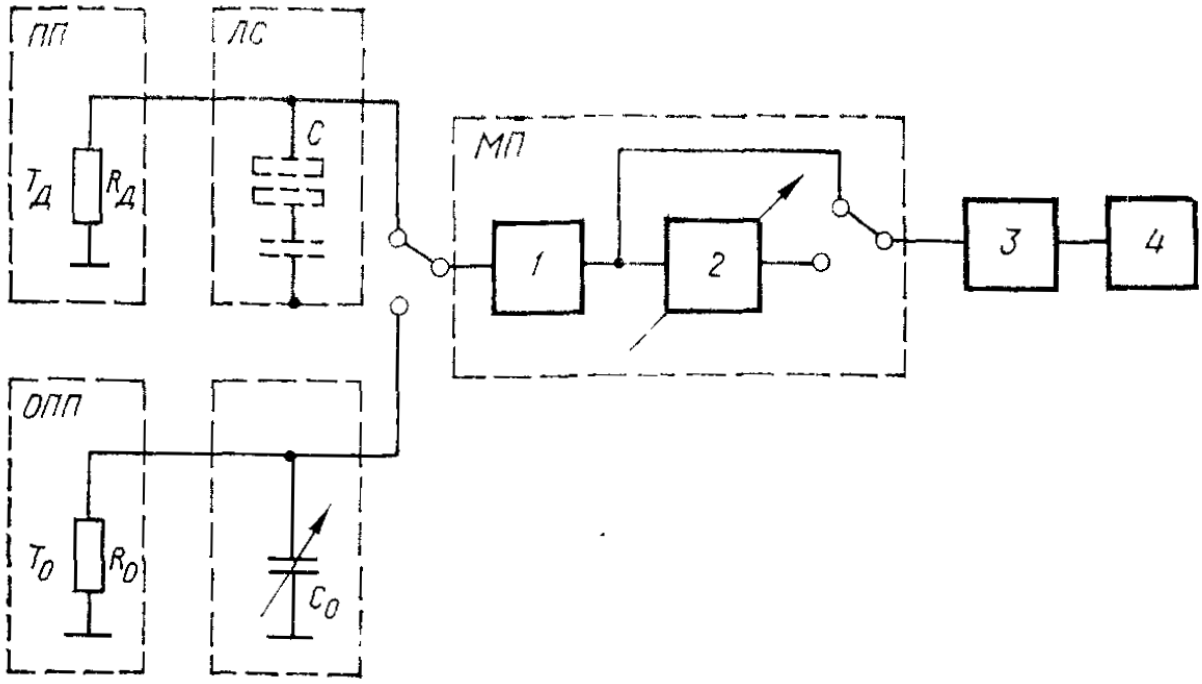


Рис. 35. Структурная схема шумового термометра, построенного по методу сравнения. 1 – усилитель; 2 – аттенюатор; 3 – промежуточный преобразователь; 4 – регистратор [3, с. 428]

Этим методом были измерены температуры порядка $1000\,K$ с точностью $0,25\,K$.

4. Метод корреляции. (Предложен ван дер Зилом в 1970 г. [12], усовершенствован Клейном и др.в 1979 г. [13]). Сигнал от одного и того же сопротивления одновременно подаётся на два усилителя – рис. 36. На рисунке это сопротивление разбито на две равные части, – R и R, но сигнал на оба усилителя подаётся с $2R$. Сопротивление находится при температуре T. Выходные сигналы усилителей сравниваются коррелятором. Собственный шум усилителей, некоррелированный, при этом влияния не оказывает, и выходной сигнал коррелятора пропорционален T.

В области гелиевых температур точность метода сравнима с точностью газовых термометров; погрешность измерения температуры

ниже $4,2\ K$ составила $\pm 0,3\ мК$. Существенным недостатком метода является большая длительность каждого измерения – около 10 часов. Очень высокие требования предъявляются к параметрам измерительной системы.

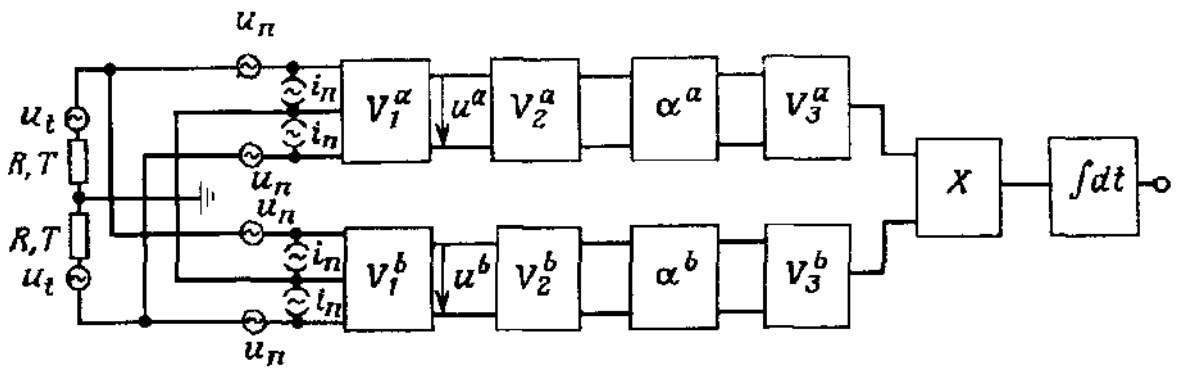


Рис. 36. Схема шумового термометра на основе метода корреляции. R – сопротивление при температуре T; V_1^a и V_1^b – дифференциальные усилители с низким уровнем шумов; V_2^a и V_2^b – дифференциальные усилители; α^a и α^b – симметричные делители напряжения; V_3^a и V_3^b – дифференциальные усилители и фильтры; X – аналоговый умножитель; $\int dt$ – интегрирующий цифровой вольтметр; u – шумовые напряжения [4, с. 117]

5. Метод противопоставления [14]. Структурная схема метода представлена на рис. 37. Опорное шумовое напряжение получают от шумового диода, работающего в режиме насыщения, и фазорасщепителя. Оно противопоставляется шумовому сигналу измеряемого сопротивления $R_Д$. Равенство средних квадратов этих двух шумовых сигналов регистрирует нуль-прибор, состоящий из масштабирующего и промежуточного преобразователя. Чувствительность прибора составляет $10^{-21}\ B^2/Гц$, погрешность – не более 1%.

Модифицированный метод противопоставления позволяет измерять колебания температуры [14].

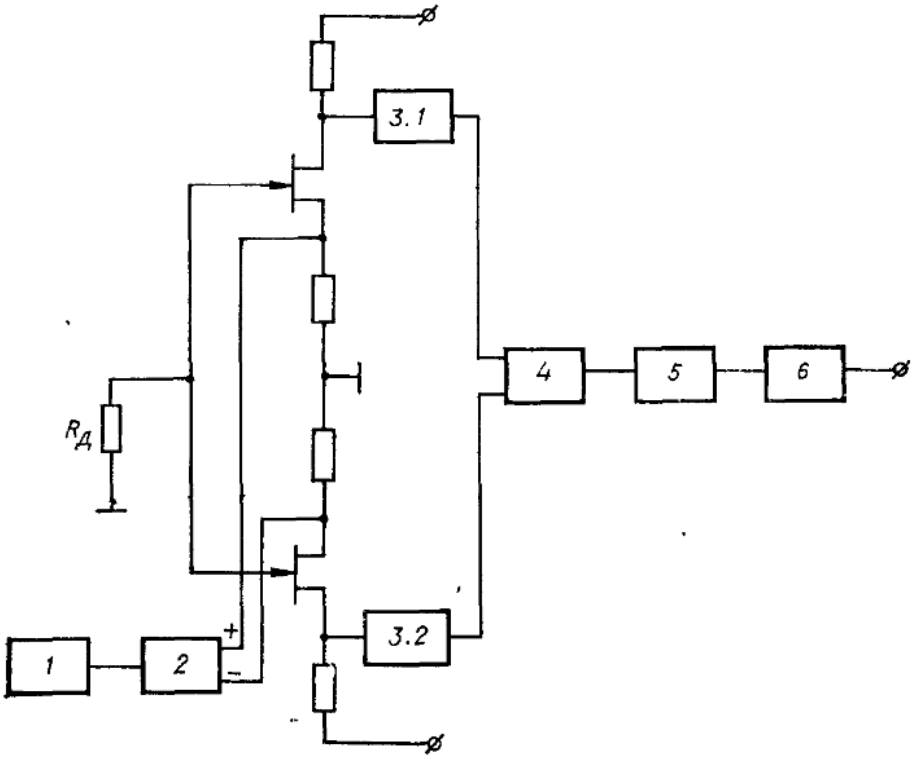


Рис. 37. Структурная схема шумового термометра противопоставления. 1 – шумовой диод; 2 – фазорасщепитель; 3.1, 3.2 – предусилители; 4 – двухканальный усилитель; 5 – перемножитель; 6 – интегратор; $R_Д$ – измеряемое сопротивление [3, с. 428]

6. Метод измерения мощности шума. (Разработан Борковским и Блейлоком в 1974 г. [15, также 16]). Измеряется произведение шумового тока и шумового напряжения на сопротивлении (рис. 38), причём величина последнего не требуется для вычисления температуры. Средний квадрат шумового тока:

$$\overline{i^2} = \frac{4kT}{R} d\nu_i, \tag{51}$$

где k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура, R – сопротивление, ν_i – частота по току. Тогда мощность источника шума (сопротивления R) представляется в виде:

$$\Delta\nu_U \;\; P = \left(\overline{U^2}\right)^{1/2} \left(\overline{i^2}\right)^{1/2} = 4kTK_U K_i \left(\Delta\nu_U \Delta\nu_i\right)^{1/2}, \tag{52}$$

где U – напряжение, K_U и K_i – коэффициенты усиления усилителей напряжения и тока соответственно, ν_U – частота по напряжению.

Таким образом, измеренная мощность позволяет вычислить температуру T по формуле (52), если известны коэффициенты усиления и полосы пропускания $\Delta\nu_U$ и $\Delta\nu_i$, при этом значение R в формулу не входит.

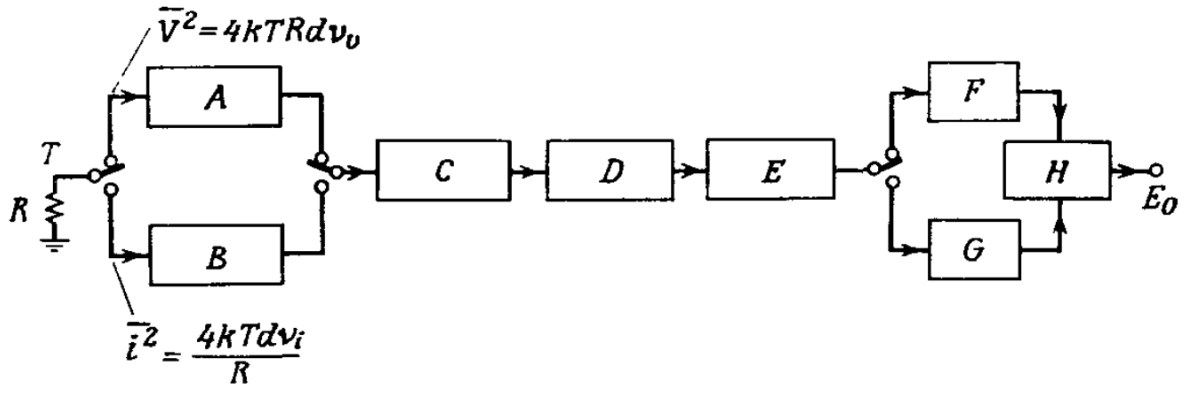


Рис. 38. Схема шумового термометра на основе измерения мощности источника шума. A – чувствительный предусилитель напряжения; B – предусилитель тока высокой чувствительности; C – дополнительный усилитель и фильтр; D – квадратичный детектор; E – интегратор; F и G – запоминающие устройства для шумового напряжения и шумового тока соответственно; H – умножитель [4, с. 119]

Эффективная полоса пропускания системы – около $40\,кГц$, среднее значение частоты – $45\,кГц$. К элементам схемы предъявляются повышенные требования по стабильности и нетепловой малошумности. Термометр реализован на платиновой проволоке $R = 100\,Ом$ с диапазоном измерения до $1000\,K$. Точность для высоких температур (выше $500\,K$) составила 0,1%, а для низких – 0,6%.

Вариантом метода является схема, в которой на первом такте усиливается и запоминается напряжение теплового шума сопротивления R, а на втором – напряжение, пропорциональное $\sqrt{\overline{U^2}}/R$. Далее эффективные значения этих величин перемножаются. При этом исключается систематическая погрешность температурной зависимости сопротивления.

7. Метод регистрации импульсов [17, 18]

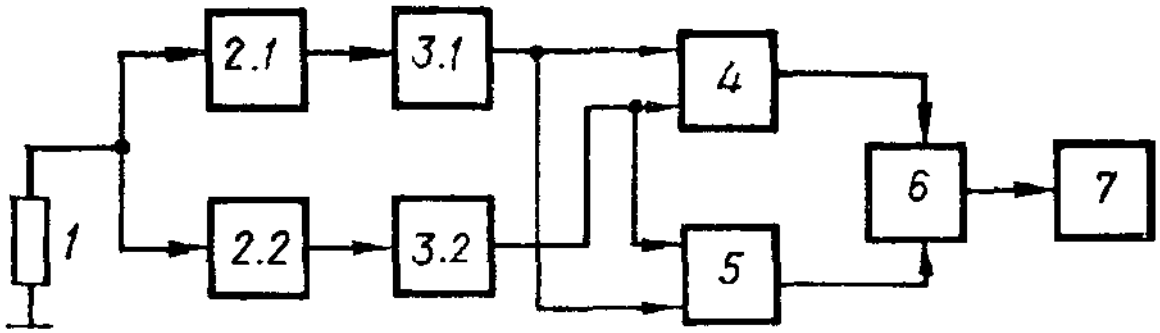


Рис. 39. Структурная схема импульсного шумового термометра. 1 – первичный преобразователь; 2.1, 2.2 – двухканальный масштабирующий преобразователь; 3.1, 3.2 – формирователи импульсов; 4 – схема совпадений; 5 – разностная схема; 6 – ключ; 7 – регистратор [3, с. 429]

В методе (рис. 39), имеющим цифровую основу, регистрируется число шумовых импульсов, амплитуда которых больше некоторого заданного порогового напряжения. Схема совпадений 4 оставляет совпадающие по времени импульсы, которые обнуляются разностной схемой 5, если они одинаковы. При этом ключ 6 открывается и цифровая схема фиксирует это событие. Таким образом производится селекция шумовых импульсов по времени и амплитуде. Более совершенные схемы учитывают форму самих сигналов, что снижает влияние нетепловых шумов и сторонних наводок [14].

8. Резистивный СКИП-метод. (Впервые был создан Кампером и Циммерманом в 1971 г. [19]). Применяется только при низких температурах, теоретически – ниже $20\,K$, на практике – ниже $1\,K$, и в этой области является одним из лучших в первичной термометрии.

Для получения так называемого резистивного СКИПа (сверхпроводящего квантового интерференционного прибора) в цепь с очень низкой индуктивностью (меньше $10^{-9}\,Г$) и сопротивлением (порядка $10\,мкОм$) включают контакт Джозефсона (два сверхпроводника, разделённых слоем диэлектрика; через них может протекать сверхпроводящий ток). Эта система позволяет непосредственно измерять сигналы тепловых флуктуаций (рис. 40 и 41).

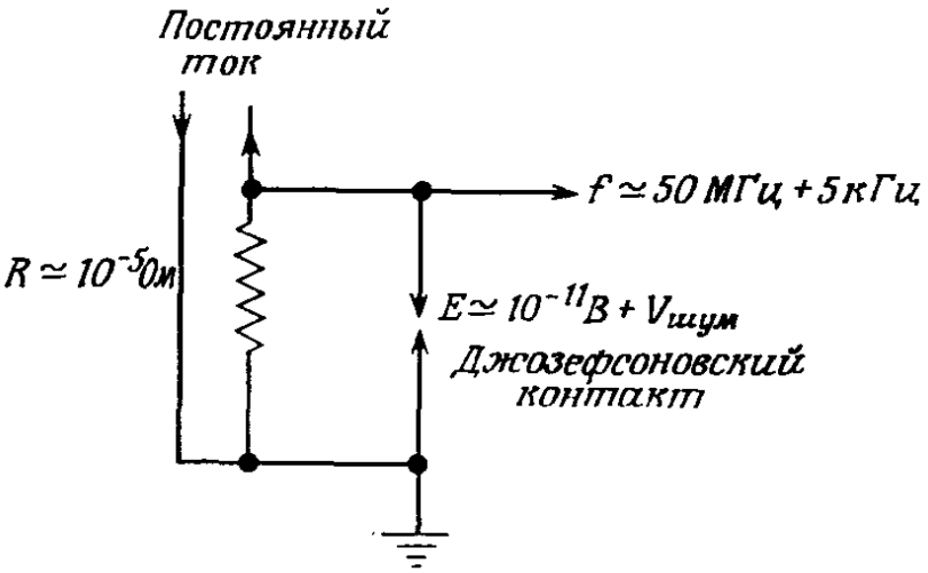


Рис. 40. Схема, поясняющая принцип действия шумового термометра с использованием контакта Джозефсона [4, с. 120]

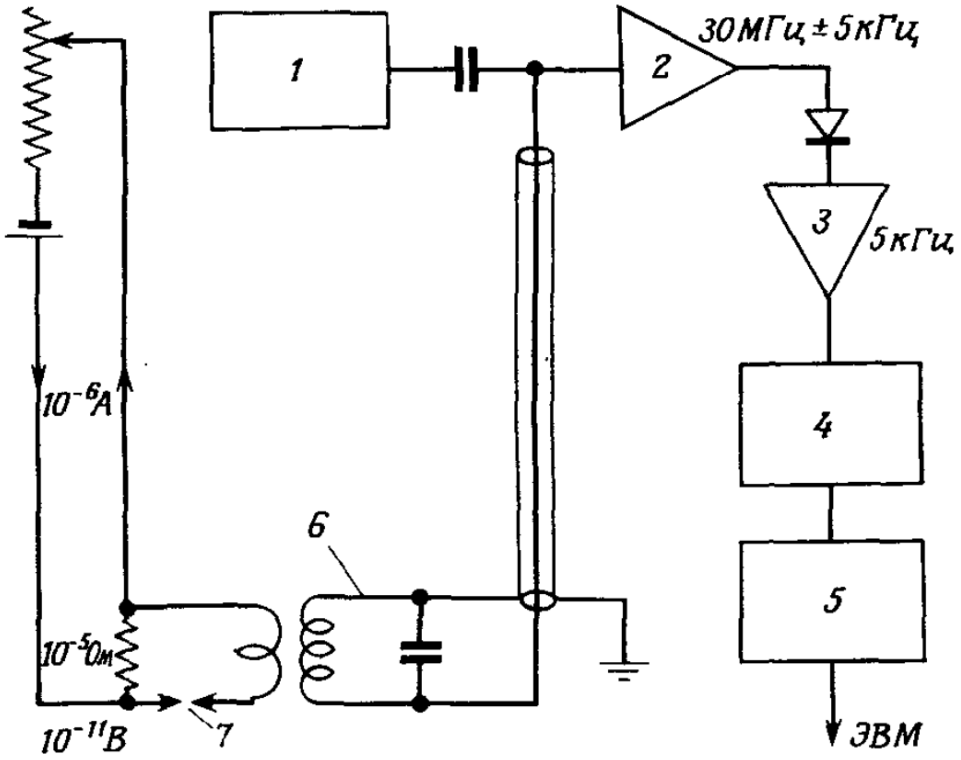


Рис. 41. Схема шумового термометра на основе резистивного СКИП-метода. 1 – генератор 30 МГц; 2, 3 – усилитель; 4 – частотомер; 5 – самописец; 6 – контур, настроенный на 30 МГц; 7 – точечный контакт, осциллирующий с частотой 5 кГц [4, с. 121]

Постоянный ток $\sim 1\,мкА$ от внешнего источника через сопротивление R создаёт напряжение смещения $10^{-11}\ В$, что приводит к осцилляциям на переходе Джозефсона частотой $f\ \sim 5\,кГц$:

$$f = \frac{2eU}{h} = \frac{U}{\Phi}, \tag{53}$$

где e – заряд электрона, h – постоянная Планка, U – напряжение смещения, $\Phi \equiv h/(2e)$ – квант магнитного потока. На практике сигнал с джозефсоновского контакта, модулированный по частоте напряжением на сопротивлении R, регистрируется частотомером. Производится n циклов измерений за время τ и определяется среднеквадратичное отклонение $\sigma = f - \overline{f}$ от среднего значения $\overline{f}$. Тогда можно считать:

$$\sigma^2 = \frac{2kTR}{\tau\,\Phi^2}, \tag{54}$$

откуда можно определить T.

Метод требует учёта некоторых погрешностей определения температуры. Существенным недостатком является большая длительность измерений; для обеспечения точности 1% требуется около часа.

v20 § 7. Магнитная термометрия

Парамагнитная восприимчивость χ некоторых веществ в соответствии с законом Кюри обратно пропорциональна температуре T, и это позволяет использовать её в термометрии. Однако экспериментальное определение χ крайне сложно, а теоретический расчёт весьма затруднителен и неясен. По этим причинам, строго говоря, магнитная термометрия не является первичной, но играет особую роль в ней как интерполяционный и экстраполяционный метод. Константы зависимости $\chi = f(T)$ определяются градуировкой по другим термометрам.

Согласно закону Кюри:

$$\chi = \frac{C}{T}, \tag{55}$$

где C – константа Кюри, определяемая как

$$C = N_A (g\mu)^2 \frac{J(J+1)}{3k} \qquad (56)$$

Здесь N_A – число Авогадро; μ_B – магнетон Бора; J – квантовое число основного состояния атома; g – фактор Ланде, описывающий расщепление вырожденного основного состояния атома под действием поля H на $(2J+1)$ уровней, разделённых по энергии на $g\mu_B H$; k – константа Больцмана.

Восприимчивость реального парамагнитного кристалла, а в термометрии чаще всего применяются вещества, содержащие переходные металлы и редкоземельные элементы, подчиняется закону Кюри в ограниченном интервале температур. Верхний предел ограничен температурой $T \to E_1/k$, где E_1 – энергия первого возбуждённого состояния, а нижний – взаимодействием ионов между собой и некоторыми другими факторами. В термометрии вместо (55) и (56) используются формулы:

$$\chi = \chi_v + \frac{C}{T - \left(\frac{4\pi}{3} - \varepsilon\right)C - \vartheta + \delta/T + \ldots} \text{ или:}$$

$$\chi = \chi_v + \frac{C}{T + \Delta + \delta/T}, \qquad (57)$$

где χ_v – не зависящая от температуры восприимчивость ван Флека; ε – размагничивающий фактор, зависящий от формы образца, который позволяет найти истинное магнитное поле, действующее на ион, если известно внешнее приложенное поле; ϑ – описывает обменные силы, возникающие в результате электростатических взаимодействий электронов, находящихся на незаполненных оболочках магнитных ионов; δ – возникает в результате влияния кристаллического поля и диполь-дипольных взаимодействий второго порядка; $((4/3)\pi - \varepsilon)C$ – представляет собой первый порядок диполь-дипольного взаимодействия в эллипсоидальном образце и описывает локальное поле, в котором находится диполь. Для образца сферической формы с простой кубической кристаллической решёткой $\varepsilon = (4/3)\pi$ и $\Delta = 0$; это справедливо для большинства веществ, использующихся в магнитной термометрии. [4, с. 123-125].

v21 § 8. Практическое приложение магнитной термометрии

Как уже отмечалось в предыдущем параграфе, прямые измерения χ в термометрии не применяются. На практике чаще всего измеряют взаимоиндуктивность двух катушек, внутри которых помещён термометрический образец; она пропорциональна восприимчивости.

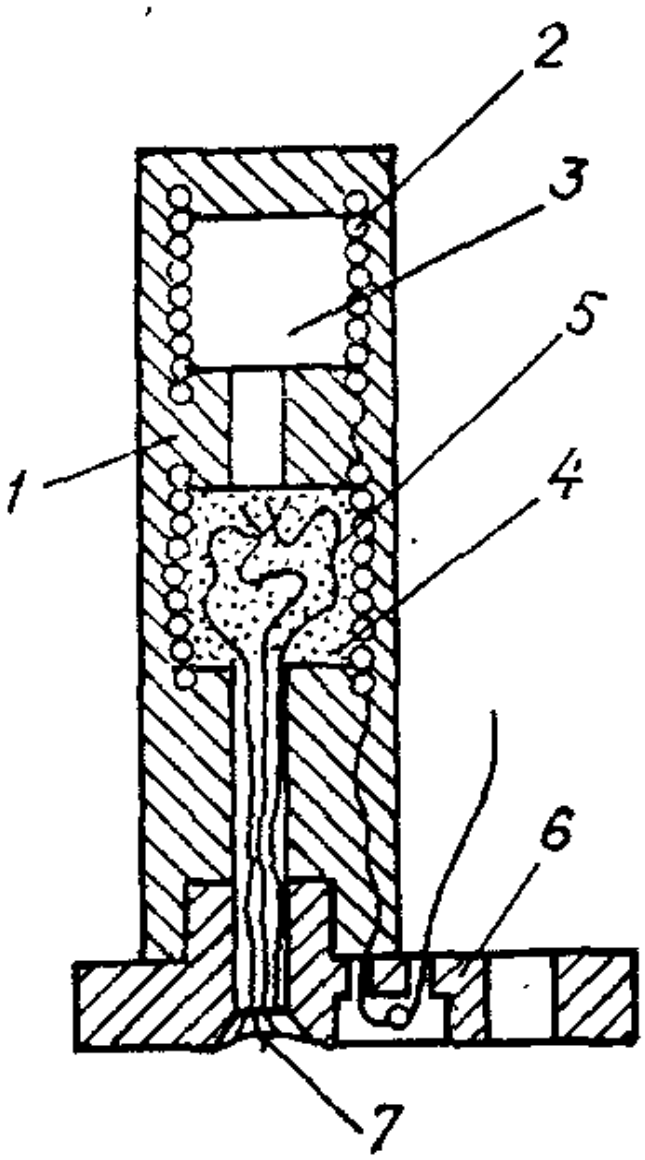


Рис. 42. Термопреобразователь ЦМН-термометра. 1 – обойма из эпоксидной смолы; 2 – медные катушки; 3 – незаполненная полость; 4 – ЦМН со смазкой; 5 – пучок медных проводов; 6 – позолоченная медная база; 7 – сварное соединение [3, с. 25]

В магнитной термометрии наиболее широко используются парамагнитные соли ЦМН (церий-магниевый нитрат), ХМК (хромметиламмониевые квасцы) и МАС (марганце-аммониевый сульфат).

ЦМН, $Ce_2Mg_3(NO_3)_{12}\cdot 24H_2O$, имеет первое возбуждённое состояние при $38\,K$, поэтому он перестаёт подчиняться простому закону Кюри выше $\sim 4\,K$, тогда как ниже этой температуры подчиняется ему строго и поэтому широко используется в термометрии. Так как восприимчивость ЦМН перестаёт зависеть от температуры только ниже $1{,}8\,мK$, рабочий диапазон его составляет $1{,}8\,мK \div 4{,}2\,K$. Если же использовать дейтерированный ЦМН, или соль, в которой 95-97% церия замещено лантаном, диапазон по нижнему пределу можно продлить до $0{,}4\,мK$. Таким образом, ЦМН имеет исключительное значение в термометрии сверхнизких температур.

Решётка ЦМН гексагональна и его магнитные свойства сильно анизотропны. Влияние этого фактора можно снизить или строгой ориентацией монокристалла, или использованием порошков. В последнем случае тепловой контакт в чувствительном элементе можно осуществить значительно надёжнее, поэтому порошкообразные соли используются преимущественно, даже в случае кубического строения решёток. Одним из преимуществ ЦМН является сравнительно малая теплоёмкость.

Схема термопрообразователя на основе ЦМН представлена на рис. 42. Чтобы кристаллогидрат ЦМН меньше терял воду, порошок смешивают с апиезоновой смазкой или глицерином, затем прессуют в таблетки, которые затем покрывают слоем клея. Перед прессованием в порошок помещают пучки медной или серебряной проволоки диаметром 0,03-0,05 мм для улучшения теплового контакта.

Соли **ХМК**, $Cr_2(CH_3NH_3)(SO_4)_2\cdot 12H_2O$, и **МАС,** $Mn(NH_4)_2(SO_4)_2\cdot 6H_2O$ используются вплоть до $13{,}81\,K$. Ниже $164\,K$ ХМК имеет орторомбическую структуру. Для этой соли надёжно установлены значения $\delta = 0{,}00279\,K^2$ и $\vartheta = 12\,мK$, а членами вида $1/T^2$ выше $1\,K$ можно пренебречь (см. (57)). Использовать эту соль в термометрии можно выше $0{,}3\,K$. Магнитные свойства МАС надёжно

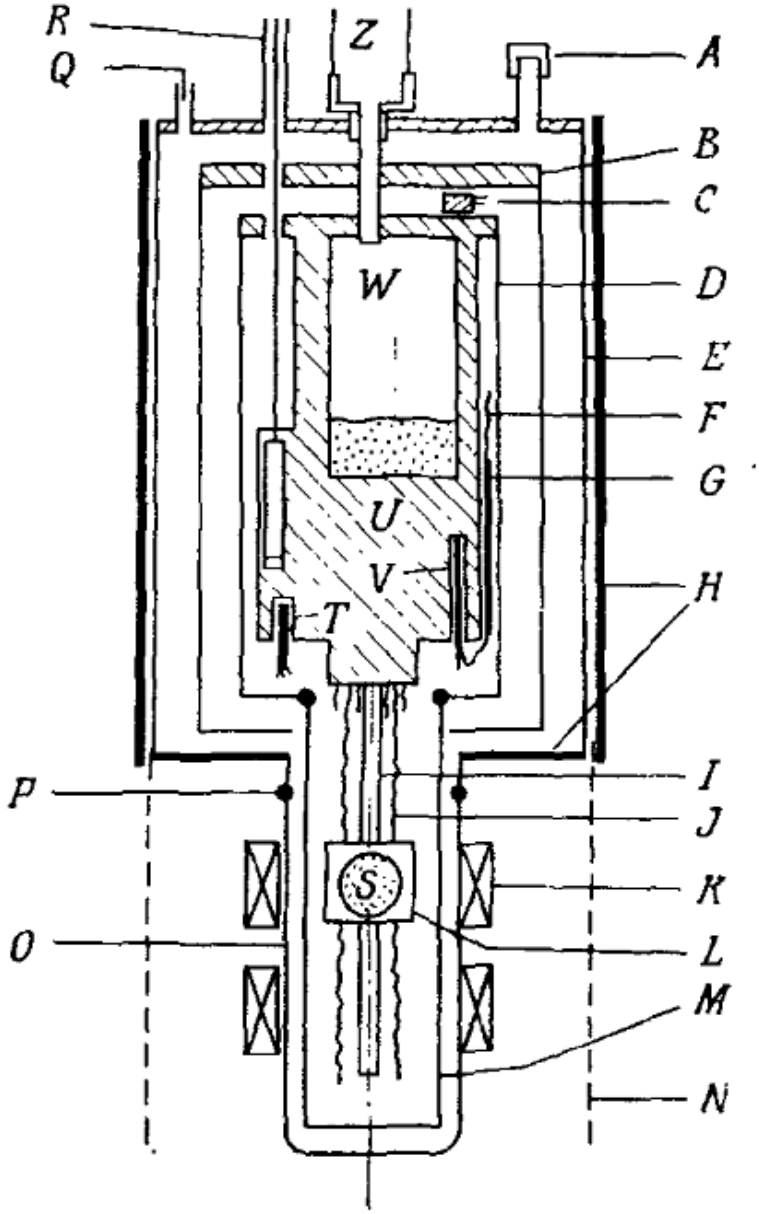


Рис. 43. Схема криостата Сетаса и Свенсона для магнитной термометрии [20]. A – вывод электрических проводов; B – промежуточный экран; C – термодатчик; D – экран блока; E – вакуумная рубашка из латуни; F – измерительные провода; G – тепловые ключи; H – экран; I – стержень из кварцевого стекла; J – медные провода; K – катушка; L – нейлоновая ячейка; M – экран из «проволочной фольги»; N – радиационный экран из черной бумаги; O – вакуумная рубашка из пирекса; P – переход медь–пирекс; Q – высоковакуумная откачка; R – вакуумная рубашка трубки, передающей давление; S – образец с солью; T – германиевый термометр сопротивления; U – медный блок; V – платиновый термометр сопротивления; W – жидкий ^{4}He; Z – откачка паров ^{4}He. [4, с. 127]

не установлены и определяются экспериментально для каждого образца. Однако уравнение (57) точно описывает поведение этих солей, а константа Кюри в три раза больше, чем для ХМК. то есть чувствительность значительно выше.

Также перспективными для магнитной термометрии являются соль **метафосфат гадолиния** $Gd(PO_3)_3$, комплексы **цериевый тиоцианат**, **трифенил фосфин оксид** и **дипиколинат церия** [21]. Метафосфат гадолиния не является кристаллогидратом и обладает высокой константой Кюри и изотропными свойствами. Последнее обстоятельство позволяет использовать его в виде порошков или компактных образцов.

На рис. 43 представлена схема установки для магнитной термометрии в диапазоне $0,9 \div 18\,K$, которая использовалась при установлении шкалы ПТШ-76 [1, с. 98 – 102]. Порошкообразный образец соли S в нейлоновой немагнитной капсуле L подвешивался на кварцевом стержне I к медному блоку U. Температура этого блока контролировалась термометрами сопротивления T и V. В полость медного блока W заливался жидкий гелий. Тепловой контакт образца S и медного блока U осуществлялся множеством свисающих медных проволок J. Измерительные катушки K находились снаружи стеклянной (пирексовой) вакуумной рубашки и поддерживались при постоянной температуре $4,2\,K$. На установке сначала проводились предварительные серии экспериментов для получения необходимых параметров (в частности, в области $0,9 \div 2,6\,K$ определялись константы δ и Δ, см. (57)).

Воспроизводимость лучших магнитных термометров в указанном диапазоне температур выше $0,5\,мK$.

v22 § 9. Газовая термометрия с измерением диэлектрической проницаемости

Метод основан на **уравнении Клаузиуса-Мосотти** для идеального газа, состоящего из неполярных молекул:

$$P_m = \frac{M}{\rho} \cdot \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = V_m \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}, \qquad (58)$$

где M – мольная масса; ρ – плотность; ε – диэлектрическая проницаемость среды (или просто диэлектрическая проницаемость); V_m – мольный объём; P_m – мольная поляризация, которая определяется как:

$$P_m = \frac{4}{3}\pi N_A \alpha_0, \tag{59}$$

где N_A – число Авогадро; α_0 – атомная и электронная поляризуемость.

Комбинирование (58) и (1) даёт:

$$p = \frac{R}{P_m} \cdot \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} T, \tag{60}$$

где p – давление; R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура. Поскольку P_m вычисляется по (59), при том, что α_0 легко определяется экспериментально, а ε и p – легко измеряемые величины, уравнение (60) может служить основой для **первичного термометрического метода**. Строго говоря, это возможно только после привязки измеряемой α_0 к одной точке на температурной шкале – тройной точке воды. Кроме этого для реальных систем требуется учёт неидеальности газа и изменение геометрических размеров измерительного конденсатора (сжимаемость) при определении ε.

Данный метод впервые был применён в газовой термометрии Гьюгеном и Мичелом [22] в 1980 г. Как известно, ε определяется как отношение ёмкости измерительного конденсатора с газом и без него. При этом конденсатор должен быть механически стабильным. Сжимаемость конденсатора под воздействием температуры была учтена Гьюгеном и Мичелом следующим образом:

$$\frac{C_p}{C_0} = \varepsilon\left(1 + Kp\right), \tag{61}$$

где C_p и C_0 – ёмкости конденсатора с газом и без него соответственно; K – эффективная линейная сжимаемость для данной конструкции конденсатора (экспериментально определяемая величина). Поскольку изменение ёмкости невелико, (61) удобнее использовать в форме:

$$\frac{C_p - C_0}{C_0} = \left(\varepsilon - 1\right) + K\varepsilon p \tag{62}$$

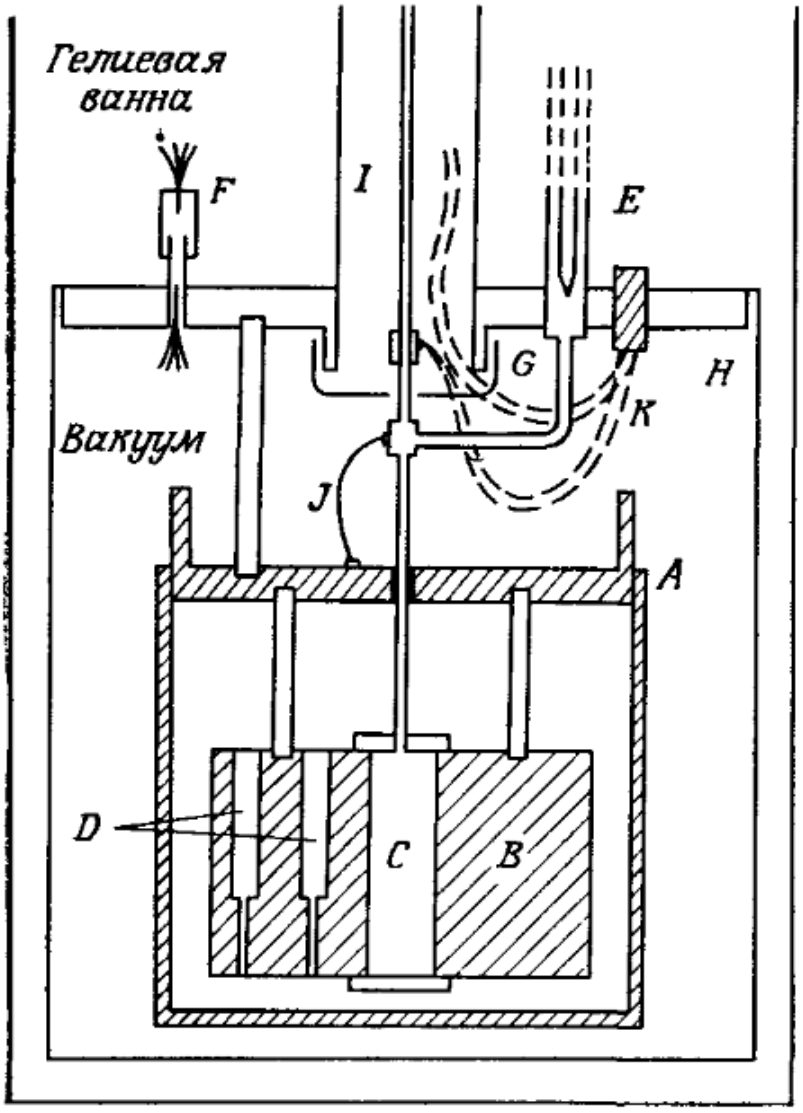


Рис. 44. Схема криостата Гьюгена и Мичела для газового термометра с измерением диэлектрической проницаемости [22]. A – изотермический экран из меди с высокой теплопроводностью; B – блок с термометрами из меди с высокой теплопроводностью, $d = 10\ см$, $h = 10\ см$; C – ячейка конденсатора (одна или две); D – отверстия для железородиевых, платиновых и германиевых термометров сопротивления; E – холодный вентиль (один для каждой ячейки); F – герметичный вывод измерительных проводов; G – радиационный экран; H – вакуумная рубашка из нержавеющей стали, $d = 17{,}5\ см$, уплотняющаяся с помощью индиевой прокладки; I – манометрическая трубка из нержавеющей стали, $d = 1{,}5\ мм$, проходящая внутри главной откачной трубы, $d = 37{,}5\ мм$; J – теплоотвод от I; K – термопара AuFe/хромель (одна из четырех вдоль трубки I) [4, с. 132]

Отклонения от идеальности учитываются обычным вириальным разложением по плотности (3) и вириальным разложением уравнения Клаузикса-Мосотти:

$$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}=\frac{P_m}{V_m}\left(1+\frac{b}{V_m}+\frac{c}{V_m^2}+\ldots\right), \qquad (63)$$

где b, c и другие – вириальные коэффициенты разложения поляризации (по аналогии с коэффициентами разложения по плотности); здесь учитывается взаимодействие между атомами и его влияние на P_m.

Комбинируя (3), (62) и (63), получаем:

$$p=A_1\mu\left(1+A_2\mu+A_3\mu^2+\ldots\right), \qquad (64)$$

где параметр μ определяется как:

$$\mu=\frac{C_p-C_0}{C_0}\Bigg/\left(\frac{C_p-C_0}{C_0}-3\right),$$

а коэффициенты A_i:

$$A_1=\left(\frac{P_m}{RT}+\frac{K}{3}\right)^{-1},\ A_2=\frac{B-b}{P_m},$$

$$A_3=\frac{C-2Bb+2b^2-c}{P_m^2},\ \text{для гелия}\ A_3=\frac{C}{P_m^2}.$$

(Здесь B и C – коэффициенты в (3)).

Уравнение (64) представляет собой изотерму, наклон которой определяется A_1. Для вычисления температуры T необходимо знать P_m и K, которые определяются по двум калибровочным точкам.

v23 § 10. Установка для измерения диэлектрической проницаемости при разных температурах

Схема установки Гьюгена и Мичела представлена на рис. 44 (общий вид криостата) и рис. 45 (конденсаторная ячейка) [22]. В гелиевую ванну помещается вакуумируемая камера (со стенками Н), в которой расположен массивный медный блок В, окружённый изотермическим экраном А из меди (рис. 44). Все медные конструкции обладают высокой теплопроводностью. В медном блоке В

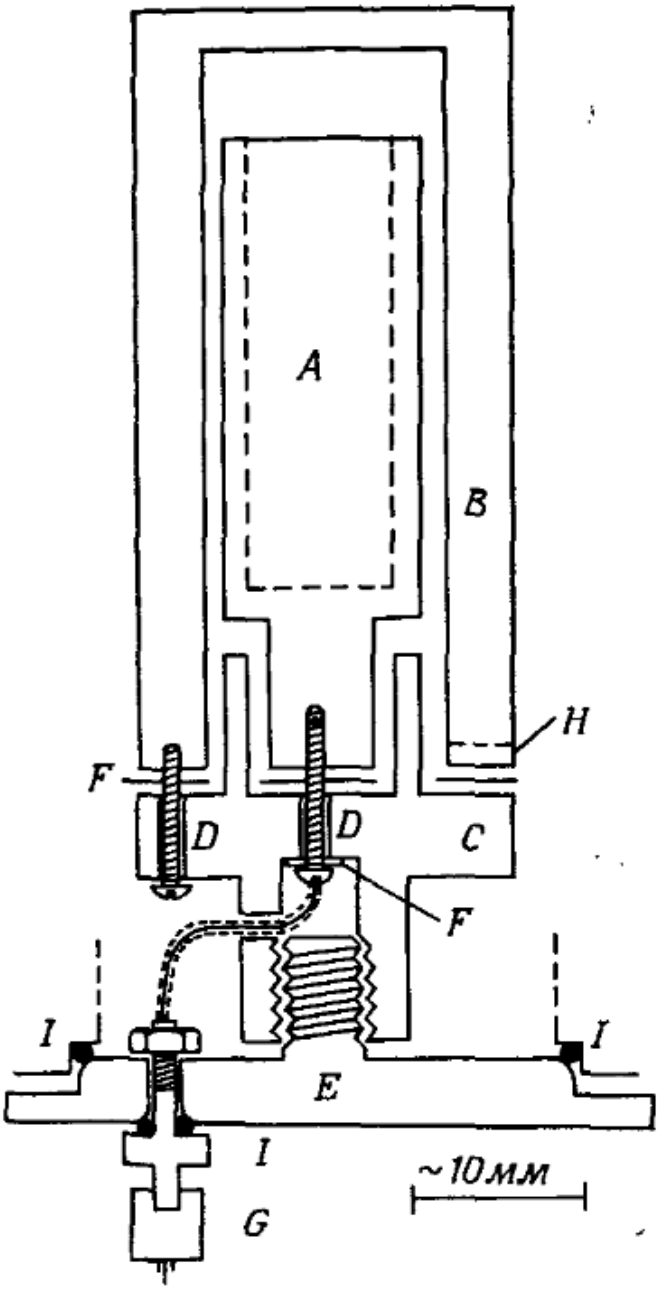


Рис. 45. Схема конденсаторной ячейки (C) на рис. 45 [22]. A – внутренний электрод; B – наружный электрод; C – заземлённое охранное кольцо; D – изолированные винты; E – фланец для крепления конденсатора, служащий одновременно донцем для газовой ячейки; F – слюдяные прокладки; G – коаксиальный провод (один из двух); H – каналы для прохода газа (один из трех); I – индиевая прокладка [4, с. 133]

располагаются одна или две конденсаторные ячейки C, которые показаны отдельно на рис. 45. В том же блоке B (рис. 44) находятся

глухие отверстия для термометров сопротивления D. Давление измеряется внешним прибором через манометрическую трубку I. Конденсаторная ячейка (рис. 45) выполнена из меди и представляет собой два коаксиальных цилиндра с зазором 1,5 мм. Ёмкость конденсатора 10 пФ. Конструкция конденсаторов обеспечивает минимум механических напряжений их частей. При измерении одновременно используются две ячейки с одинаковыми конденсаторами, один из которых заполнен газом? а другой откачан.

v24 § 11. Газовая термометрия с измерением коэффициента преломления

Возможность развития термометрии на этом принципе основана на тесной связи диэлектрической проницаемости, рассмотренной в предыдущем параграфе, с показателем преломления среды n, который очень легко и точно может быть измерен. Как известно, показатель преломления определяется как отношение скорости света в вакууме к скорости света в среде:

$$n = \frac{c}{v} \qquad (65)$$

и может быть измерен оптическими приборами через угол падения α и угол преломления β к нормали к поверхности:

$$n = \frac{\sin\alpha}{\sin\beta} \qquad (66)$$

При оптических частотах, когда в поляризуемости α_0 (см. (59)) остаётся только электронная составляющая, справедливо **формула Максвелла**:

$$\varepsilon(\nu) = n^2(\nu), \qquad (67)$$

где ν – частота света.

Показатель преломления измеряется значительно проще, чем диэлектрическая проницаемость, поэтому такая возможность весьма интересна. Осложняющим фактором является зависимость этих двух величин от частоты света.

В указанных условиях уравнение Клаузиуса-Мосотти (58) приводится к **уравнению Лоренца-Лоренца**:

$$R_m = \frac{M}{\rho} \cdot \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = V_m \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}, \qquad (68)$$

где R_m – мольная рефракция:

$$R_m = \frac{4}{3} \pi N_A \alpha_e(\nu) \qquad (69)$$

Интерполяционный термометр на этом принципе может быть создан на основе интерферометра Майкельсона.

v25 § 12. Газовый термометр с насыщенным паром

В термометрии низких («гелиевых») температур можно использовать сильную зависимость давления пара от температуры, когда в системе сосуществуют жидкая и газообразная фаза. Для гелия эта область лежит ниже **критической температуры** $5,2\,K$ при **критическом давлении** $p_{крит} = 2,39 \cdot 10^5\,Па = 2,26\,атм$. Указанные критические параметры соответствуют **критической точке** на диаграмме состояния, в которой заканчивается кривая термодинамического равновесия (сосуществования) двух фаз, и система переходит в **критическое состояние**, в котором такие свойства, как плотность, состав, теплота фазового перехода, межфазное поверхностное натяжение и др. перестают различаться. При этом состояние системы хорошо описывается **уравнением Клапейрона-Клаузиуса**:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{1}{T} \cdot \frac{q}{V_{пар} - V_{жидк}}, \qquad (70)$$

где p – давление насыщенного пара; T – абсолютная температура; q – мольная теплота парообразования; $V_{пар}$ и $V_{жидк}$ – мольные объёмы паровой и жидкой фаз соответственно. Если $V_{пар} \gg V_{жидк}$, уравнение (70) примет вид:

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{q}{RT^2}. \qquad (71)$$

Мольная теплота парообразования также зависит от температуры, хорошим приближением будет:

$$\frac{dq}{dT} = c_{p,\,пар} - c_{p,\,жидк}, \tag{72}$$

где $c_{p,\,пар}$ и $c_{p,\,жидк}$ – мольные теплоёмкости пара и жидкости соответственно. Отсюда:

$$q(T) = q(T_0) + \int_{T_0}^{T} \left(c_{p,\,пар} - c_{p,\,жидк} \right) dT, \tag{73}$$

где $T_0 = 0$ – опорная температура, её удобно принять равной абсолютному нулю. При $T_0 \to 0$ $c_{p,\,жидк} \to 0$, а $c_{p,\,пар} \to \frac{5}{2}R$; из последнего соотношения: $c_{p,\,пар} - \frac{5}{2}R \to 0$. Определим величину c_s, также стремящуюся к 0 при $T_0 \to 0$:

$$c_s = c_{p,\,пар} - \frac{5}{2}R - c_{p,\,жидк}. \tag{74}$$

В (73) примем $T_0 = 0$, тогда:

$$q = q_0 + \int_0^T \left(c_s + \frac{5}{2}R \right) dT = q_0 + \frac{5}{2}RT + \int_0^T c_s dT. \tag{75}$$

Величина q_0 называется мольной теплотой парообразования «в точке абсолютного нуля». Интегрируем (71) с учётом (75):

$$\ln\frac{p}{p_0} = -\frac{q_0}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) + \frac{5}{2}\ln\frac{T}{T_0} + f(T, T_0), \tag{76}$$

где $f(T, T_0)$ – эмпирическая функция. Таким образом, уравнение (76) позволяет определить температуру из измерений давления пара.

Метод применялся для построения шкалы по давлению паров ^{4}He и ^{3}He.

V26 Глава 3. ПЕРВИЧНАЯ ТЕРМОМЕТРИЯ. ОПТИЧЕСКИЕ ПИРОМЕТРЫ

v27 § 1. Введение

В первой части учебного пособия были кратко изложены основные положения термометрии по излучению [1, с. 127 – 133]. Было дано определение **абсолютно чёрного тела** (АЧТ), приведены законы излучения Планка и Стефана-Больцмана, показано, почему **оптическая пирометрия** является по факту **вторичной**, но по своей значимости отнесена к **первичной** термометрии. Был рассмотрен принцип действия **оптического пирометра**, основанного на сравнении **яркостей излучения** измеряемого объекта и накалённой металлической нити или лампы, а также особенности современных термометров по излучению, использующих **спектральный компаратор яркостей** (СКЯ). Последние входят в состав **Государственного первичного эталона единицы температуры (ГПЭ) в диапазоне от 961,78 °С до 3000 °С** (он является частью Государственного эталона температуры – ГЭТ) в качестве основных измерительных приборов. Были описаны **излучатели «чёрное тело»** с чистыми металлами Ag, Au и Cu, которые также входят в состав эталона и дают три основные реперные точки для указанного диапазона температур. Рассмотрены также **температурные лампы,** которые являются вторичными эталонами, градуируются в указанных реперных точках, и служат для передачи единицы температуры рабочим термометрам. (См. Приложение 1 {ссылка 1})

Рассмотрим **оптическую пирометрию** (правильнее её называть **термометрией по излучению**) подробнее.

v28 § 2. Теоретические основы оптической термометрии. Терминология

В теории излучения и, в большой степени, в термометрии по излучению, используется сложная система понятий и терминов. Приведем их достаточно полный список [3, с. 448-452]. (Причём надо учитывать, что некоторые термины имеют расхождение в отечественной и зарубежной литературе).

A – **амплитуда колебаний**.

λ – **длина волны**.

ν – **частота**.

c – **скорость света** в вакууме.

I – **интенсивность излучения** – величина, пропорциональная квадрату амплитуды излучения.

Q_e или W – **энергия излучения** (индекс «e» – для электромагнитного излучения с $\lambda = 1\,нм \div 1\,мм$, индекс «$v$» – для светового излучения с $\lambda\ от\ 380 \div 400\ до\ 760 \div 780\ нм$).

$\vec{S}$ – **вектор Пойнтинга** – вектор, направление которого совпадает с направлением излучения через перпендикулярную поверхность, а абсолютное значение равно отношению мощности через эту поверхность к величине само́й поверхности.

Φ_e или P – **поток излучения** – отношение энергии. переносимой излучением, ко времени переноса (которое должно быть много больше периода колебания).

I_e – **сила излучения** – отношение потока излучения в малом телесном угле к этому телесному углу.

E_e – **энергетическая освещённость; облучённость** – отношение потока излучения, падающего на малый участок поверхности, к площади этого участка.

M_e – **энергетическая светимость; излучательность** – отношение потока излучения, исходящего от малого участка поверхности, к площади этого участка.

L_e – **энергетическая яркость** – отношение потока излучения в малом телесном угле $d\omega$ через поверхность dA, к произведению этого телесного угла, площади участка dA и косинуса угла θ между направлением потока и нормалью к участку dA:

$$L_e = \frac{d^2\Phi_e}{d\omega dA\cos\theta} = \frac{dI_e}{dA\cos\theta} = \frac{dE_e}{d\omega\cos\theta}.$$

$M^0_{e,\lambda}$ – **спектральная плотность** энергетической светимости чёрного тела; спектральная плотность излучательности чёрного тела.

Φ_v – **световой поток** – величина, пропорциональная потоку излучения, оценённому с учётом относительной спектральной световой эффективности монохроматического излучения:

$$\Phi_v = K_m \int V(\lambda)\Phi_{e,\lambda}(\lambda)d\lambda,$$

где $K_m \approx 680\ лм/Вт$; $V(\lambda)$ – относительная спектральная световая эффективность монохроматического излучения; $\Phi_{e,\lambda}(\lambda)d\lambda$ – поток излучения в спектральном диапазоне $\lambda, \lambda + d\lambda$.

Q_v – **световая энергия** – произведение светового потока на длительность освещения.

I_v – **сила света** – отношение светового потока от источника в малом телесном угле к этому телесному углу.

E_v – **освещённость** – отношение светового потока, падающего на малый участок поверхности, к площади этого участка.

M_v – **светимость** – отношение светового потока, исходящего от малого участка поверхности, к площади этого участка.

L_v – **яркость** – отношение потока излучения в малом телесном угле $d\omega$ через поверхность dA, к произведению этого телесного угла, площади участка dA и косинуса угла θ между направлением потока и нормалью к участку dA:

$$L_v = \frac{d^2\Phi_v}{d\omega dA\cos\theta} = \frac{dI_v}{dA\cos\theta} = \frac{dE_v}{d\omega\cos\theta}.$$

τ или T **коэффициент пропускания** – отношение потока излучения, прошедшего сквозь тело, к потоку излучения, упавшему на него (для неинвертированных систем $\Delta N > 0$). Для коэффициентов пропускания, отражения и поглощения справедливо соотношение $\tau + \rho + \alpha = 1$. (Для световых величин будут выполняться аналогичные соотношения, в которых используется индекс «v»).

ρ или R – **коэффициент отражения** – отношение потока излучения, отражённого данным телом, к потоку излучения, упавшему на него (для неинвертированных систем $\Delta N > 0$).

α или A – **коэффициент поглощения** – отношение потока излучения, поглощённого данным телом, к потоку излучения, упавшему на него (для неинвертированных систем $\Delta N > 0$).

n – **показатель преломления** – отношение скорости света в вакууме к фазовой скорости излучения в данной среде.

r – **показатель рассеяния** – величина, обратная расстоянию, на котором поток излучения в виде параллельного пучка ослабляется в 10 раз в результате рассеяния в веществе.

ε – **коэффициент теплового излучения** – отношение энергетической светимости (излучательности) теплового излучателя к энергетической светимости (излучательности) чёрного тела при той же температуре.

$\varepsilon(\theta, \varphi)$ – **коэффициент направленного теплового излучения –** отношение энергетической яркости теплового излучателя в данном направлении к энергетической яркости чёрного тела при той же температуре.

T_M или T_R – **радиационная температура** – температура чёрного тела, при которой его энергетическая светимость (излучательность) равна энергетической светимости (излучательности) теплового излучателя.

T_L или T_S – **яркостная температура** – температура чёрного тела, при которой для данной длины волны (частоты, волнового числа) оно имеет ту же спектральную плотность энергетической яркости, что и тепловой излучатель. В визуальной пирометрии используется длина волны 655 нм.

T_c – **цветовая температура** – температура чёрного тела, при которой его излучение имеет ту же цветность, что и рассматриваемое излучение (цветность определяется действующими стандартами).

ε_T – к**оэффициент полного теплового излучения** равен отношению излучательной способности излучателя к излучательной способности абсолютно чёрного тела при той же температуре. Аналогичные соотношения справедливы и для монохроматического излучения ε_λ.

ε_λ – к**оэффициент излучательной способности,** определённый интегрированием в области от λ_1 до λ_2, называется коэффициентом частичной излучательной способности

$$\varepsilon_r = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} M_{\lambda T} d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} M_{\lambda T}^0 d\lambda} = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \varepsilon_\lambda M_{\lambda T}^0 d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} M_{\lambda T}^0 d\lambda}$$

Если объект измерения находится под углом меньше 45° к нормали, то коэффициенты ε_λ, ε_r и ε_T практически независимы от направления излучения.

v29 § 3. Свойства теплового излучения. Законы излучения Вина, Стефана – Больцмана и Планка

Оптическая термометрия, или **пирометрия**, основана на **переносе тепла излучением**, и подразумевает, в теоретическом плане, выявление связи между **количеством тепловой энергии**, излучённой поверхностью тела, и его **термодинамической температурой**. В конце XIX века на основе представлений классической физики были установлены два закона, которые легли в основу представлений о переносе тепла излучением (**закон Стефана** (Йозеф Стефан) – 1879 г. и **закон смещения Вина** (Вильгельм Вин) – 1893 г.). Невыполнимость этих законов в области предельных значений величин и связанные с этим проблемы были сняты на рубеже веков с установлением **закона Планка** (1900 г.), основанного на квантовых представлениях.

Закон Стефана (или **Стефана – Больцмана) – плотность энергии внутри полости пропорциональна четвёртой степени температуры этой полости.**

$$M_T^0 = \sigma T^4 \qquad (77)$$

где $\sigma = 5,67032 \cdot 10^{-8}\ Вт/\left(м^2 \cdot K^4\right)$ – постоянная Стефана – Больцмана.

Для нечёрного тела с коэффициентом излучательной способности при той же температуре полная энергия излучения определяется формулой:

$$M_T = \varepsilon_T \sigma T^4 \qquad (78)$$

Этот закон был установлен первоначально Стефаном эмпирически, а затем, через несколько лет, был выведен Больцманом из термодинамических соображений. Позднее оказалось, что его можно получить из закона Планка с расшифровкой константы σ (см.

(86)). В этой форме закон называется законом полного излучения Стефана – Больцмана (см. (95)).

Закон смещения Вина – при увеличении температуры чёрного тела длина волны максимума излучения λ_m уменьшается, так что произведение $\lambda_m T$ остаётся постоянным. Закон, открытый эмпирически, устанавливает зависимость длины волны немонохромного излучения, при которой спектральная плотность потока излучения чёрного тела $M^0_{e,\lambda}$ достигает своего максимума, от температуры чёрного тела:

$$\lambda_m = b\frac{1}{T}, \tag{79}$$

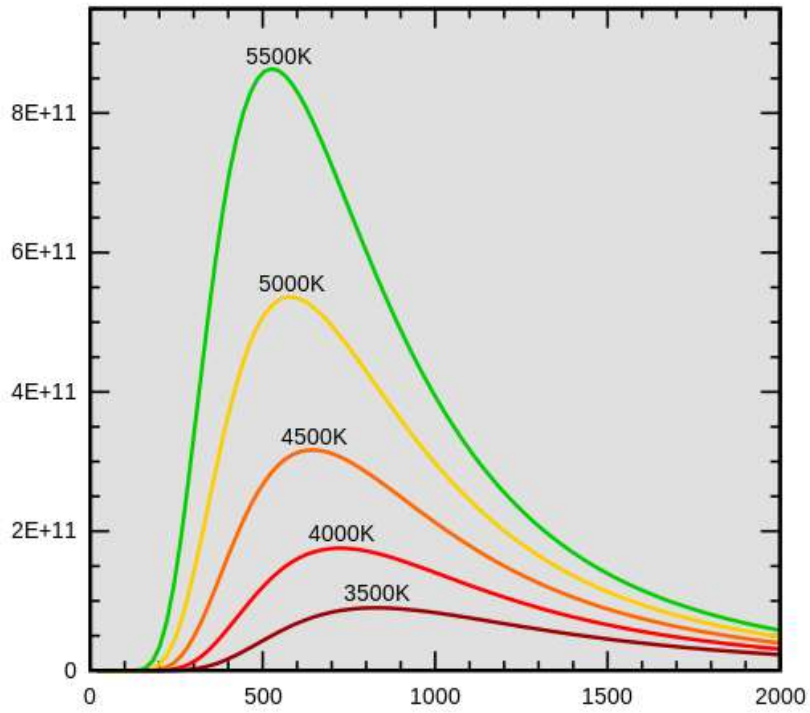


Рис. 46. Иллюстрация закона смещения Вина. По оси абсцисс – длина волны, нм; по оси ординат – плотность спектральной энергии, $кДж/\left(м^3 \cdot нм\right)$. Зависимости даны для разных температур [23]

где λ_m – длина волны излучения с максимальной интенсивностью T – температура чёрного тела; $b = \frac{ch}{k\alpha} = 0,002898\ мК$ – **постоянная Вина**; c – скорость света в вакууме; h – постоянная Планка; k – постоянная

Больцмана; $\alpha \approx 4{,}965114\ldots$ – постоянная величина, корень уравнения $\alpha/5 = 1 - e^{-\alpha}$.

Смысл закона проиллюстрирован на рис. 46. Представленные зависимости при различных температурах представляют собой кривые с максимумом, который сильно уменьшается и сдвигается направо (то есть в сторону увеличения длины волны) с уменьшением температуры.

Этот эмпирический закон также может быть получен из закона Планка (см. (92)).

В обоих законах появляется коэффициент пропорциональности, который поначалу носил эмпирический характер. Его теоретическая оценка может быть получена из оценки числа стоячих волн dN_ν (**число Джинса**), имеющих частоты между ν и $\nu + d\nu$, которые могут образовываться в прямоугольном параллелепипеде объёмом V:

$$dN_\nu = \frac{8\pi\nu^2 V d\nu}{c^3}, \tag{80}$$

где c – скорость света в вакууме. Если энергия каждой стоячей волны u_ν, то энергия U_ν диапазона частот между ν и $\nu + d\nu$ равна:

$$U_\nu = u_\nu dN_\nu = \frac{8\pi\nu^2 V}{c^3} u_\nu d\nu \equiv \frac{8\pi\nu^2 V}{c^3}\bar{\varepsilon}, \tag{81}$$

где $\bar{\varepsilon}$ – средняя энергия стоячей волны. Последнюю можно считать простым гармоническим осциллятором, для которого, по теореме Больцмана, вероятность обладания энергией ε равна $e^{-\varepsilon/(kT)}$. Тогда для бесконечного числа осцилляторов с энергией от $\varepsilon = 0$ до $\varepsilon = \infty$:

$$\bar{\varepsilon} = \int_0^\infty \varepsilon e^{-\varepsilon/(kT)} d\varepsilon \Big/ \int_0^\infty e^{-\varepsilon/(kT)} d\varepsilon, \tag{82}$$

$$\bar{\varepsilon} = -\frac{d}{d\left(1/(kT)\right)}\left(\ln \int_0^\infty e^{-\varepsilon/(kT)} d\varepsilon\right), \tag{83}$$

$$\bar{\varepsilon} = -\frac{d}{d\left(1/(kT)\right)} \ln(kT) = kT. \tag{83}$$

Подставим в (81):

$$U_\nu = \frac{8\pi\nu^2 V}{c^3} kT. \tag{84}$$

Это **формула Рэлея – Джинса** для энергии в полости. Она справедливо предсказывает, что при $\nu \to 0$ энергия становится пропорциональной T, но, по этой формуле, при увеличении частоты энергия должна увеличиваться бесконечно, а это не соответствует реальности. Макс Планк, основываясь на квантовой теории (или на квантовой гипотезе), постулировал разрешённые значения энергии, кратные некоторой энергии $\varepsilon_0 = h\nu$, то есть $\varepsilon_0, 2\varepsilon_0, 3\varepsilon_0, \ldots$ Тогда при вычислении $\overline{\varepsilon}$ нужно использовать не интегралы, а суммы:

$$\overline{\varepsilon} = \sum_{n=0}^{\infty} n\varepsilon_0 e^{-n\varepsilon_0/(kT)} \Big/ \sum_{n=0}^{\infty} e^{-n\varepsilon_0/(kT)} = -\frac{d}{d\left(1/(kT)\right)}\left(\ln\left(\sum_{n=0}^{\infty} e^{-n\varepsilon_0/(kT)}\right)\right) =$$
$$= -\frac{d}{d\left(1/(kT)\right)}\left(\ln\frac{1}{1-e^{-\varepsilon_0/(kT)}}\right) = \frac{\varepsilon_0 e^{-\varepsilon_0/(kT)}}{1-e^{-\varepsilon_0/(kT)}} = \frac{\varepsilon_0}{e^{\varepsilon_0/(kT)}-1} \tag{85}$$

Подставим значение ε_0:

$$U_\nu = \frac{8\pi\nu^2 V}{c^3} \cdot \frac{h\nu}{e^{(h\nu)/(kT)}-1}. \tag{86}$$

Это **закон Планка**, устанавливающий связь между энергией излучения в замкнутом параллелепипеде объёмом V при частоте ν и температурой стенок. В пределе низких частот он переходит в закон Рэлея – Джинса, а в пределе высоких частот – в закон Вина.

Получим другое выражение закона Планка. **Спектральная объёмная плотность энергии** $u_\nu = U_\nu / V$ приводит (86) к форме:

$$u_\nu = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \cdot \frac{1}{e^{(h\nu)/(kT)}-1}, \tag{87}$$

а использование **излучательной способности** (коэффициента излучательной способности) $\varepsilon_\nu = (c/4)u_\nu$ – к форме:

$$\varepsilon_\nu = \frac{2\pi h\nu^3}{c^2} \cdot \frac{1}{e^{(h\nu)/(kT)}-1}. \tag{88}$$

Используя соотношение между излучательной способностью и **спектральной плотностью** энергетической светимости чёрного тела $M^0_{e,\nu} = \left(\nu^2/c\right)\varepsilon_\nu$, получаем выражение:

$$M^0_{e,\nu} = \frac{2\pi h\nu^5}{c^3} \cdot \frac{1}{e^{(h\nu)/(kT)}-1}. \tag{89}$$

Перейдём от $M_{e,\nu}^0$ к $M_{e,\lambda}^0$ (то есть через длину волны), имея в виду, что $\nu = c/\lambda$:

$$M_{e,\lambda}^0 = \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5} \cdot \frac{1}{e^{(hc)/(\lambda kT)} - 1}. \tag{90}$$

В теории теплового излучения используются две константы:

$C_1 = 2\pi hc^2 = 3,741832 \cdot 10^{-16}\ Вт \cdot м^2$ – **первая постоянная излучения**;

$C_2 = hc/k = 1,438786 \cdot 10^{-2}\ м \cdot К$ – **вторая постоянная излучения**.

С учётом этого выражение (90) преобразуется в:

$$M_{e,\lambda}^0 = C_1 \lambda^{-5} \left(e^{C_2/(\lambda T)} - 1 \right)^{-1}. \tag{91}$$

Это другой вид **закона Планка**.

Для части спектра, где $e^{C_2/(\lambda T)} >> 1$, в полученном выражении (91) можно пренебречь единицей в знаменателе и получить **закон Вина**:

$$M_{e,\lambda}^0 = \frac{C_1}{\lambda^5 e^{C_2/(\lambda T)}}. \tag{92}$$

Можно показать, что это выражение эквивалентно (79).

Интегрирование закона Планка (86) по всему диапазону частот приводит к закону Стефана – Больцмана (с расшифровкой постоянной Стефана – Больцмана σ). Полная энергия в полости:

$$U = \int_0^\infty \frac{8\pi \nu^2 V}{c^3} \cdot \frac{h\nu}{e^{(h\nu)/(kT)} - 1} d\nu. \tag{93}$$

Сделаем замену переменной $x = (h\nu)/(kT)$, тогда $dx = \left(h/(kT)\right) d\nu$ и:

$$U = \int_0^\infty \frac{8\pi V}{c^3} \cdot \nu^2 \cdot \left(\frac{h}{h}\right)^2 \cdot \left(\frac{kT}{kT}\right)^3 \cdot \frac{h\nu}{e^{(h\nu)/(kT)} - 1} \cdot \frac{kT}{h} dx =$$

$$= \frac{8\pi V}{c^3} \int_0^\infty \frac{(kT)^3}{h^2} \cdot \frac{kT}{h} \cdot \left(\frac{h\nu}{kT}\right)^3 \cdot \frac{1}{e^{(h\nu)/(kT)} - 1} dx = \tag{94}$$

$$= \frac{8\pi V k^4 T^4}{c^3 h^3} \int_0^\infty \left(\frac{h\nu}{kT}\right)^3 \cdot \frac{1}{e^{(h\nu)/(kT)} - 1} dx = \frac{8\pi V k^4 T^4}{c^3 h^3} \int_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1} dx$$

Интеграл сходится и равен $\pi^4/15$, и окончательно имеем:

$$U = \frac{8\pi^5 k^4}{15c^3 h^3} V T^4, \qquad (95)$$

где c – скорость света, h – постоянная Планка, k – константа Больцмана, V – объём полости чёрного тела. Это **закон полного излучения Стефана – Больцмана**, устанавливающий связь между полной энергией излучения в замкнутом параллелепипеде объёмом V и температурой стенок (в [1] в формуле (117) вместо обозначения U использовалось обозначение $E(T)$).

При выводе выражения для dN_ν (80), на основе которого получен этот закон, было сделано три допущения: 1) длины стоячих волн должны быть пренебрежимо малы по сравнению с размерами полости; 2) стенки полости полностью, без потерь, отражают излучение; 3) полость имеет форму прямоугольного параллелепипеда. Первое допущение значимо для термометрии только в дальней инфракрасной области; остальные два в большинстве случаев также не оказывают влияния на точность измерений.

v30 § 4. Тепловое излучение из полостей чёрных тел. Закон Кирхгофа

Прямое измерение таких величин, как полная энергия излучения U или спектральная плотность $M^0_{e,\lambda}$, невозможно, как невозможен и их точный теоретический расчёт. Поэтому непосредственное использование формул (91), (92) и (95) в термометрии по излучению не представляется возможным. Выходом из этого затруднения является использование **закона Кирхгофа** (1859 г.) для излучения абсолютно чёрного тела. Тепловое равновесие внутри полости чёрного тела возможно, только если поглощательная способность материала будет равна его излучательной способности. В достаточно полном виде этот закон можно сформулировать так:

Для тела, находящегося в тепловом ($T = const$) равновесии внутри замкнутой полости, поглощательная способность данного элемента поверхности для данной длины волны, данного состояния поляризации, данного направления в пределах данного телесного угла должна равняться излучательной способности для излучения с точно такими же параметрами [4, с. 323].

Рис. 47 иллюстрирует геометрические параметры отражения от поверхности, которые используются для записи математической формы закона Кирхгофа.

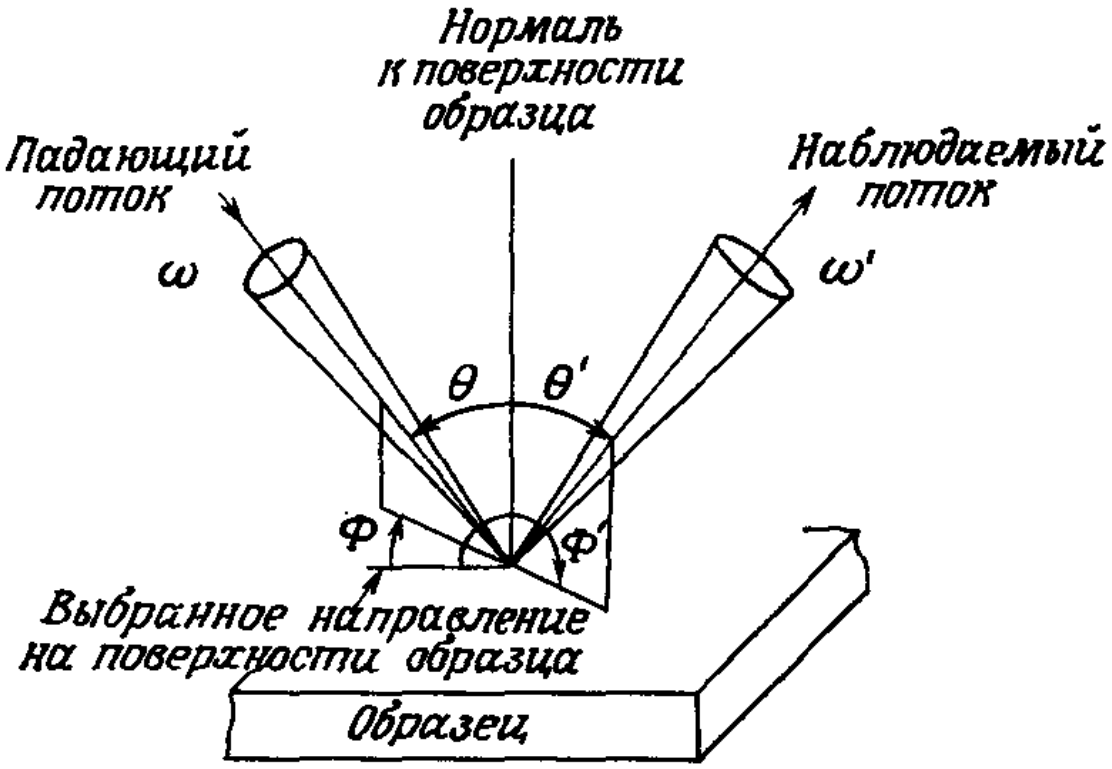


Рис. 47. Геометрические параметры, описывающие отражение от поверхности. θ – полярный угол, φ – азимутальный угол, ω – телесный угол пучка; надписи относятся к условиям наблюдения [4, с. 324]

В общем виде **закон Кирхгофа** может быть представлен в виде:

$$\varepsilon_x(\theta', \varphi', \omega', \lambda, p) = \alpha_x(\theta, \varphi, \omega, \lambda, p), \qquad (96)$$

где ε – коэффициент теплового излучения; α – коэффициент поглощения (см. с. 87 – 88), x – обозначение элемента, на котором рассматривается отражение; λ – длина волны; p – состояние поляризации излучения. Для изотропной поверхности, когда отражение не зависит от выбранного направления на поверхности образца, то есть – от азимутального угла φ, закон Кирхгофа запишется:

$$\varepsilon_x(\theta', \omega', \lambda, p) = \alpha_x(\theta, \omega, \lambda, p) = 1 - \rho_x(\theta, \omega, 2\pi, \lambda, p), \qquad (97)$$

где ρ – коэффициент отражения; $\rho_x(\theta, \omega, 2\pi, \lambda, p)$ – доля излучения, падающего с направления θ, которая отражается в полусферу, при коэффициенте пропускания $\tau = 0$.

Одним из следствий закона Кирхгофа является **равенство единице отношения излучательной и поглощательной способности абсолютно чёрного тела**. Также можно утверждать, что полное поглощение – это индуцированное поглощение минус вынужденное излучение, то есть вынужденное излучение рассматривается как отрицательное поглощение [4, с. 326].

v31 § 5. Практическая реализация законов излучения. Пирометрия

Реализация рассмотренных законов излучения, – Кирхгофа, закон смещения Вина, Планка и закон полного излучения Стефана – Больцмана, – в практике термометрии по излучению приводит к трём возможностям определения температуры излучателя: **радиационной пирометрии**, **яркостной пирометрии** и **цветовой пирометрии**.

Радиационная пирометрия. Теоретической основой является закон Стефана – Больцмана. Приборы, измеряющие температуру по интегральному потоку полной энергии излучения тела, называются **пирометрами полного излучения**. Градуируются они по чёрным излучателям, и при измерении излучения абсолютно чёрных тел во всём рабочем диапазоне показывают истинную температуру. Однако, поскольку излучающая способность реальных тел меньше, при измерении их температуры пирометры будут давать заниженные значения (условно такая температура называется **радиационной**). При равенстве интенсивностей полного излучения нечёрного тела M_T и чёрного тела M_T^0, а именно эти величины измеряет пирометр, из (77) и (78) имеем:

$$\varepsilon_T \sigma T^4 = \sigma T_{чт}^4 \ , \qquad (98)$$

где T – температура реального тела, которую нужно определить; $T_{чт}$ – температура, которая была бы измерена, если бы излучатель был чёрный. Последняя определяется по показаниям пирометра, так как интенсивность проградуирована по чёрному телу. Отсюда температура нечёрного тела (то есть истинная) будет равна:

$$T = T_{чт}\sqrt[4]{1/\varepsilon_T}\ . \qquad (99)$$

Таким образом, для точного определения температуры должен быть известен коэффициент теплового излучения (или интегральная излучательная способность) ε_T измеряемого тела при данной температуре (для многих материалов такие сведения приводятся в таблицах). В общем случае $\varepsilon_T < 1$, тогда $\sqrt[4]{1/\varepsilon_T} > 1$, то есть истинная температура нечёрного тела всегда больше его радиационной температуры.

Яркостная пирометрия. Основана на измерении такой энергетической характеристики монохроматического излучения, как яркость $L_{\lambda T}$ и использует закон смещения Вина (79) в виде (92) для плотности спектральной энергии $M^0_{e,\lambda}$. Иллюстрация закона рис. 46 показывает и принцип работы **яркостных** (квазимонохроматических) **пирометров**: смещение длины волны λ_m, соответствующей максимуму $M^0_{e,\lambda}$, с температурой. При переходе от спектральной плотности $M^0_{e,\lambda}$ к энергетической яркости $L_{\lambda T}$ формула (92) приобретает вид:

$$L^0_{\lambda T} = K_\lambda \lambda^{-5} e^{-C_2/(\lambda T)}, \qquad (100)$$

где K_λ – коэффициент пропорциональности, включающий в себя константу C_1; $L^0_{\lambda T}$ – энергетическая яркость абсолютно чёрного тела. Если в качестве детектора яркостного пирометра выступает человеческий глаз (например, в пирометрах с исчезающей нитью), то наблюдается не энергетическая $L^0_{\lambda T}$, а видимая человеческим глазом яркость $L'_{\lambda T}$. То, что эти яркости не совпадают, видно из рис. 46: в видимой области спектра ($\lambda < 0{,}8$ мкм) λ_m приходится на температуру $T > 3620\,K$, а измерения проводятся и при гораздо более низких температурах. Это означает, что $L'_{\lambda T}$ будет значительно меньше $L^0_{\lambda T}$, причём можно считать, что они находятся в прямо пропорциональной зависимости $L'_{\lambda T} \sim L^0_{\lambda T}$. Тогда:

$$L'_{\lambda T} = K'_\lambda \lambda^{-5} e^{-C_2/(\lambda T)}, \qquad (101)$$

где K'_λ – постоянный коэффициент для данной длины волны, включающий в себя константы K_λ и C_1.

Подобно радиационной пирометрии, для нечёрного тела с коэффициентом излучения $\varepsilon_{\lambda T}$ эта формула преобразуется к виду:

$$L_{\lambda T} = \varepsilon_{\lambda T} K'_{\lambda} \lambda^{-5} e^{-C_2/(\lambda T)}, \qquad (102)$$

где $L_{\lambda T}$ – яркость в видимом диапазоне частот. Градуируются квазимонохроматические пирометры по чёрному излучателю, поэтому только при измерении излучения чёрных тел их показания будут соответствовать истинной температуре. Для реальных излучателей излучательная способность всегда меньше и при измерении определяется так называемая **яркостная температура**. Если пирометр определяет равные монохроматические яркости от чёрного тела $L_{\lambda S}$. находящегося при температуре S, и от нечёрного тела $L'_{\lambda T}$, которое имеет температуру T, то $L_{\lambda S} = L'_{\lambda T}$. Из формул (101) и (102) имеем:

$$L_{\lambda S} = K'_{\lambda} \lambda^{-5} e^{-C_2/(\lambda S)} \text{ и } L'_{\lambda T} = \varepsilon_{\lambda T} K'_{\lambda} \lambda^{-5} e^{-C_2/(\lambda T)}. \qquad (103)$$

После приравнивания и сокращения получаем:

$$e^{-C_2/(\lambda S)} = \varepsilon_{\lambda T}\, e^{-C_2/(\lambda T)}. \qquad (104)$$

Логарифмируем:

$$\ln\frac{1}{\varepsilon_{\lambda T}} + \frac{-C_2}{\lambda S} = \frac{-C_2}{\lambda T}, \qquad (105)$$

и окончательно получаем:

$$\frac{1}{S} - \frac{1}{T} = \frac{\lambda}{C_2}\ln\frac{1}{\varepsilon_{\lambda T}}. \qquad (106)$$

По измеренной квазимонохроматическим пирометром яркости определяется температура S, как если бы излучатель был чёрным, а затем по формуле (106) она пересчитывается на истинную температуру T реального излучателя. При этом необходимо знать монохроматическую излучательную способность реального тела $\varepsilon_{\lambda T}$, которая зависит от температуры. Для многих материалов эти сведения помещены в таблицы. Значения приведены для длины волны $\lambda = 0,65\ мкм$. на которой работает большинство пирометров.

Для измерения температуры S в термометрической практике чаще всего определяют отношение яркости чёрного тела при этой измеряемой температуре к яркости чёрного тела при температуре T_0 реперной точки – затвердевания золота [1, с. 127 – 129, 131, 133]. Таким образом, **термометрия по излучению в рамках шкалы МТШ-90**

привязывается к этой шкале в одной реперной точке (имеется ещё две дополнительные точки – затвердевания серебра и меди) **и для более высоких температур используется экстраполяция**. Формально пирометрия является **вторичной термометрией**, но по своей значимости и занимаемому месту считается **первичной**.

Из формулы (101) имеем:

$$L_{\lambda T_0} = K'_\lambda \lambda^{-5} e^{-C_2/(\lambda T_0)}, \tag{107}$$

для яркости при температуре затвердевания золота и

$$L_{\lambda S} = K'_\lambda \lambda^{-5} e^{-C_2/(\lambda S)}, \tag{108}$$

для температуры S. Делим (108) на (107):

$$\frac{1}{T_0} - \frac{1}{S} = \frac{\lambda}{C_2} \ln \frac{L_{\lambda S}}{L_{\lambda T_0}}. \tag{109}$$

Таким образом, задача сводится к определению отношения яркостей:

$$\frac{L_{\lambda S}}{L_{\lambda T_0}} = \frac{1}{\tau_\lambda}, \tag{110}$$

где τ_λ – коэффициент пропускания, который определяется с помощью ослабляющих устройств – секторных дисков или поглощающих стёкол. Секторные диски – вращающиеся с большой скоростью металлические диски с вырезанными секторами, наиболее надёжны, но очень неудобны в применении, поэтому чаще используются стёкла. Величина

$$\frac{\lambda}{C_2} \ln \frac{1}{\tau_\lambda} \tag{111}$$

называется пирометрическим ослаблением.

Цветовая пирометрия. Также основана на законе смещения Вина (79) и использует тот факт, что с повышением температуры максимум интенсивности излучения смещается по оси абсцисс (длина волны λ) в сторону более коротких волн (рис. 46). Поскольку этот максимум λ_m и прилегающие к нему длины волн вносят наибольший вклад в спектр излучения источника, появляется возможность судить о температуре по преобладающему цвету излучения, так как он напрямую определяется λ. Определённая таким образом температура была названа **цветовой температурой**, а термометрия – **цветовой**

пирометрией. Однако, как видно из рис. 46, максимумы достаточно узки и имеют высокую интенсивность лишь при очень высоких температурах; при снижении температуры интенсивность значительно снижается и максимумы становятся сильно размытыми. Всё это делает невозможным построение термометрической методики непосредственно на цвете излучения и требует анализа всего спектра распределения энергии. Таким образом, **цветовая температура источника – это температура чёрного тела, которое имеет то же относительное спектральное распределение, что и источник**. В большинстве случаев вместо полного спектрального распределения достаточно рассмотреть отношение монохроматических яркостей при каких-то двух длинах волн λ_1 и λ_2 для чёрного тела и измеряемого источника. Приборы, действующие на этом принципе, называются.

Как и другие виды пирометров, пирометры спектрального отношения градуируются по чёрному телу, и при измерении температуры других чёрных излучателей показывают её истинное значение. У реальных физических тел коэффициенты излучательной способности при разных длинах волн $\varepsilon_{\lambda_1 T}$ и $\varepsilon_{\lambda_2 T}$, как правило, отличаются друг от друга, тогда и отношение спектральных яркостей $L_{\lambda_1 T} / L_{\lambda_2 T}$ для реального тела и чёрного излучателя при одной и той же температуре T будут различны. Поэтому цветовая температура нечёрного тела будет не равна температуре действительной.

При измерении пирометром спектрального отношения действительной температуры T реального излучателя мы получаем величину $L^0_{\lambda_1 T_c} / L^0_{\lambda_2 T_c}$ – отношение спектральных яркостей чёрного излучателя при цветовой температуре измеряемого объекта, так как пирометр проградуирован по чёрному телу. Это отношение будет равно отношению спектральных яркостей нечёрного тела $L_{\lambda_1 T} / L_{\lambda_2 T}$ при искомой температуре T. Распишем спектральные яркости. исходя из формул (100), (101) и ((102):

$$L^0_{\lambda_1 T_c} = K'_{\lambda_1} \lambda_1^{-5} e^{-C_2/(\lambda_1 T_c)}$$

$$L^0_{\lambda_2 T_c} = K'_{\lambda_2} \lambda_2^{-5} e^{-C_2/(\lambda_2 T_c)}$$

$$L_{\lambda_1 T} = \varepsilon_{\lambda_1 T} K'_{\lambda_1} \lambda_1^{-5} e^{-C_2/(\lambda_1 T)}$$

$$L_{\lambda_2 T} = \varepsilon_{\lambda_2 T} K'_{\lambda_2} \lambda_2^{-5} e^{-C_2/(\lambda_2 T)}$$

Найдём отношения и приравняем их:

$$\frac{K'_{\lambda_1} \lambda_1^{-5} e^{-C_2/(\lambda_1 T_c)}}{K'_{\lambda_2} \lambda_2^{-5} e^{-C_2/(\lambda_2 T_c)}} = \frac{\varepsilon_{\lambda_1 T} K'_{\lambda_1} \lambda_1^{-5} e^{-C_2/(\lambda_1 T)}}{\varepsilon_{\lambda_2 T} K'_{\lambda_2} \lambda_2^{-5} e^{-C_2/(\lambda_2 T)}} \tag{112}$$

или:

$$\frac{e^{-C_2/(\lambda_1 T_c)}}{e^{-C_2/(\lambda_2 T_c)}} = \frac{\varepsilon_{\lambda_1 T} e^{-C_2/(\lambda_1 T)}}{\varepsilon_{\lambda_2 T} e^{-C_2/(\lambda_2 T)}} \tag{113}$$

Логарифмируем:

$$\ln e^{-C_2/(\lambda_1 T_c)} - \ln e^{-C_2/(\lambda_2 T_c)} = \ln \frac{\varepsilon_{\lambda_1 T}}{\varepsilon_{\lambda_2 T}} + \ln e^{-C_2/(\lambda_1 T)} - \ln e^{-C_2/(\lambda_2 T)};$$

$$\frac{-C_2}{\lambda_1 T_c} - \frac{-C_2}{\lambda_2 T_c} = \ln \frac{\varepsilon_{\lambda_1 T}}{\varepsilon_{\lambda_2 T}} + \frac{-C_2}{\lambda_1 T} - \frac{-C_2}{\lambda_2 T};$$

$$\ln \frac{\varepsilon_{\lambda_1 T}}{\varepsilon_{\lambda_2 T}} = C_2 \left(\frac{1}{T_c} \left(\frac{1}{\lambda_2} - \frac{1}{\lambda_1} \right) - \frac{1}{T} \left(\frac{1}{\lambda_2} - \frac{1}{\lambda_1} \right) \right); \tag{114}$$

$$\ln \frac{\varepsilon_{\lambda_1 T}}{\varepsilon_{\lambda_2 T}} = C_2 \left(\frac{1}{T_c} - \frac{1}{T} \right) \cdot \left(\frac{1}{\lambda_2} - \frac{1}{\lambda_1} \right).$$

Откуда окончательно получаем:

$$\frac{1}{T} - \frac{1}{T_c} = \frac{\ln \dfrac{\varepsilon_{\lambda_1 T}}{\varepsilon_{\lambda_2 T}}}{C_2 \left(\dfrac{1}{\lambda_1} - \dfrac{1}{\lambda_2} \right)}. \tag{115}$$

Для так называемых «серых тел» излучательные способности не зависят от длины волны, тогда $\varepsilon_{\lambda_1 T} = \varepsilon_{\lambda_2 T}$ и $T = T_c$

Цветовая температура многих материалов значительно меньше расходится с истинной, чем радиационная и яркостная, и поправки значительно более точны, так как используется отношение коэффициентов, а не их значения.

В термометрии, осуществляемой ниже точки плавления золота 961,78 °С, датчики эталонов температуры (такие. как платиновые термометры сопротивления) и подавляющее большинство вторичных

средств измерения (таких как термосопротивления, термопары, ртутные термометры) при измерении находятся непосредственно в среде, температура которой определяется, и показания этих средств измерения снимаются после установления теплового равновесия между средой и датчиком температуры. Особенностью термометрии по излучению является то обстоятельство, что в отличие от этого, непосредственного теплового контакта здесь нет, а о температуре судят по излучению от измеряемого объекта, которое зависит от природы этого объекта. Различные объекты, находящиеся при одной и той же температуре, будут давать излучение, разное по мощности или яркости (или другим характеристикам), так как имеют разные коэффициенты теплового излучения ε, пропускания τ, отражения ρ, поглощения α и другие. Все пирометры градуируются по излучателям абсолютно чёрного тела, и измерить температуру сторонних излучающих объектов с гарантированной в данной области термометрии точностью можно, только если этот объект является чёрным телом. Во всех остальных случаях должна быть известна природа этого нечёрного тела и для него должны быть заранее определены и известны соответствующие коэффициенты (чаще всего – коэффициент теплового излучения ε).

v32 § 6. Пирометрия. Устройство полостей чёрного тела

На рис. 48 показано устройство чёрного тела, применяющегося для первичной калибровки фотоэлектрических пирометров при температуре затвердевания золота, в том числе – пирометров, входящих в **первичные эталоны** поверочных схем (например, [1, с. 127]). Полость чёрного тела 2 расположена непосредственно в массивном золотом блоке 1, который периодически расплавляется и затвердевает. Полость имеет апертуру 1,5 мм в платиновом диске 4. Апертура – это действующее отверстие оптического устройства, определяемое размерами в данном случае диафрагмы, через которую происходит излучение, измеряемое внешним пирометром. Полость помещена в тигли, внешний 3 и внутренний 5. Такое устройство позволяет осуществить идеальный тепловой контакт с термометрическим телом – золотом, и получить надёжное значение температуры реперной точки. Контроль температуры осуществляется

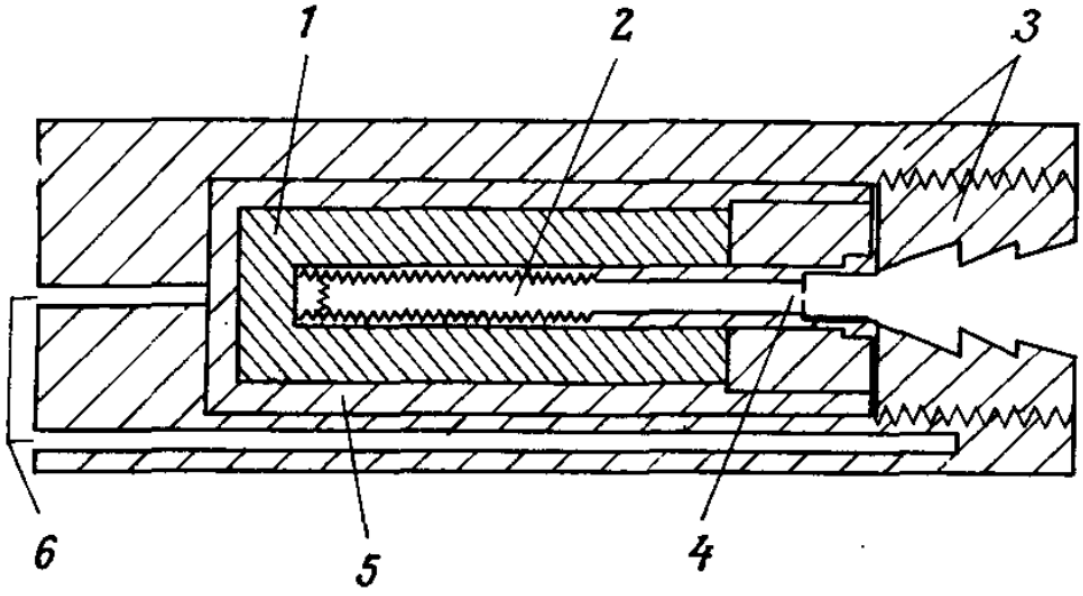


Рис. 48. Графитовое чёрное тело, использованное для воспроизведения точки затвердевания золота. 1 – золото (0,9 кг); 2 – полость чёрного тела; 3 – внешний тигель; 4 – платиновый диск с апертурой диаметром 1,5 мм; 5 – внутренний тигель; 6 – отверстия для термопар [4, с. 345]

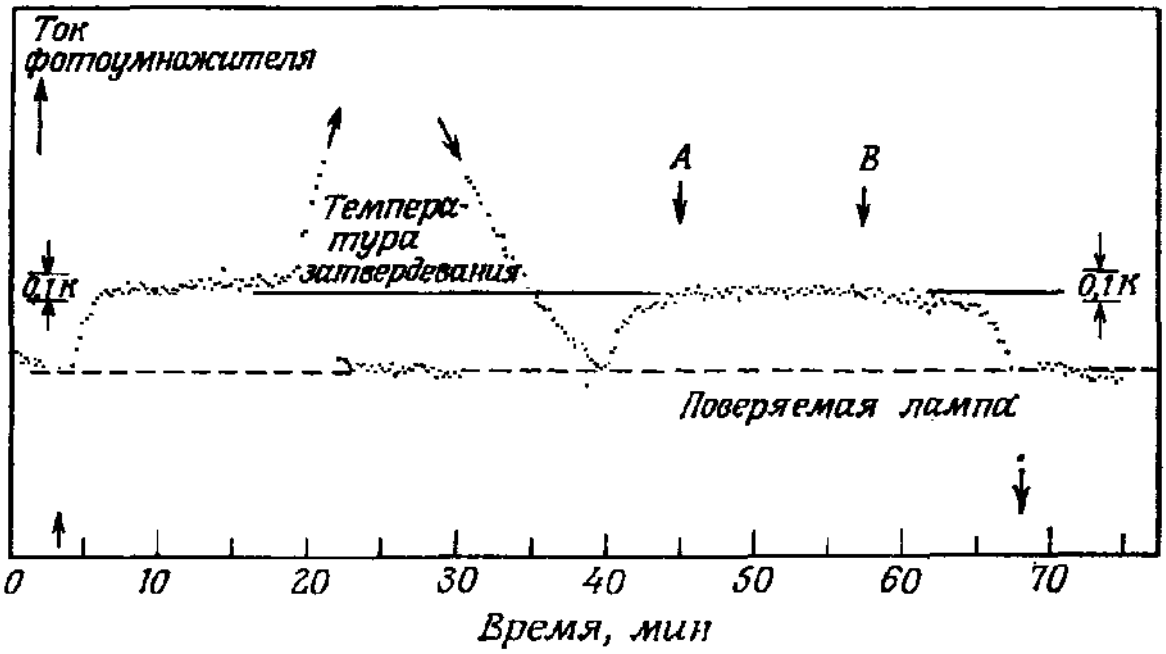


Рис. 49. Плавление и затвердевание золота. окружающего чёрную полость рис. 48. Данные получены на фотоэлектрическом пирометре рис. 73 [4, с. 348]

термопарами, помещёнными в отверстия 6. Рифлёная задняя стенка полости исключает зеркальное отражение в направлении измерения.

На рис. 49 приведены результаты измерений плавления – затвердевания золота с использованием этой полости чёрного тела, которые демонстрируют высокую точность и воспроизводимость.

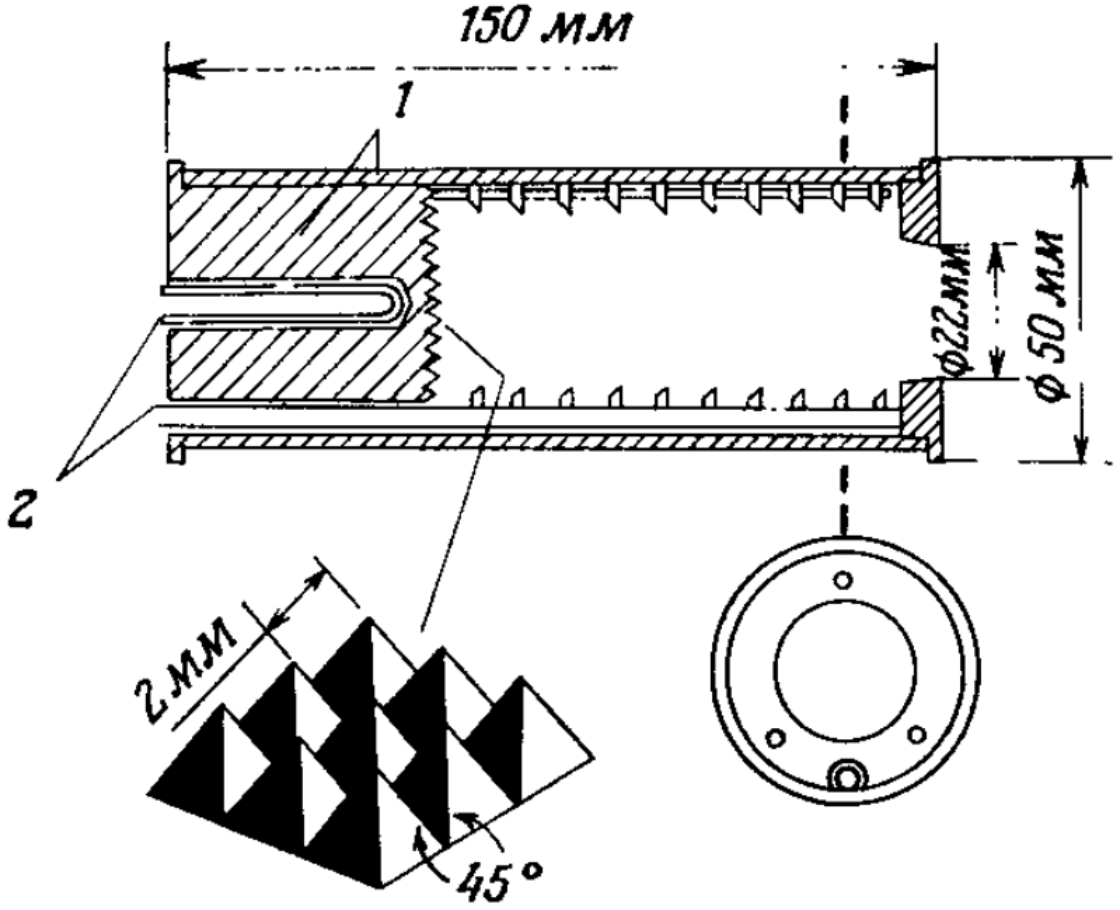


Рис. 50. Конструкция чёрного тела из нержавеющей стали, предназначенного для градуировки промышленных радиационных пирометров, когда требуется относительно большая апертура. 1 – нержавеющая сталь; 2 – керамические чехлы для термопар [4, с. 344]

Во многих случаях требуются чёрные полости с большим световым потоком на выходе, то есть со сравнительно большой апертурой, например – для калибровки промышленных радиационных пирометров. На рис. 50 показана такая полость для

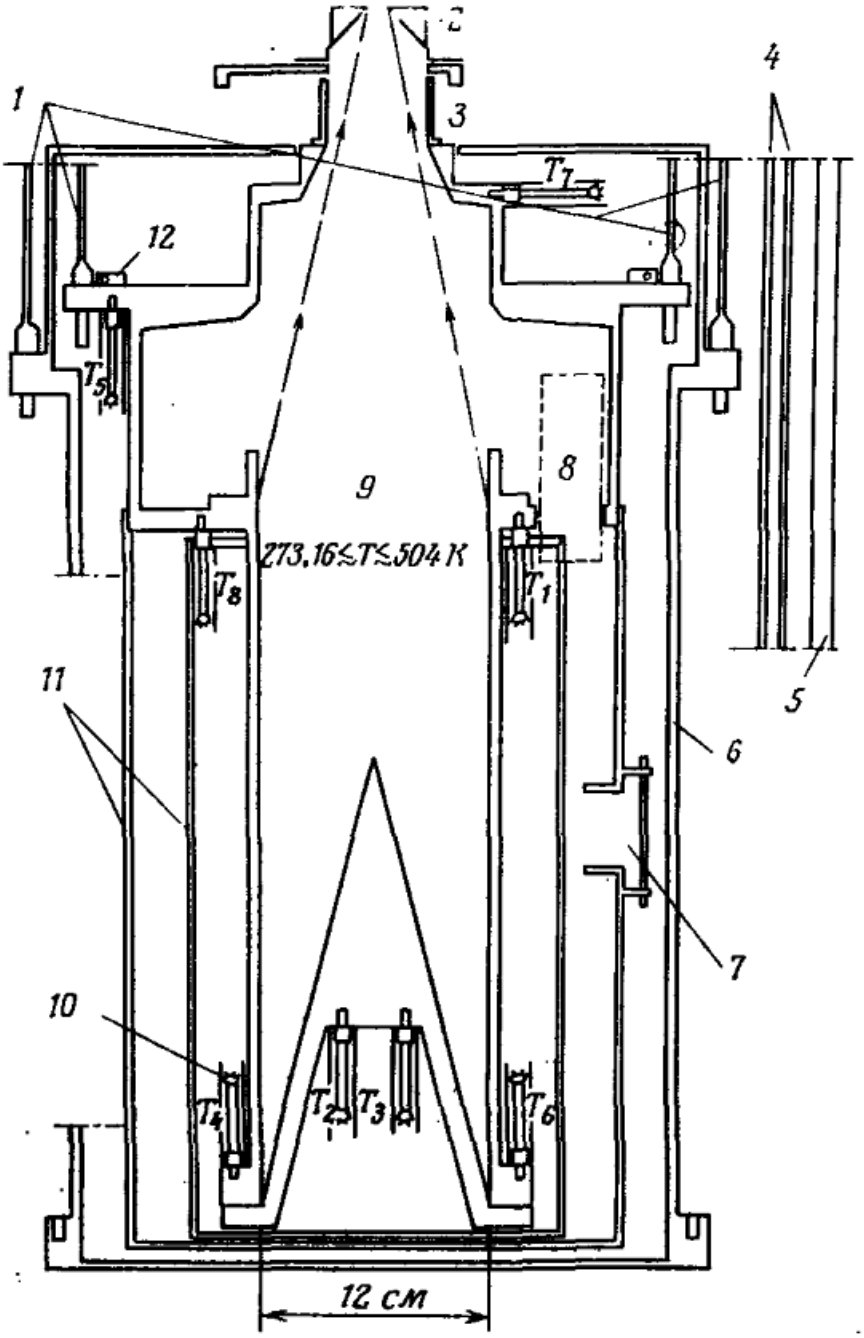


Рис. 51. Конструкция чёрного тела, предназначенная для измерения суммарного излучения при 273,16 *К*, при определении постоянной Стефана – Больцмана и термодинамической температуры. 1 – подвесы из нержавеющей стали при 77 *К* и при 4,2 *К*; 2 – апертура при 4,2 *К*; 3 – затвор при 4,2 *К*; 4 – плавающие экраны; 5 – наружный кожух; 6 – регулируемый экран; 7 – откачное отверстие; 8 – ионный манометр; 9 – чёрное тело, $273{,}16\ K \le T \le 504\ K$; 10 – платиновый термометр сопротивления; 11 – радиационные экраны; 12 – нагреватель [4, с. 348]

работы при температурах порядка $1100°C$. Она изготавливается из нержавеющей стали или никеля 1 и затем быстро оксидируется для получения диффузно отражающей поверхности. Диаметр апертуры составляет 22 мм. Наличие температурного градиента по оси контролируется перемещением термопар в продольных чехлах 2. Рифлёная поверхность, показанная на выноске, позволяет существенно снизить коэффициент отражения ρ. Полость также имеет множество кольцевых перегородок, препятствующих прямому отражению лучей от задней стенки через цилиндрическую поверхность полости в апертуру. Кромки перегородок заострены, что снижает отражение от самих перегородок.

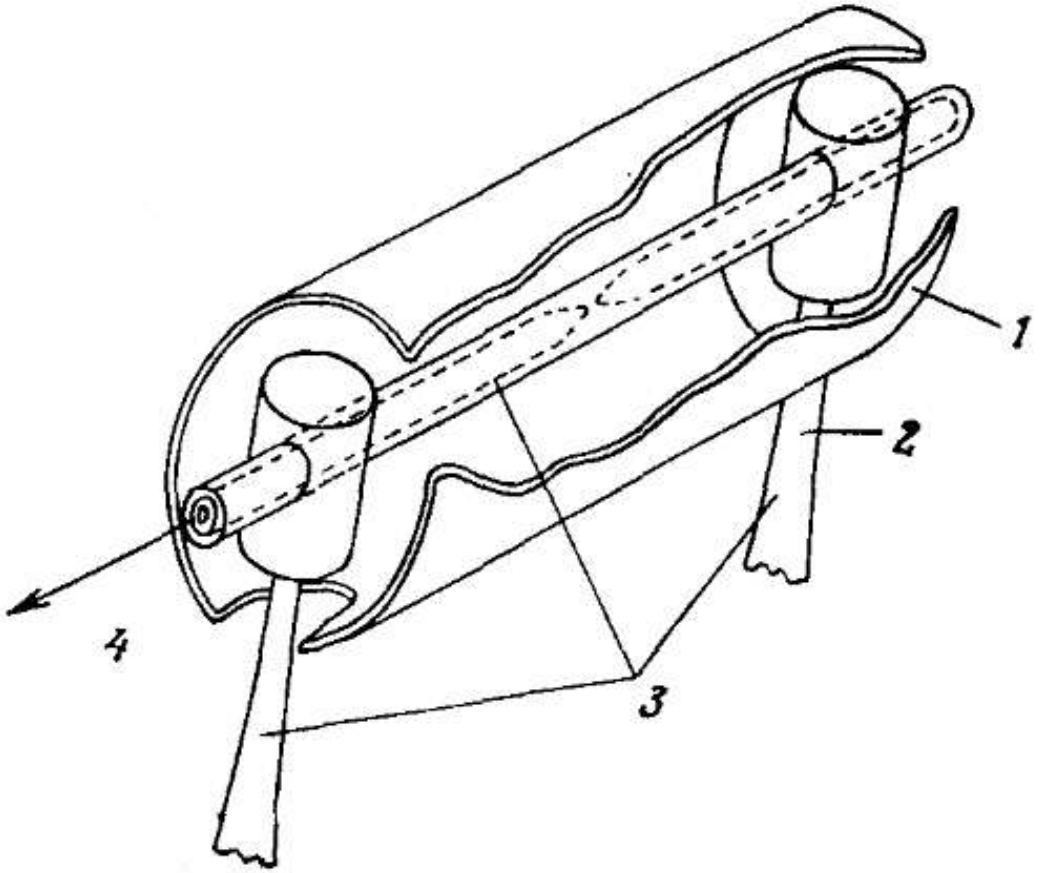


Рис. 52. Конструкция непосредственно нагреваемого графитового чёрного тела, предназначенного для использования до 3000 *К*. 1 – радиационный экран; 2 – гибкий токопровод; 3 – графит; 4 – излучение чёрного тела при 3000 *К* [4, с. 349]

Конструкция чёрного тела для низкотемпературных измерений, в том числе – для определения постоянной Стефана– Больцмана σ (см. (77) и (78)) [24] при температуре тройной точки воды, показана на рис. 51. Полное излучение чёрного тела при температуре $273{,}16\,K$ фиксировалось калориметрическим детектором, который находился при $2\,K$. Большие размеры полости и её конструкция обеспечивают при рабочей температуре очень высокую излучательную способность – 0,9999. Длины волн большей части излучения составляли $2 \div 200\,мкм$ Температура полости чёрного тела измерялась восемью прецизионными платиновыми термометрами сопротивления; градиенты температур не превышали $\pm 1\,мК$. Внутренняя поверхность полости покрывалась чёрной краской 3М-С-401 с коэффициентом отражения $\rho < 0{,}06$.

Конструкция высокотемпературного чёрного тела из графита для работы при температурах до $3000\,K$ [25] показана на рис. 52. Оно нагревается непосредственно в зоне измерения, поэтому токопроводы 2 и задняя опорная стенка (не показана) сделаны гибкими.

v33 § 7. Пирометрия. Конструкция ленточных вольфрамовых ламп

Наиболее корректным методом термометрии по излучению является сравнение излучений от измеряемого объекта и эталонного чёрного тела конкретным пирометром. При этом чёрный излучатель для связи с остальными диапазонами МТШ-90 должен проградуирован в одной реперной точке (температура плавления золота) сравнением с эталонным платиновым термометром сопротивления [1, с. 127 – 133]. В силу сложности устройства и трудоёмкости при эксплуатации использование чёрных излучателей для рабочих измерений и даже для вторичных эталонов крайне нецелесообразно. Хорошим выходом из этой ситуации является использование **ленточных вольфрамовых ламп**. Они достаточно компактны и могут быть встроены непосредственно в пирометры. Необходимая температура достигается нагреванием электрическим током.

Как известно, вольфрам – тугоплавкий металл, и может быть нагрет до $2000°C$ и выше с помощью электрического тока, интенсивно

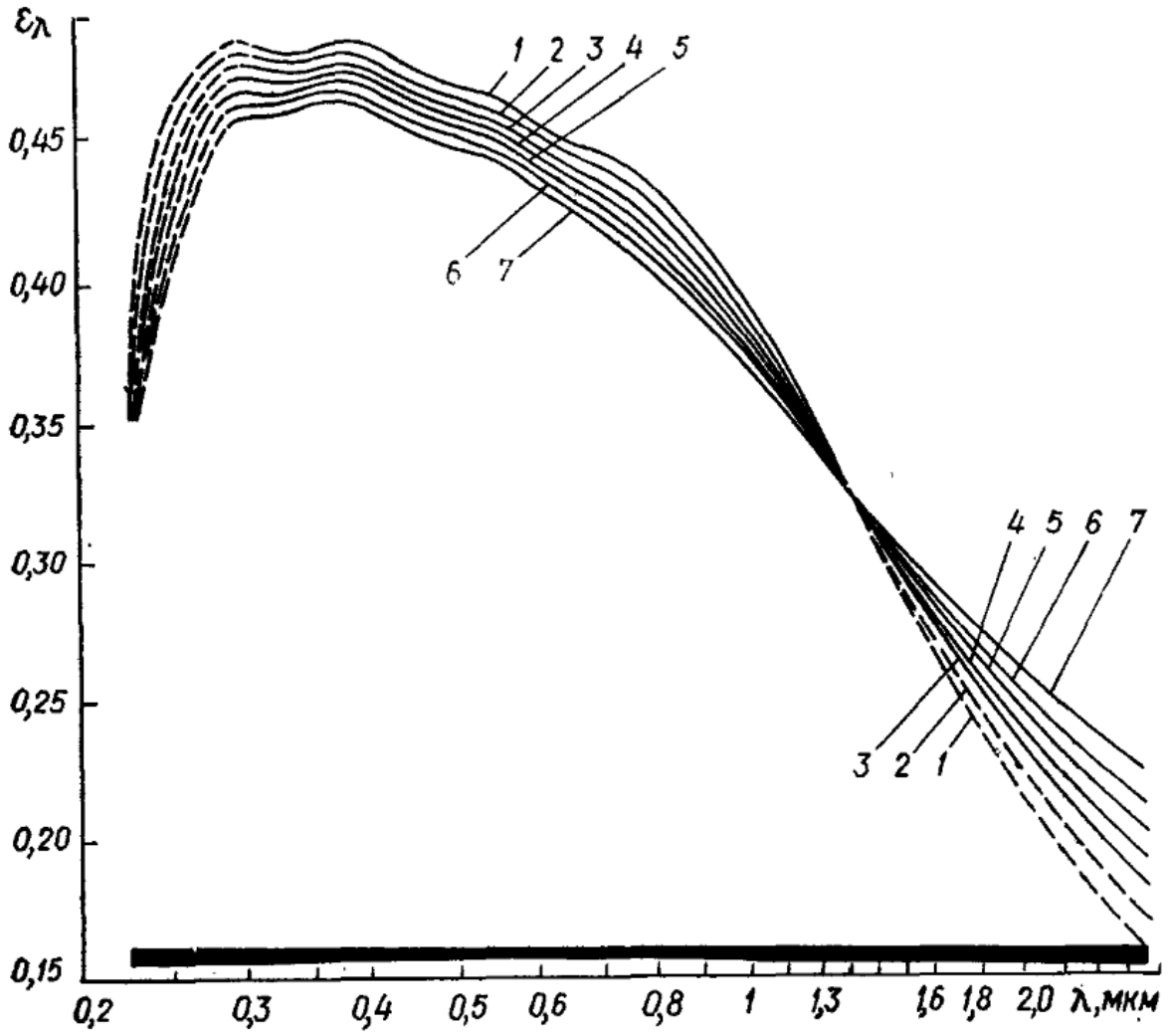


Рис. 53. Спектральные характеристики вольфрама (коэффициент излучательной способности от длины волны) при температуре: 1 – 1600 *К*; 2 – 1800 *К*; 3 – 2000 *К*; 4 – 2200 *К*; 5 – 2400 *К*; 6 – 2600 *К*; 7 – 2800 *К*; [3, с. 465; 26]

при этом излучая. Если на поверхности вольфрамовой ленты ближе к середине выбрать небольшой участок, то при определённой длине волны можно получить хорошо воспроизводимые результаты зависимости яркости свечения этого участка от силы тока через вольфрам. Если предварительно проградуировать яркость ленты по излучению абсолютно чёрного тела, можно получить зависимость температуры от силы тока. На рис. 53 приведены соответствующие спектральные характеристики вольфрама, а именно – коэффициент излучательной способности в зависимости от длины волны при различных температурах. Эти характеристики обладают хорошей

воспроизводимостью и стабильностью. Однако выше $\sim 2200°C$ вольфрам начинает интенсивно испаряться, поэтому в диапазоне от $700°C$ до $1700°C$ используются вакуумированные вольфрамовые лампы, а от $1500°C$ до $2700°C$ – газонаполненные (инертный газ) – рис. 54.

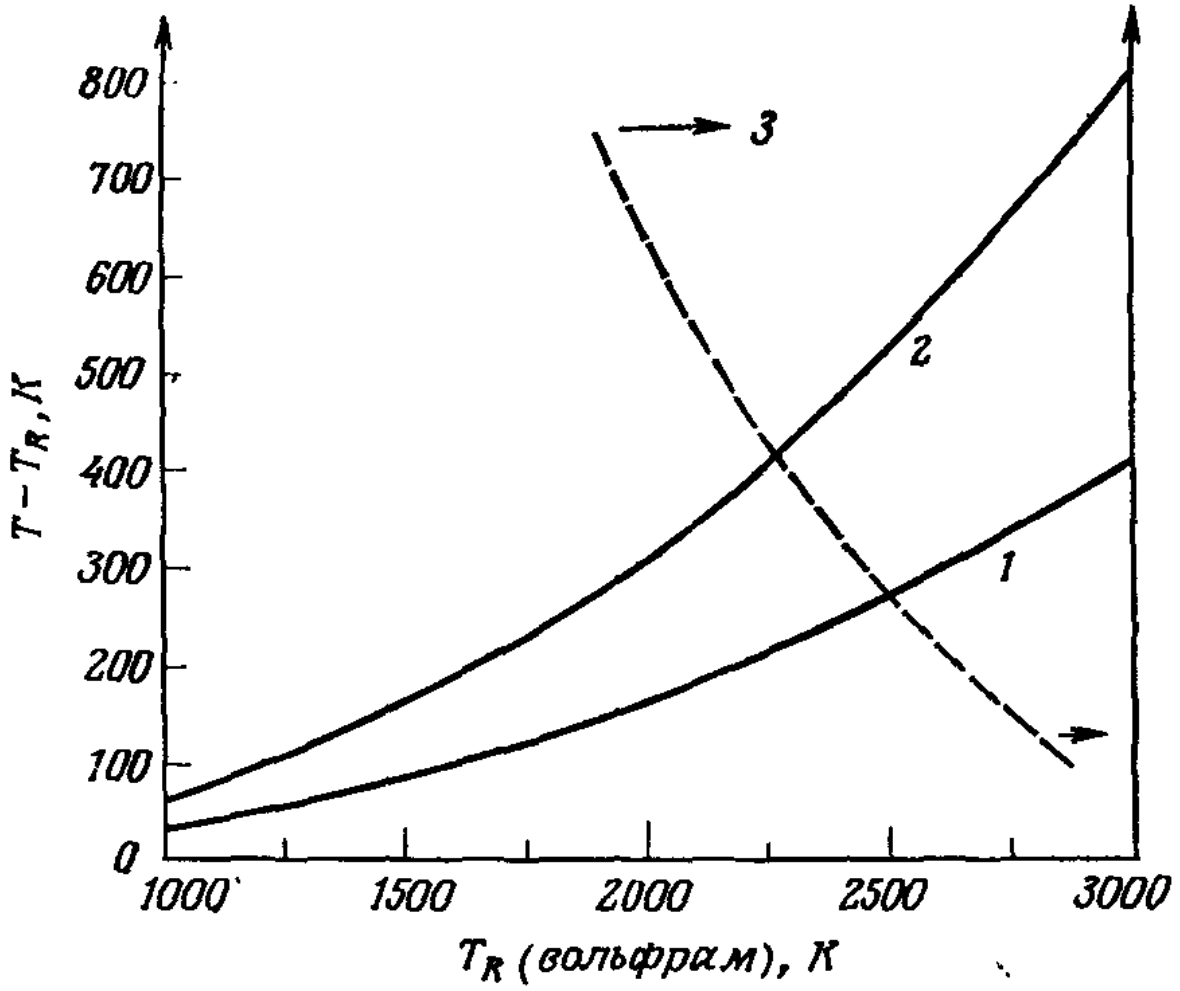


Рис. 54. Разность истинной и спектральной яркостных температур вольфрама для длин волн 0,65 (1) и 1 мкм (2); 3 – область большой потери вольфрама за счет испарения. [4, с. 351]

Таким образом, как видно из рис. 53, излучение вольфрамовой ленты будет отличаться от излучения чёрного тела, и, кроме того, – зависеть от длины волны. Если излучение этой ленты наблюдается через оптическую систему с узкополосным фильтром (с шириной полосы $\Delta\lambda$), то изменения излучательной способности $\varepsilon(\lambda, T)$ в

пределах этой полосы будут незначительными, и (см. формулы (101) и (102)):

$$\varepsilon(\lambda, T) L(\lambda, T') = L(\lambda, T_R), \tag{116}$$

где λ – длина волны, T_R – спектральная разностная температура ленты, T' – истинная температура поверхности вольфрама, $L(\lambda, T')$ и $L(\lambda, T_R)$ – соответствующие яркости. Формула удовлетворительно работает для полосы, например, $\Delta\lambda = 10$ *нм*.

На рис. 54 показана разность $T - T_R$ для разных длин волн.

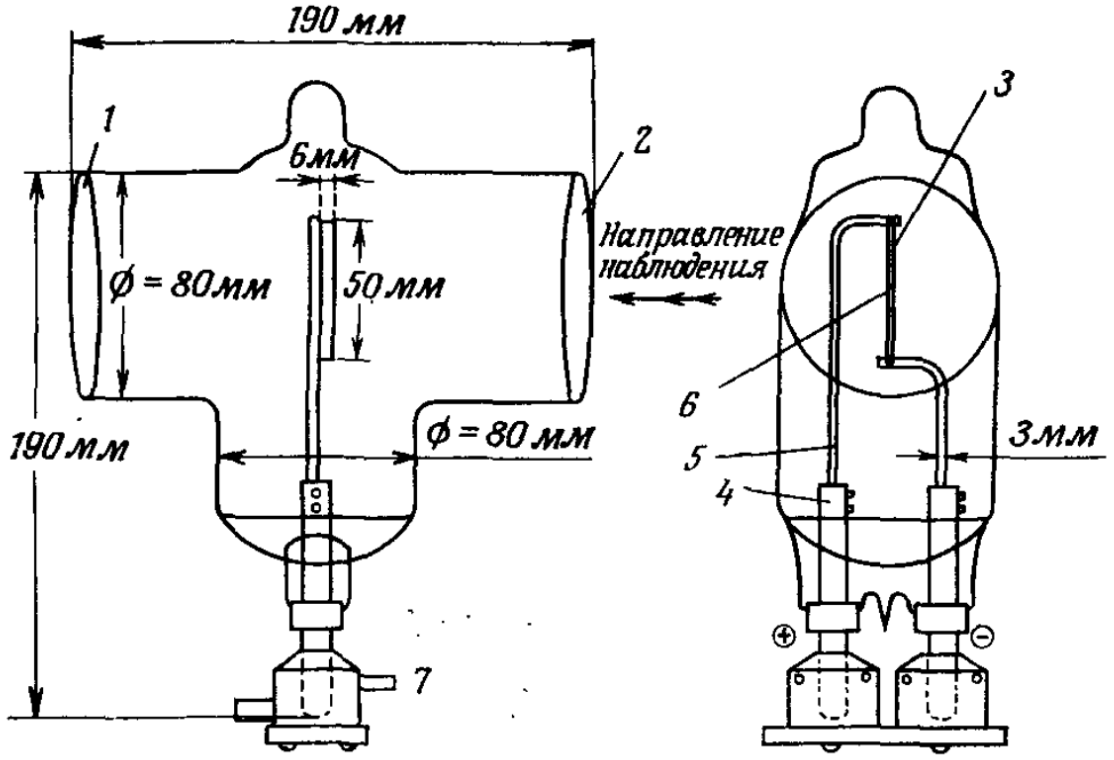


Рис. 55. Вольфрамовая ленточная лампа, применяемая в качестве воспроизводимого источника теплового излучения для градуировки радиационных пирометров, а также для сличения температурных шкал в области 700—1700 °С (любезно представлено фирмой GEC Co, Лондон). 1 — пирексовая пластинка, расположенная под углом 5° к нормали; 2 — пнрексовая пластинка толщиной 4 мм, расположенная под углом 5° к нормали; 3 — вольфрамовая лента 1,3Х0,07 мм; 4 — посеребренная медь; 5 — никель; 6 — небольшая метка; 7—большой двухштырьковый цоколь [4, с. 352]

Практическая реализация ламп с вольфрамовыми лентами представляет собой стеклянные запаянные вакуумные (или заполненные инертным газом) лампы, как правило цилиндрической формы, круглые основания которых должны быть строго плоскопараллельны и отполированы, из совершенно прозрачного стекла. Вольфрамовая лента должна располагаться внутри лампы между основаниями, причём плоскости ленты должны быть параллельны им, или наклонены под небольшим фиксированным углом. Лента удерживается специальными металлическими державками малого электрического сопротивления, которые выходят из лампы через вакуумплотные токовводы. Наблюдение излучения с помощью пирометра происходит извне через окна (основания цилиндра) по нормали к ним. Визирование возможно с двух сторон. На вольфрамовую ленту наносится метка, показывающая область её поверхности, по которой производилась градуировка лампы.

Конструкция лампы, считающаяся наиболее удачной, представлена на рис. 55. Лампа выполнена из пирекса, основания цилиндра расположены слева и справа. Токовводы из посеребрённой меди (она хорошо спаивается с пирексом) находятся внизу, в основании лампы; заканчиваются они цоколем для подключения к электрической системе пирометра (лампа находится внутри пирометра для сравнения её излучения с внешним измеряемым излучением). Внутри лампы к этим токовводам крепятся никелевые державки. между которыми и натянута вольфрамовая лента. Вакуумная откачка производится сверху с последующей запайкой трубки.

При эксплуатации лампы необходимо учитывать изменение структуры вольфрама при длительном нагревании и конструкционные особенности лампы, влияющие на точность измерений.

Чтобы излучение было стабильным и воспроизводимым, состояние вольфрама на поверхности и внутри ленты должно быть близким к структурному равновесию. Это достигается длительным отжигом, тренировкой ламп в рабочих условиях и другими действиями. Выдержка вольфрама в течение двух часов при $2200° C$ под вакуумом позволяет произвести его обезгаживание; при этом удаляются растворённые азот, оксид углерода и водород.

Также существенным фактором является испарение вольфрама, которое очень низко при температурах до $\sim 1850° C$, но быстро возрастает при более высоких температурах. Существенно снизить этот эффект можно закачкой в колбу лампы инертного газа, например, аргона.

Вольфрам имеет сложную зернистую структуру и в процессе циклов нагревание-охлаждение происходит рекристаллизация. Этот процесс особенно заметен при первом нагревании материала. Первоначальная рекристаллизация начинается при $\sim 1200° C$, когда образуются ядра зёрен, которые растут до их соприкосновения друг с другом. При $\sim 1900° C$ начинается вторичная рекристаллизация с объединением нескольких зёрен в одно целое. Также в процессе нагревания изменяется зернистость поверхности и могут образовываться канавки между зёрнами. Под действием электрического потенциала канавки, или фаски на поверхности зёрен, могут расти. Изменение полярности лампы ведёт к значителььной перестройке структуры, поэтому при эксплуатации она недопустима.

Для стабилизации структуры поверхности вольфрамовой ленты считается достаточным отжиг лент новых ламп при $\sim 1900° C$ $100 \div 300$ часов.

При эксплуатации ламп, особенно используемых в работе эталонов, следует принимать во внимание следующее:

1. Электрическое сопротивление лампы должно быть стабильным.

2. Градиенты температур и дрейф излучательной способности не должны сильно меняться.

3. Ориентация ленты по отношению к оптической оси пирометра должна быть постоянной.

4. Температура окружающей среды и температура вводов не должны меняться.

5. Окна лампы должны быть совершенно чистыми.

Дрейф электрического сопротивления учитывается поправками, которые могут быть рассчитаны. Градиенты температур обусловлены неравномерностью прогрева ленты: в вакуумных лампах температура с краю больше, а также имеет влияние эффект Томсона; а в газонаполненных лампах к градиентам температур приводит

конвекция. Также на них оказывает влияние толщина и ширина ленты. Устранить эти градиенты нельзя, но выбор при градуировке определённых небольших участков ленты, помеченных метками, и строгая вертикальная ориентация ленты, достаточны для прецизионных измерений. Ориентация ленты относительно оптической оси пирометра почти не оказывает влияния на спектральную яркость излучения и это важно только для некоторых видов пирометров с определёнными схемами фиксации излучения. При температурах ниже $\sim 1200° C$ изменение температуры окружающей среды может влиять на температуру вводов лампы и самой вольфрамовой ленты. Избежать этого влияния можно стабилизацией комнатной температуры или введением поправок. Оптические окна лампы следует периодически чистить от пыли и жировых загрязнений.

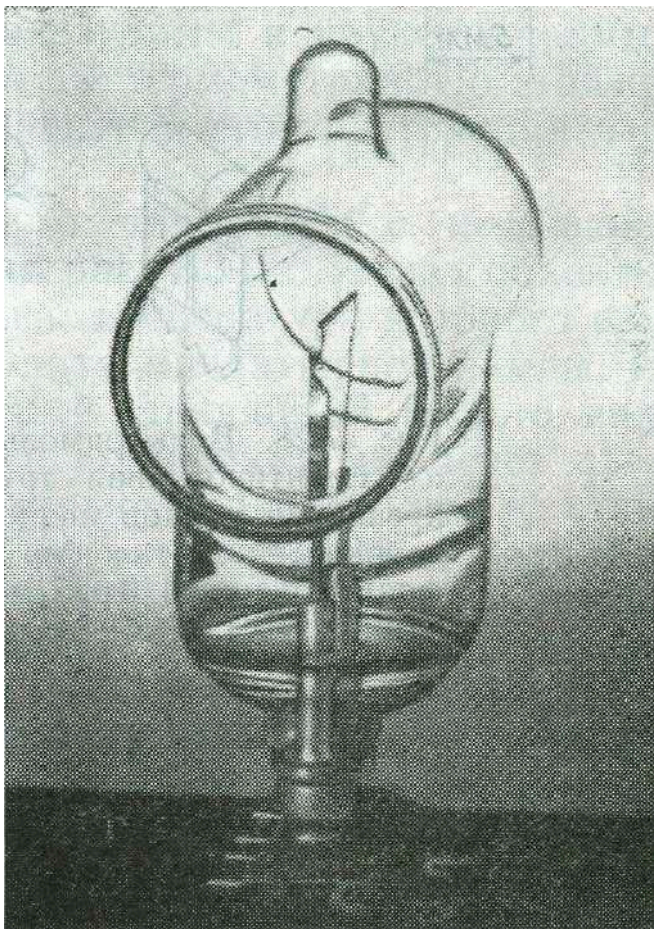


Рис. 56. Высокотемпературная газонаполненная лампа типа черное тело, предназначенная для использования до 3000 К [4, с. 363]

Как уже отмечалось выше, яркостная температура вольфрама значительно ниже температуры реальной, так как он обладает низкой излучательной способностью. Это особенно отрицательно сказывается на высокотемпературных измерениях. Специально для этих случаев была разработана высокотемпературная газонаполненная лампа, в которой вместо ленты используется вольфрамовый излучатель типа «чёрное тело» [26]. Общий вид лампы показан на рис. 56, а схема представлена на рис. 57.

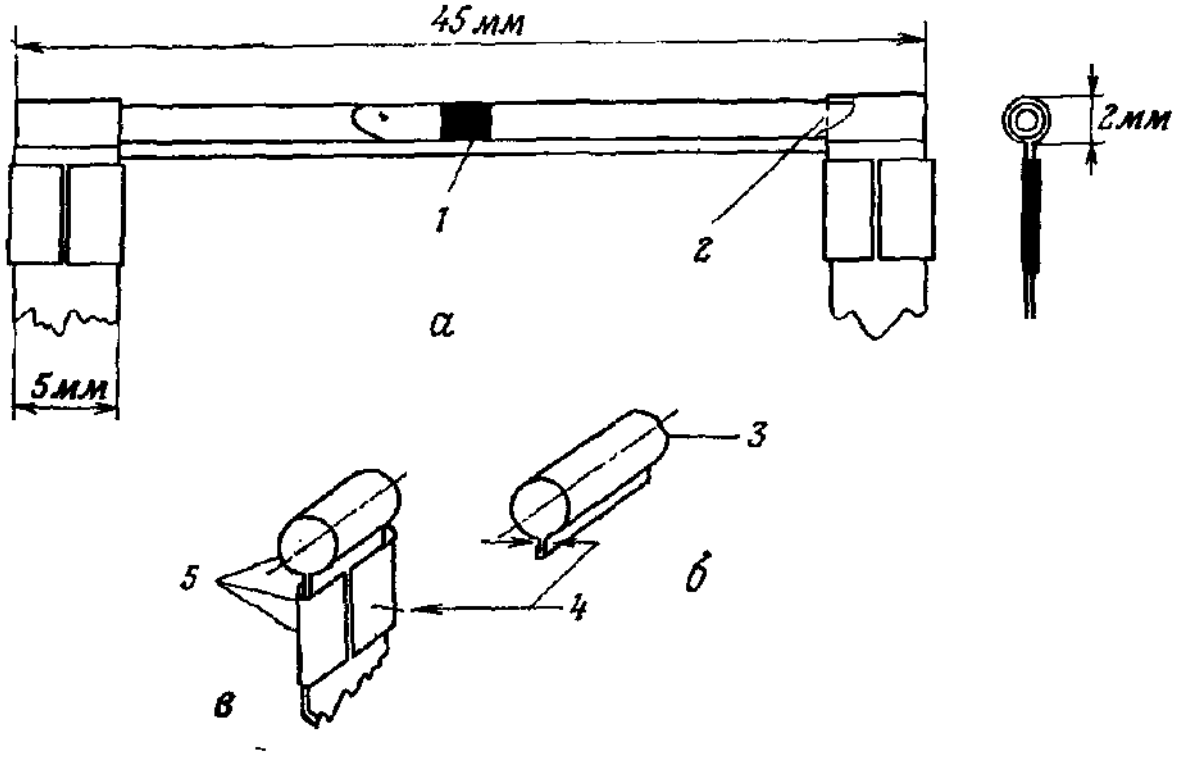


Рис. 57. Вольфрамовый излучатель лампы типа черное тело. а – смонтированная трубка; б – вид вдоль трубки; в – способ крепления концов вводов. 1 – связка тонких вольфрамовых проволок; 2 – танталовая диафрагма диаметром 1 мм; 3 – вольфрам толщиной 0,025 мм; 4 – стыки плотно прижимаются в указанных местах; 5 – вольфрам толщиной 0,04 мм. [4, с. 364]

Вольфрамовый излучающий элемент в виде трубки диаметром 2 мм и апертурой 1 мм с каждого конца, в центре перекрыт плотным пучком вольфрамовых проволок, так что образуются две полости чёрного тела. Излучатель помещён в стеклянную колбу с двумя

смотровыми окнами, подобную лампе рис. 55, и расположен по её оси. Со стороны каждого смотрового окна (основания цилиндра) можно наблюдать одну из полостей. Коэффициент излучения трубки при наблюдении вдоль оси достаточно высок (~0,99), но соосность должна строго соблюдаться. По длине вольфрамовой трубки имеет место большой температурный градиент, что вносит трудности в процесс измерения, связанные, в том числе, с точностью визирования.

v34 § 8. Оптические пирометры с исчезающей нитью

До последнего времени оптические пирометры с исчезающей нитью широко применялись не только в науке и технике, но и входили в схемы **эталонов температуры**, как основные приборы. В промышленности они используются до сих пор. Фиксатором излучения здесь выступает человеческий глаз, чувствительность которого в данном случае позволяет обеспечить требуемую, довольно высокую, точность. Простота устройства, компактность и удобство эксплуатации и позволили найти этим приборам столь широкое применение.

В основе работы оптических пирометров лежит сравнение **яркостей излучения** измеряемого объекта и накалённой вольфрамовой нити, описанной в предыдущем параграфе. Оптическая система пирометра устроена таким образом, что при наблюдении в окуляре пирометра формируется одновременно, во-первых, фоновое поле яркости, соответствующей удалённому излучающему объекту, температура которого измеряется, и, во-вторых, – изображение нагретой вольфрамовой нити на этом фоне. Излучение наблюдаемого тела проникает в прибор через объектив пирометра и яркость фона будет меняться с изменением температуры этого объекта. Лампа с вольфрамовой нитью встроена в прибор; накал нити может изменяться регулировкой электрического тока, и её изображение может становиться ярче или слабее яркости фона. Компаратором («сравнителем») этих двух яркостей выступает человеческий глаз. Если изображение нити ярче фона, то она нагрета сильнее измеряемого объекта, и наоборот. Меняя ток, протекающий через вольфрамовую нить, можно добиться одинаковой яркости двух источников (поэтому схема и называется с «исчезающей нитью»).

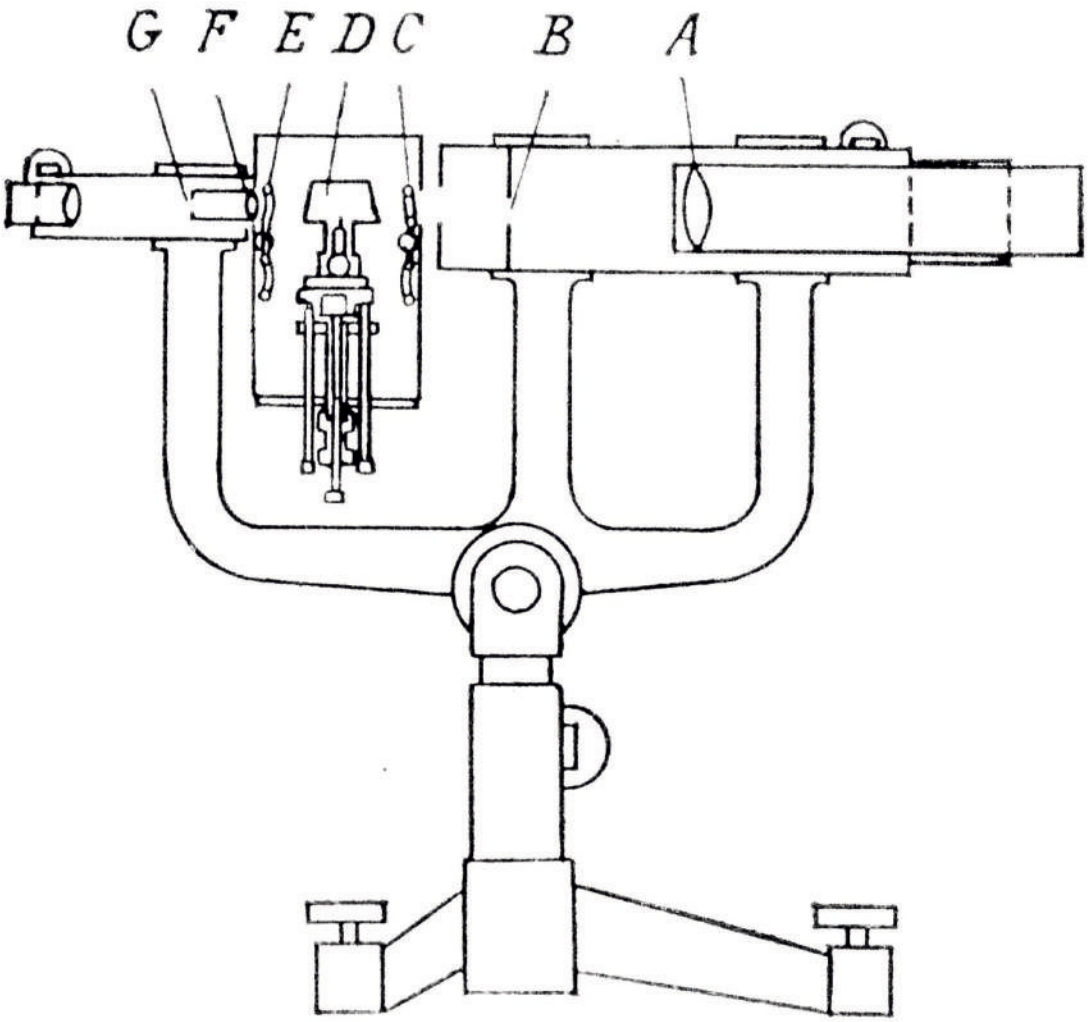


Рис. 58. Схема оптического пирометра НБЭ с исчезающей нитью. A – линза объектива; B – апертурная диафрагма; C – нейтральный фильтр; D – пирометрическая лампа с вольфрамовой нитью; E – красное стекло; F – линза окуляра; G – выходная диафрагма [4, с. 366]

Схематическое изображение описанного пирометра показано на рис. 58; такая схема является типичной. Это небольшой настольный прибор переносного типа. Горизонтальная визирная труба крепится на штативе с треногой подставкой, которая может выставляться вертикально с помощью регулировочных винтов. Визирная труба закреплена на кронштейне и может поворачиваться на определённый угол относительно горизонтали с помощью шарнира с фиксацией. Сам вертикальный штатив может поворачиваться вокруг своей оси также с

фиксацией после поворота. Объектив визирной трубы расположен на рисунке справа; он нацеливается на измеряемый объект с помощью описанных устройств. Вольфрамовая лампа с электрической обвязкой находится в левой части перед окуляром.

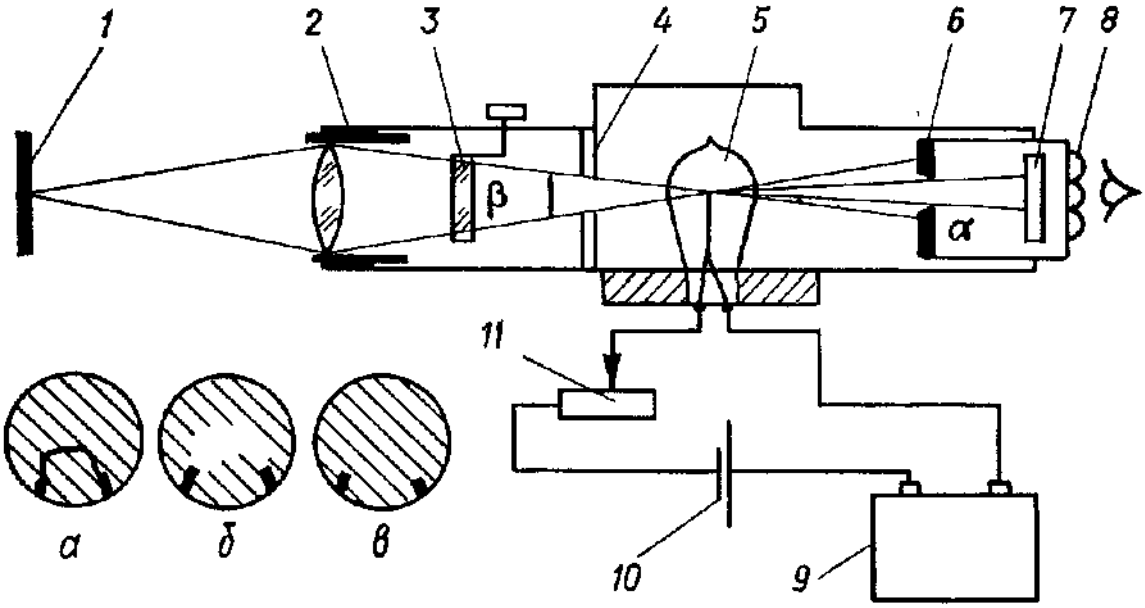


Рис. 59. Схема квазимонохроматического визуального пирометра: 1 – излучатель; 2 – линза объектива; 3 – поглощающее стекло; 4 – диафрагма; 5 – пирометрическая лампа; 6 – диафрагма; 7 – красный светофильтр; 8 – окуляр; 9 – показывающий прибор; 10 – источник тока; 11 – реостат; а – нить накала недогрета; б – нить накала перегрета; в – нить накала имеет температуру, соответствующую температуре объекта измерения [3, с. 477]

На рис. 59 представлен вариант пирометра для высокотемпературных наблюдений. Схема имеет поглощающее стекло 3 с известными характеристиками, что позволяет уменьшить излучение до приемлемых для человеческого глаза яркостей (аналог этого на рис. 58 – нейтральный фильтр С). Кроме этого, для тех же целей окуляр снабжён красным светофильтром 7, причём это относится ко всем вариантам пирометров, см. рис 58, элемент Е. Также на рис. 59 показана схема сравнения яркостей фона от источника и изображения вольфрамовой нити.

Точность оптических пирометров определяется контрастной чувствительностью человеческого глаза. При соблюдении всех необходимых условий наблюдения эта чувствительность для опытных

наблюдателей может обеспечить фиксацию различий в яркости порядка 2%, что соответствует **погрешности** $\pm 0,5\ K$. Такая точность вполне приемлема для использования пирометров в науке и промышленности. Наблюдаемая яркость ограничивается красным фильтром, чтобы визуальные измерения вообще были возможны. На рис. 60 представлена спектральная чувствительность человеческого глаза V_λ (область 1) и полоса пропускания красного фильтра τ_λ (область 2). Таким образом, эффективная длина волны наблюдения находится в пределах от 0,6 мкм до 0,7 мкм (незаштрихованная область). При применении дополнительных фильтров (таких как 3 на рис. 59), точность измерений несколько снижается, но, поскольку они используются в высокотемпературной области, относительная погрешность практически не увеличивается.

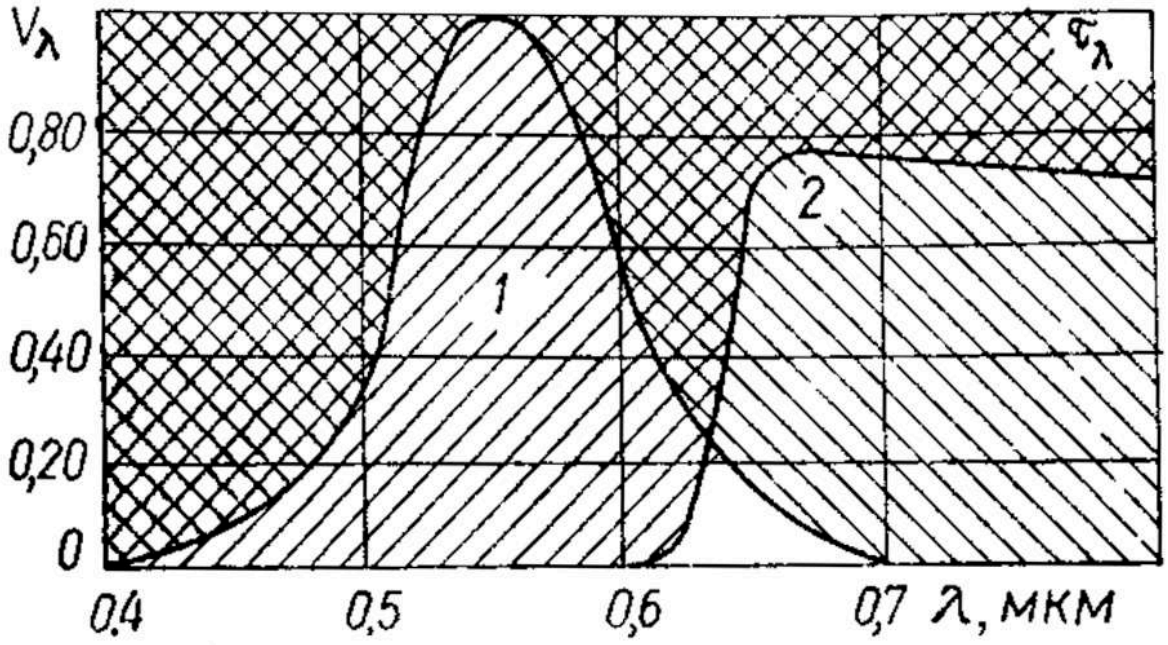


Рис. 60. Спектральная чувствительность человеческого глаза [3, с. 478]

Параметры оптической системы, позволяющие получить возможность чёткой визуальной фиксации исчезновения нити в оптических пирометрах. строго определены. Речь идёт о входном и выходном угле оптической системы (рис. 61). Если эти требования не соблюсти, и для плоских, и для круглых нитей по их краям будут наблюдаться чёрные линии из-за дифракции. В случае круглых нитей

при слишком большом разрешении окуляра по краям могут наблюдаться участки с повышенной яркостью. По этой причине, а также для получения возможности выбора небольшого визируемого участка, плоские нити наиболее предпочтительны. Требуемые соотношения входных и выходных углов представлены в таблице 1.

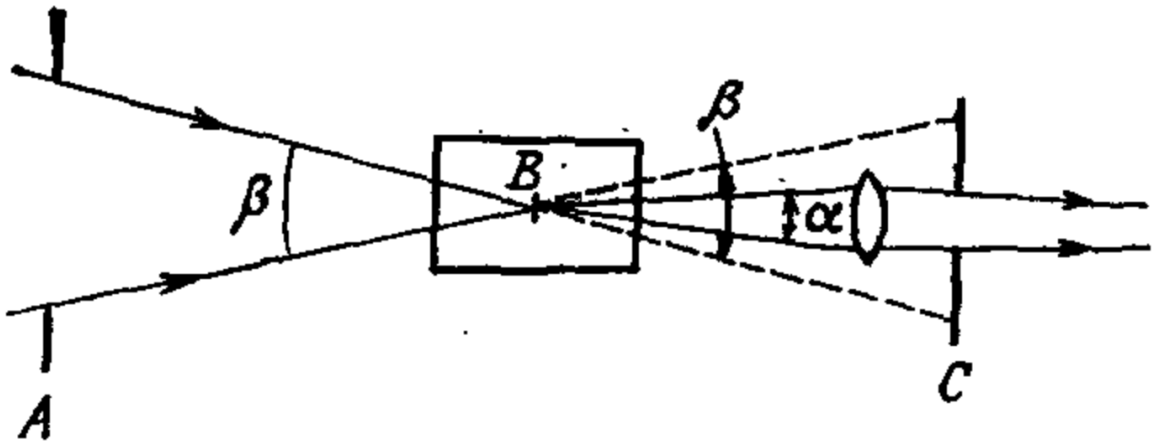


Рис. 61. Схема, показывающая входной угол β н выходной угол α для пирометрической лампы на рис. 58 [4, с. 367]

Таблица №1. Входные и выходные углы телескопа пирометра с исчезающей нитью [4, с. 367]

Выходной угол, рад	Минимальный входной угол, рад
Плоские нити (любой ширины)	
0,02	0,07
0,03	0,10
0,04	0,13
0,06	0,17
0,08	0,21
0,10	0,23
0,12	0,25
Цилиндрические нити (диаметр 0,04 — 0,06 мм)	
0,04	0,08—0,13
0,02	0,06—0,16
0,01	0,04 и больше

Таким образом, выходным электрическим сигналом оптических пирометров является сила тока накала вольфрамовой лампы при «исчезновении» нити, которую и можно соотнести с температурой при градуировке пирометров по эталонным средствам измерения. Чаще всего градуировочная характеристика и содержит зависимость $T = f(I)$ при указании определённых значений параметров, которые были рассмотрены выше. Для более точных измерений, в лабораториях или при градуировке, ток измеряют компенсационным методом. Существует также способ градуировки с опорой на чёрное тело в реперной точке золота и использованием набора светофильтров с точно известными коэффициентами пропускания τ.

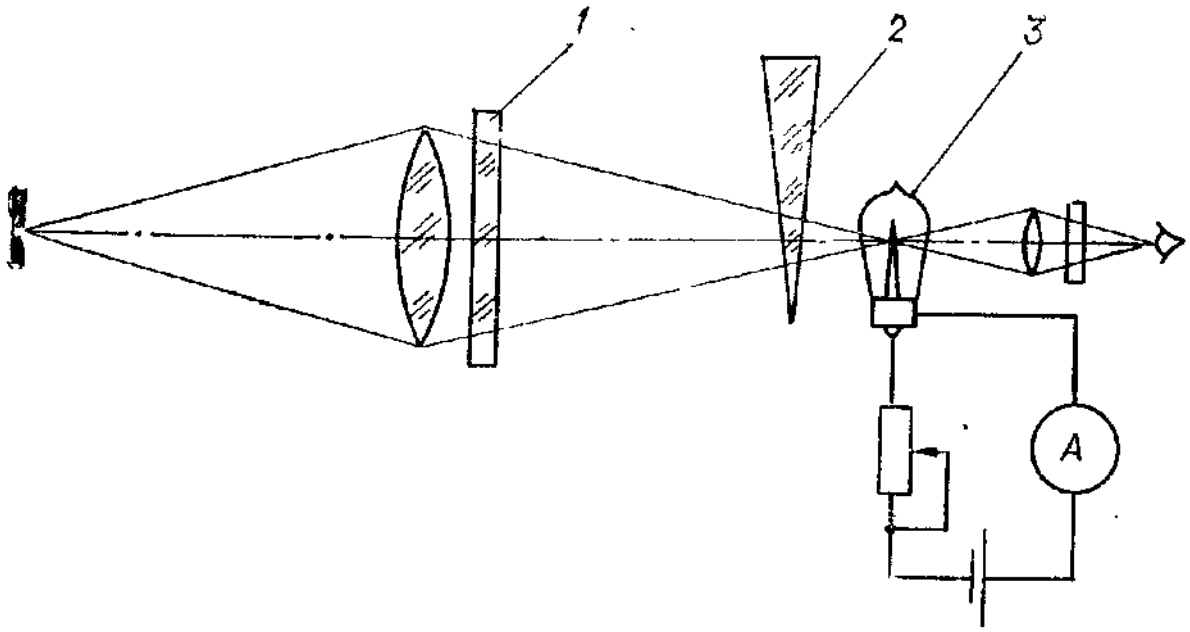


Рис. 62. Оптическая схема квазимонохроматического пирометра с поглощающим клином и лампой постоянного накала нити: 1 – стекло; 2 – поглощающий клин; 3 – пирометрическая лампа [3, с. 479]

Описанные пирометры с переменным накалом нити наиболее распространены и предпочтительны к использованию, однако существуют конструкции пирометров с постоянным накалом нити, в которых плавно изменяется видимая яркость наблюдаемого объекта изменением пропускной способности входного светофильтра (аналога элементов С на рис. 58 и 3 на рис. 59). Достигается это применением

вместо фильтра определённой толщины увеличенного диска, ось которого находится вне визирной трубы пирометра. Круглое сечение этого диска (то есть его развёртка на одинаковом расстоянии от оси диска) представляет собой клин. Поворачивая диск вокруг оси, можно получить различную толщину фильтра, то есть менять коэффициент пропускания и добиваться «исчезновения» нити (рис. 62). Такие пирометры градуируются по углу поворота диска и имеют меньшую точность.

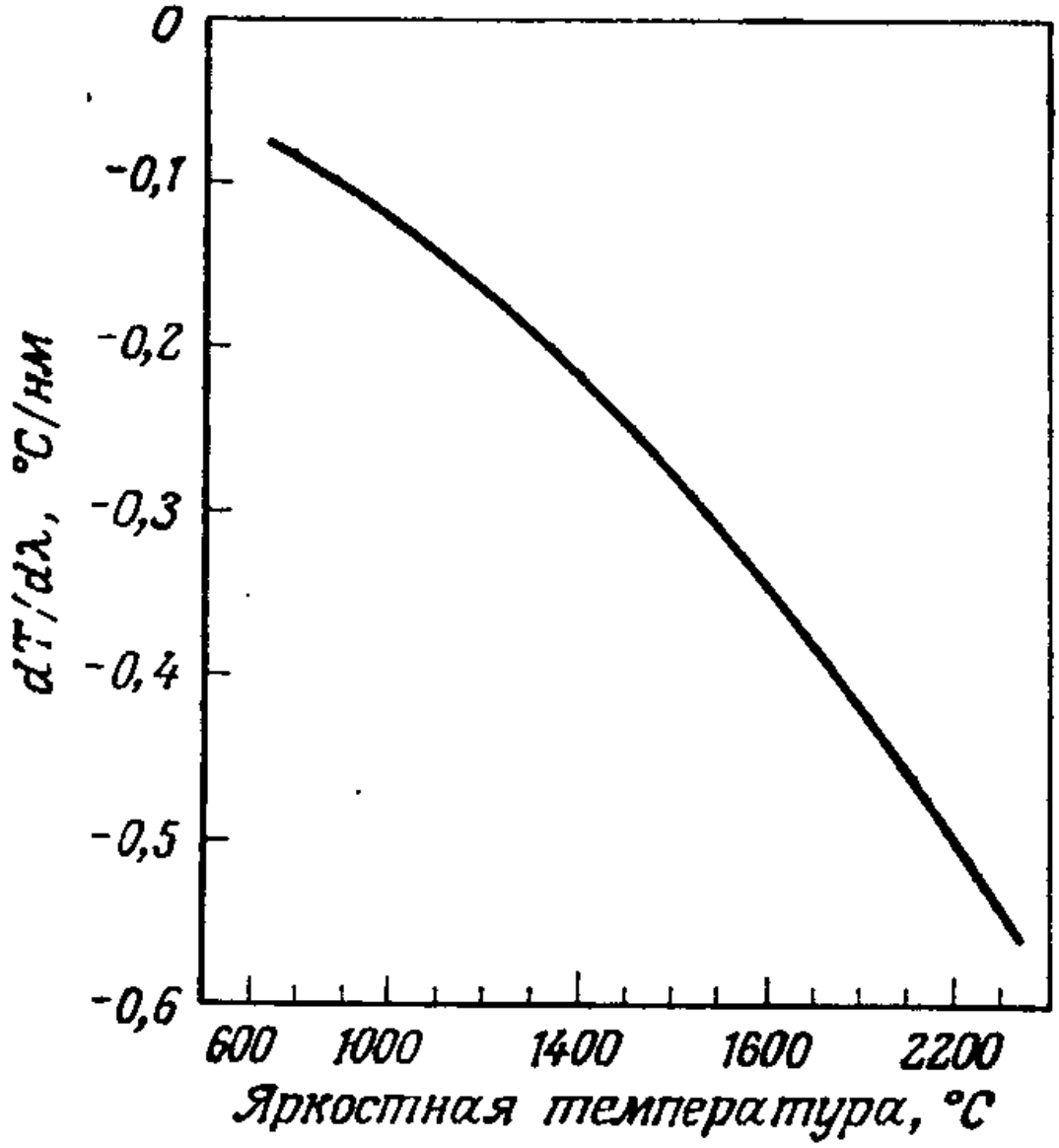


Рис. 63. Поправки на изменение длины волны при градуировке вольфрамовых ленточных ламп [4, с. 370]

Поскольку рабочий диапазон оптических пирометров находится в пределах от 0,6 мкм до 0,7 мкм (рис. 60), то есть составляет около 100 нм (оптимальной считается ширина полосы 30 нм), в оптической пирометрии существует проблема выбора **эффективной длины волны** наблюдения $\lambda_{эфф}$, так как при градуировках и в расчётах требуется конкретное значение длины волны, а не полоса. Пирометры, использующие $\lambda_{эфф}$, называются **квазимонохроматическими**. Указанная проблема представляет собой сложную задачу математического характера, сводящуюся к численным решениям интегральных уравнений. В качестве иллюстрации приведём рассчитанные поправки для одного из частных случаев – рис. 63. Проблема эффективной длины волны актуальна и для других видов пирометров, таких как **фотоэлектрические**.

Рабочий диапазон оптических пирометров без входного фильтра составляет $700°C \div 1250°C$, с фильтрами – до $1500°C$ с вакуумированными вольфрамовыми лампами, и до $2700°C$ и выше с газонаполненными.

Приведём примеры промышленных приборов, выпускавшихся в СССР.

Квазимонохроматические визуальные пирометры ОППИР-017 с исчезающей нитью переменного накала – рис. 64, 65; табл. 2.

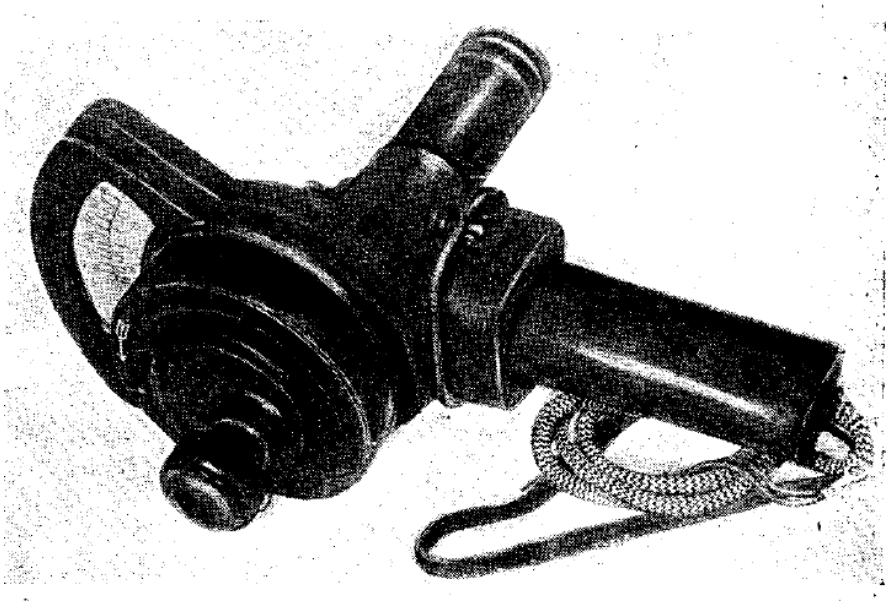


Рис. 64. Оптический пирометр ОППИР [https://mash-xxl.info/info/158214/]

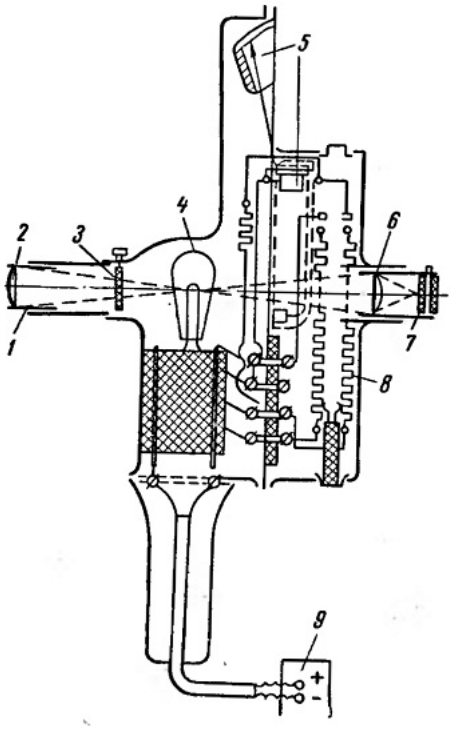


Рис. 65. Схема оптического пирометра ОППИР-017: 1 – выдвижной тубус объектива; 2 – линза объектива; 3 – поглощающие стёкла; 4 – лампа; 5 – показывающий милливольтметр; 6 – выдвижной тубус окуляра; 7 – красный светофильтр; 8 – реостат; 9 – щелочной аккумулятор [https://www.sinref.ru/000_uchebniki/04400proizvodstvo/003_proizvodstvo_izvesti_monastirev_1971/010.htm]

Таблица №2. Основные технические характеристики пирометра ОППИР-017 [инструкция по эксплуатации]

Оптические пирометры ОППИР-017 выпускаются в трех модификациях для следующих пределов измерения:

I модификация — от 800 до 1400°С без поглощающего стекла и от 1200 до 2000°С с поглощающим стеклом;
II модификация — от 1200 до 2000°С без поглощающего стекла и от 1800 до 3200°С с поглощающим стеклом;
III модификация — от 1500 до 2500°С без поглощающего стекла и от 2200 до 6000°С с поглощающим стеклом.

Основная погрешность не превышает значений, указанных в таблице.

Модификация	Пределы измерения в °С	Основная погрешность, °С
I	800—1400 1200—2000	± 20 ± 30
II	1200—2000 1800—3200	± 30 ± 70
III	1500—2500 2200—6000	± 50 ±240

Переносные пирометры со встроенными аккумуляторными батареями **«Промінь»** – рис. 66 и 67; таблица 3.

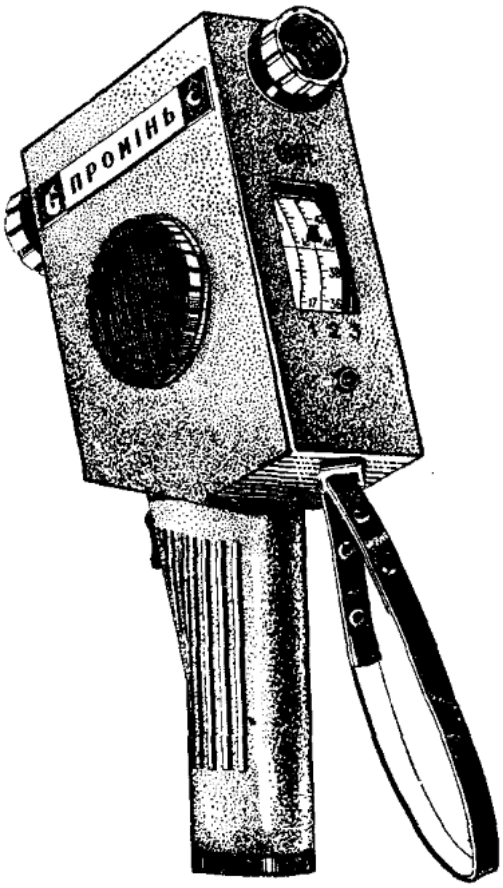


Рис. 66. Внешний вид пирометра «Промінь» [3, с. 481]

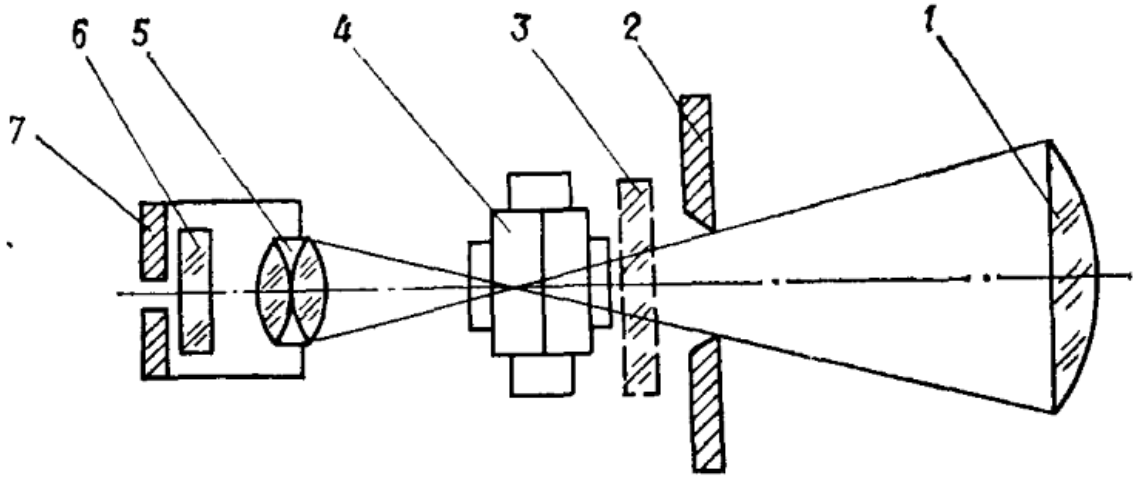


Рис. 67. Оптическая схема пирометра «Промінь» [3, с. 482]

Таблица №3. Характеристики пирометра «Промінь». [3, с. 482]

Диапазон измеряемых температур, °С	Основная погрешность, К	
	допускаемая	среднеквадратичное случайной составляющей
800...1400	14	2,5
1200...2000	20	5,0
1800...5000	150	22,0

Прецизионный квазимонохроматический **пирометр ЭОП-66** применялся в метрологии в качестве образцового средства измерения первого разряда. и также использовался в научных и технологических исследованиях, – рис. 68 и 69, таблица 4.

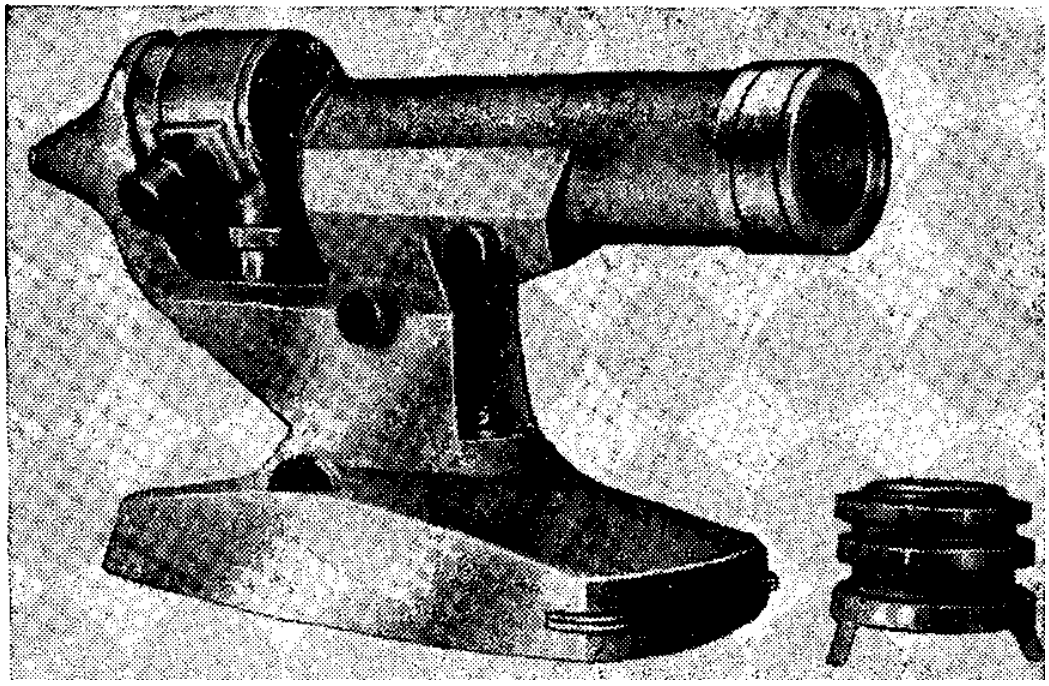


Рис. 68. Общий вид пирометра ЭОП-66 [инструкция по эксплуатации]

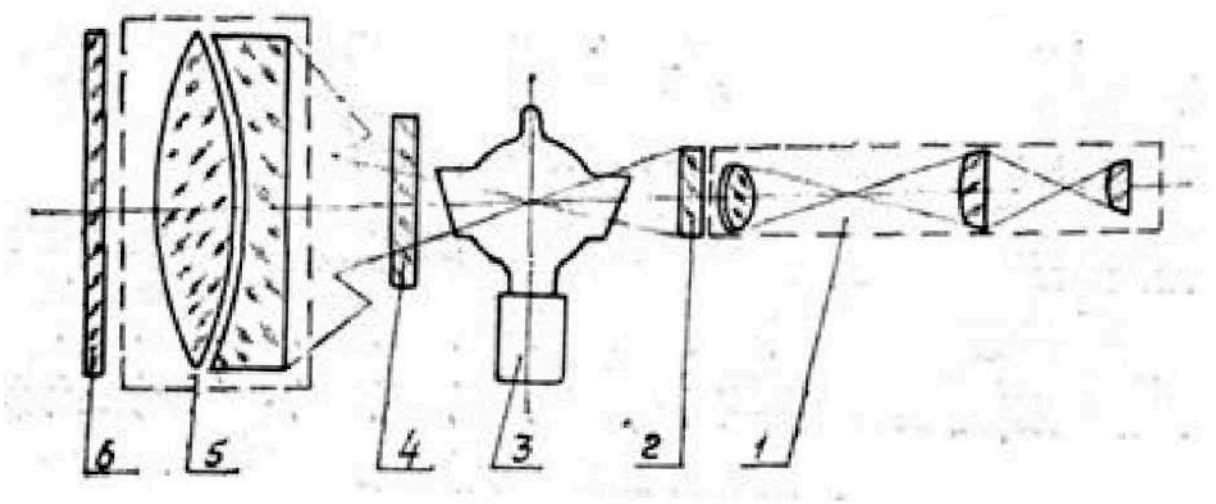


Рис. 69. Оптическая схема пирометра ЭОП-66: 1 – микроскоп (окуляр); 2 – красный светофильтр; 3 – пирометрическая лампа; 4 – поглощающее стекло; 5 – двухлинзовый объектив; 6 – поглощающее стекло [https://helpiks.org/2-21070.html]

Таблица №4. Характеристики прецизионного пирометра ЭОП-66 [3, с. 484; инструкция по эксплуатации]

Пределы измерения в °С	Погрешность в %		Среднее квадратичное случайной составляющей основной погрешности (абсолютная величина), К
	среднеквадратичная	предельная	
900—1400	0,1	0,2	2,5
1400—2000	0,1	0,2	4
2000—3000	0,2	0,4	6
3000—6000	1,0	2,0	12
6000—10000	1,5	3,0	30

В настоящее время в РФ выпускается широкая линейка пирометров, в том числе – эталонных. Приведём примеры последних.

Эталонные пирометры 1 разряда ПД-4-06 предназначены для высокоточного измерения и регулирования температуры в полостях образцовых излучателей абсолютно черного тела (АЧТ), ампул

Рис. 70. Пирометры эталонные ПД-4-06, общий вид
[https://omsketalon.ru/etalonnye-pirometry-1-razryada-pd-4-06]

Таблица №4. Характеристики эталонные пирометра 1 разряда ПД-4-06
[https://omsketalon.ru/etalonnye-pirometry-1-razryada-pd-4-06]

ТЕХНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ	ПД-4-06
Диапазон измерений, °С	1200...2500
Эффективная длина волны, нм	656,3±10
Показатель визирования	1:500
Номинальное рабочее расстояние, мм	1000±100
Индикация	на ЭВМ
Разрешающая способность индикации, °С	0,001
Разрешающая способность*, °С	до 0,01
Основная приведенная погрешность, % от диапазона, не более	0,2
Время установления выходного сигнала, мс, не более	50
Время установления рабочего режима, мин, не более	15
Диапазон возможной установки коэффициента коррекции излучательной способности	0,100...1,500
Дискретность установки коэффициента коррекции излучательной способности	0,001
Связь с ЭВМ	RS-232
Температура окружающего воздуха, °С	20±2
Питание	+(24±0,5) В
Потребляемая мощность, Вт, не более	10
Габаритные размеры, мм, не более:	
- пирометра	379x310x82
- блока питания	232x96x96
Масса пирометра, кг, не более	1,5
*при включении цифрового фильтра	

реперных точек, а также поверки рабочих пирометрических средств в диапазоне 1200…2500°С. Оптическая система наведения позволяет наблюдать область измерения температуры на фоне объекта контроля. Управление работой пирометров и индикация измеренных значений осуществляются при помощи ЭВМ [https://omsketalon.ru/etalonnye-pirometry-1-razryada-pd-4-06].

Эталонные пирометры 1 разряда ПД-9-02 предназначены для высокоточного измерения температуры в полостях образцовых излучателей абсолютно черного тела (АЧТ), ампул реперных точек, а также поверки рабочих пирометрических средств в диапазоне 400...1400°С. Измеренное значение температуры отображается на десятиразрядном ЖК-дисплее со светодиодной подсветкой. Также совместимы с компьютером [https://omsketalon.ru/etalonnyy-pirometr-1-razryada-pd-9-02].

Рис. 71. Пирометры эталонные ПД-9-02, общий вид
[https://omsketalon.ru/etalonnyy-pirometr-1-razryada-pd-9-02]

Сравнение с характеристиками советских приборов показывает, что современные эталонные пирометры имеют примерно ту же погрешность. но имеют значительно меньший рабочий диапазон. Хотя в пирометре ПД-4-06 имеется возможность визуального наблюдения поля яркости наблюдаемого объекта, скорее всего эти два

рассмотренных пирометра следует отнести к фотоэлектрическому типу, который будет рассмотрен в следующем параграфе.

v35 § 9. Современные фотоэлектрические и другие пирометры

Цели исключения человеческого фактора из процесса измерений излучения диктуют необходимость замены субъективного наблюдателя электронными или другими приспособлениями. В этом плане наибольший интерес представляют собой фотоуможители и другие электронные элементы, меняющие свои характеристики под действием излучения. **Пирометры**, использующие эти элементы, называются **фотоэлектрическими.**

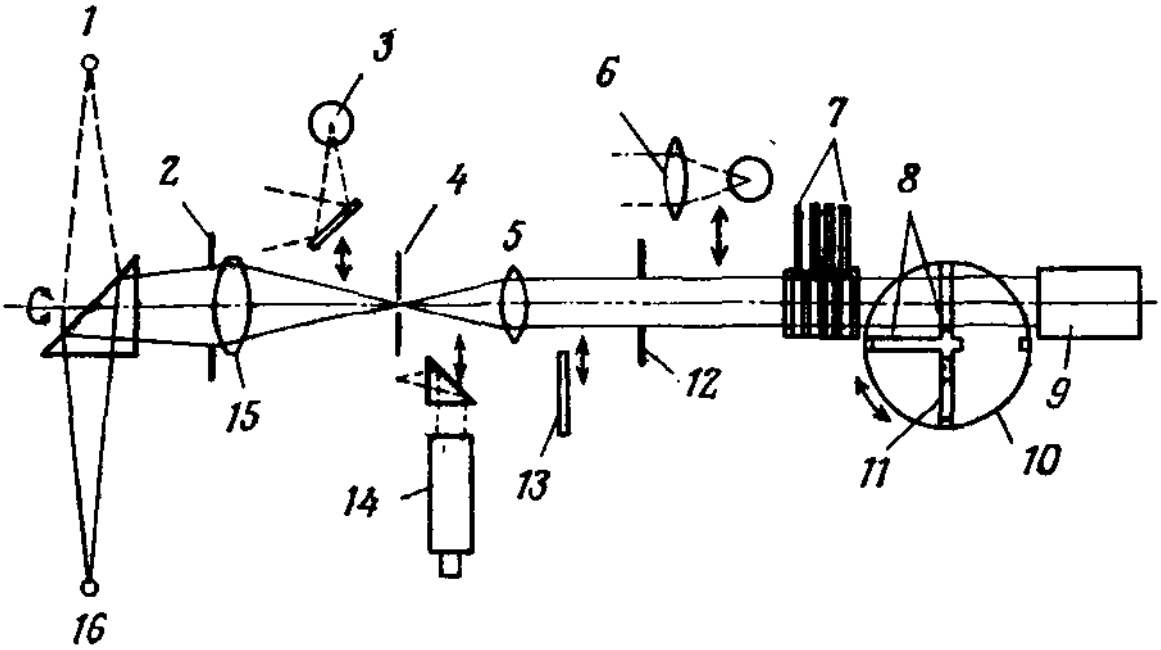


Рис. 72. Фотоэлектрический пирометр с преломляющей оптической системой [27]. 1 – источник 2; 2 – диафрагма; 3 – галогенная вольфрамовая лампа; 4 – полевая диафрагма; 5 – линза; 6 – коллимироваииый источник; 7 – поглощающие фильтры; 8 – интерференционные фильтры; 9 – фотоумножитель; 10 – карусель; 11 – поглощающий фильтр; 12 – ограничивающая диафрагма; 13 – затвор; 14 – прицельный телескоп; 15 – линза объектива; 16 – источник 1.. [4, с. 374]

Вначале такие пирометры представляли собой обычные устройства с исчезающей нитью, в которых человеческий глаз был заменён такими электронными компонентами, как фотоумножители. фотоэлементы и т.п. В дальнейшем была найдена возможность убрать ленточные вольфрамовые лампы из схемы пирометра, так как фотоумножители, обладая высокой стабильностью, дают возможность сравнивать излучение от двух источников, измеряя отношение спектральной яркости вольфрамовой лампы к спектральной яркости чёрного тела в точке золота. Отношения яркостей в таких пирометрах могут измеряться с помощью упоминавшихся ранее секторных дисков, которые могут ослаблять излучение в определённое число раз, или посредством удвоения яркости. Оптическая схема одного из таких пирометров показана на рис. 72. Галогенная вольфрамовая лампа 3 в этой схеме может выводиться из визирной трубы.

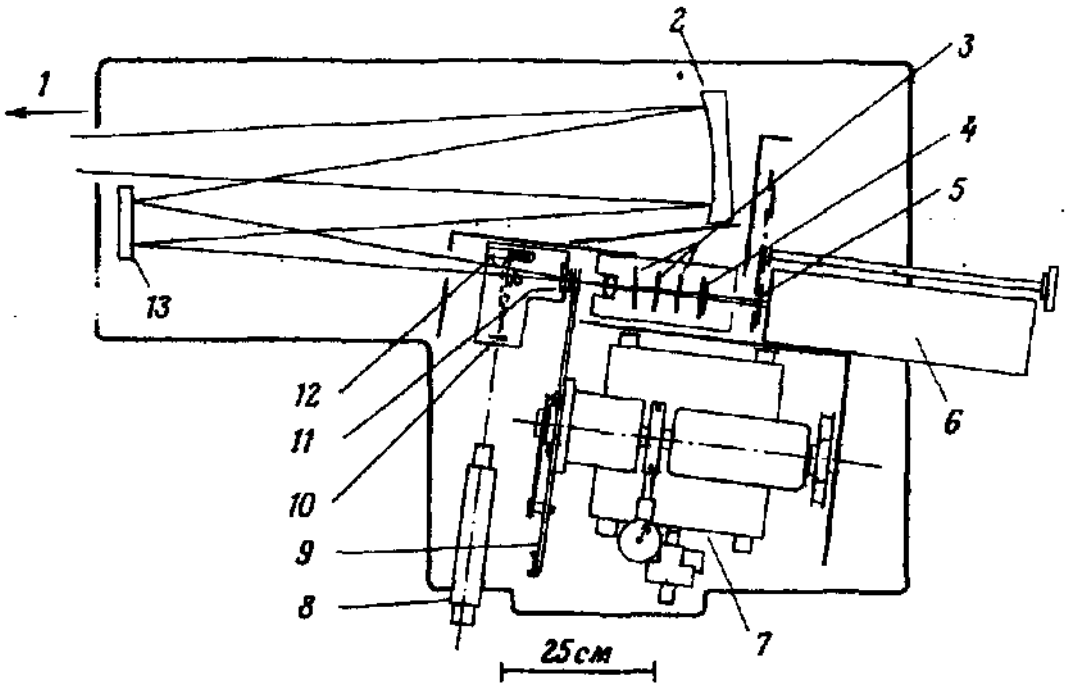


Рис. 73. Фотоэлектрический пирометр с отражающей оптической системой [28]. 1 – источник; 2 – внеаксиальное эллипсоидальное зеркало; 3 – нейтральные фильтры плотности; 4 – фильтр, отрезающий длинноволновую часть спектра; 5 – узкополосный интерференционный фильтр; 6 – фотоумножитель и усилитель; 7 – механизм управления установкой дисков; 8 – прицельный телескоп; 9 – вращающийся секторный диск; 10 – прицельная решетка; 11 – входное отверстие диаметром 0,75 мм; 12 – качающееся зеркало; 13 – плоское зеркало [4, с. 374]

На рис. 73 представлена схема пирометра с вращающимися секторными дисками 9. Ось вращения этих дисков (они – сменные, с разной конфигурацией прорезей, всего 5 дисков) параллельна главной оптической оси пирометра, вдоль которой проходит измеряемое излучение, и вращающийся диск перекрывают эту главную ось своим краем. В месте перекрытия в дисках сделаны отверстия (прорези) по окружности на равном удалении от края диска. Таким образом, при вращении диска с определённой скорость происходит чередующиеся перекрытие и открытие главной оптической оси. Это равносильно ослаблению излучения на определённую величину, которая зависит от скорости вращения диска. Таким образом, можно говорить о коэффициенте пропускания τ диска, который может быть рассчитан.

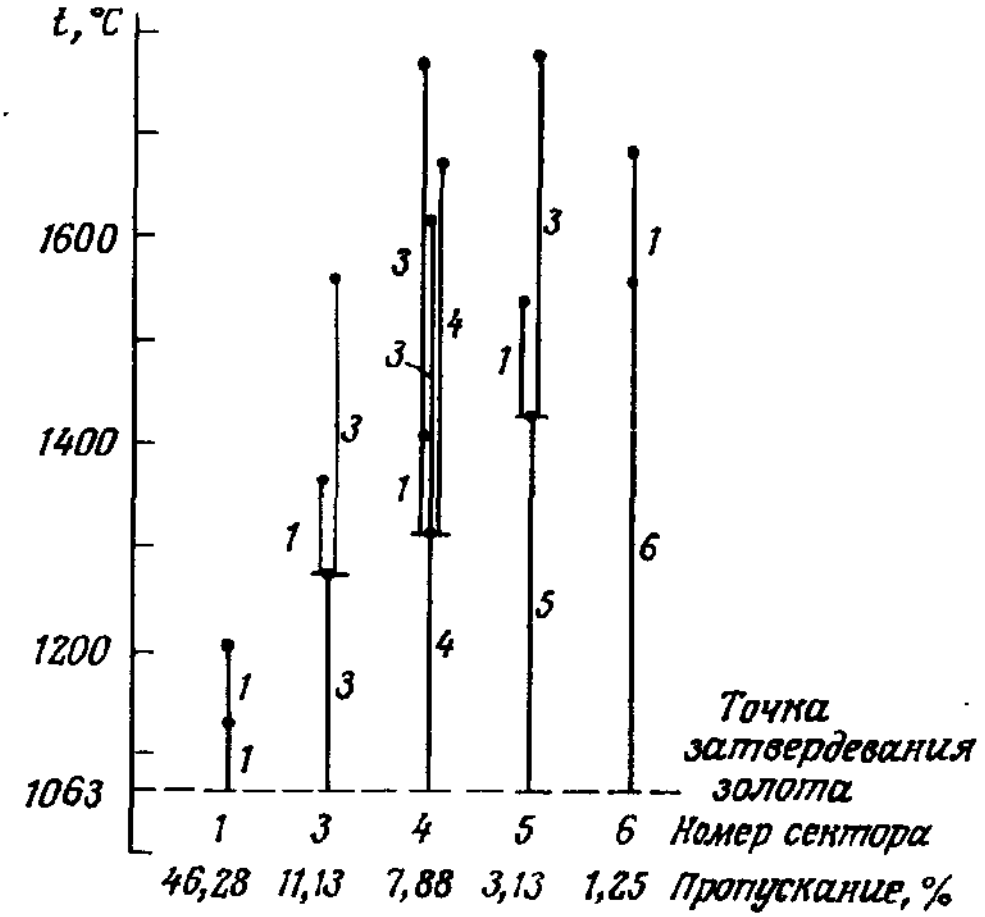


Рис. 74. Температуры, полученные с различными комбинациями пяти секторных дисков, при работе с точкой золота (секторный диск № 2 не использовался) [4, с. 375]

Работает пирометр рис. 73 следующим образом. Сначала две вольфрамовые лампы, А и В, поочерёдно сравниваются с излучением чёрного тела в точке золота. Затем одна из ламп, например В, остаётся при точке золота, а другая, – А, градуируется по В сравнением (то есть В сравнивается с А+секторный диск), причём при нескольких температурах. Это иллюстрирует рис. 74 для пяти секторных дисков. После этого лампа В нагревается до одной из полученных температур для лампы А, и эта температура становится реперной. Затем алгоритм повторяется необходимое число раз.

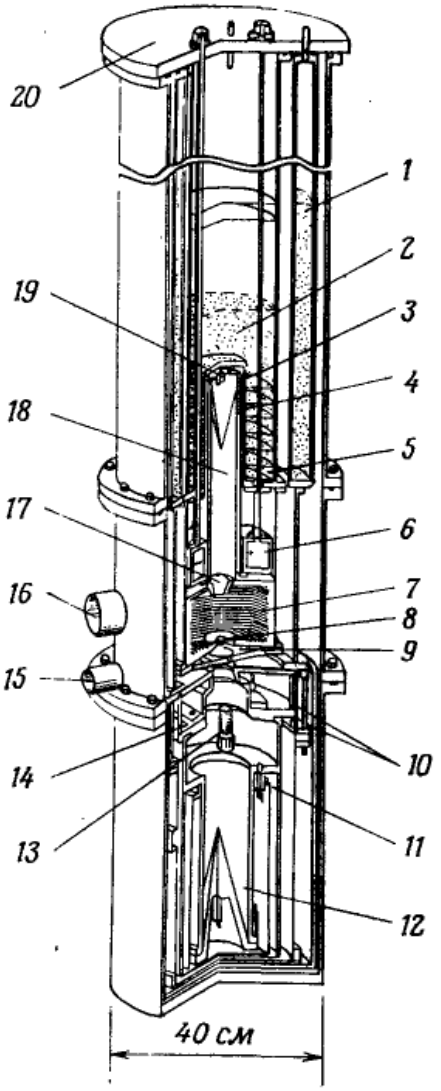


Рис. 75. Общий вид калориметра излучения, использованного для определения термодинамической температуры между 0 °С и 100 °С, а также постоянной Стефана—Больцмана [29]. [4, с. 382]

Пояснения к рис. 75: 1 – резервуар с жидким азотом (77 *К*); 2 – резервуар с жидким гелием (4,2 *К*); 3 – нагревательный виток из нержавеющей стали; 4 – нагреватель калориметра; 5 – резервуар для жидкого ^{4}He (4,2 *К*); 6 – резервуар для сверхтекучего гелия при 2 *К*; 7 – ловушка для излучения (4,2 *К*); 8 – нижняя диафрагма (4,2 *К*); 9 – затвор (4,2 *К*);10 – опорная стойка, соединяющая экран излучателя с резервуаром при 77 *К*; 11 – платиновый термометр сопротивления (один из восьми на черном теле); 12 – излучатель в виде черного тела ($273{,}16\ K \le T \le 504\ K$); 13 – ионный измерительный прибор; 14 – нагреватель излучателя; 15 – отверстие для механизма управления затвором; 16 – откачное отверстие для турбомолекуляриого насоса; 17 – верхняя диафрагма (4,2 *К*); 18 – калориметр (2–10 *К*); 19 – германиевый термометр сопротивления; 20 – верхняя крышка, опирающаяся на противовибрациониый подвес.

Весьма перспективной является возможность расширения температурного диапазона применения термометрии по излучению. В метрологической практике измерений от $630°C$ до точки золота (см. [1, с. 115 – 117]) были выявлены участки с повышенной погрешностью. В этом плане, использование фотоэлектрических пирометров могло бы решить эти проблемы, в случае увеличения их точности, а предпосылки к этому имеются. Строго говоря, пирометрия не является первичной термометрией, но довольно точно может передавать отношения яркостей при разных температурах. С опорой на ту или иную реперную точку это могло бы дать положительный эффект. Вряд ли речь может идти о замене интерполяционного прибора – платинового термометра сопротивления, – но пирометры могли бы состояться, как вспомогательное и дополнительное эталонное средство измерения.

Несомненный интерес в этом плане представляет опыт использования термометрии по излучению для низкотемпературных измерений, – ниже $100°C$ [29]. Были проведены прямые измерения термодинамической температуры через отношения полных тепловых потоков для различных температур указанного диапазона с опорой на

тройную точку воды $276{,}16\,K$. Кроме этого, при $4{,}2\,K$ было получено значение константы Стефана – Больцмана по измерениям мощности теплового излучения и геометрии апертуры [30]. Точность измерений в диапазоне $-40°C \div 100°C$ составляла $\pm 3\,мK$ и приблизилась к точности классической газовой термометрии.

Использованная установка показана на рис. 75; в состав этого калориметра входит излучатель абсолютно чёрного тела, представленный на рис. 51. Излучение от излучателя 12 при $276{,}16\,K$ проходит через оптическую систему 7, 8, 9, 17, элементы которой находятся при $4{,}2\,K$ (температура жидкого гелия), и воспринимается калориметром 18 (в виде чёрного излучателя), имеющим температуру сверхтекучего гелия $2\,K$. Калориметр нагревается излучением примерно до $4\,K$, затем, по достижении $4{,}2\,K$, излучение отсекается затвором 9, и достигнутая температура поддерживается нагревателем. мощность которого фиксируется. Эта мощность будет равна мощности теплового излучения. Затем всё повторяется уже при другой температуре T излучателя 12, находится отношение электрических мощностей при T и $276{,}16\,K$, которое. по закону Стефана – Больцмана, будет равно $T^4/(276{,}16)^4$. Из этого соотношения и определяется температура T.

Как уже отмечалось, главная трудность термометрии по излучению состоит в том, что на практике её теоретические основания работают только для излучения абсолютно чёрного тела, а подавляющее большинство объектов наблюдения таковыми не являются. Для нечёрных тел должен быть точно известен коэффициент излучательной способности ε_λ, в общем случае, зависящий от длины волны. Поэтому пирометрия вполне применима для излучающих тел, природа которых известна и ε_λ измерен. Хотя и в этом случае на излучение тела могут влиять сторонние факторы, такие как загрязнения, внешние излучения (чёрные тела излучают из полостей), искажения визирования, влияние среды прохождения излучения и другие. В случае же измерения недоступных объектов неизвестной природы (например – астрономических), эти проблемы вообще неразрешимы.

В некоторых частных случаях могут быть использованы специальные пирометры. использующие те или иные особенности излучающих тел. Если некоторые оптические свойства слабо зависят от длины волны, и можно считать, что отношение спектральных яркостей при двух разных длинах волн примерно постоянно и известно. используя приближение Вина можно определить температуру. Для этого используются **двухцветовые пирометры** (**пирометры отношения**). Существует **метод вспомогательного теплового источника**. Рядом с измеряемой поверхностью располагается плоский тепловой источник с известными характеристиками, одна плоскость которого излучает в направлении пирометра. а другая – в направлении измеряемого объекта. Последнее излучение отражается от поверхности, складывается с излучением самого объекта, и попадает в тот же самый пирометр. По соотношению измеренных излучений можно определить температуру [31 – 33]. В некоторых случаях можно проводить температурные измерения, исходя из спектральных данных (**полихроматическая пирометрия**), но с невысокой точностью [34]. Термометрия полупрозрачных сред (например – расплавленное стекло) имеет свою специфику [4, с. 393 – 397].

В работе [35] описан прецизионный **фотоэлектрический спектрокомпаратор**, который был использован в схеме Государственного эталона температуры для высокотемпературной области.

v36 § 10. Источники погрешностей пирометрии излучения

В заключение перечислим основные источники погрешностей пирометров излучения. Достаточно полный анализ этого можно найти в [3. с. 465 – 477]. Дополнительные сведения, касающиеся полостей чёрных и нечёрных излучателей. содержатся в монографии [36].

1. Погрешности, обусловленные ε_λ. Как правило, дополнительно требуется измерение коэффициентов объектов. Для квазимонохроматических пирометров могут рассчитываться и вноситься поправки.

2. Влияние интегрального коэффициента излучательной способности ε_T. Может быть рассчитана поправка.

3. Влияние коэффициента частичной излучательной способности $\varepsilon_ч$. Для пирометров полного и частичного излучения это влияние определяется экспериментально.

4. Погрешность из-за неточности отношения $\varepsilon_{\lambda_1}/\varepsilon_{\lambda_2}$. Поправка может быть рассчитана.

5. Погрешности, обусловленные ε_λ пирометров различных типов. Можно снизить, строго выполняя условия эксплуатации конкретных пирометров, или устанавливать влияние экспериментально.

6. Нестабильность излучательных характеристик реальных объектов. Особенно актуально для промышленного производства. Многие оптические коэффициенты определяются для чистых материалов, без учёта влияния загрязнений, окислений, колебаний состава, шероховатости поверхности и т.д. Влияние устанавливается экспериментально; иногда подбираются средние или эффективные значения коэффициентов.

7. Погрешности, обусловленные поглощением среды. Поправки могут быть рассчитаны, если среда распространения излучения и её свойства известны и стабильны. В других случаях требуется экспериментальное изучение.

8. Погрешности вызванные неоднородностью температуры объекта.

9. Влияние постороннего излучения. Примером может служить печь, в которой находится измеряемый объект. В некоторых случаях, когда параметры постороннего излучения известны, могут быть внесены поправки.

10. Неопределённость в установлении эффективной длины волны $\lambda_{эфф}$.

V37 Глава 4. ВТОРИЧНАЯ ТЕРМОМЕТРИЯ. ЖИДКОСТНЫЕ ТЕРМОМЕТРЫ

v38 § 1. Введение

Жидкостные термометры были одними из первых в истории практически значимых приборов для измерения температуры, которые появились ещё в XVII веке и получили широкое распространение в веке XVIII, и не потеряли своего значения по настоящее время. Это обусловлено, с одной стороны, исключительной простотой пользования и наглядностью снятия значений, что важно в бытовом применении, и, с другой стороны, – сравнительно высокой точностью и стабильностью показаний, что необходимо для их использования в науке и технике. На заре развития термометрии специально изготовленные высокоточные ртутные термометры служили для контроля показаний первых метрологически значимых газовых термометров и платиновых термометров сопротивления, применялись при создании первой международной водородной шкалы [1, с. 87 – 89]. Часто жидкостные термометры применяются в науке и технике, например, – в лабораториях органической химии, где термометры на разные пределы измерения, снабжённые стеклянными шлифами, легко встраиваются в соответствующие установки. В быту до сих пор самыми распространёнными термометрами являются приборы для измерения температуры человеческого тела (так называемые «градусники»), воды в ванне, комнатной температуры, окружающей температуры («уличной»).

Отличительной особенностью жидкостных термометров является то, что они относятся к приборам вторичной термометрии, поскольку их «выходной сигнал», длина столбика жидкости, непосредственно не связан с температурой, и они требуют градуировки по первичным термометрам.

v39 § 2. Общее устройство и принцип работы жидкостных термометров

Работа жидкостных термометров основана на способности жидкостей заметно расширяться при повышении температуры. Если

некоторое количество жидкости (например – ртути) поместить в прозрачный резервуар (чаще всего – стеклянный), от которого вверх будет отходить капилляр, так, чтобы весь резервуар и нижняя часть капилляра оказалась заполненной, а затем нагреть резервуар, то столбик жидкости поднимется по капилляру вверх, и тем выше, чем выше установится температура. Обычно капилляр запаивают сверху, так что получается герметичная система. Высота столбика жидкости может быть проградуирована по температуре и в результате – получена шкала, которая наносится прямо на капилляр или на связанную с ним линейку.

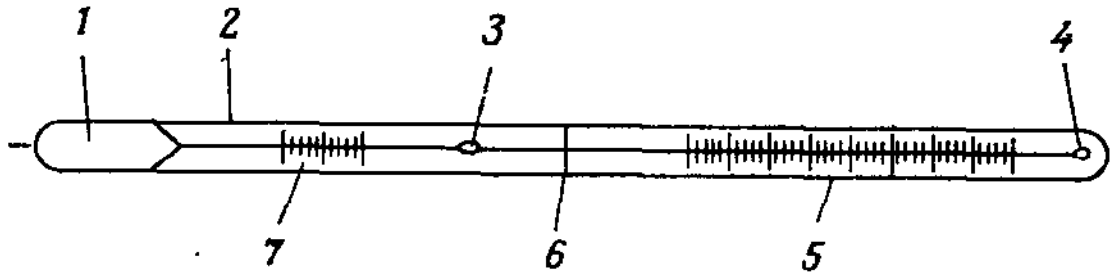


Рис. 76. Основные элементы ртутно-стеклянного термометра стержневого типа. Для термометров, имеющих основную шкалу, не включающую температуру точки льда, может быть предусмотрена вспомогательная шкала, содержащая эту температуру. Отметка глубины погружения предусмотрена только для термометров частичного погружения. В газонаполненных термометрах предусмотрена расширительная камера для предохранения от чрезмерного давления при их работе на верхнем пределе диапазона применения, а также в других термометрах для избежания поломки при перегревах. 1 – резервуар; 2 – корпус; 3 – расширительная камера; 4 – камера сжатия; 5 – основная шкала; 6 – отметка глубины погружения; 7 – вспомогательная шкала [4, с. 402]

Общее устройство жидкостных термометров показано на примере ртутного термометра – рис. 76. Термометрическая жидкость (ртуть) находится в резервуаре 1 и может расширяться в капилляр (на рисунке он показан горизонтально). Капилляр на конце запаян, в его незаполненной части или имеется вакуум, или находится газ. В случае «вакуума» в свободной части на самом деле находятся пары ртути, так как давление её насыщенных паров составляет $\sim 10^{-3}\,Торр$ при

комнатной температуре. Такой вариант приемлем для измерения не очень больших температур, так как это давление с температурой возрастает. Если свободная часть капилляра заполнена газом, что встречается чаще всего, он, по мере расширения ртути, будет несколько сжиматься. Газ не должен вызывать окисление ртути и чаще всего представляет собой азот, диоксид углерода, или инертный газ. Чтобы давление газа оставалось в безопасных пределах, на конце капилляра имеется камера сжатия 4. Шкала 5 может наноситься прямо на стержень капилляра (палочные термометры), или на линейку, прикреплённую к стержню, если вся конструкция находится в общем стеклянном корпусе. Термометр может быть рассчитан на работу при повышенных температурах в рамках какого-то диапазона, тогда ближе к резервуару располагается расширительная камера 3, которая заполняется ртутью, пока не будет достигнут рабочий интервал температур (см. рис. 78). Дополнительная шкала 7 выполняет при этом контрольную функцию и может отсутствовать.

Измерение температуры осуществляется контактным способом – погружением резервуара в среду, температура которой измеряется.

На работу термометров оказывает влияние множество факторов. Прежде всего – это конструкция самого термометра:

1) материал резервуара и капилляра;
2) термометрическая жидкость;
3) общее устройство.

На точность измерений оказывает влияние:

1) старение стекла;
2) диаметр капилляра;
3) уровень погружения термометра.

При эксплуатации имеющихся термометров необходимо вносить поправки:

1) поправка на влияние внешнего давления;
2) поправка на внутреннее давление;
3) поправка на значение деления термометра;
4) поправка на кратковременный уход нуля;
5) поправка на выступающий столб термометрической жидкости;
6) поправка на термическую инертность.

Калибровка прецизионных термометров представляет собой сложнейшую трудоёмкую процедуру.

v40 § 3. Некоторые виды выпускаемых термометров

По методу реализации шкалы термометры делятся на типы А, Б и В. Тип А –палочные массивные толстостенные капиллярные трубки, на внешней поверхности которых наносится шкала. Тип Б – шкала наносится на внешней пластинке, которая крепится к капилляру и вся конструкция заключается во внешний стеклянный (или другой) чехол. Тип В – то же, что и Б, но без внешней оболочки. На рис. 77 и 78 показаны некоторые лабораторные термометры.

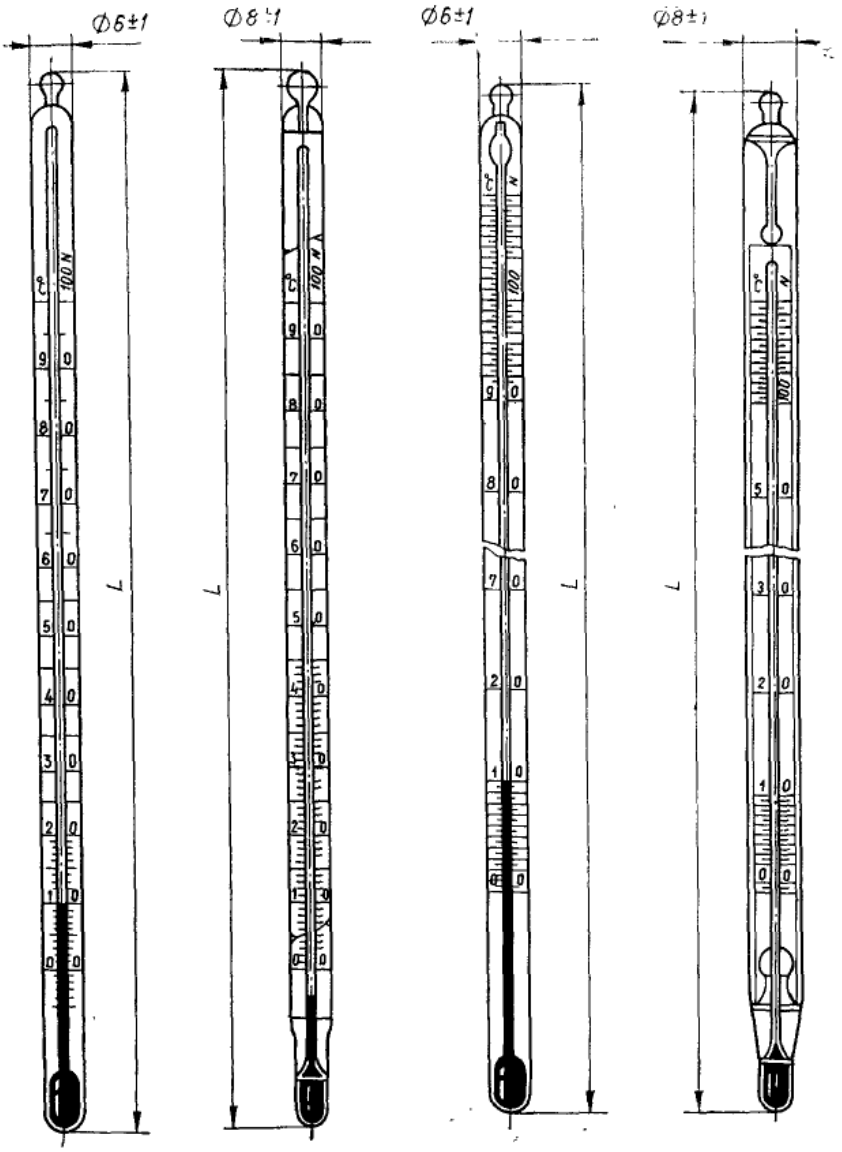


Рис. 77. Лабораторный термометр типа А (первый и третий) и типа Б (второй и четвёртый) (L – длина термометра). [3, с. 141]

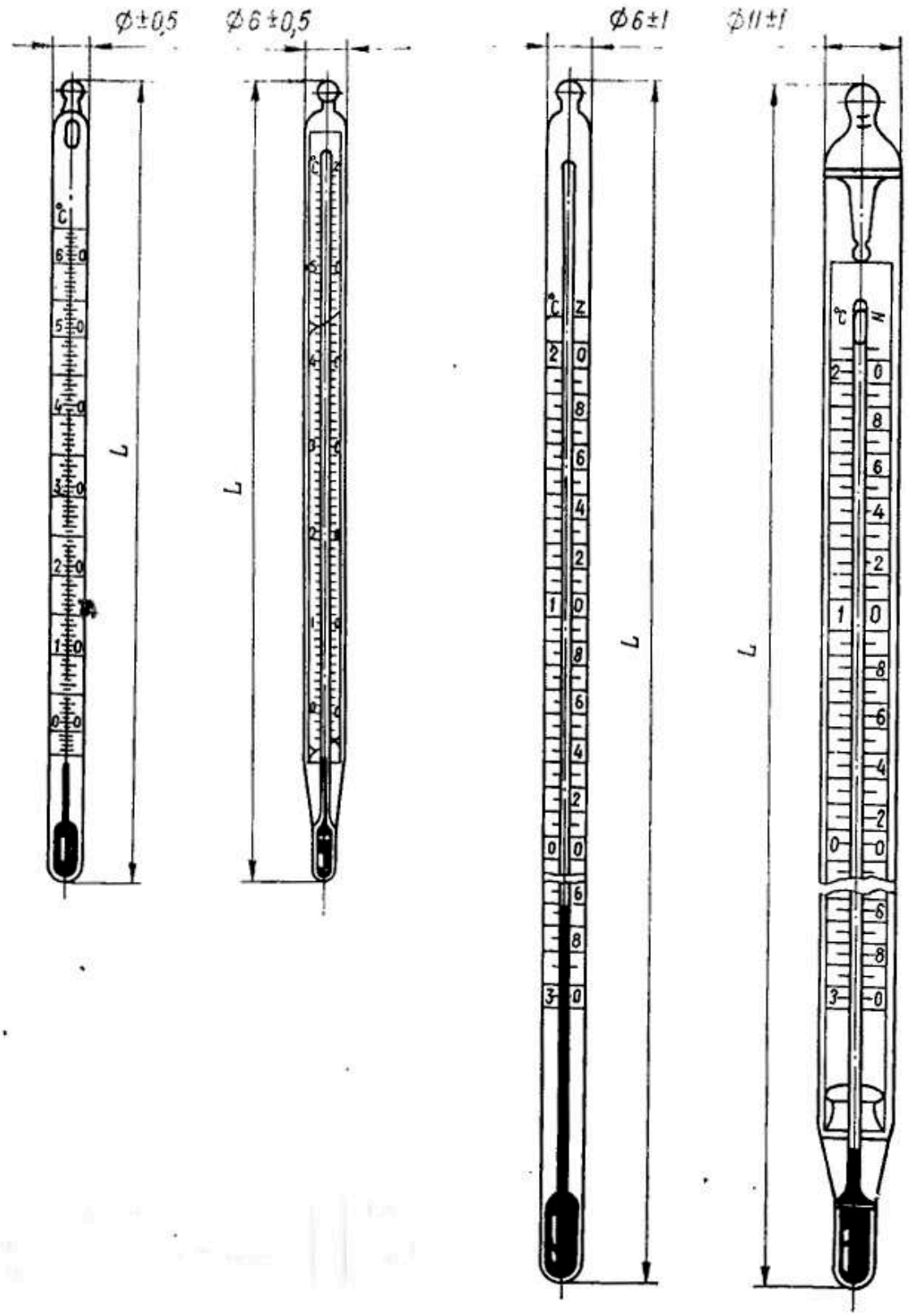


Рис. 78. Лабораторный термометр типа А (первый и третий) и типа Б (второй и четвёртый) (L – длина термометра). [3, с. 142]

Термометры, рассчитанные на разные диапазоны температур, представлены на рис. 79.

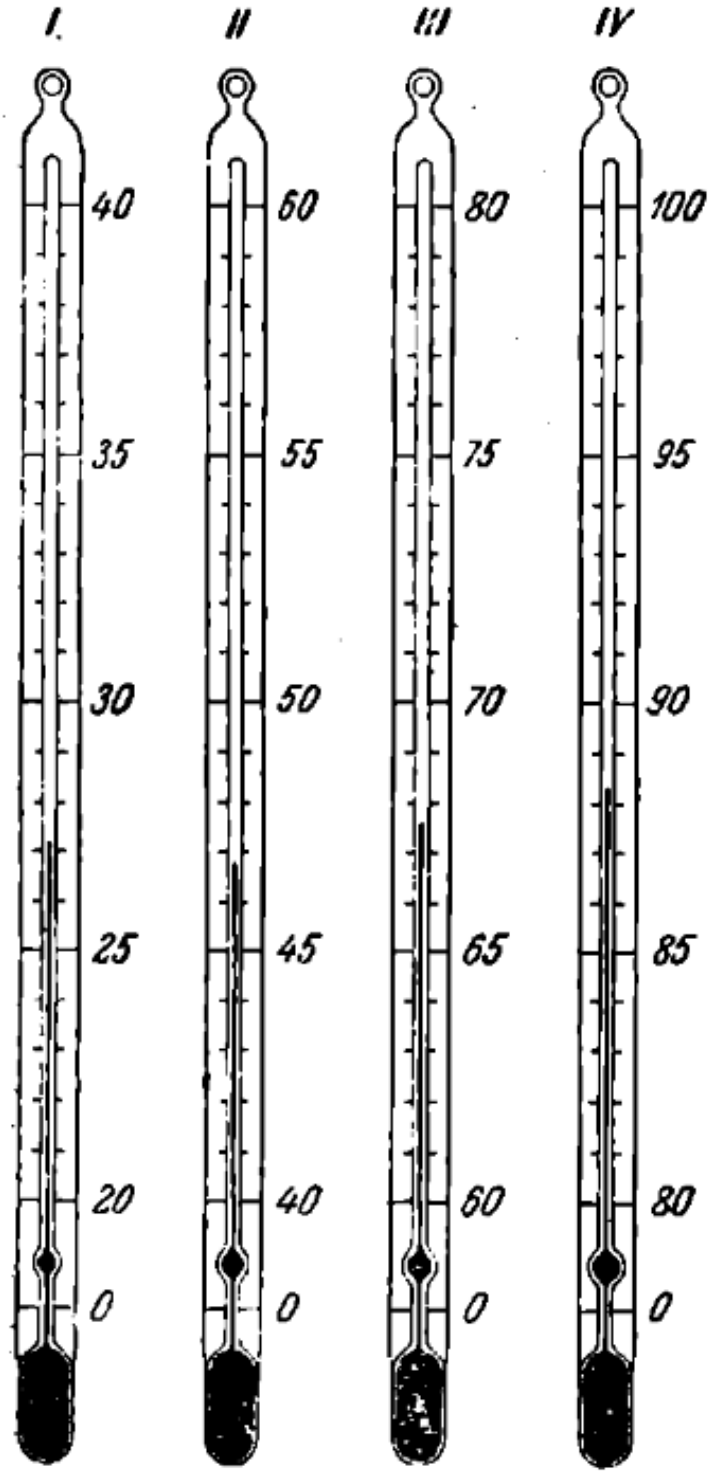


Рис. 79. Укороченный термометр на разные диапазоны [7, с. 256]

На рис. 80 показан лабораторный термометр с притёртым шлифом, который может с соблюдением герметичности вставляться в установки. где предусмотрена соответствующая ответная муфта.

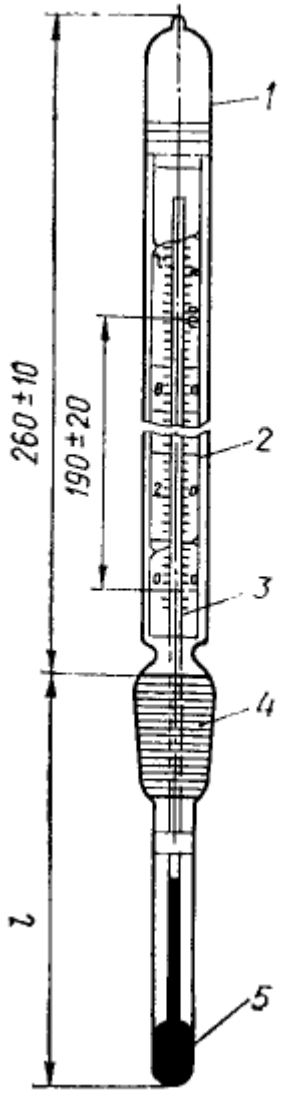
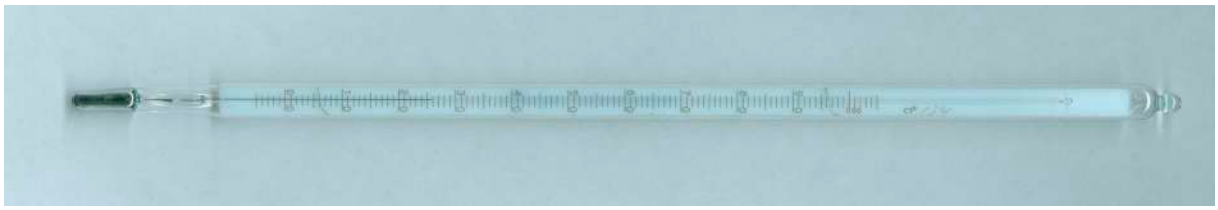
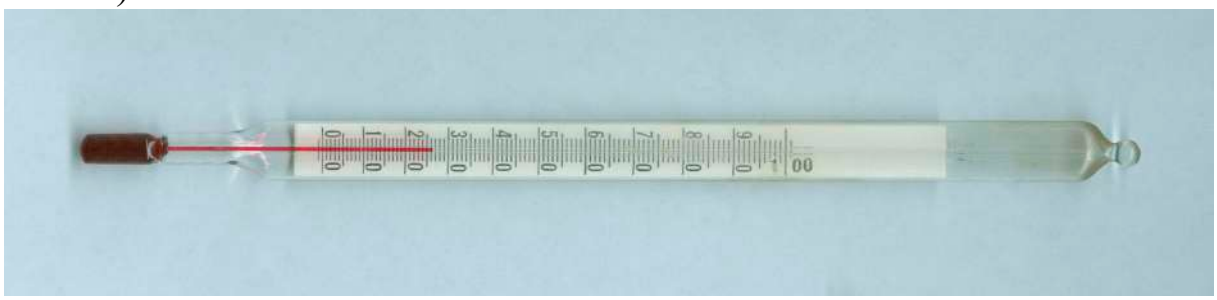


Рис. 80. Жидкостной стеклянный термометр со взаимно заменяемыми шлифами: 1 – оболочка; 2 – шкала; 3 – капилляр; 4 – шлифы; 5 – резервуар; *l* – установочный размер [3, с. 143]

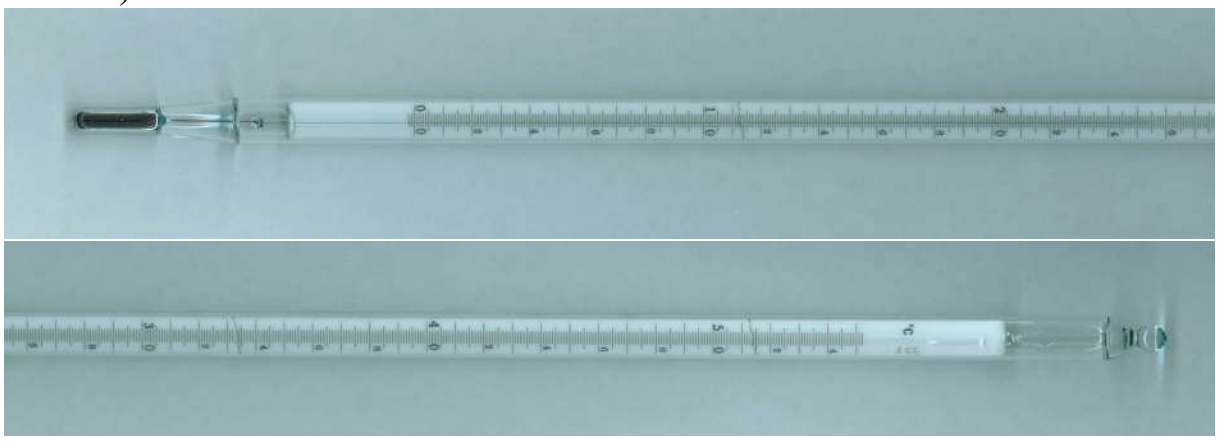
Все показанные термометры – в прямом исполнении, но бывают также и угловые, где часть капилляра, примыкающего к резервуару, изогнута под 90° или на какой-то другой угол. Из специальных видов термометров можно отметить термометры Бекмана, в которых имеется дополнительный резервуар со ртутью, что позволяет настраивать



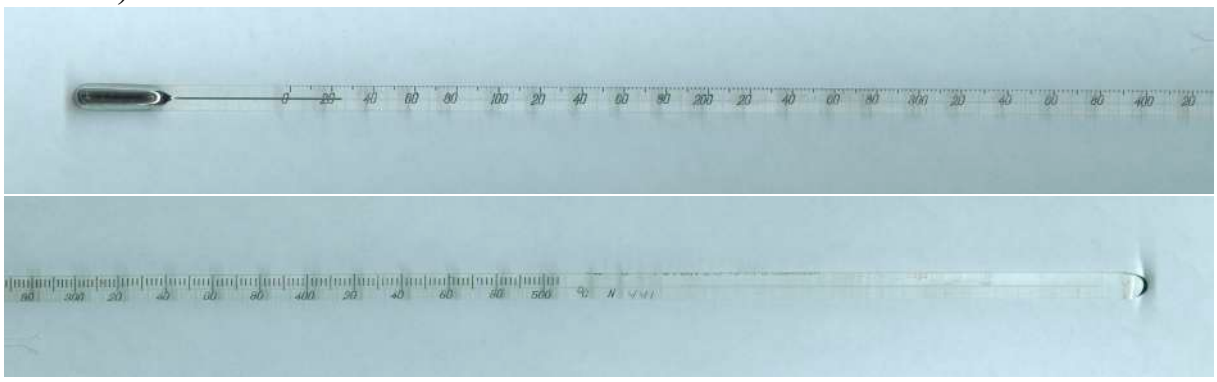
а)



б)



в)



г)

Рис. 81. Термометры, выпускавшиеся в СССР: а) ртутный термометр и б) спиртовой (подкрашенный) термометр с неравномерной шкалой, оба $0°C \div 100°C$ с ценой деления $1\,K$; в) ртутный термометр $0°C \div 55°C$ с ценой деления $0{,}1\,K$, длина $52\,см$; г) ртутный термометр $0°C \div 500°C$ с ценой деления $2\,K$, длина $44\,см$ (фото автора)

рабочий диапазон температур путём добавления ртути в основной резервуар или переливания её назад. Этот термометр очень чувствителен (цена деления $0,01\,K$), но не является абсолютным, так как не имеет привязки к абсолютной шкале температур и служит для измерения небольших изменений температур в пределах, как правило, $5\,K$ (рис. 82 и 83). Некоторые конструктивные особенности имеют глубоководные (рис. 84), а также максимальные и минимальные термометры. Последние служат для длительных измерений на верхнем или нижнем пределах.

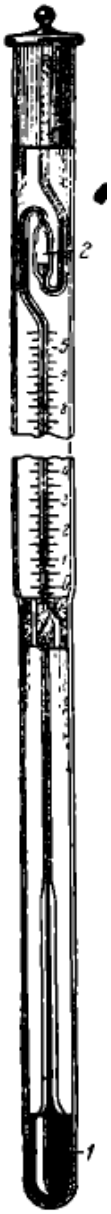


Рис. 82. Термометр Бекмана 1 – резервуар 2 – камера с дополнительным резервуаром [7, с. 257]

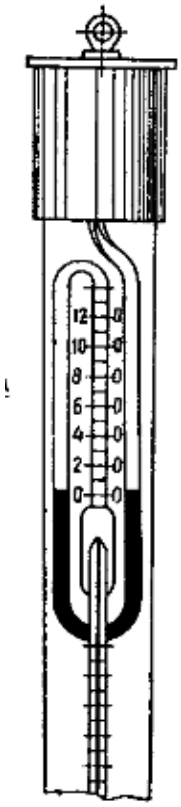


Рис. 83. Головка термометра Бекмана [3, с. 114]

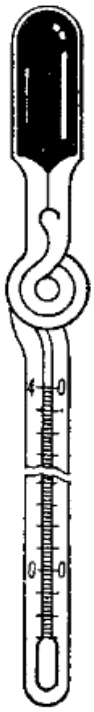


Рис. 84. Глубоководный термометр [3, с. 117]

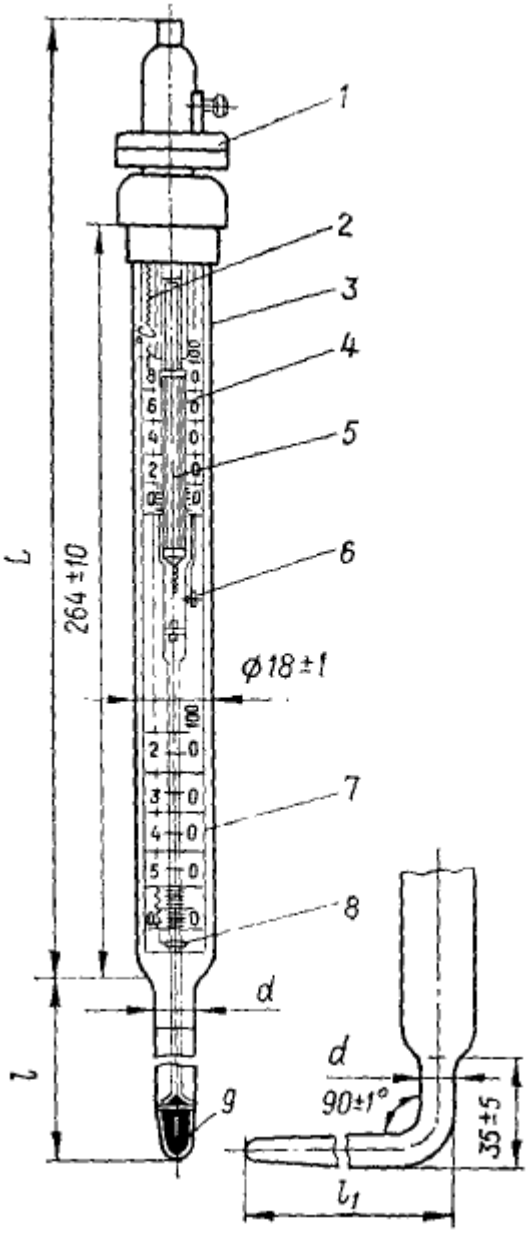


Рис. 85. Термоконтактор с подвижным контактом: 1 – постоянный магнит; 2 – медный провод; 3 – оболочка; 4 – верхняя шкала; 5 – микровинт; 6 – подвижный контакт; 7 – нижняя шкала; 8 – неподвижный контакт; 9 – резервуар; l – длина нижней части; L – длина верхней части; l1 – длина изогнутой части (если имеется); d – диаметр нижней части [3, с. 145]

Также нужно отметить существование термометров, позволяющих регулировать заданную температуру – термоконтактных (рис. 85). Поскольку ртуть электропроводна, то если в свободной части капилляра пропустить металлическую проволочку, то через неё можно получить электрический контакт со ртутью, если она будет её касаться.

Один электрический вывод постоянно соединён со ртутью в резервуаре и через спай в стекле выходит наружу. Другой соединён с проволочкой. которая может перемещаться вверх-вниз по капилляру вращением стерженька с резьбой. которое осуществляется внешним магнитом. Положение кончика проволочки задаёт температуру; ртуть, перемещаясь вверх или вниз при нагревании или охлаждении, может замыкать или размыкать контакт.

v41 § 4. Термометрические жидкости и стёкла. Конструктивные особенности термометров

Термометрические жидкости, используемые в термометрах, должны иметь приемлемый температурный коэффициент расширения (β), быть инертными по отношению к термометрическому стеклу, не закипать и не затвердевать в данных условиях эксплуатации (температура и давление). Наиболее полно этим условиям отвечают жидкие металлы с $\beta = (0,5 \div 2) \cdot 10^{-8}\ K^{-1}$ и некоторые органические жидкости с $\beta = (10 \div 15) \cdot 10^{-8}\ K^{-1}$ – таблица 6. С давних времён самой распространённой жидкостью для термометрии была ртуть. Её температурный коэффициент расширения очень мало меняется с температурой, что позволяет получить практически равномерную шкалу, особенно в диапазоне $0°C \div 100°C$. В прецизионных измерениях, однако, следует учитывать небольшую неравномерость. Чистота ртути (разных марок) должна составлять 0,01% или 0,001% по примесям. Ртуть, как и другие металлы, не смачивает стекло, что позволяет получить хорошо видный выпуклый мениск. Органические жидкости, наоборот, смачивают стекло, но являются прозрачными и их мениск также хорошо виден.

Термометрические стёкла, таблица 7, должны быть высоковязкими (напомним, что этот термин относится к твёрдым стёклам), технологичными при производстве изделий, иметь высокую механическую прочность на растяжение. Последнее особенно актуально для газонаполненных термометров. Кроме стёкол весьма перспективным является применение кварцевого стекла, которое превосходит их по многим параметрам, является высокостабильным материалом и выдерживает многократное термоциклирование, что

важно в повышении воспроизводимости термометрических измерения. Недостатком кварца является его некоторая нетехнологичность, например, трудно получить длинный равнотолщинный капилляр.

Таблица №6. Термометрические жидкости; β –коэффициент температурного расширения; температура кипения – нормальная; в заголовке таблицы имеется ошибка: вместо $\beta \cdot 10^{-6}, K^{-1}$ следует читать $\beta \cdot 10^{6}, K^{-1}$, то есть в таблице приведены значения, умноженные на 10^{6} [3, с. 110]

Вещество	$\beta \cdot 10^{-6}$, K^{-1}	Температура, °C	
		затвердевания	кипения
Ртуть	182,5	—38,87	356,7
Таллиевая амальгама	182	—60	360...1460
Сложная амальгама	180	—90	360...2000
Галлий	55	29,8	2070
Ацетон	1310	—93,9...—94,9	56,0
Керосин	1150	—50...—15	200...290
Пентан	1550	Ниже —200	30...40
Петролейный эфир	1220	Ниже —100	40...70
Спирт этиловый	1100	—111,8...—117,3	77,7...78,4
Спирт метиловый	1220	—93,9...—97,8	64,2...66,0
Сероуглерод	1210	—113,0	46,0
Толуол	1090	—92,4...—102,0	109,2...110,6

Ртутные термометры нельзя использовать ниже $-35°C$ (см. температуру затвердевания ртути). Более низкие температуры можно получить, используя сплавы ртути с некоторыми металлами. Эвтектический сплав ртути с таллием (10% таллия) затвердевает ниже $-60°C$ (предложено Н.С. Курнаковым ещё в начале XX века). Добавлении специальных лигатур позволяет получить рабочие температуры до $-90°C$. При использовании органических жидкостей можно достичь температур: этилового спирта – до $-80°C$, толуола – до $-100°C$, пентана – до $-200°C$.

Таблица №7. Температуры отжига и пределы применения различных термометрических стекол [37] [4, с. 407]

Сорт стекла	Температура отжига, °С	Пределы применения, °С	
		продолжительно	кратковременно
Корниг нормальный 7560	500	370	430
Кимбл R6	490	360	420
Йена 16III	495	365	425
Корнинг боросиликатный 8800	529	400	460
Йена боросиликатный 2954	548	420	480
Корнинг 1720	668	540	600
Йена супремакс 2955	665	535	595

Верхний предел измерения жидкостных термометров ограничивается температурами кипения жидкостей, давлением в свободной части капилляра, прочностью самих капилляров. Также при высокотемпературных измерениях должна сохраняться стабильность и воспроизводимость самих термометров. Для повышения верхнего предела измерений ртутных термометров в свободную часть капилляра закачивают инертный по отношению ко ртути газ – чаще всего азот, диоксид углерода или аргон. При высоких температурах его давление повышается и может достигать значительных величин. Это, однако, сильно повышает температуру кипения термометрических жидкостей. При измерениях температуры ртутными термометрами до $350°C$ заполняющий газ может иметь давление $0{,}1\,МПа$ ($1\,атм$), до $500°C$ – $2{,}5\,МПа$, до $750°C$ – $10\,МПа$ [3, с. 115]. Всё это требует высокой прочности капилляра, поэтому все высокотемпературные термометры – палочковые. При использовании галлия в корпусе из плавленного кварца можно получить рабочие температуры до $1200°C$ [3, с. 115].

При изготовлении термометра необходимо принять меры, позволяющие в дальнейшем избежать многие источники погрешностей.

Первое связано со **старением стёкол**. Их аморфное состояние затрудняет наступление структурного равновесия и стёкла долгое время после изготовления могут медленно менять свои свойства, что усугубляется в условиях эксплуатации, связанных с многократными

циклами нагрев – охлаждение (термоциклирование). Улучшить ситуацию может процедура **«искусственного старения»**. Эмпирически находится температура отжига, при которой вязкость стекла должна составлять $10^{13,5}$ $Па \cdot с$. Обычно стекло нагревают до температуры ниже температуры размягчения на $5-10\,K$, выдерживают 3 часа, затем в течение следующих трёх часов снижают температуру на $10-20\,K$ и выдерживают при ней 6 часов, после чего температуру медленно снижают до комнатной. Несмотря на искусственное старение, в течение первого года эксплуатации всё же наблюдаются остаточные релаксационные деформации. Затем состояние стабилизируется. Уменьшить этот эффект помогает также правильный выбор марки стекла для тех или иных рабочих диапазонов: натриевые стёкла – до $350°C$, боросиликатные – до $460°C$, специальные виды стекла – до $600°C$ (см. таблицу 7).

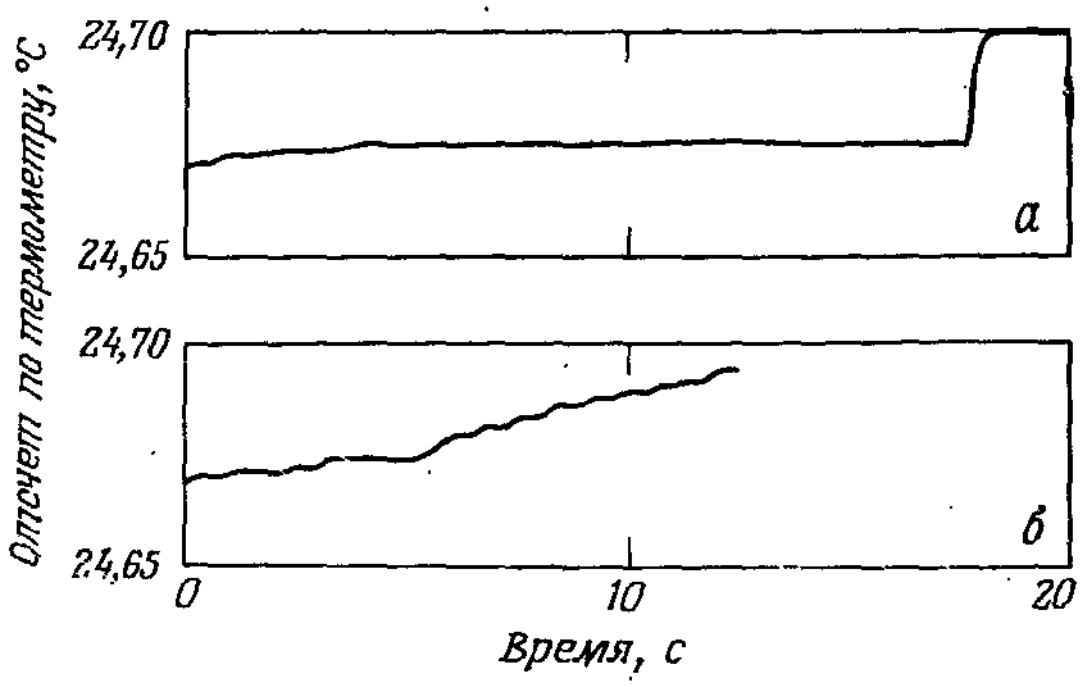


Рис. 86. Скачки, наблюдающиеся в термометрах, имеющих малый внутренний диаметр капилляра, а – при отношении коэффициента давления β_e к внутреннему диаметру d, равному 60; б – $\beta_e/d = 18$ для того же внутреннего диаметра [38] [4, с. 404]

Второе относится к выбору **диаметра капилляра**. С одной стороны, чувствительность термометров будет тем больше, чем меньше по диаметру капилляр. С другой стороны, если этот диаметр будет слишком мал, начнёт сказываться поверхностное натяжение ртути и она будет двигаться в капилляре скачками, с «залипанием». Этот эффект изучен в работе [38]. Был получен критерий, регламентирующий диаметр капилляра термометра в зависимости от объёма его свободной части и давления в ней.

Третье обусловлено тем, что при измерении термометрическая жидкость (например – ртуть) находится большей частью в резервуаре и принимает температуру измеряемой среды, но часть ртути поднимается по капилляру и может находиться вне этой среды и иметь другую температуру. Термометры ещё при изготовлении и градуировке подразделяются на три типа, диктующие правила их эксплуатации. **Термометры полного погружения** – в среду (например – жидкость) должен быть погружен резервуар и, как минимум, часть капилляра, заполненная ртутью. При эксплуатации необходимо строго за этим следить. **Термометры частичного погружения** – погружается резервуар и определённая заранее и фиксированная часть капилляра, причём на корпусе ставится соответствующая метка. Этот вариант имеет место, когда нет возможности перемещать термометр по его оси, меняя глубину погружения, например. когда термометр крепится на шлифе (см. рис. 80). В этом случае, если ртуть будет выступать за уровень измеряемой жидкости, необходимо вносить **поправку на выступающий столбик** ртути (см. следующий параграф). **Термометры, целиком погружённые в среду**; этот случай редко может быть реализован на практике, например – при измерениях в газовой фазе.

v42 § 5. Поправки, вносимые при эксплуатации термометров, и их достижимая точность

Для большинства термометров при прецизионных измерениях необходимо вносить поправки, даже если эти термометры были правильно сконструированы и изготовлены.

1. Поправка на выступающий столбик. Необходимость такой поправки была определена в предыдущем параграфе. Поправка может

быть определена экспериментально, ещё на стадии калибровки термометра (рис. 87). По результатам измерений, представленных на этом рисунке, определяется коэффициент k_1 в формуле расчёта поправки на выступающий столбик $C_{выст}$ – (117):

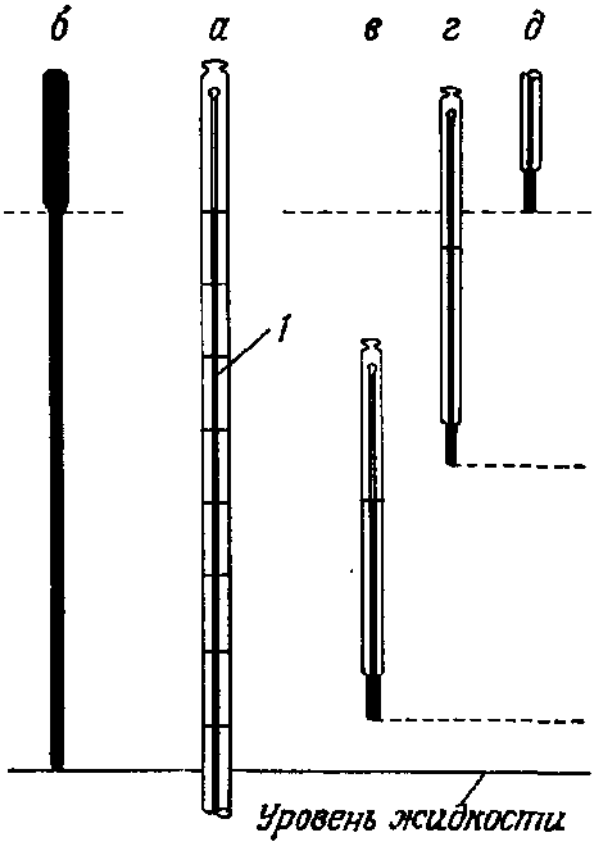


Рис. 87. Поправка на глубину погружения термометра (а), вычисляющаяся по соотношению (117). Средняя температура t выступающего столбика ртути l может измеряться либо одним термометром подходящей длины (б), либо тремя вспомогательными термометрами (в, г и д), размещенными, как показано на рисунке [4, с. 406]

$$C_{выст} = k_1 n \left(t_1 - t \right), \qquad (117)$$

где k_1 – дифференциальный коэффициент теплового расширения ртути относительно стекла, n – число градусов выступающего столбика, t_1 – температура резервуара термометра (то есть – измеряемая), t – средняя температура выступающего столбика (см. рис. 87). Последняя может быть определена ещё на стадии градуировки

в предположении, что температура вне жидкости – комнатная. Для прецизионных измерений необходимо определять параметры формулы (117) непосредственно на объекте измерения.

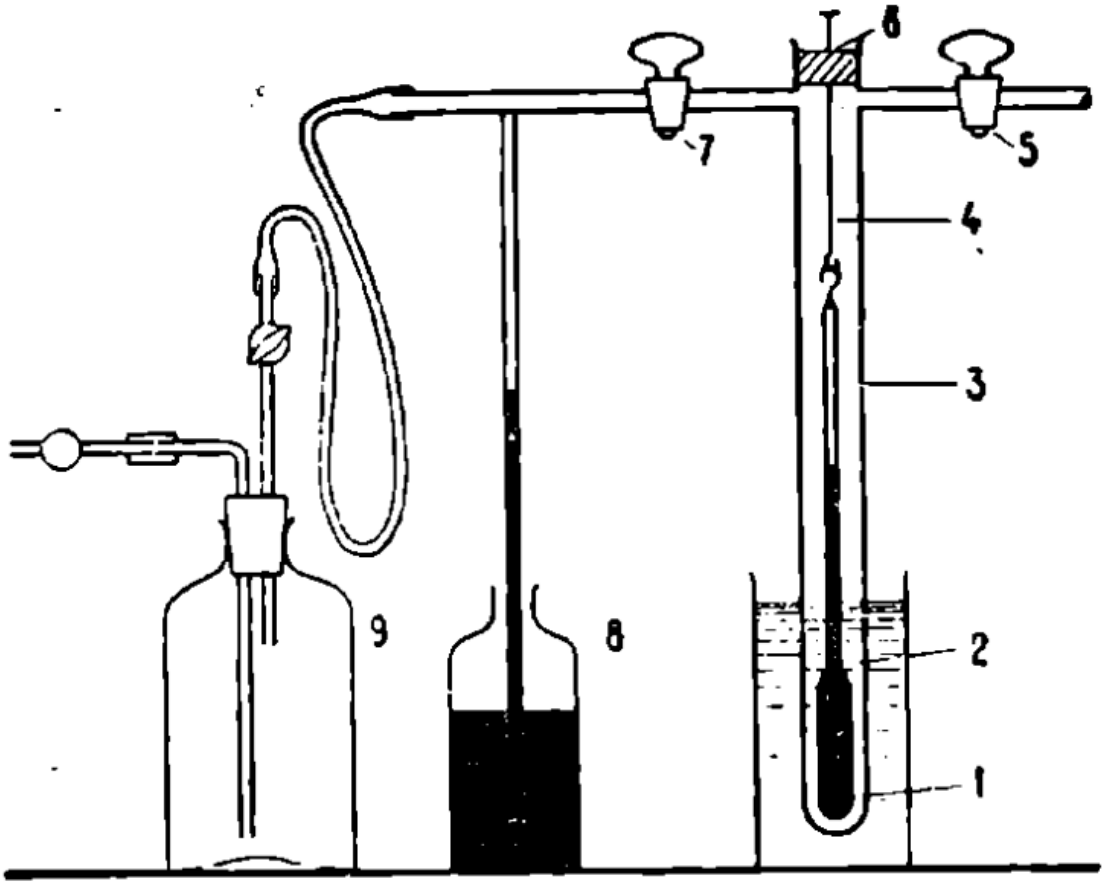


Рис. 88. Прибор для определения поправки на внешнее давление: 1 – термометр; 2 – ртуть; 3 – пробирка; 4 – металлический стержень; 5 и 7 – краны; 6 – пробка; 8 – манометр; 9 – резервуар [7, с. 287]

2. Поправка на кратковременный уход нуля. Проведение многократного термоциклирования при измерениях вызывает обратимую перестройку структуры стекла, даже если термометр корректно «состарен» (см. §4). Нуль термометра понижается после измерений при повышенных температурах, а затем возвращается в исходное состояние при выдержке несколько дней при комнатной температуре. При нагревании до $100°C$ **кратковременная депрессия нуля** может составить для разных стёкол $0,02 \div 0,05\,K$, если измеряемые температуры выше, то выше и депрессия. Если охлаждать

термометр медленно, в течение многих часов (например – 15-ти), можно добиться отсутствия этого эффекта. Но это лишь кажущееся решение проблемы, так как нуль термометра уже понижен в момент измерения высокой температуры. Выходом является сравнительно быстрое охлаждение термометра и фиксация величины депрессии для внесения соответствующей поправки. Этот эффект почти отсутствует при использовании ртутно-кварцевых термометров.

3. Поправка на влияние внешнего давления. Поскольку стекло – материал упругий, внешнее давление может оказывать влияние на геометрию резервуара и капилляра термометра. Это относится к атмосферному давлению, в том числе – его изменению с высотой над уровнем моря, и к гидростатическому давлению измеряемой жидкости. Существуют расчётные формулы для внесения поправок, но наиболее надёжным является установление этого влияния индивидуально для каждого термометра эмпирическим путём, рис. 88.

Таблица №8. Пределы допускаемых погрешностей показаний термометров [3, с. 111]

Диапазон измеряемых температур, °С	Цена деления шкалы, °С							
	0,01	0,02	0,05	0,1 и 0,2	0,5	1	2	5 и 10
—35... 0	±0,05	±0,08	±0,10	±0,3	±1,0	±1	±2	±5
0...100	±0,04	±0,08	±0,10	±0,2	±1,0	±1	±2	±5
100...200	—	±0,10	±0,25	±0,4	±1,0	±2	±2	±5
200...300	—	—	±0,10	±1,0	±2,0	±3	±4	±5
300...400	—	—	—	±1,0	±3,0	±4	±4	±10
400...500	—	—	—	—	±3,0	±5	±5	±10
500...600	—	—	—	—	—	±6	±6	±10
600...650	—	—	—	—	—	±6	±6	±15

4. Поправка на влияние внутреннего давления. Сложнее влияния внешнего давления; складывается из давления паров и газов в свободной части капилляра, поверхностного натяжения в мениске и гидростатического давления термометрической жидкости. Последнее приводит даже к различию в показаниях термометра, расположенного горизонтально и вертикально. Существуют формулы учёта этого

эффекта, которые наиболее точны для ртути. Влияние внутреннего давления особенно сильно сказывается, когда в качестве термометрических жидкостей используются жидкости органические, в силу большой величины давления их насыщенных паров.

5. Поправка на значение деления термометра. Во многих случаях для построения шкал ртутных термометров используется равномерный масштаб, но, несмотря на малый температурный коэффициент расширения, эти шкалы не могут считаться абсолютно равномерными. Особенно это справедливо для диапазонов измерения, бóльших $0°C \div 100°$. Даже если шкала составлена неравномерно, но цена деления сравнительно большая, определение долей этой деления может быть не точным. Для органических жидкостей шкала изначально делается неравномерной (см. рис. 81б).

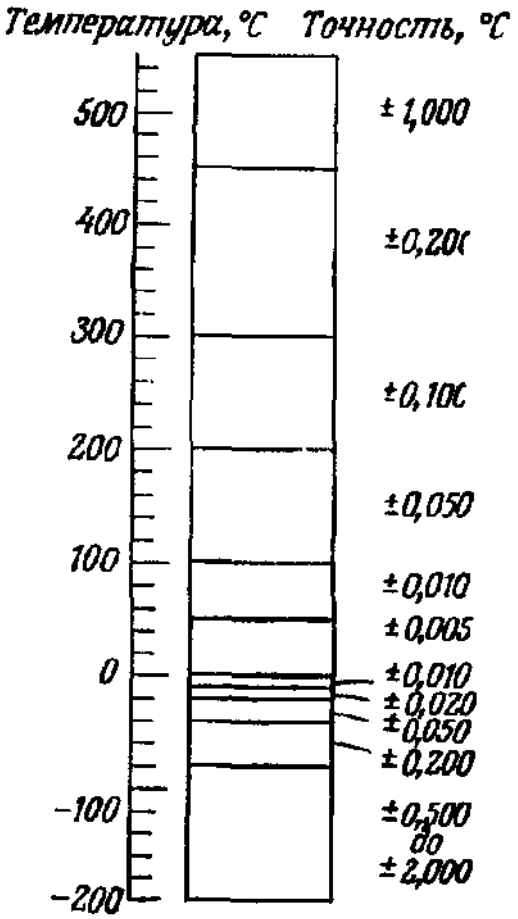


Рис. 89. Уровень точностей, достижимый при использовании лучших ртутно-стеклянных термометров [4, с. 403]

6. Поправка на термическую инертность. При измерении температуры жидкостные термометры проявляют некоторую термическую инертность, связанную со скоростью установления термического равновесия с измеряемой средой. Если эта температура постоянно меняется. например, увеличивается, то показания термометра в данном случае будут отставать от истинной температуры. При прецизионных измерениях не меняющейся температуры необходима соответствующая выдержка до прекращения дрейфа показаний.

При выполнении всех перечисленных условий можно ожидать получения максимально возможной **точности жидкостных термометров**. Для лучших термометров это показано на диаграмме рис. 89, а нормированные пределы погрешностей представлены в таблице 8.

V43 Глава 5. ВТОРИЧНАЯ ТЕРМОМЕТРИЯ. ТЕРМОПАРЫ

v44 § 1. Введение

Термоэлектрические преобразователи (термопары) и по настоящее время имеют широкое распространение в науке и технике, промышленности и других отраслях хозяйства. До недавнего времени **платина-платинородиевые термопары** являлись эталонными средствами воспроизведения единицы температуры в диапазоне от $630,74°C$ до $1064,43°C$ в качестве нормального прибора (аналог интерполяционного измерительного прибора) шкалы МПТШ-68. Впоследствии, после принятия шкалы МТШ-90, эта термопара была выведена из состава эталонов и заменена на платиновый термометр сопротивления, как несколько более точный. Тем не менее в других отраслях, и особенно на производстве, применение термопар не сокращается. Это объясняется крайней простотой их устройства и эксплуатации, дешевизной большинства термопар (за исключением преобразователей из драгоценных металлов), очень малой термоинерционостью. Высокая технологичность термопар обусловлена крайне малым объёмом чувствительного элемента (спай двух проволок небольшого диаметра в виде шарика) и возможностью подведения их в самые неудобные места каких-то механизмов, конструкций и сред. Для снятия показаний можно использовать тривиальные электроизмерительные приборы (потенциометры или милливольтметры). Для подавляющего большинства технологических целей вполне хватает точности технических термопар.

Разные виды термопар могут охватить диапазон $2 \div 3000\ K$ [3, с. 235]. В основе работы термоэлектрических преобразователей лежит эффект Зеебека.

v45 § 2. Теоретические основы термоэлектричества

Если взять достаточно длинную металлическую проволоку и один конец её нагреть, так чтобы другой оставался при комнатной (например) температуре, то на холодном конце этой проволоки

образуется отрицательный заряд, а на горячем – положительный – рис. 90. Вся проволока, разумеется, останется электронейтральной.

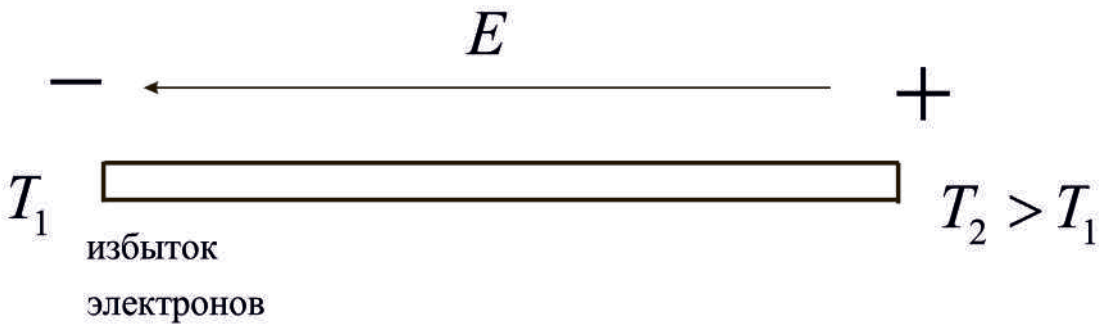


Рис. 90. Термоэлектрический эффект (рисунок автора)

Упрощённое объяснение этого эффекта, основанное на модели свободного электронного газа, состоит в том, что в зоне высокой температуры нагреваются атомы решётки металла, а электроны газа также приобретают дополнительную энергию и перемещаются в сторону холодного конца проволоки. То есть энергетически более выгодной оказывается бóльшая «плотность» электронного газа в зоне холодной решётки, чем горячей. Образовавшиеся в результате перехода электронов заряды формируют электрическое поле E (см. рис. 90), которое направлено против потока электронов и препятствует их дальнейшему переходу. Наконец, устанавливается равновесие и накопление электронов в холодной зоне прекращается. При этом заряды, как таковые, сохраняются и формируют так называемую **термо-электродвижущую силу** (термо-э.д.с., **т.э.д.с.**), которая приложена к концам проволоки. Также она ещё имеет название **объёмная разность потенциалов**. Однако, измерить эту т.э.д.с. не так просто. Простейшей схемой могла бы быть схема рис. 91. Здесь проволочный проводник А имеет на концах разную температуру $T_2 > T_1$, к его концам подсоединяются провода из другого металла В, которые идут на измерительный прибор (или высокоомный милливольтметр, что не совсем корректно, или компенсационная схема). Если предположить, что провода В не претерпевают никаких изменений (то есть являются как бы абстрактными), то с помощью такой схемы

можно было бы измерить т.э.д.с. Причём, необходимо заметить, что **для всех металлов** горячий край проволоки всегда имеет знак «+», а холодный – знак «–», тогда как абсолютное значение т.э.д.с. будет разным. Однако в реальности такая схема работать не будет, поскольку проводник В верхней части, в зоне контакта с горячим краем проводника А, будет иметь температуру T_2, а в других своих частях – комнатную (например) температуру T_1. То есть получается ещё одна проволока с термоэлектрическим эффектом и измерительный прибор не покажет т.э.д.с. проводника А.

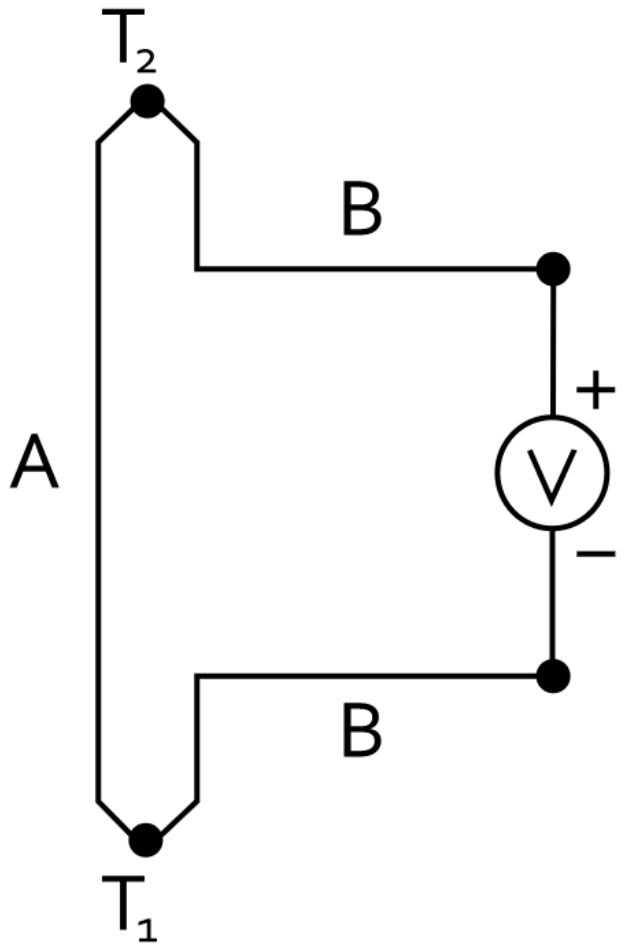


Рис. 91. Схема измерения термоэлектрического эффекта [httpsru.wikipedia.orgwikiЭффект_Зеебека]

Если из схемы рис. 91 убрать измерительный прибор V, то получится замкнутый контур двух проводников. места соединения

которых находятся при разных температурах. В обоих проводниках формируется своя т.э.д.с., причём эти силы направлены навстречу друг другу. Поскольку они разные по величине, в контуре будет проходить ток, равный разности этих объёмных потенциалов (при $T_2 = T_1$ ток отсутствует). Направление тока может быть разным, в зависимости от соотношения т.э.д.с. проводников. Если вернуться к схеме измерения рис. 91, то можно сказать, что измерительный прибор покажет разность потенциалов системы из двух проводников – А и В. В таком виде этот **эффект** и был открыт **Зеебеком** в 1821 г. (Противоположный эффект – нагревание или охлаждение спая двух проводников при пропускании через него электрического тока, – называется эффектом Пельтье). Фактически на рис. 91 представлена **система двух проводников. соединённых между собой одними концами, помещёнными в зону повышенной температуры (горячий спай), а другие концы которых находятся в зоне низкой температуры и соединены с подводящими проводами (холодный спай).** Такая система называется **термоэлектрическим преобразователем или термопарой**. Чтобы окончательно получить датчик измерения температуры, необходимо дать В статус, равный А (рис. 91). Эти проводники называются **электродами, положительным и отрицательным** (в зависимости от знака холодных спаев). Таким образом, не имея возможности измерить т.э.д.с. отдельного проводника, мы можем измерить т.э.д.с. термопары. Очевидно, что последняя по абсолютному значению будет меньше т.э.д.с. отдельных проволок. Практически значимые термопары можно получить, подбирая параметры электродов с учётом условий их эксплуатации.

Кроме термоэлектрического эффекта в системе двух проводников в месте их соединения будет возникать **контактная разность потенциалов**, обусловленная разной энергией Ферми разных металлов. В замкнутом контуре из двух разных проводников в отсутствие градиента температур эта разность потенциалов всё равно будет иметь место, но – в двух спаях, одинаковая по величине и разнонаправленная. В итоге разность этих потенциалов будет равна нулю. Нагревание одного из спаев меняет разность энергий Ферми и появляется **контактная э.д.с.** Если же рассмотреть термопару с градиентом $T_2 > T_1$, то контактная разность потенциалов будет

возникать в горячем спае и две разности будут в двух холодных спаях. Первая ничем не будет скомпенсирована, а две другие взаимно уничтожался. Контактная разность потенциалов горячего спая в общем случае может иметь одинаковое или различное направление с объёмной разностью потенциалов.

Третьим фактором т.э.д.с. является **фононное увлечение**, которое возникает в условиях градиента температур, когда количество фононов, движущихся к холодному спаю становится больше, чем в обратном направлении. Фононы при движении могут увлекать за собой электроны, что также приводит к миграции последних в сторону холодного спая.

Поскольку для металлов ещё слабо изучены энергии Ферми, теория т.э.д.с. во многом носит описательный характер и до конца не разработана.

v46 § 3. Общие принципы устройства термопар

Из сказанного выше вырисовывается общая схема устройства термопары – рис. 92. К холодным спаям должны подключаться подводящие провода С, которые подключаются к измерительному прибору (условно – милливольтметр).

По факту термопара – дифференциальный прибор, показывающий разницу между температурами горячего и холодного спаев, поэтому последние должны находиться при какой-то фиксированной температуре. Проще всего выбрать температуру дистиллированного тающего льда, $0°C$, при этой температуре и градуируется подавляющее большинство термопар. В практике измерений можно применить схему холодных спаев рис. 92 (причём в качестве сосуда лучше использовать дьюар), или упрощённую, когда холодные спаи в закрытых узких чехлах (их ещё называют **опорными спаями**) просто помещаются в тающий лёд. Лёд добавляется по мере его таяния. В справочниках приводятся градуировочные таблицы т.э.д.с. при температуре $0°C$ для холодных спаев. В неответственных измерениях, допускающих сравнительно большую погрешность, холодные спаи оставляют при комнатной температуре, но потом прибавляют её значение к измеренному результату. Такое встречается, например, при высокотемпературных измерениях в металлургии,

стекловарении и т. д. Если же в промышленных условиях требуется несколько более высокая точность, для термостатирования опорных спаев применяют холодильники на эффекте Пельтье, или включают в электрическую цепь специально подобранные компенсирующие устройства, такие как термисторы и другие электронные компоненты. В производственных условиях измерительные устройства могут отстоять от точек измерения температуры на десятки и даже сотни метров; в этих случаях применяют компенсационные провода и трёхпроводные схемы [4, с. 297 – 298].

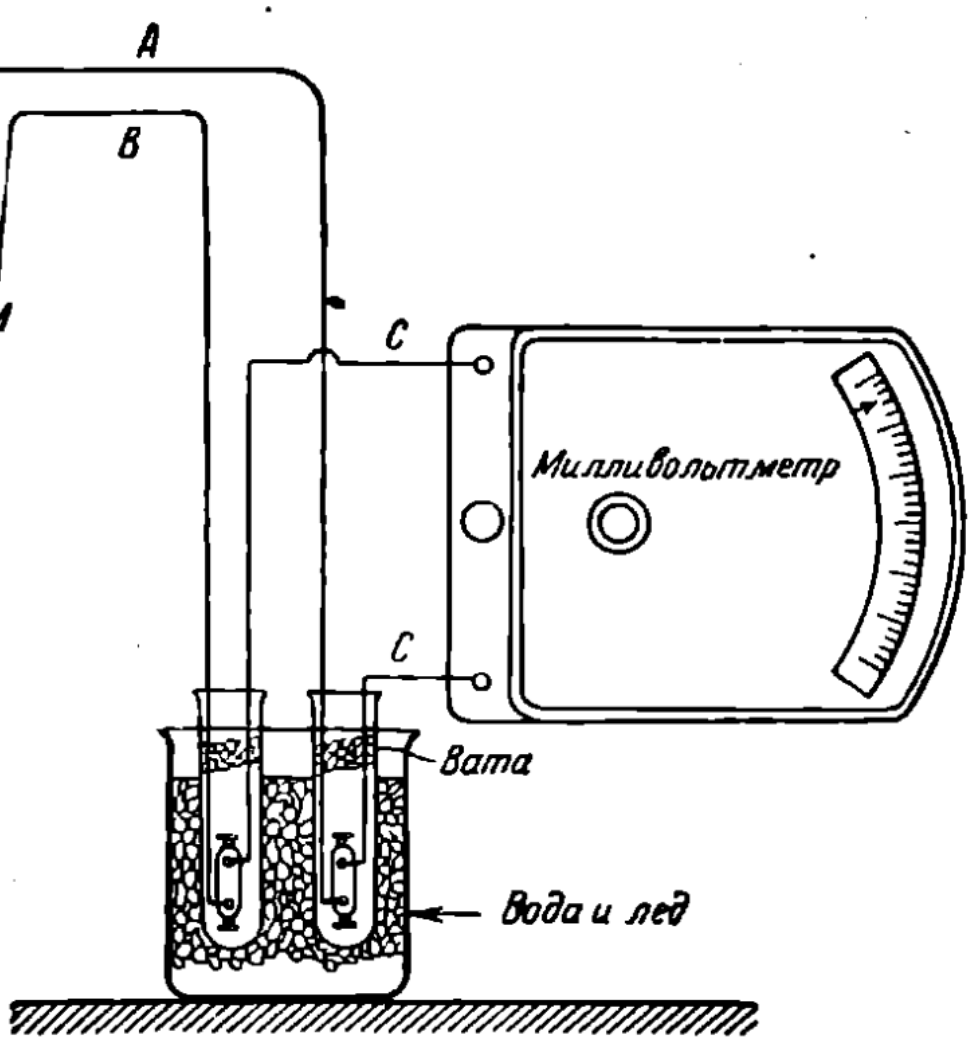


Рис. 92. Схема соединения термопары с прибором: М – горячий спай; А и В – электроды; С – соединительные провода; холодные спаи помещены в пробирки с керосином (фракция $150°C$), которые находится в сосуде с тающим льдом [7, с. 224]

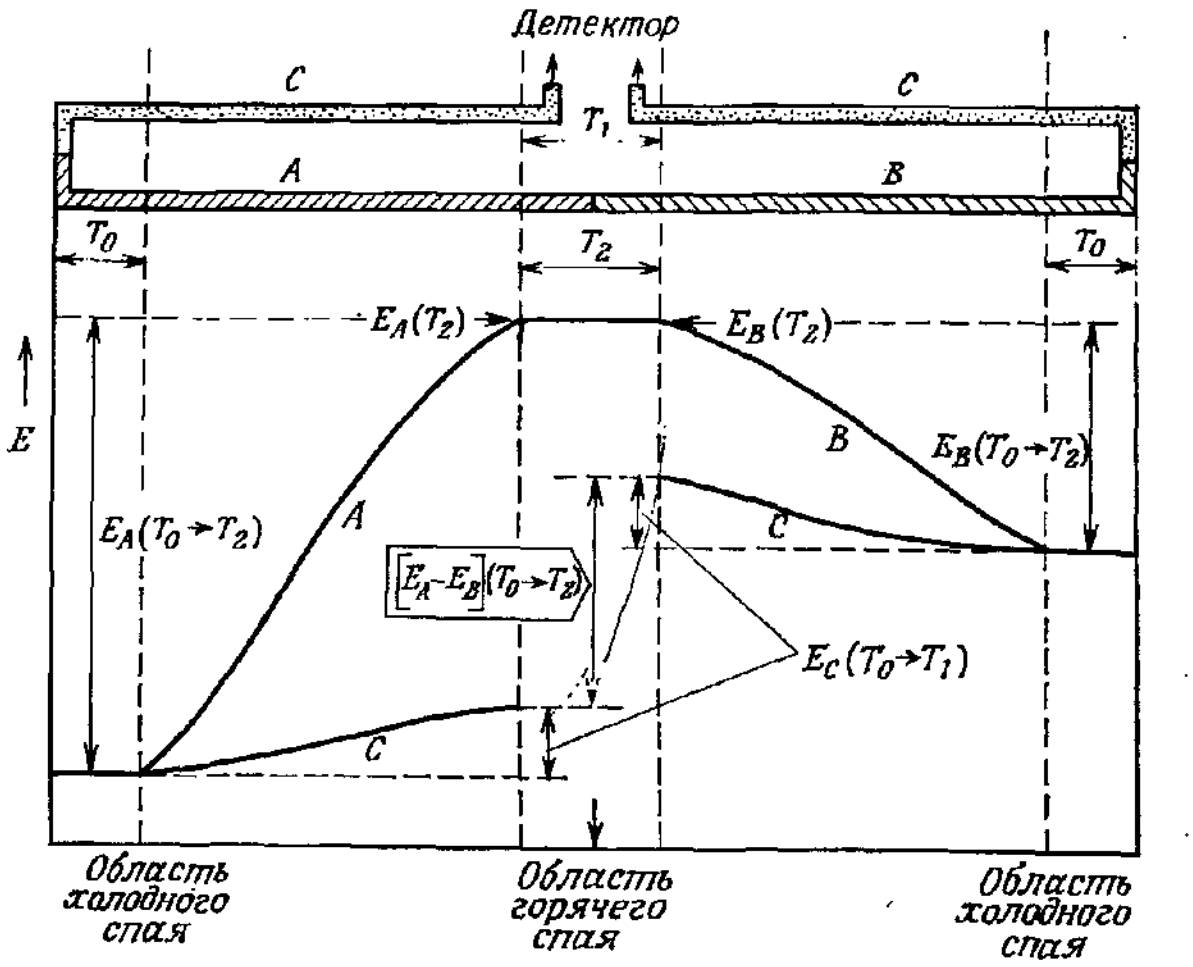


Рис. 93. Распределение потенциала вдоль проволоки термопары, изготовленной из электродов А и В и имеющей горячий спай в области постоянной температуры T_2 Электроды присоединены к одинаковым проводам С в области холодного спая при постоянной температуре T_0. Проводники С присоединены к детектору в области постоянной температуры T_1. Полагая, что величина $E_C\left(T_0 \to T_1\right)$ одинакова для обоих проводников С, получаем измеренную э. д. с. $\left[E_A - E_B\right]\left(T_0 \to T_2\right)$. Электроды А и В проходят через одно и то же температурное поле. [4, с. 269]

При эксплуатации термопар следует иметь в виду, что эффект Зеебека обусловлен, прежде всего, температурным градиентом, поэтому необходимо рассмотреть вопрос о влиянии распределения температуры по проволоке электродов. Рассмотрим диаграмму распределения потенциала $E\left(T\right)$ в схеме измерения термопары – рис. 93. Горячий спай электродов А и В имеет температуру T_2 (измеряемая

температура), холодные спаи с подводящими проводами С – T_0 (температура тающего льда), провода С подключаются к детектору (измерительному прибору) при температуре T_1 (комнатной). Из этой схемы видно, что в проводниках С также будет возникать объёмная разность потенциалов, так как их концы имеют разную температуру. Чтобы эти потенциалы $E_C\left(T_0 \to T_1\right)$ были одинаковы по модулю и компенсировали друг друга, **подводящие провода должны быть из одного материала и проходить по одному и тому же температурному полю**. **Электроды**, имеющие разные потенциалы $E_A\left(T_0 \to T_2\right)$ и $E_B\left(T_0 \to T_2\right)$, также **должны проходить по одному и тому же температурному полю** Тогда т.э.д.с. всей системы составит $\left[E_A - E_B\right]\left(T_0 \to T_2\right)$. Если определить коэффициент т.э.д.с. $S\left(T\right)$ как:

$$S_A\left(T\right) = \frac{dE_A\left(T\right)}{dT} \text{ и } S_B\left(T\right) = \frac{dE_B\left(T\right)}{dT}, \tag{118}$$

то есть как скорость изменения потенциала, то для термопары рис. 93 имеем:

$$S_{AB}\left(T_2\right) = S_A\left(T_2\right) - S_B\left(T_2\right) = \frac{d}{dT}\left(E_A\left(T_2\right) - E_B\left(T_2\right)\right). \tag{119}$$

Термоэлектрическая разность потенциалов между холодными спаями при T_0:

$$\begin{aligned} E_{AB}\left(T_0 \to T_2\right) &= E_A\left(T_0 \to T_2\right) - E_B\left(T_0 \to T_2\right) = \\ &= \int_{T_0}^{T_2}\left(S_A\left(T\right) - S_B\left(T\right)\right)dT \end{aligned}, \tag{120}$$

где $\left(T_0 \to T_2\right)$ означает градиент температур от измеряемой T_2 до температуры холодных спаев T_0. Из этой формулы видно, что $E_{AB}\left(T_0 \to T_2\right)$ определяется интегрированием всего температурного поля электродов и будет зависеть только от T_0 и T_2, если проволоки будут совершенно однородны по составу и строению и по всей длине находиться в одинаковых температурных условиях. Последнее на практике осуществляется сравнительно просто, когда изолированные электроды находятся в одном пучке, конфигурация которого может быть сложной, насколько это потребуется конструкционно. Неоднородность же состава может сказываться, если электроды по

своей длине находятся в длинном поле градиента температур, пусть даже частично. Например, с помощью термопар часто проверяют наличие температурных градиентов по оси цилиндрических печей (или в разных частях печей других конструкций), перемещая термопару по этой оси, причём ось самих электродов параллельна оси печи. Если выявляется какой-то градиент, нужно быть совершенно уверенным в однородности электродов термопары.

Хотя имеет место термин «горячий спай», на самом деле электроды сваривают. Спай подразумевает наличие третьего, спаивающего компонента, что привело бы к появлению паразитных контактных разностей потенциалов и понижению прочности. В лабораторных условиях электроды можно сваривать в пламени высокотемпературной стеклодувной горелки с ацетиленом (иногда – без него) с флюсом в случае неблагородных металлов. Распространённым методом является сварка в графитовой дуге: проволочки на конце скручиваются, чтобы не расходились, обрезаются заподлицо, другой конец проволок подключают к одной клемме источника напряжения, и подносят к свариваемому концу заострённый графитовый электрод, подключённый к другой клемме. Через 1 – 2 секунды после образования дуги графит отводят. Метод требует известной сноровки.

Более простой вариант состоит в образовании дуги в коробке с порошковым графитом. Коробку можно изготовить из огнеупорного легковесного кирпича выдалбливанием середины так, чтобы внизу и с боков остались стенки около 2 см. В коробку засыпается графит и с одной стороны подводится многожильный медный провод (кабель) большого сечения (диаметром 5 – 10 мм), зачищенный на конце (~2 – 3 см) и «распушённый». Этот конец должен быть полностью внутри слоя графита. (Всё это каким-то образом закрепляется; изоляция провода должна быть вне термической зоны). Провод можно подключить к фазе сети 220 В. Другой такой же изолированный провод с металлическим «крокодилом» на конце подключают к нулю сети. Свариваемая термопара зажимается «крокодилом», и нулевой кабель подносится к коробке с другой стороны от первого кабеля до касания термопарой. Возникает дуга; после сварки термопара отводится. Мощность дуги можно регулировать расстоянием до первого кабеля, находящегося внутри порошка.

При использовании обоих методов следует иметь в виду возможность растворения углерода в материале электродов.

Термопары из благородных металлов, например, платина-платинородиевые, можно сваривать в жидких ваннах с растворённым флюсом (бура, паяльная кислота, даже просто поваренная соль). Раствор достаточной (не очень большой) концентрации можно налить в обычный термостойкий химический стакан и закрепить один зачищенный кабель (диаметром ~5 мм), описанный в предыдущем абзаце, погрузив его в раствор с краю. Другой кабель с термопарой, описанный выше (сеть 220 В), подносят к поверхности раствора до образования дуги (при этом раздаются резкие звуки, которых не следует пугаться). Мощность дуги регулируется концентрацией раствора. При таком способе платина не загрязняется углеродом.

Разумеется, все эти способы требуют некоторой сноровки и соблюдения всех правил техники безопасности, включая визуальный контроль за сваркой через тёмное стекло.

Как уже говорилось, при сварке электродов термопар, на конце делают **скрутки**. После сварки эти скрутки должны быть осторожно распрямлены, так как **при эксплуатации они недопустимы**. (см. рис. 98). Вместо скруток можно использовать перемотку двух параллельно расположенных электродов тонкими проволочками в 2 – 3 местах на достаточном удалении от места сварки (эти проволочки потом легко удаляются). Можно использовать механический зажим на винтах, в котором закрепляются параллельные электроды, но на достаточном расстоянии, чтобы не произошло их приварки к зажиму. Во всех случаях нужно добиваться того, чтобы на концах электроды плотно прилегали друг к другу и не смещались.

Зачастую перечисленные лабораторные способы сварки дают более качественные результаты, чем сварка в промышленных условиях (за исключением, быть может, специально разработанных установок).

Дальнейшая сборка термопар состоит в **помещении сваренных электродов в** керамические (или другие) **изоляторы** на всю длину термопары, которая будет находиться в зоне повышенных температур. В зависимости от назначения, диаметр выпускаемых проволок электродов варьируется в широких пределах, от долей миллиметра до нескольких миллиметров (5 и больше). Электроды большого диаметра могут применяться, например, в больших металлургических или

стекловаренных печах. В общем случае, чем тоньше термопара, тем меньше теплоотвод по самой проволоке. Существует правило, согласно которому наилучшие условия для уменьшения отвода тепла имеют место, когда сечения обоих электродов пропорциональны квадратному корню их удельных сопротивлений и обратно пропорциональны квадратному корню теплопроводности. Диаметр, длина и удельное сопротивление электродов определяют сопротивление термопары, и речь идёт об оптимальном подборе параметров.

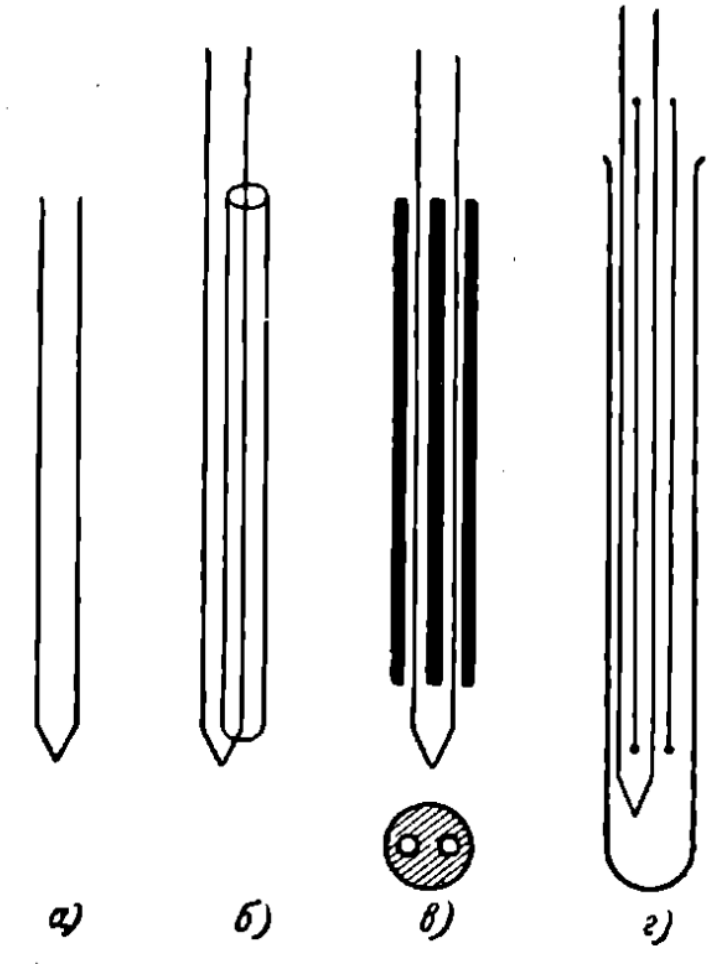


Рис. 94. Сборка термопары: а) – сваренная термопара; б) – один трубчатый изолятор; г) – один трубчатый изолятор и один внешний изолятор; в) – двухканальный стержневой изолятор [7, с. 221]

В соответствии с номенклатурой электродов выпускаются и изоляторы. Они могут представлять собой трубки или двухканальные

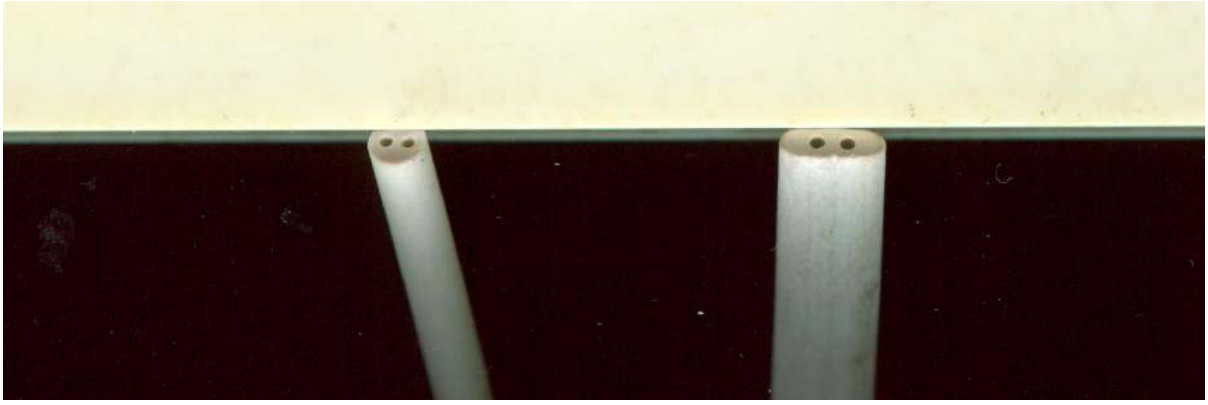


Рис. 95. Двухканальные керамические изоляторы, вид с торцов (Фото автора)

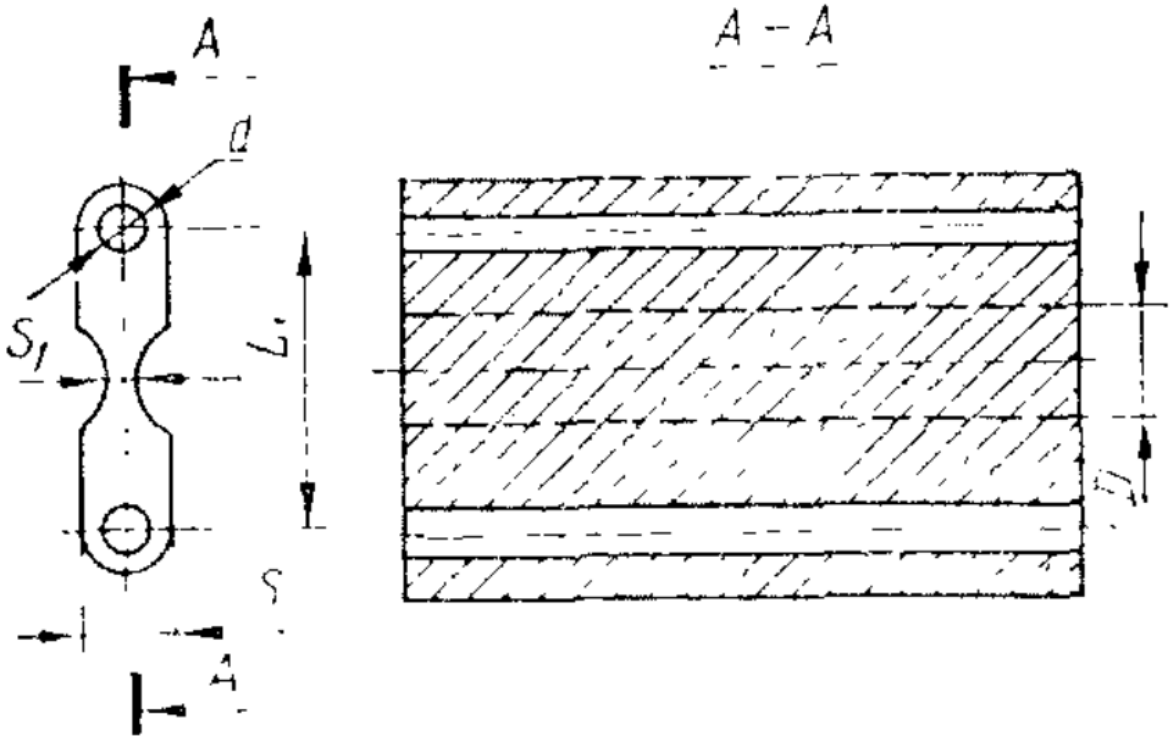


Рис. 96. Новая форма керамических высокотемпературных бус [3, с. 259]

стержни, в зависимости от метода сборки (рис. 94). Последние могут быть разного сечения (рис. 95 и 96) и длины (рис. 97); выпускаются как длинные стержни, так и короткие (несколько сантиметров), а также в виде коротких «бус» для набора изгибов или каких-то сложных конфигураций. Собранная термопара показана на рис. 98. При рабочих

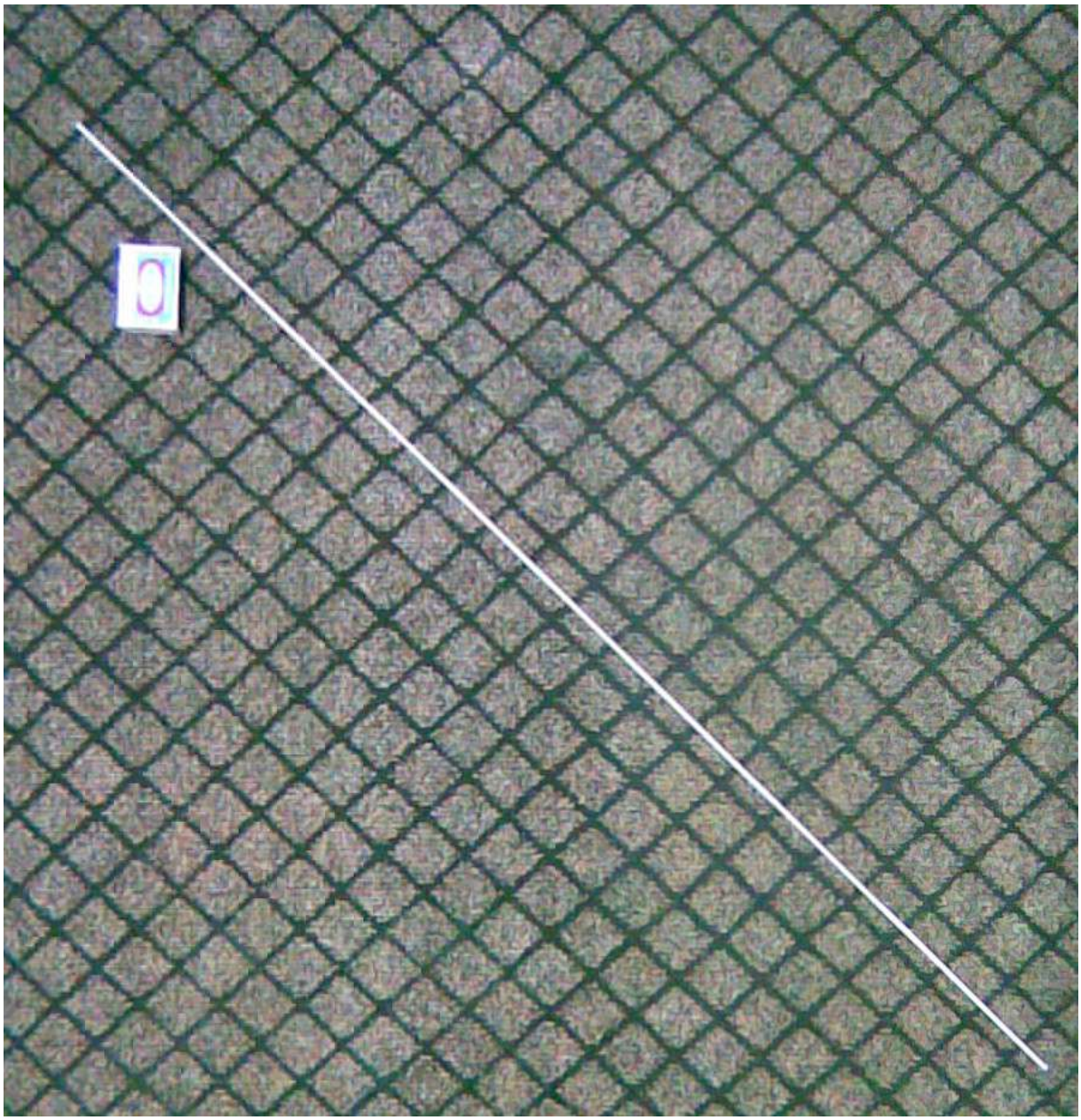


Рис. 97. Двухканальная керамическая изоляция для термопар. Длина 85 см., диаметр 3 мм, диаметр каналов 0,5 мм. Вид с торца – см. рис. 95 (слева). Сделано в СССР (Фото автора)

температурах до $100°C$ используются бакелит, шеллак, шёлк, стекловолокно, которые наносятся или наматываются прямо на проволоку; – до $200°C$ – различные эмали; – до $1000°C$ – керамика, фарфор; при более высоких температурах – специальные материалы. К таким материалам предъявляются очень жёсткие требования к сохранению **изоляционных свойств** при высоких температурах;

также они **не должны быть источником загрязнений**. Электроизолированные термопары затем помещаются во **внешние защитные чехлы**, представляющие собой закрытую снизу трубку. Изготавливаются они из жаропрочных сталей (для эксплуатации примерно до $1000°C$ или ниже) и из тех же материалов, что и изоляторы (для более высоких температур). Промышленные

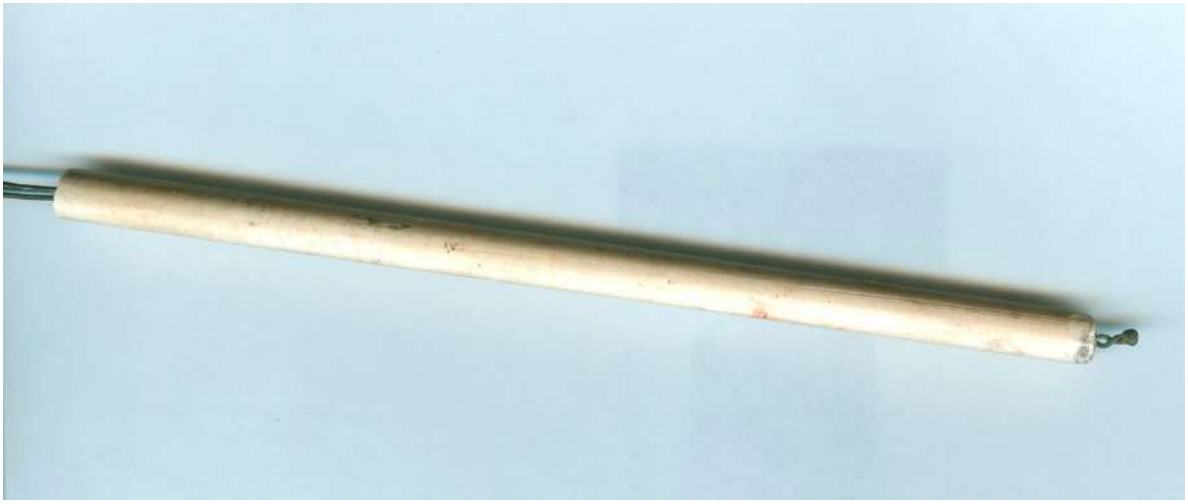


Рис. 98. Хромель-алюмелевая термопара в двухканальной изоляции. На конце скрутка, которую следовало распрямить (Фото автора)

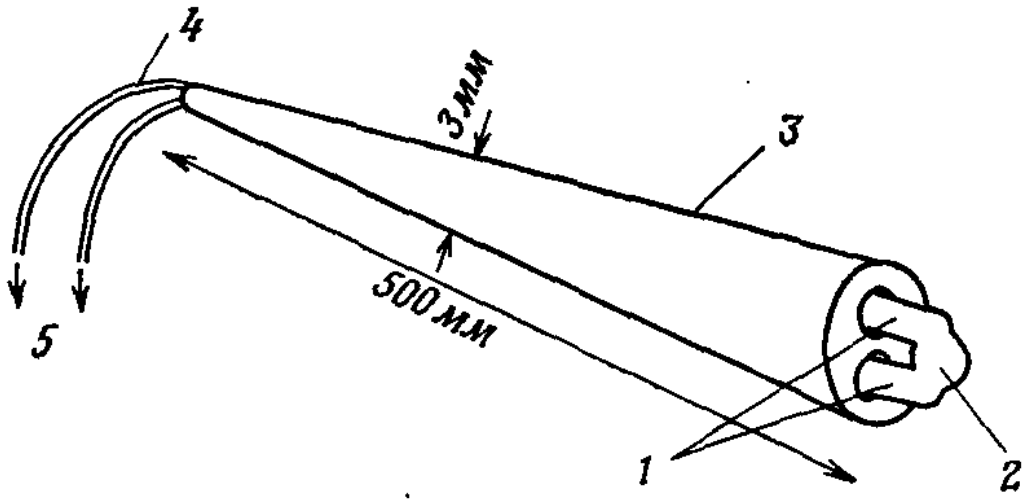


Рис. 99. Конструкция эталонной платинородиевой термопары. 1 – электроды термопары; 2 – сварное соединение электродов; 3 – рекристаллизованная A_2O_3 без разрывов; 4 – пластмассовая изоляция; 5 – к холодному спаю [4, с. 284]

термопары имеют **головку**, которая крепится на внешний чехол, и в которой может осуществляться подключение подводящих проводов с возможностью демонтажа. В прецизионных термопарах осуществляется сварка холодных спаев.

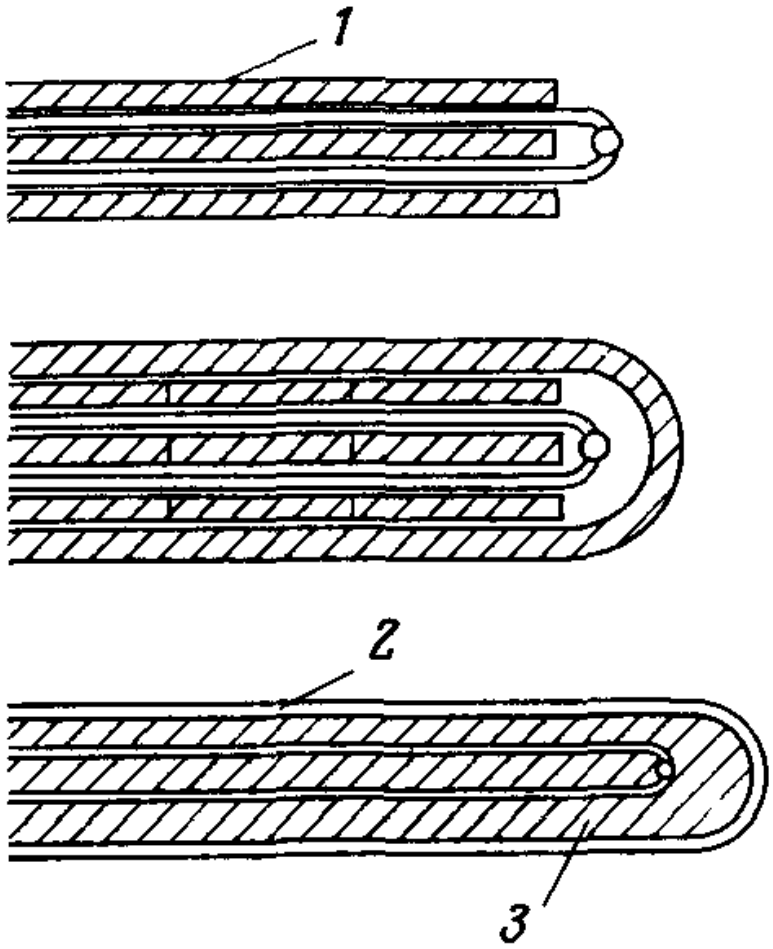


Рис. 100. Различные конструкции платинородиевых термопар. Вверху – термопара в двухканальном изоляторе; в середине – она же, помещённая во внешний чехол; внизу – термопара в металлическом внешнем чехле с изоляцией из спрессованного нетокопроводящего порошка. 1 – изолятор из $A1_2O_3$ с двумя каналами; 2 – чехол из Pt/Rh; 3 – порошок MgO [4, с. 286]

Особое внимание следует уделять изоляции **термопар из драгоценных металлов**, так как в силу своей прецизионности они очень чувствительны к **токам утечки** и **загрязнениям** (рис. 99 и 100). Для них лучше всего использовать алунд – до точки золота $1064{,}18°C$ [4, с. 282], корунд – до $1700°C$ [3, с. 351], и другие материалы на основе

Al_2O_3. Также хорошим изолятором является кварцевое стекло, оксид магния и другие. Особенностью этих термопар является то, что их в окончательно собранном виде нельзя герметизировать, должен быть доступ кислорода [4, с. 283 – 287]. То есть конструкция должна быть закрытая, но не герметичная.

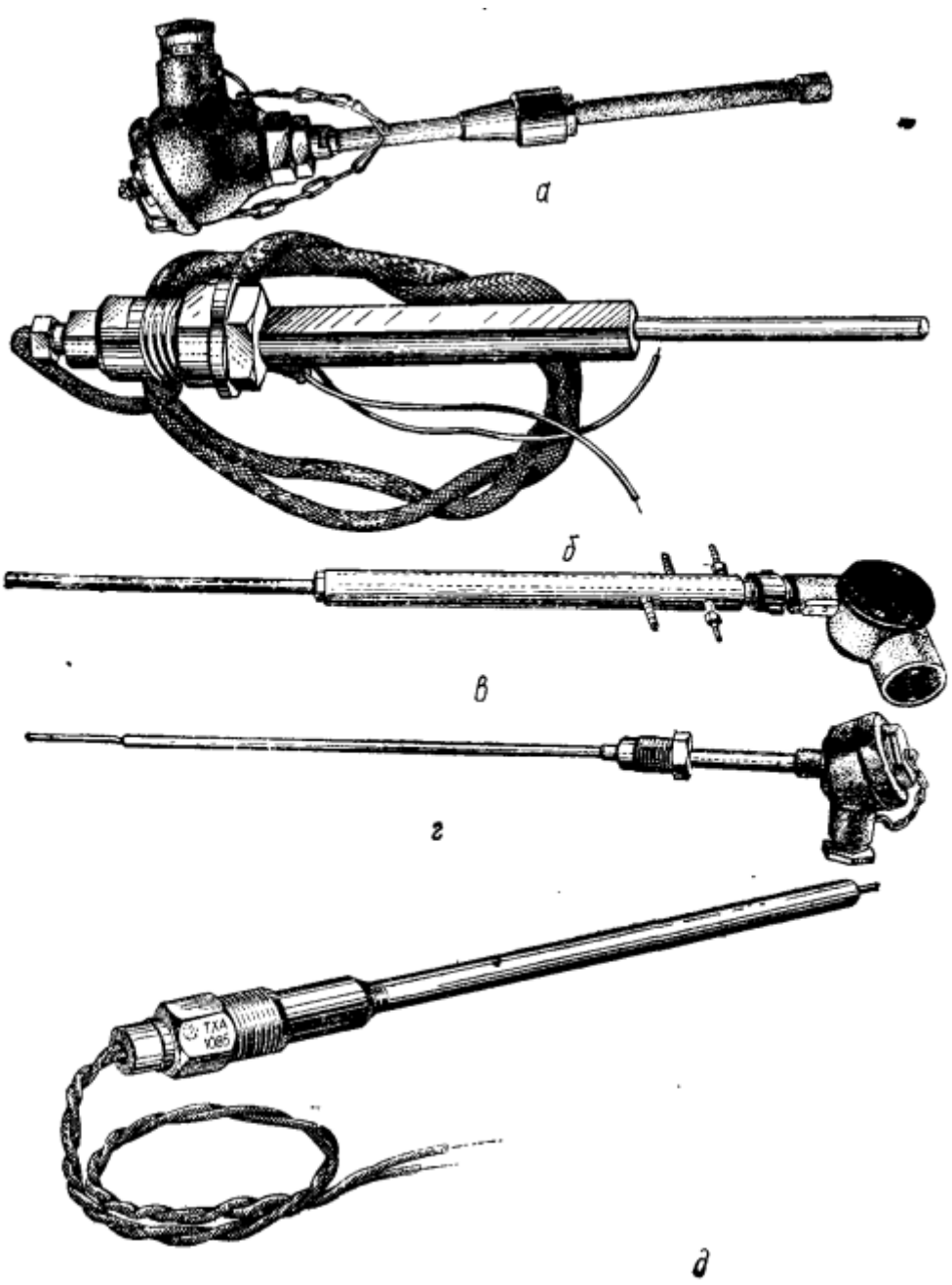


Рис. 101.1. Промышленные высокотемпературные термоэлектрические преобразователи. а – ТВР-251; б – ТВР-299; в – ТВР-1338; г – ТВММ-001-01; д – ТХА-1085 [3, с. 272]

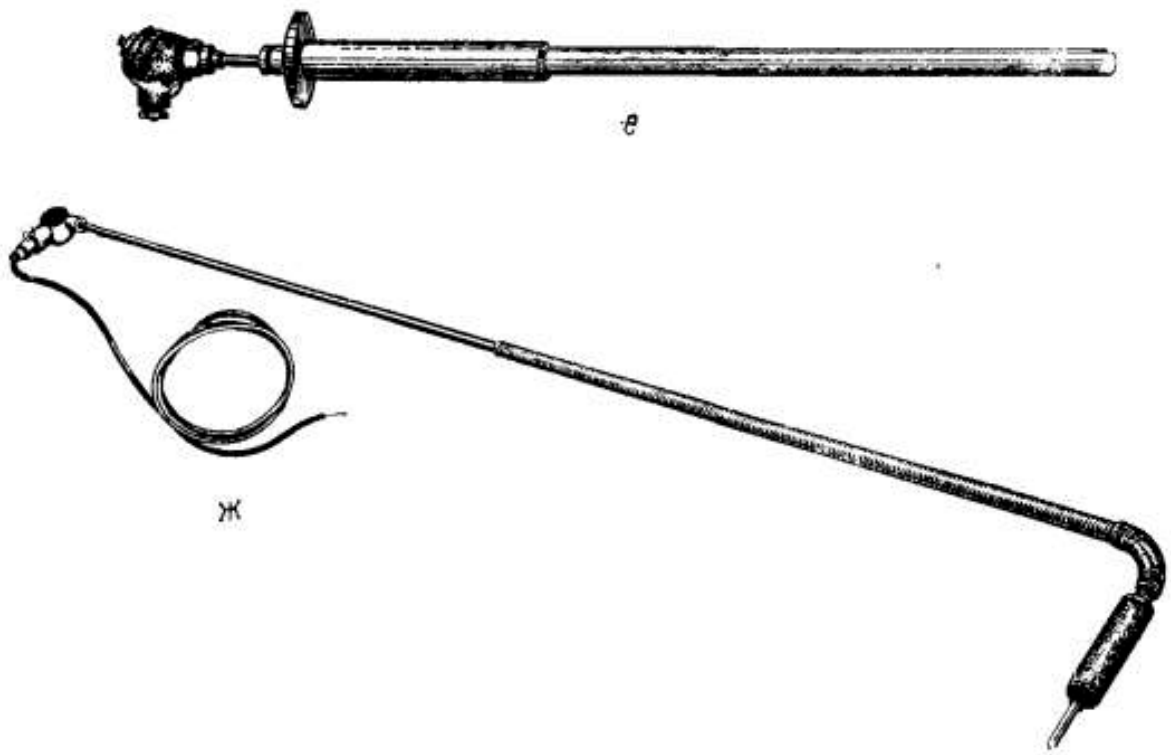


Рис. 101.2. Промышленные высокотемпературные термоэлектрические преобразователи. е – ТПР-0475; ж – ТПР-0679 [3, с. 273]

В качестве изоляционных материалов при высоких температурах лучше всего использовать а) оксид бериллия BeO – для температур выше $1800°C$ [3, с. 258]; б) кварцевое стекло (прозрачность обеспечивает малую термическую инертность), так, кварцевые чехлы выдерживают до 10 погружений в жидкий чугун при $1550°C$ [3, с. 251]; в) корунд Al_2O_3 – для температур до $1700°C$ [3, с. 251]; г) оксид иттрия Y_2O_3 [3, с. 259]; д) диоксиды циркония ZrO_2 (температура плавления $2677-2900°C$), тория ThO_2 (температура плавления $2800-3568°C$) и гафния HfO_2 (малоизучен дорог) [3, с. 259 – 260]; е) нитрид бора BN и карбонитрид бора (BN, спрессованный с порошком графита) – для температур на воздухе – до $1400-1500°C$, в водороде и оксиде углерода CO_2 – до $2500-2600°C$, в аргоне – до $2700°C$, в азоте – до $3000°C$ [3, с. 260 – 261].

После сборки термопары подвергаются отжигу для снятия механических напряжения и градуировке. Некоторые полностью собранные промышленные термопары представлены на рис. 101.1 и 101.2.

v47 § 4. Типы термопар

К настоящему времени разработано огромное количество разнообразных сплавов и их комбинаций [41], многие из которых имеют лишь специфическое применение. Однако существует всего семь международно признанных комбинаций сплавов, для которых существуют стандартные таблицы зависимости т.э.д.с. от температуры. Для них введены буквенные обозначения B, E, J, K, R, S, T. В таблице 9 приведены эти термопары, их состав, торговое название и показан принцип образования обозначений электродов. Обозначение положительного электрода заканчивается буквой P (он указывается

Таблица №9. Состав, торговое название и буквенное обозначение стандартных термопар [39] [4, с. 274]

Обозначение	Материал термопары
B	Платина — 30 % родия/платина — 6 % родия
E	Сплав никель — хром/сплав медь — никель
J	Железо/сплав медь — никель иного состава, чем в *E*
K	Сплав никель — хром/сплав никель—алюминий
R	Платина — 13 % родия/платина
S	Платина — 10 % родия/платина
T	Медь/сплав медь-никель
	Материал электродов
. . . *N*	Отрицательный электрод конкретной термопары
. . . *P*	Положительный электрод конкретной термопары
BN	Платина — 6 % родия
BP	Платина — 30 % родия
EN или *TN*	Сплав медь — никель, константан: купрон[1], адванс[2], термоканталь JN[3]; номинально 55 % Cu, 45 % Ni
EP или *KP*	Сплав никель — хром: хромель[4], тофель[1], *T*-1[2], термоканталь *KP*[3]; номинально 90 % Ni, 10 % Cr
JN	Сплав медь — никель, сходный со сплавом *EN* и *TN*, но не взаимозаменяемый с ними
JP	Железо: термоканталь *JP*[3]; номинально 99,5 % Fe
KN	Сплав никель — алюминий: алюмель[4], ниаль[1], *T*-2[2], термоканталь *KN*[3]; номинально 95 % Ni, 2 % Al, 2% Mn, 1% Si 95 % Ni, 2% Al, 2% Mn, 1% Si
RN, *SN*	Платина высокой чистоты
RP	Платина — 13 % родия
SP	Платина — 10 % родия
TP	Медь, обычно электролитическая

[1] Wilbur B. Driver Co; [2] Driver-Harris Co; [3] Kanthal Corp.; Hoskins Manufacturing Co.

Таблица №10. Обозначения и свойства наиболее употребительных термопар

№	Тип (международное обозначение)	Обозначение (РФ)	Название (РФ)	Название по составу	Основной температурный диапазон, °С	Чувствительнось, мкВ/К
1	B	ТПР	платинородий--платинородиевые	Pt-Rh (30 % Rh) —Pt-Rh (6 % Rh)	+200 до +1600	8 – 12
2	E	ТХКн	хромель--константановые	Cr-Ni —Cu-Ni	0 до +800	64 – 88 или 58 – 81
3	J	ТЖК	железо--константановые	Fe—Cu-Ni	0 до +750	50 – 64
4	K	ТХА	хромель--алюмелевые	Cr-Ni—Ni-Al	0 до +1100	35 – 42
5	R	ТПП13	платинородий--платиновые	Pt-Rh (13 % Rh) —Pt	0 до +1400	5,3 или 10 – 14
6	S	ТПП10	платинородий--платиновые	Pt-Rh (10 % Rh) —Pt	0 до +1400	5,4 или 10 – 14
7	T	ТМКн	медь--константановые	Cu—Cu-Ni	−185 до +400	40 – 60
8	A-1 A-2 A-3	ТВР	вольфрам- и рений-вольфрамрениевые		до +2300	4 – 12
9	I	ТСС	сильх--силиновые		+200 до +1200	35 – 42
10	L	ТХК	хромель--копелевые		0 до +800	64 – 88 58 – 81
11	M	ТМК	медь--копелевые		0 до +400	40 – 60
12	N	ТНН	нихросил--нисиловые	Ni-Cr-Si— Ni-Si-Mg	-200 до +1250	26 – 36
13			золото--платиновые	Au/Pt	0 до +1000	~10 – 25
14			платино--палладиевые	Pt/Pd	0 до +1500	~6 – 20

первым), а отрицательного – буквой N. В Российской Федерации со времён СССР существует другая система обозначения термопар. Приведём таблицу 10 в дополнение к таблице 9 (Пояснения к таблице 10: №1 - 7 – стандартные термопары; №8 – 12 – другие наиболее употребительные термопары; №13 – 14 – новые термопары, введённые в стандарт МЭК в 2008 году; планируется введение в стандарт вольфрам-рениевых термопар типа А-1).

В следующем списке приведены **максимальные температуры эксплуатации**:

- Платинородий-платинородиевые; ТПР; В – до 1800 °С.
- Хромель-константановые; ТХКн; Е − до 1100 °С.
- Железо-константановые; ТЖК; J − до 1100 °С.
- Хромель-алюмелевые; ТХА; К − до 1300 °С.
- Платинородий-платиновые ТПП13; R – до 1600 °С.
- Платинородий-платиновые ТПП10; S – до 1600 °С.
- Медь-константановые; ТМКн; Т – до 600 °С.
- Вольфрам- и рений-вольфрамрениевые; ТВР; А-1, А-2, А-3 – до 3000 °С.
- Сильх-силиновые; ТСС; I – до 1300 °С.
- Хромель-копелевые; ТХК; L – до 1100 °С.
- Медь-копелевые; ТМК; М – до 600 °С.
- Нихросил-нисиловые; ТНН; N – до 1300 °С.

Химический состав некоторых сплавов:

Хромель – Ni (89 – 91%); Cr (8,7 – 10%); Si, Cu, Mn, Co – примеси.
Алюмель – Ni (93 – 96 %); Al (1,8 – 2,5 %); Mn (1,8 – 2,2 %); Si (0,8 – 1,2 %).
Константан – Cu (около 59%); Ni (39 – 41%); Mn (1 – 2%).
Копель – Cu (основа, ~55 – 57 %); Ni (43 – 44 %); Mn (0,5 %); Fe (2-3 %); Si, C, S – примеси.
Сильх – Ni (основа); Cr (8,8 – 9,8%); Si (0,6 – 1,2%); Fe (0,2%); Mn (0,2%), Ce (~0,2).
Силин – Ni (основа); Si (2,0 – 2,8%), Fe (0,2%), Mn (0,2%).
Нисил – Ni (95,5%); Si (~4,4%); Mg (0,1 %).
Нихросил – Ni (основа); Cr (~14,2%); Si (1,4%).

В таблице 11 приведён химический состав некоторых электродов.

Таблица №11. Номинальный химический состав электродов [40] (в вес. %) [4, с. 275]

Элемент	*JP*	*JN*[1], *TN*, *EN*[1]	*TP*	*KP*, *EP*	*KN*	*RP*	*SP*	*RN*, *SN*	*BP*	*BN*
Железо	99,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Углерод	[2]	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Марганец	[2]	—	—	—	2	—	—	—	—	—
Сера	[2]	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Фосфор	[2]	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Кремний	[2]	—	—	—	1	—	—	—	—	—
Никель	[2]	45	—	90	95	—	—	—	—	—
Медь	[2]	55	100	—	—	—	—	—	—	—
Хром	[2]	—	—	10	—	—	—	—	—	—
Алюминий	—	—	—	—	2	—	—	—	—	—
Платина	—	—	—	—	—	87	90	100	70,4	93,9
Родий	—	—	—	—	—	13	10	—	29,6	6,1

[1] Электроды типа *JN*, *TN* и *EN* обычно содержат небольшие добавки для подгонки термо-э. д. с. с одновременным уменьшением содержания меди, никеля или обоих компонентов.

[2] Железо для термопар *JP* содержит небольшие и различные количества этих элементов.

Поскольку измерить абсолютное значение электродов не представляется возможным (см. с. 159), т.э.д.с. можно измерять **относительно электрода, для которого т.э.д.с. принимается за 0**. Таким материалом служит чистая платина (в 1922 году – марка Pt-27, позднее – марка Pt-67). При этом чисто теоретическое значение имеет **свинцовый электрод**, т.э.д.с. которого, как считается, очень близок нулю. В интересах же термометрии требуется значительно более точный и стабильный электрод. С платиновым электродом сравнивается т.э.д.с. остальных электродов, причём по отношению к нему одни будут положительными, а другие – отрицательными – рис. 102.

Эталонные и рабочие термопары платинородий-платина (S и R,). Термопара ТПП10 (имеющая название «термопара Лё Шателье») с начала зарождения современной термометрии использовались как высокостабильное и точное средство измерения. Она являлась эталоном для своего диапазона температур (нормальный прибор или интерполяционный прибор) в шкале МПТШ-68 и предыдущих

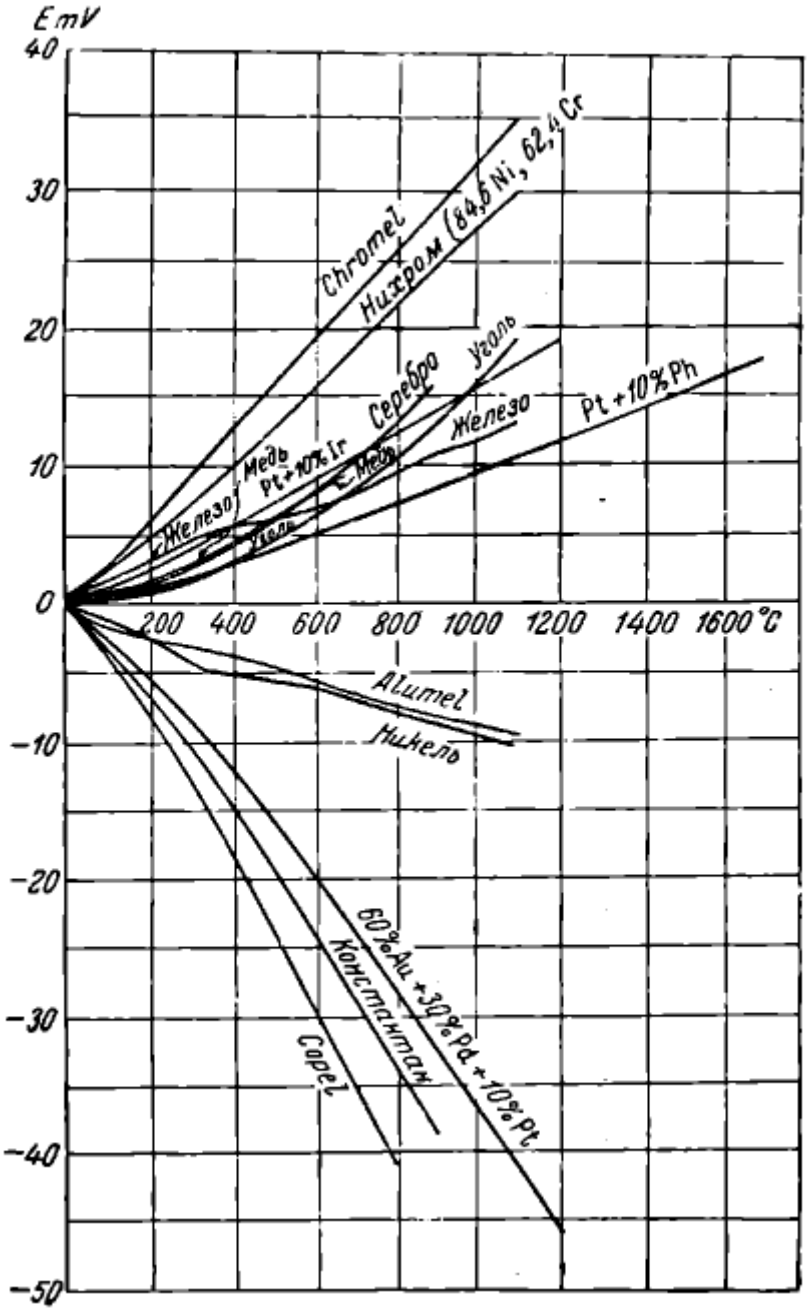


Рис. 102. Зависимость т.э.д.с. от температуры для некоторых электродов относительно платины. [7, с. 214]

международных шкалах [1, с. 96 – 97]. Верхний температурный предел использования этой термопары (см. таблицу 10) ограничен не только температурами плавления платины и родия, – 1772°*C* и 1963°*C* соответственно, но и сильным размягчением платины и повышением способности к загрязнению выше этой температуры. Загрязнение

может происходить даже испаряющимся родием или содержащимися в нём (а также в материале чехлов и изолятров) примесями. Термопара хорошо работает в окислительной среде; в востановительной – приобретает хрупкость. Также хрупкость могут придать «платиновые яды» – P, As, Si, Sn, Sb.

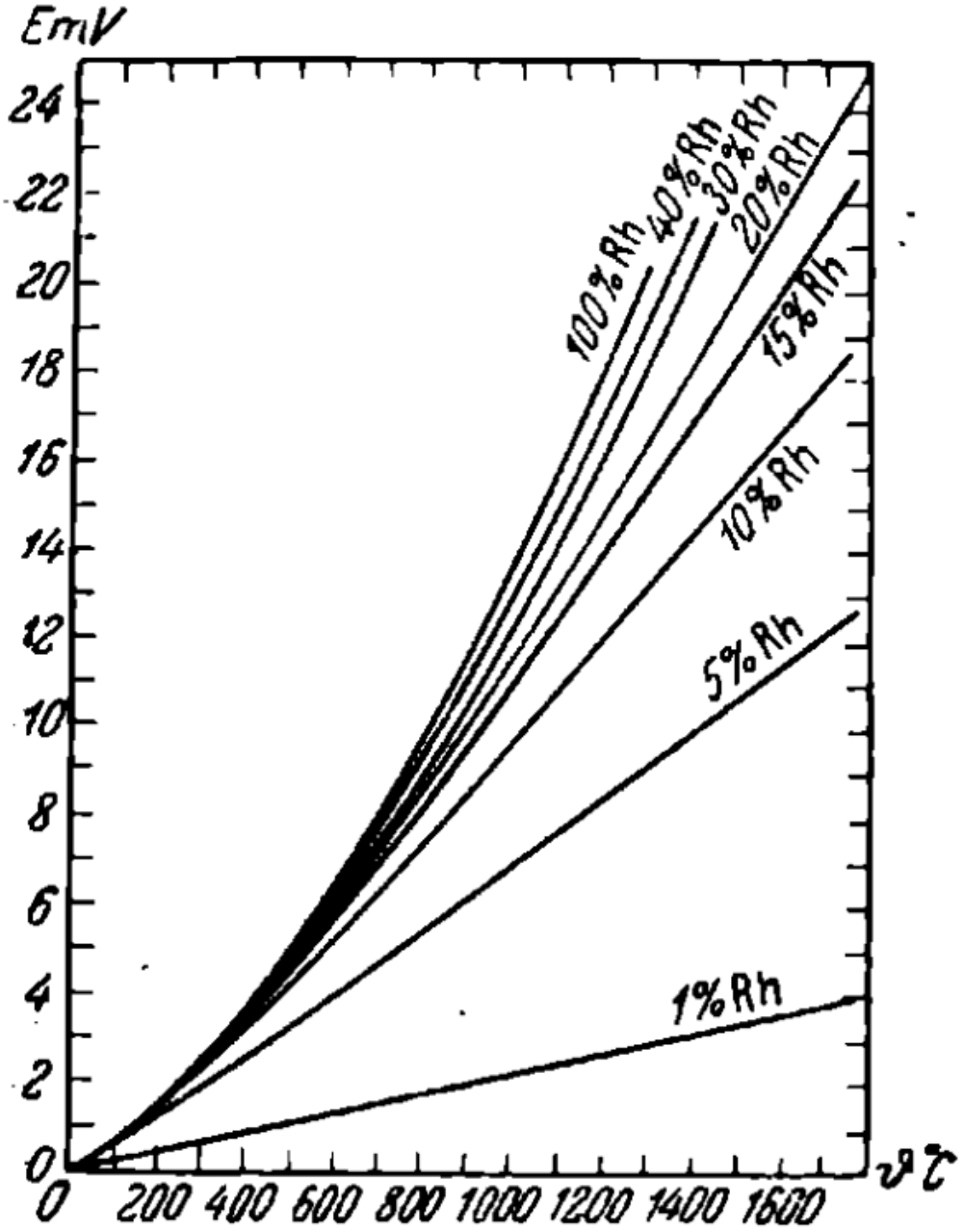


Рис. 103. Зависимость т.э.д.с. от температуры для платинородиевых электродов относительно платины. [7, с. 218]

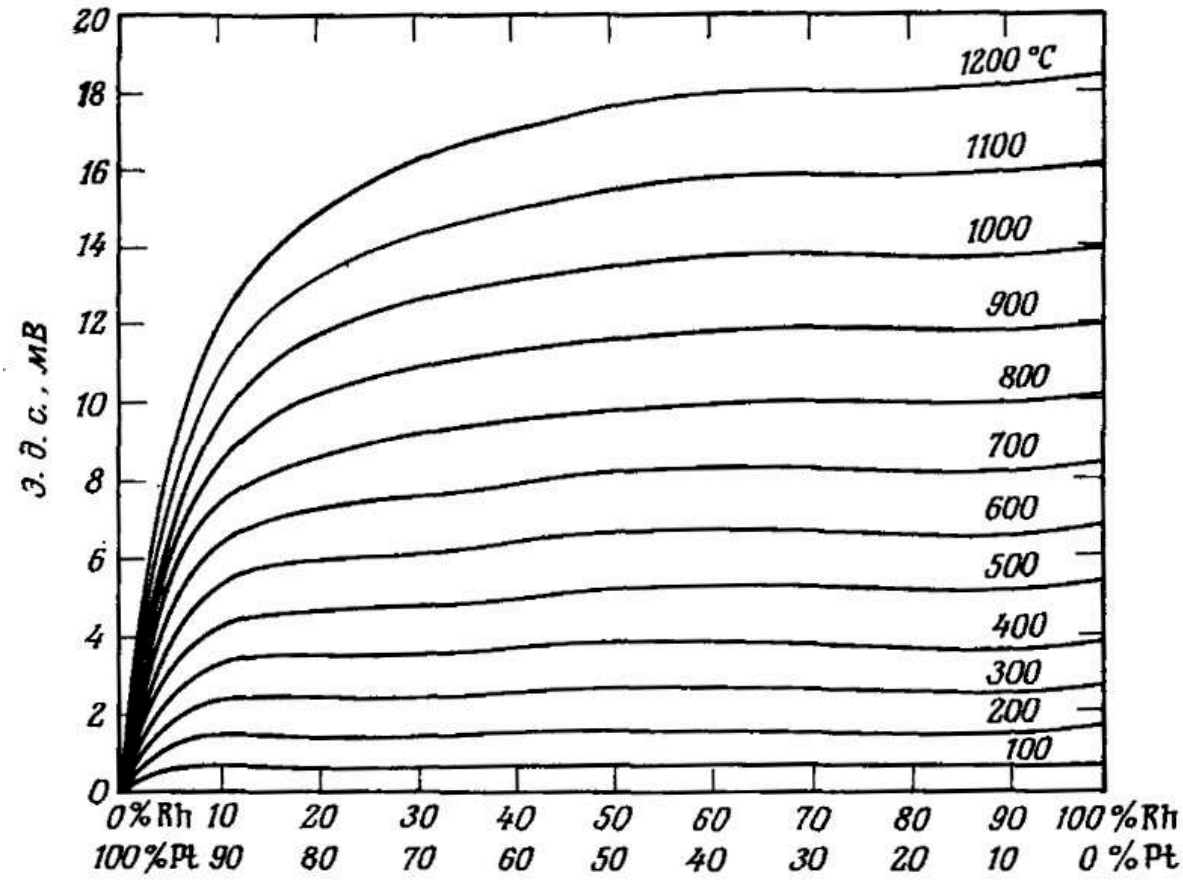


Рис. 104. Э. д. с. сплавов платины с родием относительно платины [42] [4, с. 278]

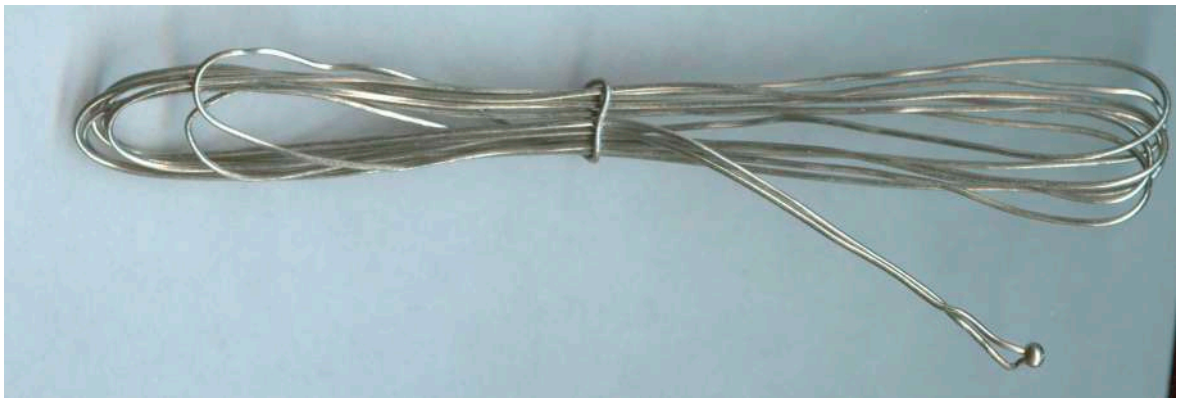


Рис. 105. Платинородий – платиновая термопара (сваренные электроды) (фото автора)

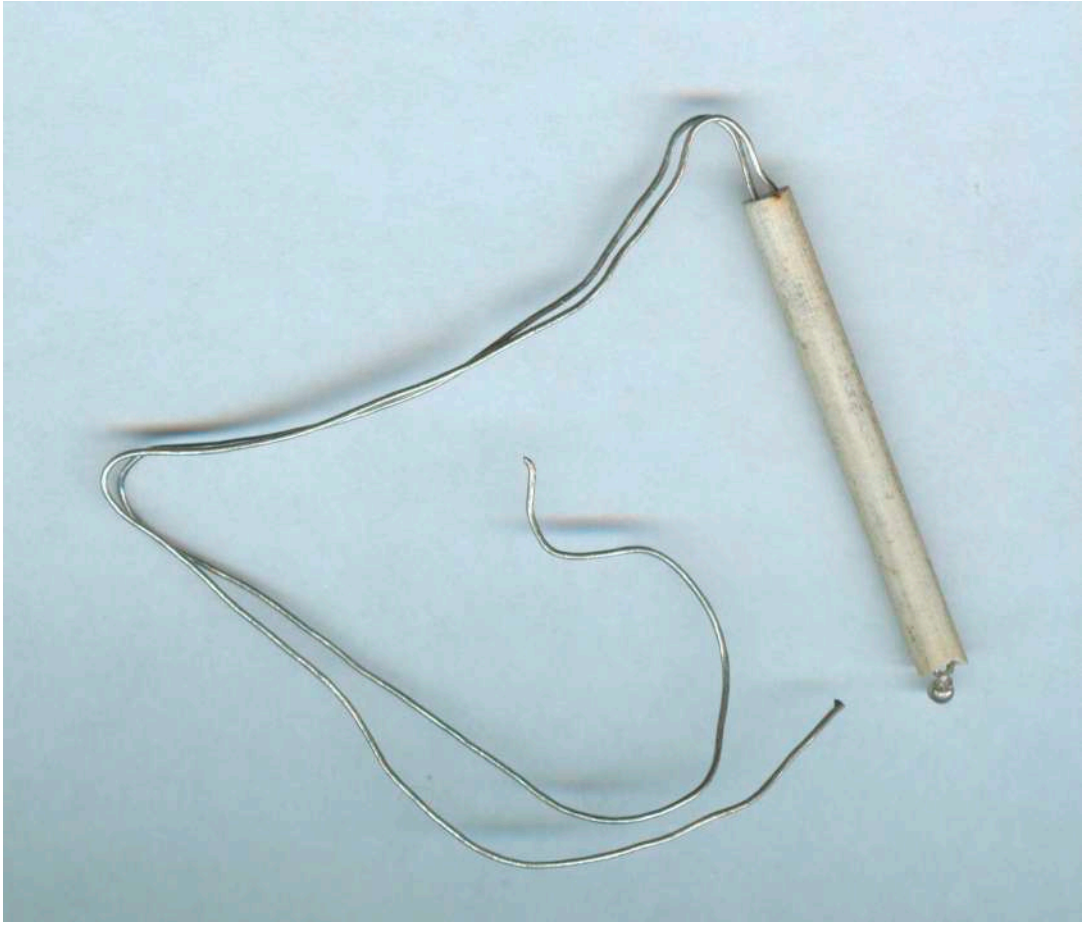


Рис. 106. Платинородий – платиновая термопара в изоляторе) (фото автора)

Термопара ТПП13 появилась случайно, как решение частной технологической задачи [4, с. 278 – 279], но оказалась более стабильной и точной, чем ТПП10. Объясняется это просто. На рис. 103 показана зависимость т.э.д.с. от температуры для различного содержания родия в положительном электроде, а на рис. 104 – зависимость т.э.д.с. от содержания родия при различных температурах. Из последнего рисунка видно, что для ТПП13 изменения т.э.д.с. при колебаниях состава значительно меньше. ТПП13 мог бы заменить ТПП10 в качестве эталона, но платинородий-платиновые термопары, как исчерпавшие перспективы улучшения точности, были вообще изъяты из шкалы МТШ-90 и заменены платиновыми термометрами сопротивления 102 – 106.

При индивидуальной градуировке точность термопар может достигнуть 0,01 – 0,02%. На рис. 105 и 106 показаны лабораторные термопары ТПП.

Термопара Pt-30% Rh/Pt-6% Rh (тип B) и другие термопары из благородных металлов. Платинородий-платинородиевая термопара типа B была создана для повышения максимальной температуры эксплуатации. Температура плавления электрода Pt-6% Rh значительно выше $1800°C$, что позволило повысить максимальную температуру до $1600°C$ и даже до $1750°C$ [4, с. 282], кратковременно – до $1800°C$. Однако эта термопара менее стабильна.

Термопара Pt-40% Rh/Pt-20% Rh может быть использована до $1850°C$ в окислительной атмосфере, но обладает малой чувствительностью. По сравнению с ней термопара Pt-40% Rh/Pt-10% Rh обладает значительно большей чувствительностью. Хорошие характеристики имеет термопара Pt-30% Rh/Pt-6% Rh.

Термопары на основе палладия. Разрабатывались для замены платины. Термопара паллаплат (нестандартная) – Pt-5% Rh/Au-46%Pd-2%Pt. Термопара платинель различных составов.

Термопары иридийродий-иридий. Для температур до $2100°C$ – $2200°C$. Ir-60% Rh/Ir; Ir-50% Rh/Ir и Ir-40% Rh/Ir. Выдерживают работу 10 – 20 часов. Примерно до таких же температур работают термопары вольфрам-иридий и платиномолибден- платиномолибден.

Термопары из неблагородных металлов для измерения низких температур. Трудности обусловлены маленькой т.э.д.с. и возрастанием в ней фононной составляющей по сравнению с решёточной. Для не очень низких температур можно применять ТХКн и ТХА термопары; при сильно низких – ТМКн. Последняя имеет широкое применение. Подходящие характеристики имеют термопары Ni-Cr/Au-0,02%Fe; Ni-Cr/Au-0,07%Fe (для диапазона от 1 *К* до 280 *К*) и другие. При низкотемпературных измерениях заметно влияние магнитных полей.

Термопары из неблагородных металлов для измерения средних температур. Для этого диапазона пригодны большинмство рассмотренных термопар (таблица 10): ТХКн, ТЖК, ТХК, ТСС, ТНН и особенно ТХА. Кроме этого существует большое множество нестандартных термопар. Как правило, все эти термопары имеют бóльшую чувствительность, чем «благородные», но меньшую стабильность и точность. Из перечисленных термопар наилучшими характеристиками (стабильность, срок службы и др.) обладают

нихросил-нисиловая (ТНН) и сильх-силиновая (ТСС), что делает их конкурентом широко распространённой хромель-алюмелевой (ТХА).

Термопары из неблагородных металлов для измерения высоких температур. Термопары на основе вольфрама, молибдена и рения хорошо работают в восстановительной среде и непригодны для среды окислительной. Термопары **вольфрам-молибден** обладают очень низкой стабильностью из-за перекристаллизации. Очень удачными оказались вольфрам- и рений-вольфрамрениевые (или просто **вольфрамрениевые**) термопары, которые широко используются для температур выше $1800°C$ (см. таблицу 10), где не имеют конкурентов. Кратковременно они могут работать до $3000°C$. Рабочая среда – восстановительная или нейтральная, вакуум. Кратковременно в защитных чехлах их можно использовать и в окислительной среде (например, погружение на несколько секунд в расплавленный металл). Также они применяются в ядерных реакторах. Составы отечественные: W-5%Re/W-20%Re и W-10%Re/W-20%Re; зарубежные: W-3%Re/W-25%Re, W-5%Re/W-26%Re и W-26%Re/W. В ядерных реакторах, кроме того, используются **молибденрениевые** (около $2000°C$) и **танталрениевые** ($1500-3000°C$) термопары.

v48 § 5. Градуировка и измерительные схемы

Градуировка эталонных платинородий-платиновых термопар шкалы МПТШ-68 осуществлялась в трёх реперных точках: 1) $630,74°C$ (точка затвердевания сурьмы; выставляется по платиновому термометру сопротивления); 2) точка затвердевания серебра: $961,93°C$; 3) точка затвердевания золота: $1064,43°C$ [1, с. 96]. Соответственно, используется **квадратичная интерполяционная формула** с определением трёх коэффициентов. Максимальная достижимая точность термопары в диапазоне от $630,74°C$ до $1064,43°C$ составляет $\pm 0,2\,K$. Образцовые и рабочие ТПП затем поверяются методом сличения с эталонной термопарой. Промышленные термопары, в свою очередь, градуируются по образцовым ТПП.

Самый простой метод сличения – охлаждение образцовой и поверяемой термопары, вставленных рядом в массивный термоблок, в

нагретой предварительно печи. Эталонные и образцовые ТПП могут градуироваться по реперным точкам методом плавящейся проволоки. Электроды термопары сначала свариваются не между собой, а привариваются к небольшому отрезку металла реперной точки, например – золоту. В момент расплавления этого металла (разрыв электрической цепи) фиксируется т.э.д.с. После градуировки электроды свариваются между собой.

Полученные таким образом данные индивидуальной градуировки аппроксимируются полиномами больших степеней (например, 14 членов с 11 значащими цифрами, [4, с. 301]).

Альтернативный метод – унификация проволок для термопар путём регламентирования технологии их изготовления и составления градуировочных таблиц [43]. {ГОСТ}

В прецизионных измерениях и при градуировках необходимо использовать **компенсационные схемы измерения**, в которых в момент снятия показаний в измерительной цепи отсутствует ток. Это, во-первых, отвечает строгому определению э.д.с., где требуется отсутствие тока, а, во-вторых. исключает влияние эффекта Пельтье (нагревание или охлаждение термопары при прохождении тока через горячий спай). Принцип работы компенсационной схемы показан на рис. 107 и 108.

Рис. 7 – принцип компенсации. Термопара с т.э.д.с. E_T включена в нижний замкнутый контур с нагрузкой – частью сопротивления R_p $a-b$ и нуль-гальванометром НГ (индикатор наличия тока). Ток от термопары протекал бы по контуру против часовой стрелки. Источник напряжения E включён в верхний замкнутый контур полярностью навстречу т.э.д.с. нижнего контура. Ток в верхнем контуре протекал бы по часовой стрелке. Падение напряжения на участке $a-b$ сопротивления R_p со стороны верхнего контура можно регулировать переменным резистором R_p и, таким образом, скомпенсировать т.э.д.с. термопары. Гальванометр НГ при этом покажет 0, и ток через термопару будет отсутствовать. Об измеряемой т.э.д.с. можно судить по соотношению частей резистора R_p $a-b$ и $b-c$.

На рис. 8 показана полная компенсационная схема, в которую слева внизу добавлен контур **нормального элемента** с э.д.с. $E_{нэ}$.

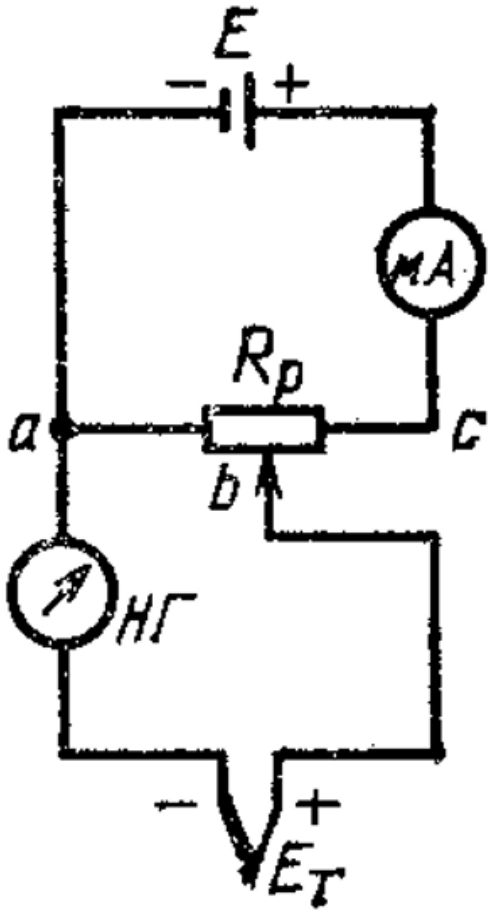


Рис. 107. Принцип компенсации напряжений. Т.э.д.с. термопары E_T уравновешивается напряжением источника E, включённого навстречу ей

Нормальный элемент – это электрохимическое устройство, обладающее высокостабильной и заранее точно измеренной, стандартной, э.д.с. (около 1 *В*). Переключатель в точке *е* может подключать к верхнему контуру либо контур нормального элемента (К, контроль), либо – контур термопары (И, измерение). Нормальный элемент $E_{нэ}$, так же, как и термопара T, полярностью включён навстречу источнику напряжения E. Сопротивления $R_{нэ}$ и R_p конструктивно могут быть выполнены в виде реохорда или как магазины сопротивлений. Во втором случае их значения будут точно известны. (В случае реохорда в конечную расчётную формулу будет входить соотношение его плеч, а не номиналы сопротивлений).

Переменное сопротивление R_p для простоты также можно представить, как два магазинных сопротивления, общая сумма которых не меняется:

$$R_p = R_T + R_E, \qquad (121)$$

где R_T – часть R_p, входящая в контур термопары, R_E – часть R_p, входящая в контур источника напряжения E.

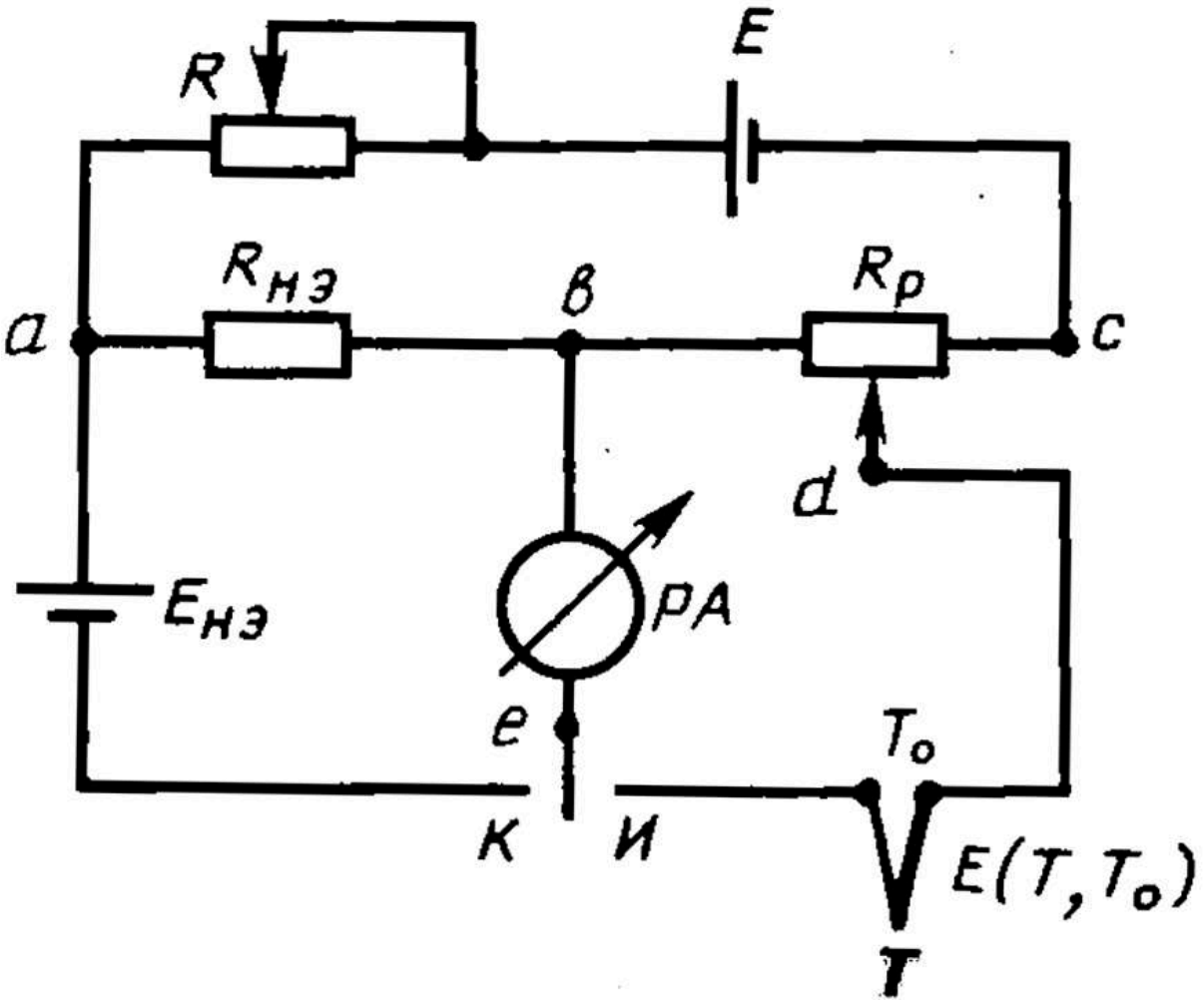


Рис. 108. Компенсационная схема измерения т.э.д.с. термопары

При измерении сначала выставляется рабочий ток: переключателем в точке *e* к верхнему контуру подключается контур нормального элемента (контур термопары при этом отключён). Ток I от источника E идёт в своём контуре против часовой стрелки через постоянные в данном случае сопротивления $R_{нэ}$ и R_p и переменное

сопротивление R, которым можно этот ток менять. Контур нормального элемента, чтобы через него не шёл ток (по часовой стрелке), должен скомпенсировать падение напряжения $U_{нэ}$ на $R_{нэ}$:

$$U_{нэ} = I \cdot R_{нэ} \tag{122}$$

Для этого переменным сопротивлением R так меняется ток в верхнем контуре, чтобы гальванометр PA показал нуль, то есть отсутствие тока в контуре нормального элемента. При этом модули $U_{нэ}$ и $E_{нэ}$ будут равны:

$$U_{нэ} = E_{нэ}. \tag{123}$$

Из (122) и (123) получаем:

$$I = \frac{E_{нэ}}{R_{нэ}}. \tag{124}$$

Так устанавливается рабочий ток верхнего контура, который затем не меняется (контур нормального элемента при нуле гальванометра влияния на него не оказывает).

Затем переключателем отсекается контур нормального элемента и подключается контур термопары. Переменным сопротивлением R_p (или переключением магазинов сопротивлений R_T и R_E) опять устанавливается нуль гальванометра. при этом т.э.д.с. компенсирует падение напряжения U_T на R_T, которое будет выставлено на магазине, то есть – известно. Так как ток через контур термопары не идёт, он не оказывает влияния на I. Тогда:

$$U_T = I \cdot R_T = E_T, \tag{125}$$

где E_T – **искомая т.э.д.с. термопары**. Тогда из (124) и (125) окончательно имеем:

$$E_T = \frac{R_T}{R_{нэ}} E_{нэ}. \tag{126}$$

В заключение следует упомянуть, что внешнее давление оказывает влияние на показания термопары [4, с. 305 – 306], и должны вноситься соответствующие поправки. **Пределы допускаемых погрешностей** регламентируются государственными стандартами [43]. {ГОСТ}

V49 Глава 6. ВТОРИЧНАЯ ТЕРМОМЕТРИЯ. ТЕРМОМЕТРЫ СОПРОТИВЛЕНИЯ

v50 § 1. Введение. Электрическое сопротивление материалов

Со времени зарождения современной термометрии в середине XIX в. и работ Каллендара по созданию первых платиновых термометров сопротивления и внедрения их в термометрическую практику, они заняли прочное место в практической реализации единицы температуры, являясь эталонным средством измерения в самом широком интервале температур $13{,}8033\ K \div 1234{,}93\ K$ [1, с. 105 – 107, 114 – 120]. В шкале МТШ-90 была исключена платинородий-платиновая термопара, как эталонное средство измерения, а её диапазон был поделен между эталонным платиновым термометром сопротивления (ЭТС) и эталонным пирометром излучения. Таким образом, ЭТС охватывает весь самый практически значимый диапазон.

Выходным электрическим сигналом всех термометров сопротивления является **электрическое сопротивление**. Его теория в настоящее время разработана достаточно, на основе зонной теории твёрдых тел и модели свободного электронного газа для металлов. Однако теория не даёт прямой связи электрического сопротивления с температурой материала, и поэтому не имеет практического значения для термометрии. Именно поэтому термометры сопротивления являются **вторичными средствами измерения** и требуют градуировки по первичным термометрам. Таким образом, в основе измерения ими температуры лежат эмпирические зависимости сопротивления от температуры $R = f(T)$. Для платинового термометра сопротивления эта зависимость высокостабильна, что обеспечивает высокую точность ЭТС, вполне удовлетворяющую требованиям к эталонному средству измерения.

Высокоточные платиновые ЭТС входят в государственную поверочную **схему реализации единицы температуры** РФ и находятся в составе Государственных первичных эталонов в диапазонах $0{,}8 - 273{,}16\ K$ и $0\ °C - 961{,}78\ °C$, а также служат для контроля реперной точки плавления золота при калибровке эталонных

оптических пирометров в диапазоне $961{,}78\ °C - 3000\ °C$ [1, с. 114 – 133].

На практике неэталонные термометры сопротивления, как платиновые, так и из других материалов, нашли широчайшее применение в науке, во всех отраслях хозяйства, а также в быту. В этом плане их можно сравнить с термопарами. К их эксплуатационным достоинствам следует отнести высокую точность и стабильность, очень малую зависимость сопротивления от внешних факторов, сравнительную простоту измерения выходного электрического сигнала.

v51 § 2. Высокоточные платиновые термометры сопротивления

Выбор платиновых термометров сопротивления (ПТС) в качестве эталонных обусловлен их высокой химической инертностью, даже при высоких температурах, достаточно высокой температурой плавления $1768{,}3\ °C$, что обеспечивает большой рабочий температурный интервал, высоким удельным сопротивлением, позволяющим измерять сопротивление точно, высокой технологичностью платины в плане получения проволок и других форм.

В широком диапазоне температур выше $0°C$ температурная зависимость сопротивления платины хорошо описывается квадратичной функцией, которая в первых Международных температурных шкалах представлялась так:

$$R_t = R_0\left(1 + At + Bt^2\right), \tag{127}$$

где R_t – сопротивление термометра при температуре t (традиционно – в $°C$); R_0 – сопротивление при опорной температуре $0°C$. Чтобы избежать при расчётах абсолютных значений сопротивления, в термометрии используют величину:

$$W(t) = \frac{R_t}{R_0} \tag{128}$$

и результаты градуировки пересчитывают на неё. Это позволяет унифицировать разные термометры, изготовленные из одной партии платины. так как градуировка уже не будет зависеть от сопротивления

конкретного прибора. В ранний период развития термометрии для ПТС было введено понятие «платиновая температура t'»; было положено, что в диапазоне $0°C \div 100°C$ она линейно зависит от сопротивления:

$$R_{t'} = R_0\left(1+\alpha t'\right), \tag{129}$$

откуда:

$$\alpha = \frac{1}{t'}\cdot\frac{R_{t'}-R_0}{R_0}. \tag{130}$$

При $t' = 100°C$ имеем:

$$\alpha = \frac{R_{100}-R_0}{100°C\cdot R_0}. \tag{131}$$

Комбинируя (129) и (131), получаем:

$$t' = 100°C\frac{R_{t'}-R_0}{R_{100}-R_0}. \tag{132}$$

Поскольку считается, что $t' \approx t$, то из (132) и (127) имеем:

$$\begin{aligned} t' &= 100°C\frac{R_0\left(1+At+Bt^2\right)-R_0}{R_0\left(1+\left(100°C\right)A+\left(100°C\right)^2 B\right)-R_0} = \\ &= 100°C\frac{At+Bt^2}{\left(100°C\right)A+\left(100°C\right)^2 B} = \frac{At+Bt^2}{A+\left(100°C\right)B}\left[°C\right] \end{aligned}, \tag{133}$$

В числителе прибавим и вычтем величину $\left(100°C\right)Bt$:

$$\begin{aligned} t' &= \frac{At+\left(100°C\right)Bt-\left(100°C\right)Bt+Bt^2}{A+\left(100°C\right)B} = \\ &= \frac{\left(A+\left(100°C\right)B\right)t-\left(\left(100°C\right)-t\right)Bt}{A+\left(100°C\right)B} = \\ &= t-\frac{\left(\left(100°C\right)-t\right)Bt}{A+\left(100°C\right)B};\left[°C\right] \end{aligned} \tag{134}$$

Тогда:

$$\begin{aligned} t-t' &= \frac{\left(\left(100°C\right)-t\right)Bt}{A+\left(100°C\right)B} = \\ &= \frac{B}{A+\left(100°C\right)B}\cdot\frac{\left(100°C\right)^2}{\left(100°C\right)^2}\cdot\left(\left(100°C\right)t-t^2\right)\left[°C\right] \end{aligned}, \tag{135}$$

и окончательно получаем:

$$t - t' = \frac{(100°C)^2 B}{A + (100°C)B} \cdot \left(\frac{t}{(100°C)} - \left(\frac{t}{(100°C)} \right)^2 \right) [°C]. \quad (136)$$

В шкале МПТШ-68 это уравнение приводится к виду:

$$t' = \left(\frac{1}{\alpha} \left(W(t') - 1 \right) + \delta \left(\frac{t'}{(100°C)} \right) \left(\frac{t'}{(100°C)} - 1 \right) \right) [°C], \quad (137)$$

где $W(t')$ определяется по (128), а обозначения δ и α имеют вид:

$$\delta = \frac{(100°C)^2 B}{A + (100°C)B} \quad (138)$$

и

$$\alpha = A + (100°C)B; \quad (139)$$

или:

$$A = \alpha \left(1 + \frac{\delta}{(100°C)} \right) \text{ и } B = -\frac{\alpha\delta}{(100°C)^2}. \quad (140)$$

При градуировке ЭТП определяют величины $R(0°C)$, α и δ по трём реперным точкам (тройная точка воды, точка кипения воды или затвердевания олова и точка затвердевания цинка). При этом решается система уравнений. Затем измеряется $R(t')$, вычисляется $W(t')$ и по (137) определяется t' (решается нелинейное уравнение). После этого определяется искомая температура t_{68} по формуле:

$$t_{68} = t' + 0,045 \left(\frac{t'}{(100°C)} \right) \left(\frac{t'}{(100°C)} - 1 \right) \times$$
$$\times \left(\frac{t'}{(419,58°C)} - 1 \right) \left(\frac{t'}{(630,74°C)} - 1 \right); [°C] \quad (141)$$

В современной шкале МТШ-90 принята другая процедура расчёта [1, с. 106-107]:

«В интерполяционных формулах, как это было и ранее, используется не $R(T_{90})$ напрямую, а его отношение к сопротивлению в тройной точке воды $R(T_{273,16})$, которое индивидуально для каждого ЭТС:

$$W\left(T_{90}\right) = \frac{R\left(T_{90}\right)}{R\left(T_{273,16}\right)}, \qquad (141)$$

где $W\left(T_{90}\right)$ – относительное сопротивление.

С другой стороны, в МТШ-90 определена и табуирована для 12-ти реперных точек **стандартная функция** $Wr\left(T_{90}\right)$, полученная на основе показаний двух специально подобранных высококачественных ЭТС, имеющих высокие температурные коэффициенты сопротивления. Функция $Wr\left(T_{90}\right)$ рассчитываются по двум разным формулам для диапазонов от $13{,}8033\,K$ до $273{,}16\,K$ и от $0\,°C$ до $961{,}78\,°C$ с использованием коэффициентов, приведённых в МТШ-90; эти функции неразрывны и согласованы в своих первой и второй производных в точке $273{,}16\,K$. Для температур реперных точек $Wr\left(T_{90}\right)$ уже рассчитана и приведена в официальной таблице. Эти данные используются при индивидуальной градуировке конкретных ЭТС для получения числовых значений коэффициентов **функции отклонения** ΔW, которая определена как:

$$Wr\left(T_{90}\right) = W\left(T_{90}\right) - \Delta W. \qquad (142)$$

Вид этой функции различен в разных поддиапазонах; но для одного и того же поддиапазона для разных ЭТС ΔW отличается только коэффициентами, которые и приводятся в сертификате градуировки. Кроме этого, там приводится индивидуальное $R\left(T_{273,16}\right)$.

В процессе измерения температуры (например, T) ЭТС определяется $R\left(T_{90}\right)$, по которой по (141) рассчитывается $W\left(T_{90}\right)$, а из последней по соответствующим формулам – ΔW. Затем по (142) – $Wr\left(T_{90}\right)$, а из неё, решением уравнения или по обратной функции, – температура T. Описанная методика применима для ЭТС различных номинальных сопротивлений, подвергнутых индивидуальной градуировке. Наиболее распространёнными номинальными сопротивлениями (то есть при нормальной или стандартной температуре) являются $10\,Ом$, $25\,Ом$ и $100\,Ом$».

Подробно методика построения интерполяционной зависимости для ПТС описана на портале temperatures.ru:

http://temperatures.ru/pages/metodika_realizacii_osnovnyh_repernyh_tochek_mtsh_90

v52 § 3. Конструкция высокоточных платиновых термометров сопротивления

Конструкция термометров для разных диапазонов несколько отличается друг от друга. Общим является то, что все они состоят из **чувствительного элемента**, содержащего платиновую проволоку, **удлинительного стержня** с четырьмя подводящими проводами (четырёхпроводная схема включения) и **головки**, в которой осуществляется подключение удлинительных проводов к измерительному прибору.

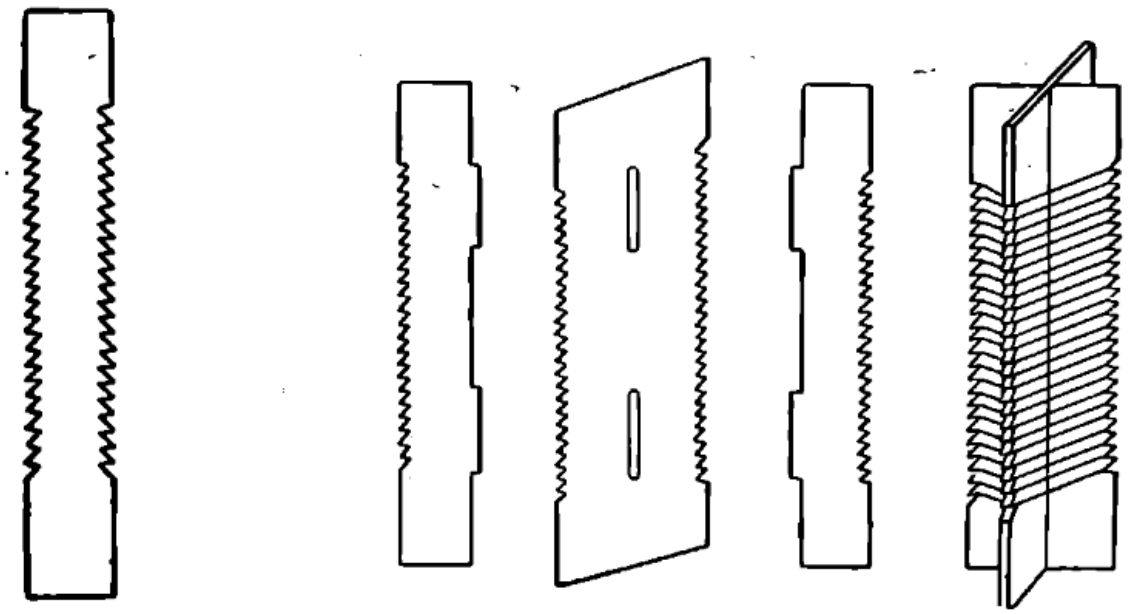


Рис. 109. Слюдяные каркасы: слева – в виде пластинки, справа – в виде креста [7, с. 146]

В **чувствительном элементе** находится тонкая платиновая проволока; чистота металла должна быть не хуже 99,9999% по массе. Она крепится на каком-то каркасе, либо наматывается непосредственно на него, либо предварительно скручивается в спирать, так как длина её может быть довольно большой, например – 60 см. Каркас с проволокой помещается в защитный цилиндрический

чехол, закрытый (запаянный) с одной стороны и переходящий в удлинительный стержень с другой.

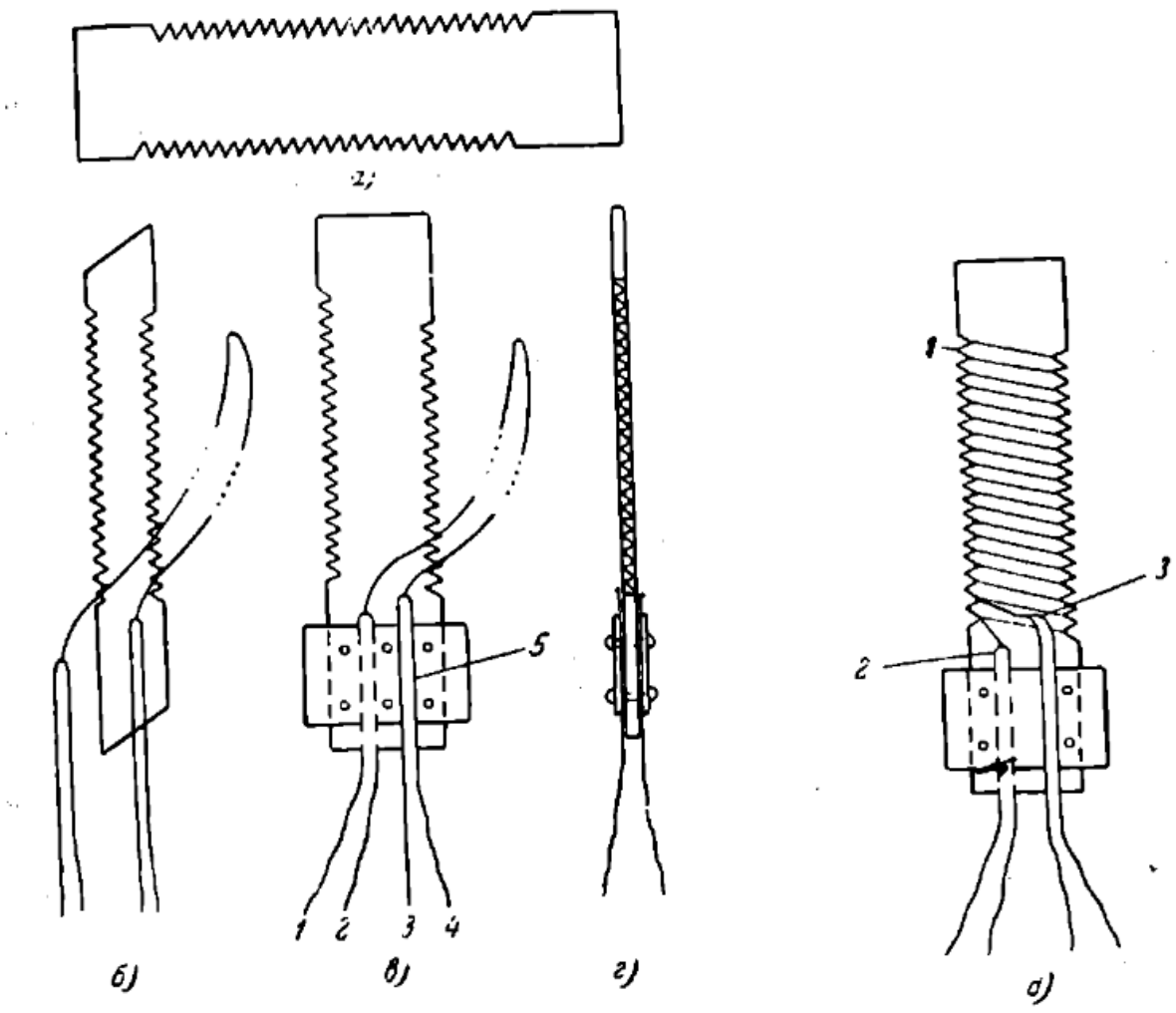


Рис. 110. Принцип бифилярной намотки. а) – пластинчатый слюдяной каркас; б) – проволока складывается вдвое и на удлинительных проводах подводится к каркасу и, в) – закрепляется у основания каркаса; г) – сдвоенная проволока наматывается на каркас; д) – в итоге получаются две как бы совмещённые спиральные намотки, ток в которых течёт в противоположных направлениях [7, с. 151]

На рис. 109 представлен простейший слюдяной каркас, либо в виде пластины, либо в виде креста. Такие каркасы чаще используются для рабочих термометров для не очень высоких температур. Поскольку длинная проволока, намотанная в виде спирали, представляет собой соленоид, который может искажать электрические измерения, намотку

делают бифилярно – рис. 110. В результате эти «соленоиды» взаимно друг друга компенсируют.

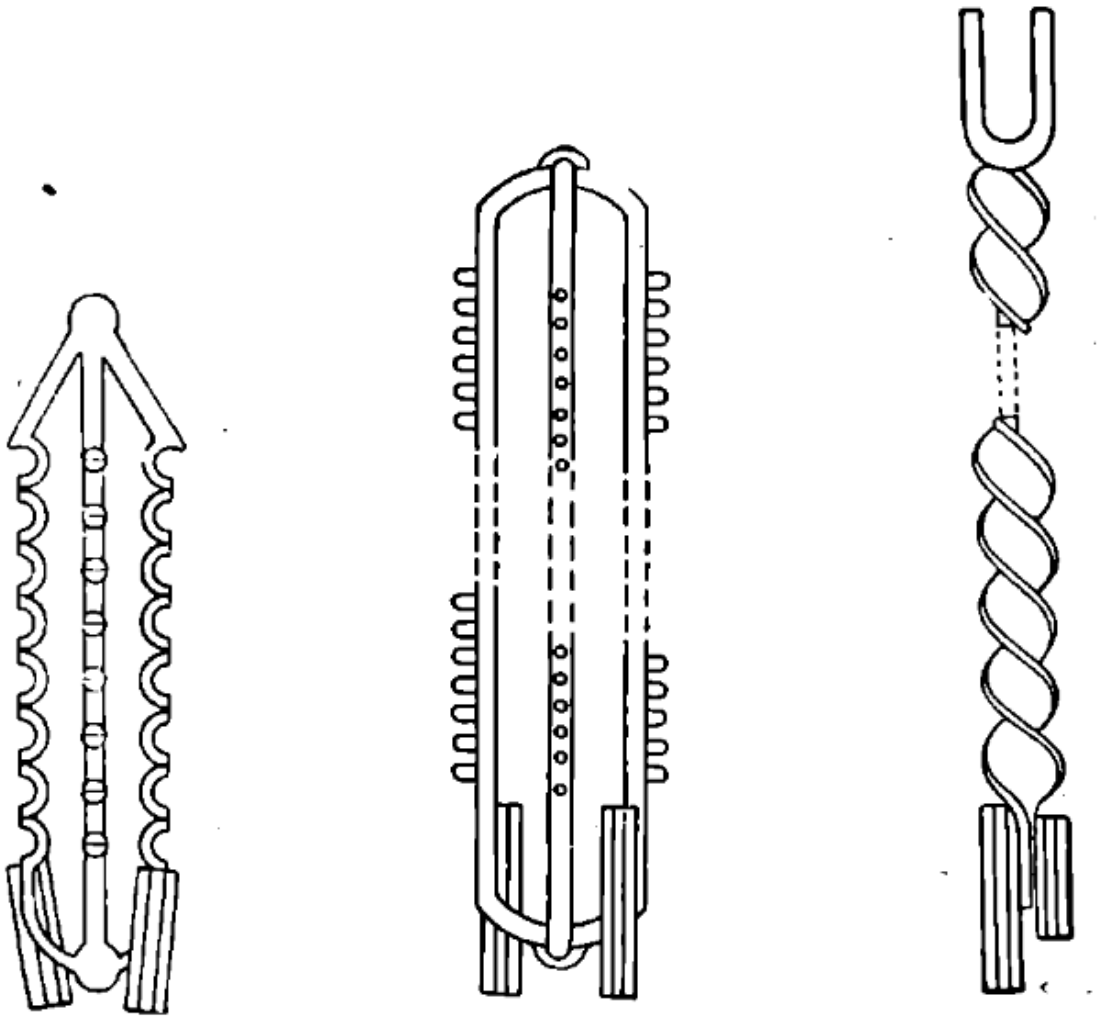


Рис. 111. Кварцевые каркасы. Слева – ажурный крест, в середине – ажурный из палочек, справа – геликоид [7, с. 147]

На рис. 111 показаны кварцевые каркасы. рассчитанные на различные температуры, в том числе самые высокие. Первые два очень сложны в изготовлении и поэтому нетехнологичны. Геликоид – это закрученная винтом лента; на двух его плоскостях располагается свёрнутая в мелкую спираль платиновая проволока – рис. 112. Такая конструкция считается самой удачной и применяется в эталонных термометрах сопротивления – рис. 113. Рабочее положение этих термометров – чувствительным элементом вниз; платина при этом свободно висит на геликоиде. При нагревании кварц практически не

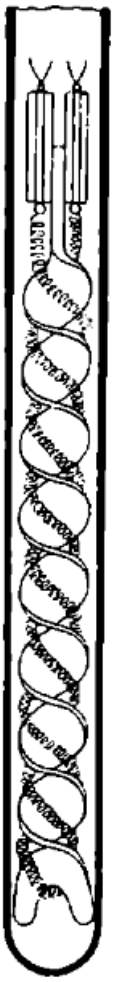


Рис. 112. Платиновая спираль на геликоидном каркасе [7, с. 149]

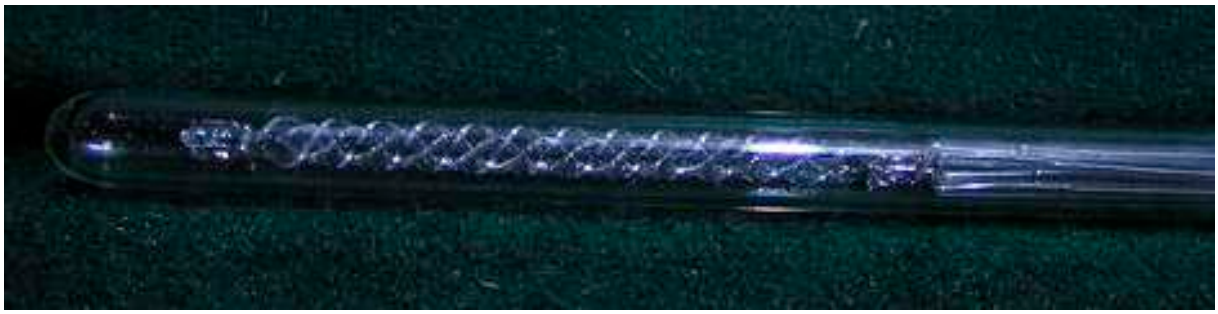


Рис. 113. Чувствительный элемент термометра ПТС-10м – платиновая спираль на кварцевом геликоиде.
https://yandex.ru/images/search?pos=2&img_url=https%3A%2F%2Fpki-pribor.ru%2Fpictures%2F10_1.gif&text=птс-10%20м%20описание%20типа&lr=213&rpt=simage&source=wiz

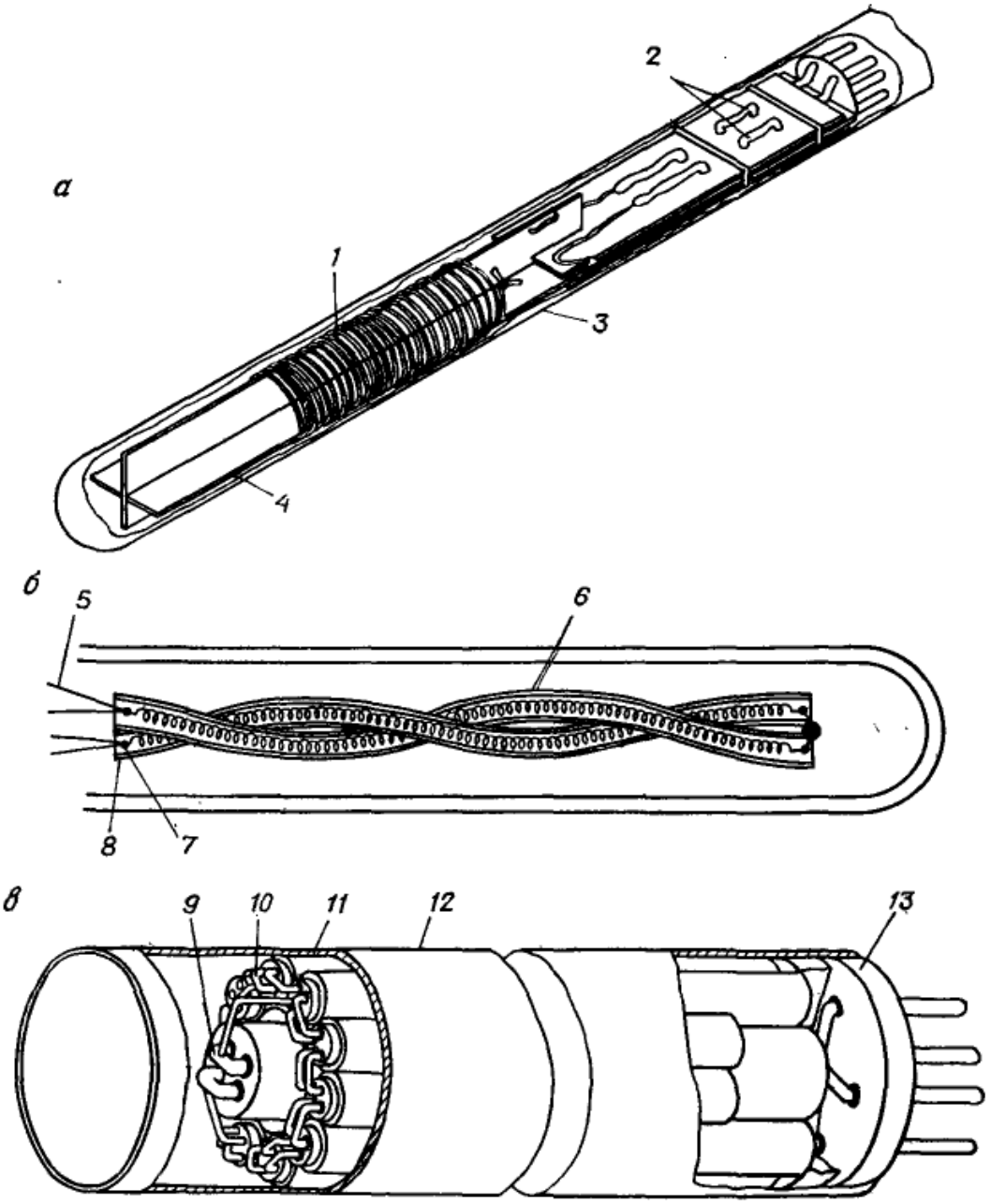


Рис. 114. Конструкции чувствительного элемента в стержневых платиновых термометрах сопротивления. а – бифилярная намотка на слюдяной крестовине; б – спираль в кварцевых трубочках; в – проволока в корундовых трубках; такой элемент обычно монтируется в кожухе из нержавеющей стали. 1 – платиновый элемент; 2 – крепление проводов; 3 – стеклянный кожух; 4 – слюдяной каркас-изолятор; 5 – четыре платиновых вывода; 6 – кварцевая трубка; 7 – сварное присоединение платиновых выводов; 8 – крепление платины к стеклу; 9 – выводы; 10 – платиновый элемент; 11 – платинокерамический каркас, припаянный золотом к кожуху; 12 – платиновый кожух; 13 – крепление выводов [4, с. 211]

расширяется. а платиновая проволока несколько удлиняется и просто больше провисает. Никаких механических напряжений в металле при этом не возникает.

Другие виды каркасов высокоточных ПТС показаны на рис. 114.

Рис. 115. Четырёхканальные изоляторы для четырёхпроводной системы (Фото автора)

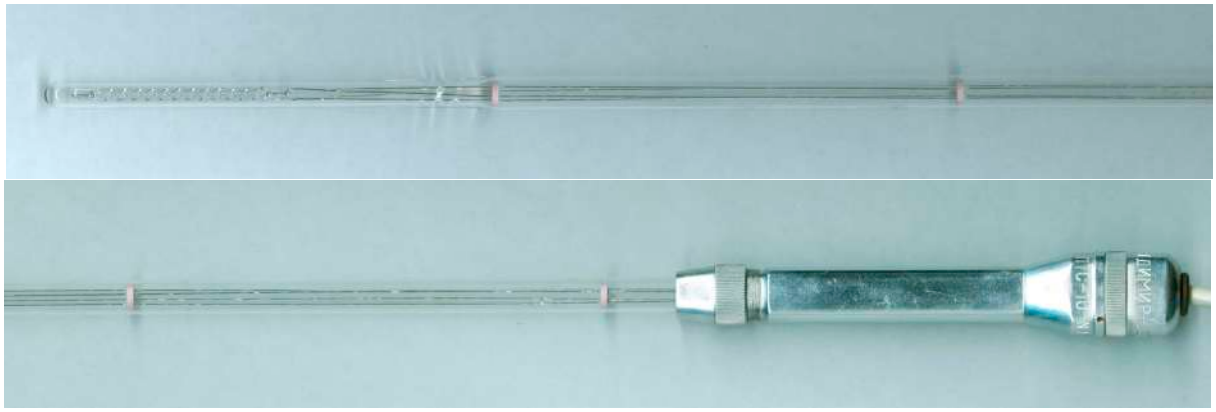


Рис. 116. Образцовый платиновый термометр сопротивления ПТС-10 (общая длина 55,5 см., чувствительный элемент – длина 50 мм и диаметр 6 мм, диаметр удлинительного стержня 8 мм) (Фото автора)

Удлинительные стержни, как правило, соединены с кожухом чувствительного элемента и содержат в себе изолированные платиновые провода (значительно бóльшего диаметра, чем чувствительный элемент) четырёхпроводной системы. Например, в образцовом термометре ПТС-10 внешний чехол чувствительного элемента и удлинительный стержень представляют собой единую

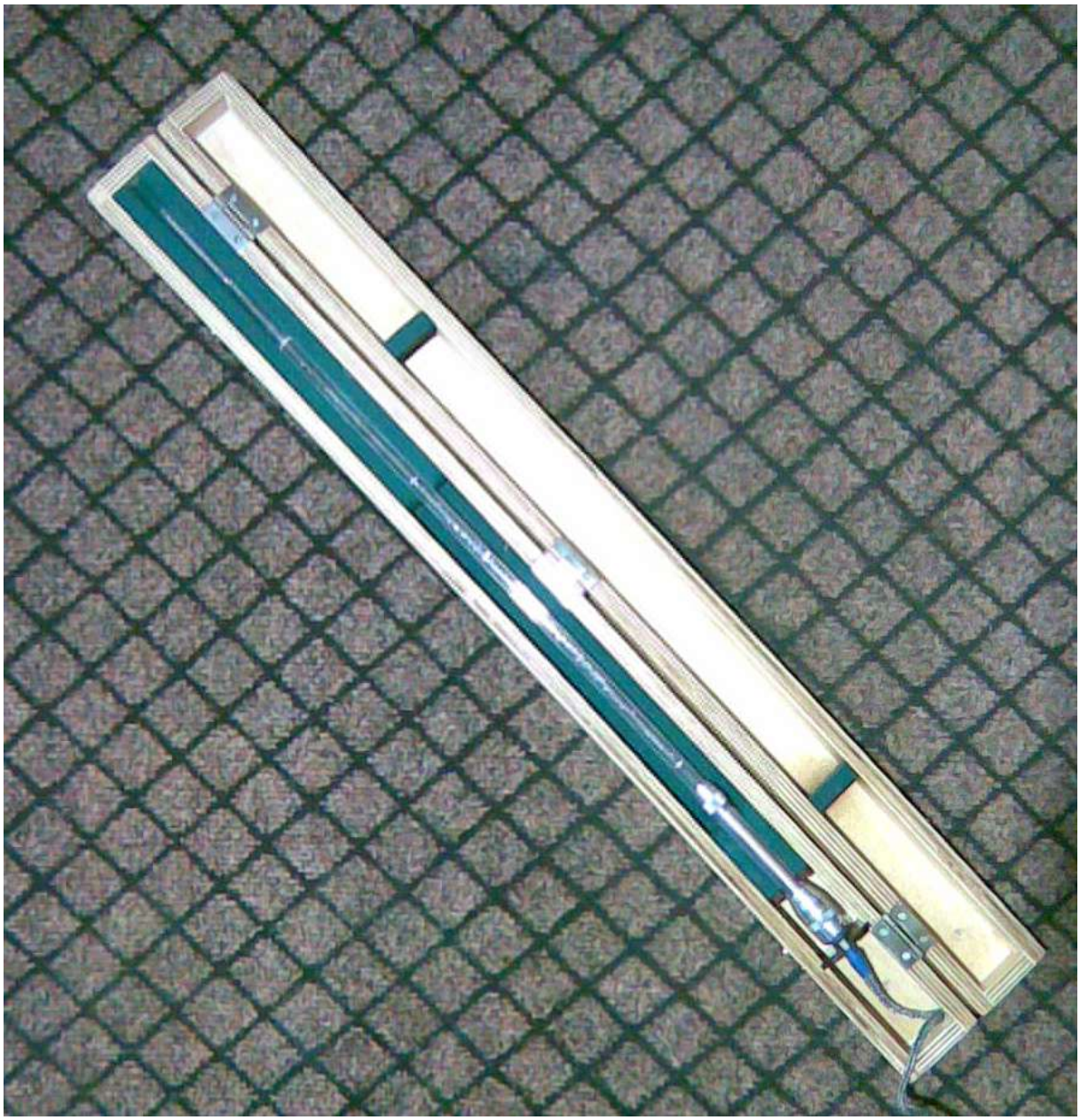


Рис. 117. Образцовый платиновый термометр сопротивления ПТС-10 в футляре (Фото автора)

кварцевую трубку, причём диаметр чувствительного элемента меньше (см. рис. 116). Платиновые провода могут быть изолированы тонкими кварцевыми трубками или четырёхканальными изоляторами. кварцевыми в случае ЭТС, или алундовыми в случае других термометров (рис. 115). Основной проблемой удлинительных стержней при измерении повышенных температур является теплоотвод по этому стержню. Для снижения потерь на излучение

применяют зачернение части, примыкающей к чувствительному элементу, отражающие кварцевые детали, или другие способы.

Рис. 118. Образцовый низкотемпературный платиновый термометр сопротивления ТСПН-1 (Фото автора)

Головка для подключения удлинительных проводов к измерительному прибору часто выполняется из алюминия (см. рис. 116). Она должна быть разборной; внутри имеются контакты, заканчивающие внутренние удлинительные платиновые провода. К этим контактам крепятся внешние провода, идущие на измерительный прибор, и головка закрывается.

Высокоточный (до $\pm 0,01\,K$) **образцовый платиновый термометр сопротивления** ПТС-10 для диапазона $0°C \div 630°C$ показан на рис. 116 и 117. **Образцовый низкотемпературный**

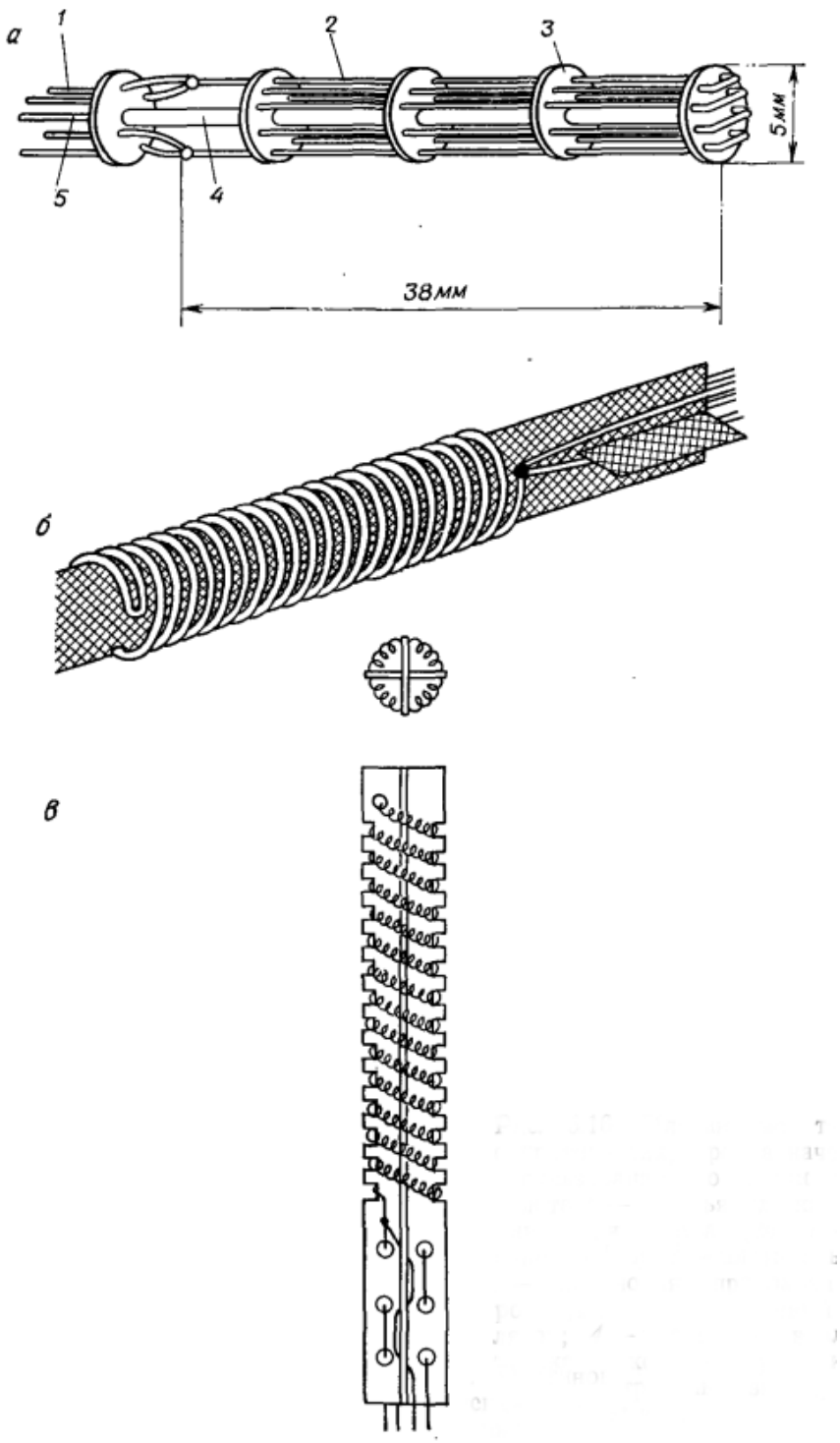
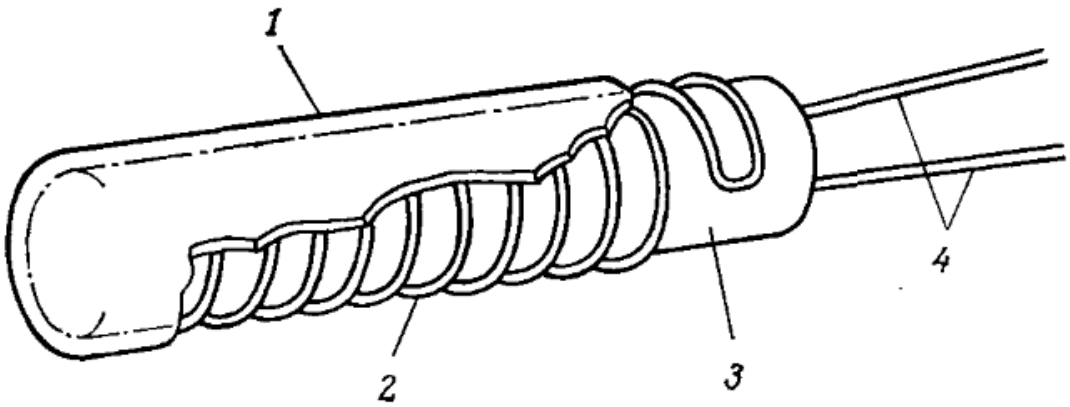


Рис. 119. Платиновые термометры сопротивления, предназначенные для использования до точки плавления золота, а – «птичья клетка» [45]; б – одинарная спираль [46]; в – двойная спираль [47]. 1 – платиновый вывод; 2 – платиновая проволока диаметром 0,4 мм; 3 – кварцевый диск-изолятор; 4 – кварцевая изоляционная трубка, в которой проходит платиновый центральный вывод; 5 – центральный вывод [4, с. 216]

платиновый термометр сопротивления ТСПН-1 (рис. 118) имеет диапазон $-259{,}19°C \div 0°C$ и погрешность $\pm 0{,}01\,K$. Для обеспечения теплового контакта корпуса и спирали термометр заполняется гелием под давлением $2 \cdot 10^4\ Па\ (150\ Торр)$ (это главная отличительная особенность всех низкотемпературных ПТС). В обоих термометрах спиральная платиновая проволока находится на геликоидном каркасе (см. рис. 111 и 112).



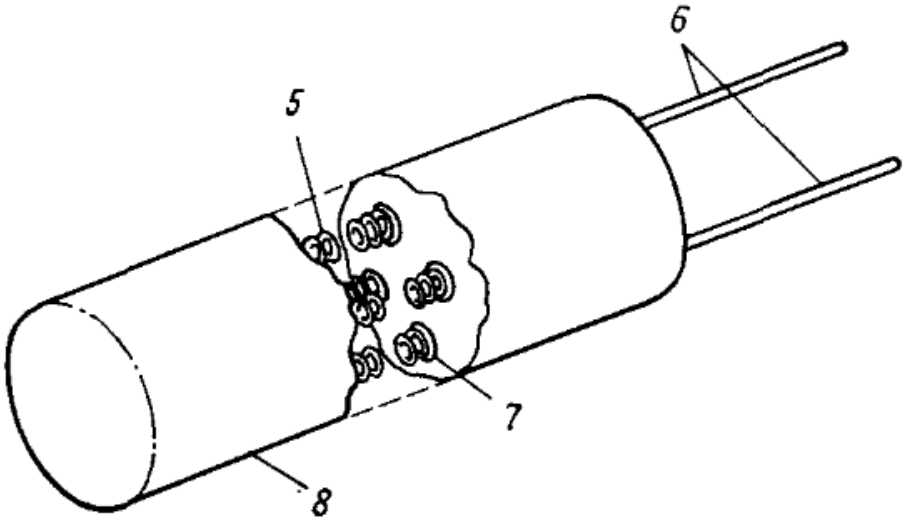


Рис. 120. Две конструкции технических платиновых термометров сопротивления общего назначения [48]. 1 – стеклянное покрытие; 2 – платиновая проволока (бифилярная намотка); 3 – керамический стержень; 4 – выводы; 5 – платиновая спираль; 6 – выводы; 7 – связующий материал; 8 – керамический кожух. [4, с. 222]

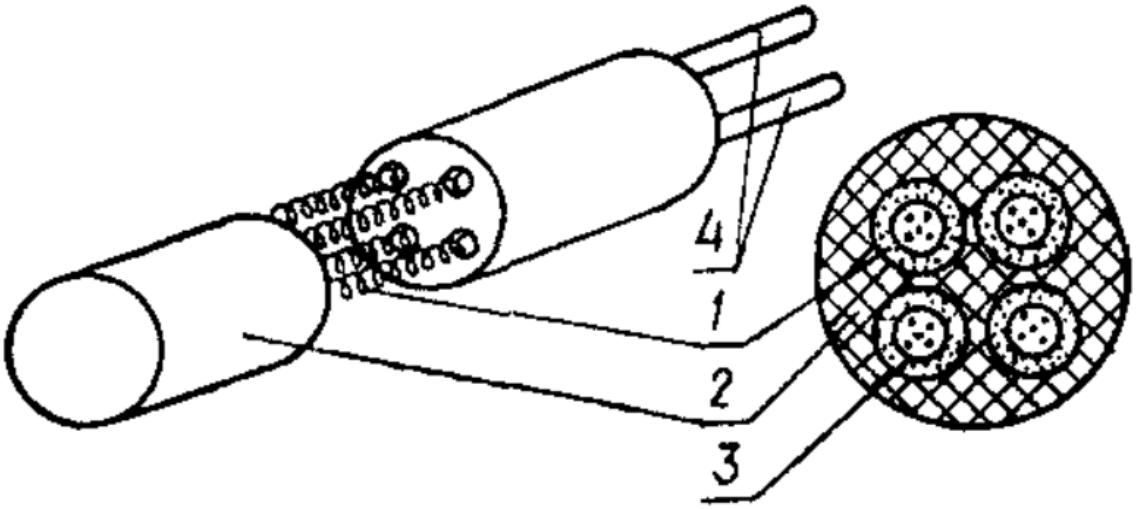


Рис. 121. Платиновый чувствительный элемент. 1 – спираль; 2 – каркас; 3 – порошок; 4 – выводы [3, с. 157]

Создание высокотемпературных (до точки золота) ПТС осложнялось тем, что выше 630°*C* платина становится очень мягкой и при температурных изменениях может царапаться даже кварцевыми каркасами. Устройство чувствительных элементов для этих термометров сильно отличается от обычного; некоторые варианты представлены на рис. 119. Также при высоких температурах сказывается окисление платины и потери тепла на излучение [49]. В РФ был создан **высокотемпературный образцовый платиновый термометр сопротивления** ВТС (Владимирский завод «Эталон»). В шкале МТШ-90 эти термометры уже нашли своё применение (до точки золота), вытеснив платинородий-платиновые термопары. ВТС входят в Государственный эталон РФ реализации единицы температуры для своего диапазона.

v53 § 4. Технические термометры сопротивления, платиновые и из других материалов

Высокоточные ПТС, имеющие, как правило, кварцевый корпус. являются очень хрупкими и деликатными приборами, требующими высококвалифицированной эксплуатации. Для использования в производственных условиях они не пригодны. Однако ПТС, имеющие

прочную механическую конструкцию, вполне пригодны для этого. Хотя они имеют бóльшую погрешность, чем высокоточные ПТС, их точность выше, чем у большинства термопар. Поэтому они нашли самое широкое применение для диапазона $-200°C \div 850°C$. В их чувствительном элементе проволока или жёстко наматывается на каркас (например, рис. 109 и 110), или запрессовывается в изолирующий порошок внутри трубки – рис. 120 и 121. На рис 122 показан технический ПТС с бифилярной намоткой на каркасе рис. 110.

Рис. 122. Технический ПТС с бифилярной намоткой (Фото автора)

Рис. 123. Промышленный платиновый термометр ТСП-Н [инструкция по эксплуатации]

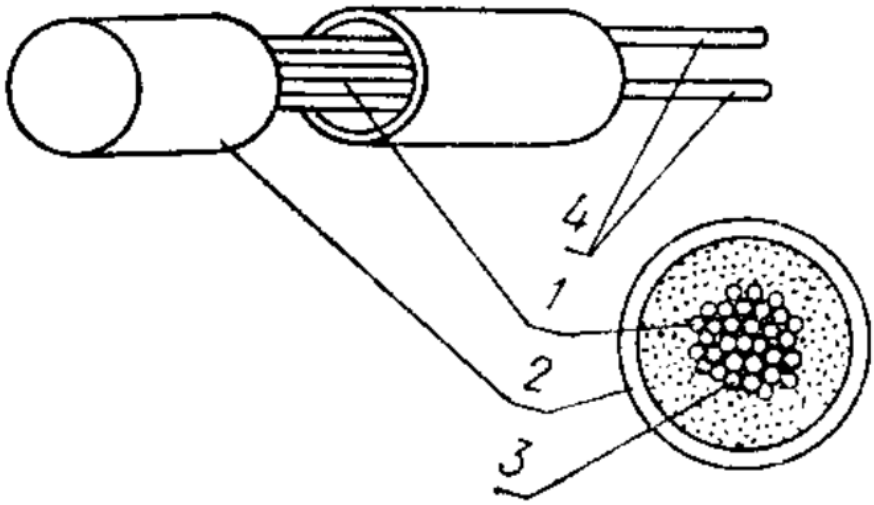


Рис. 124. Медный чувствительный элемент. 1 – моток; 2 – металлическая гильза; 3 – порошок; 4 – выводы [3, с. 165]

Полностью собранный промышленный термометр ТСП-Н показан на рис. 123. Чувствительный элемент находится в кожухе из жаропрочной стали, на котором находится штуцер с резьбой для монтажа в какие-то конструкции.

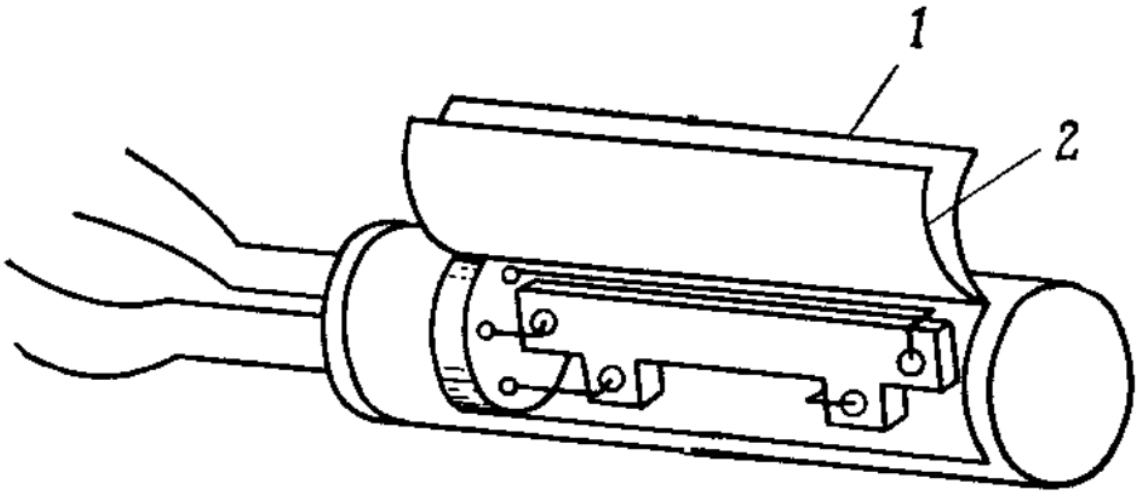


Рис. 125. Схема германиевого термометра сопротивления. 1 –позолоченная медь; 2 – тефлон [4, с. 236]

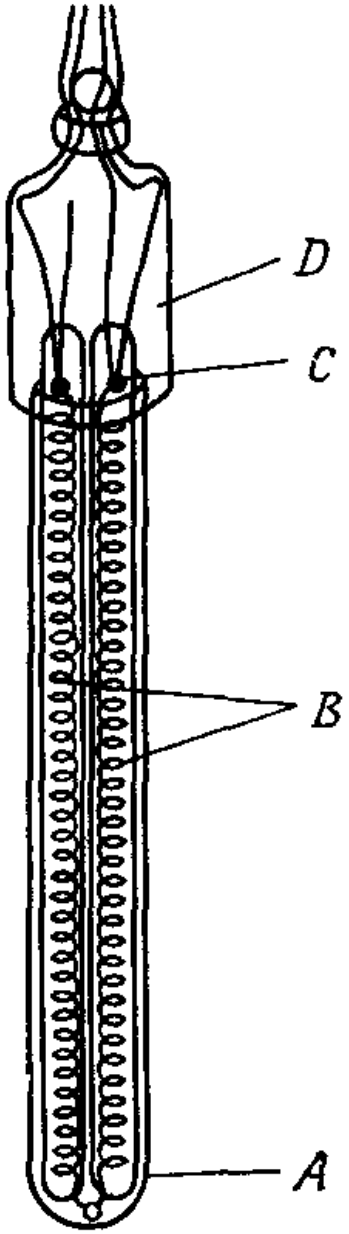


Рис. 126. Схематическое изображение железородиевого термометра. А – платиновый кожух диаметром 5 мм, длиной 50 мм; В – две из четырех стеклянных трубочек, в которых находится проволочная спираль; С – план с платиновыми выводами; D – герметичная стеклянная головка [4, с. 233]

Кроме платиновых, в промышленности и других сферах хозяйства применяется большое множество термометров из других материалов, как более дешёвые. Чаще всего встречаются – **медные** (рис. 124) и **никелевые**. Медные очень хорошо использовать до 100°*С* так как медь гораздо более чувствительна, чем платина. В области

низких температур, близких абсолютному нулю, используются **германиевые** (рис. 125), **углеродные** и **железородиевые** (0,5% железа) – рис. 126, термометры. Последние имеют перспективу, как термометрические для области низких температур. Кроме металлических термометров широко используются полупроводниковые – термисторы. (Германиевый тоже можно отнести к полупроводниковым).

v54 § 5. Схемы измерения сопротивлений в термометрии

Рассмотрим схемы для **прецизионных** термометров сопротивления. По сравнению с обычными электрическими измерениями, в термометрии имеют место следующие три трудности. 1) Если в электрической схеме имеются перепады температур. возможно появление паразитных э.д.с. 2) Чтобы исключить влияние джоулева тепла, ток через термосопротивление не должен быть выше 2 мА, или даже 1 мА. 3) Необходимо принять все меры к исключению влияния соединительных проводов.

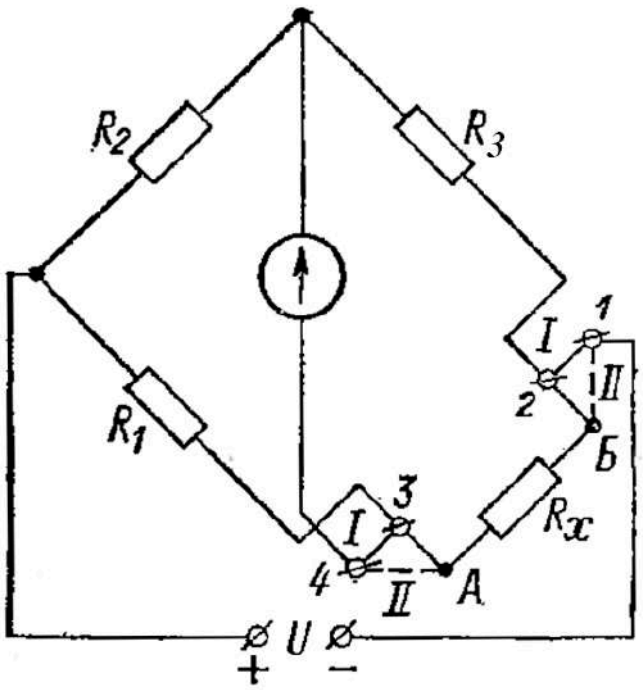


Рис. 127. Простой мост Уитстона. Схема двухзажимного (I) и четырёхзажимного (II) включения измеряемого сопротивления [50, с. 196]

Рассмотрим сначала **мост Уитстона** (рис. 127). Как известно, измеряемое сопротивление R_x вычисляется по формуле:

$$R_x = R_1 \frac{R_3}{R_2}, \tag{143}$$

где R_3 и R_2 – плечи отношения, а R_1 – плечо сравнения. Четырёхпроводная схема даёт несколько бóльшую точность, чем двухпроводная. Но, как правило, для получения приемлемой чувствительности через измеряемое сопротивление требуется пропускать сравнительно большой ток, а от влияния соединительных проводов не избавляет даже четырёхпроводная схема. Для прецизионных измерений этот мост использовать нельзя.

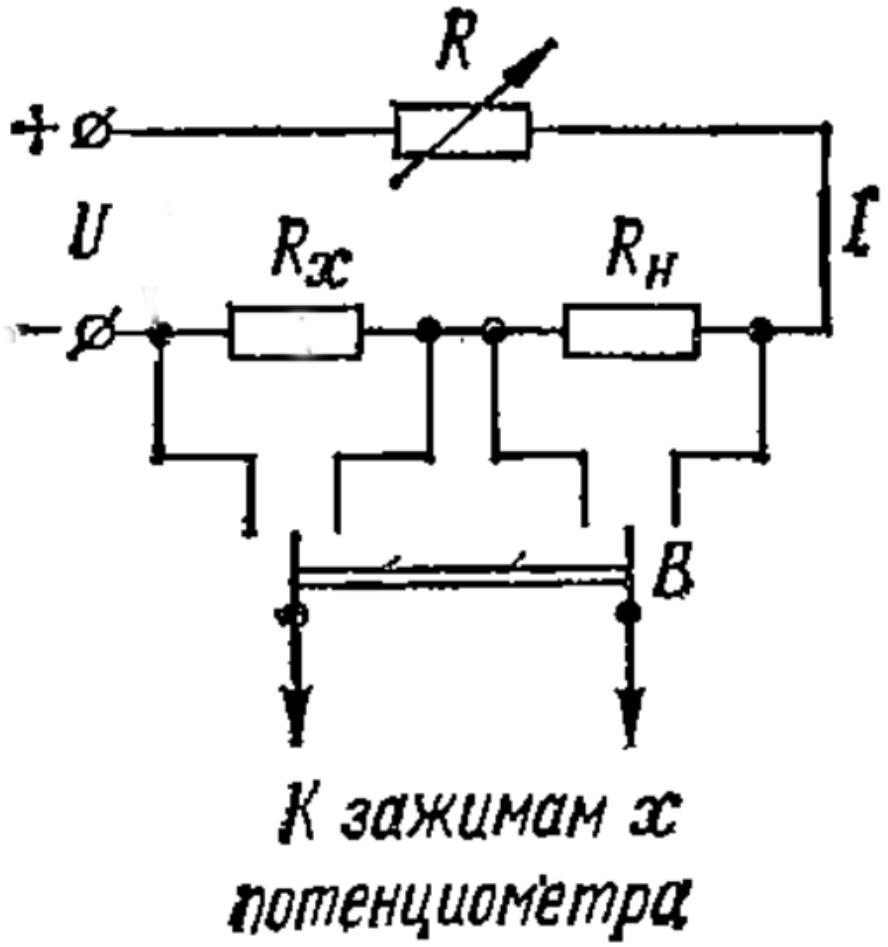


Рис. 128. Разность истинной и спектральной яркостных температур вольфрама для длин волн 0,65 (1) и 1 мкм (2); 3 – область большой потери вольфрама за счет испарения. [50, с. 206]

Самой точной схемой в термометрии термометров сопротивления считается **потенциометрическая схема**, которая хорошо устраняет все перечисленные трудности (рис. 128). К источнику питания U подключаются измеряемое сопротивление R_x и точно известное сопротивление $R_н$ по последовательной схеме включения. $R_н$ представляет собой прецизионное устройство с точно известным значением (номинал, как правило 1 *Ом* или 10 *Ом*), изготовленное из манганина. термостатированное и с контролем температуры, имеющее сертификат с указанием необходимых поправок. Ток I регулируется переменным сопротивлением R, и должен соответствовать указанным величинам. Так как ток через R_x и $R_н$ всегда одинаков в последовательной схеме, то:

$$I = \frac{U_x}{R_x} = \frac{U_н}{R_н}, \qquad (144)$$

где U_x и $U_н$ – падения напряжения на R_x и $R_н$, которые легко измерить точным милливольтмнтром (или потенциометром). Это делается последовательно, с помощью переключателя В. Тогда:

$$R_x = R_н \frac{U_x}{U_н}. \qquad (145)$$

Таким образом, к термометру сопротивления идут два провода, входящие в токовый контур (**токовые** провода) и два провода, идущие на потенциометр (**потенциометрические** провода). В итоге получается четырёхпроводная схема, которая и имеет место во всех прецизионных термометрах сопротивления. Токовые провода могут быть произвольными, так как ток в цепи, в любом случае, будет одинаков и устанавливается сопротивлением R. Если милливольтметр (или потенциометр) достаточно высокоомный, то и потенциометрические провода могут быть произвольными. Эта схема используется для работы с эталонными и образцовыми термометрами сопротивления.

Схема двойного моста Кельвина лишь немного уступает по точности потенциометрической схеме и может быть «логически» из неё выведена. Если взять сопротивления R_x и $R_н$ (рис. 129) совершенно одинаковыми, то падения напряжения на них U_x и $U_н$ также будут совершенно одинаковыми. Если их с помощью потенциометрических

проводов включить «навстречу» друг другу (то есть «+» одного соединить с «–» другого и наоборот), то по этим проводам никакой ток не пойдёт. То есть если в месте соединения проводов подключить гальванометр, то он покажет нуль. Таким образом, будет получена схема рис. 129, но без сопротивлений R_1 – R_4 и R. Чтобы можно было работать с разбалансированным мостом, эти сопротивления нужно добавить в схему.

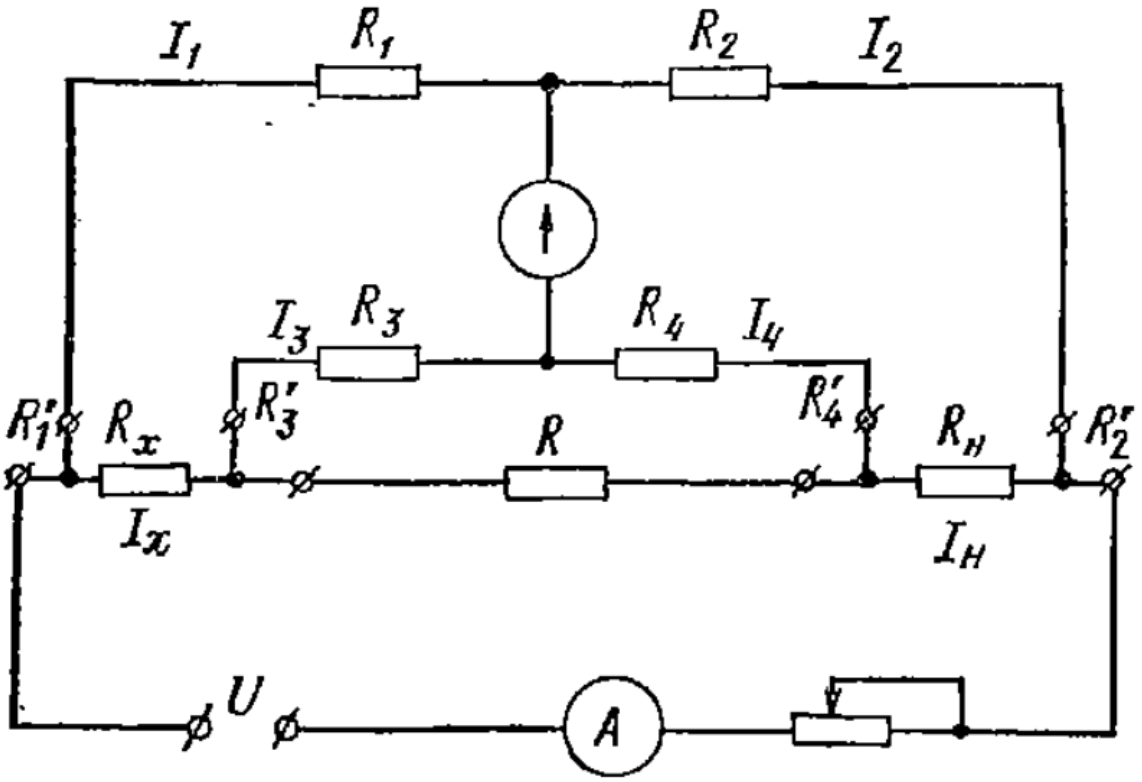


Рис. 129.Схема двойного моста Кельвина. [50, с. 196]

Измеряемое сопротивление R_x будет вычисляться по формуле:

$$R_x = R_н \frac{R_1}{R_2} + \frac{R_4 R}{R + R_3 + R_4}\left(\frac{R_1}{R_2} - \frac{R_3}{R_4}\right). \qquad (146)$$

Если выполнить условие:

$$\frac{R_1}{R_2} = \frac{R_3}{R_4}, \qquad (147)$$

то расчётная формула значительно упрощается:

$$R_x = R_н \frac{R_1}{R_2}. \qquad (148)$$

При измерении мы также получаем четырёхпроводную схему, образованную проводами R, R_1, R_3 и проводом, идущим к источнику питания U. Последний может быть произвольным, но чтобы условие (147) хорошо выполнялось, необходимо брать R как можно меньше (используют провод очень большого сечения), а R_1 и R_3 (а также – провода, к ним идущие) должны быть одинаковыми. R_1 и R_3 находятся на измерительном приборе и могут быть выставлены точно, а провода подбираются одинаковыми и идущими в одном месте (например, можно использовать «лапшу»).

Описание других схем можно найти в [4, с. 256 – 264].

V55 Глава 7. РЕАЛИЗАЦИЯ РЕПЕРНЫХ ТОЧЕК В ПЕЧАХ И ВАННАХ СРАВНЕНИЯ

v56 § 1. Введение

Развитие современной термометрии, в частности, переход от шкалы МПТШ-68 к шкале МТШ-90 внесло коррективы в практику реализации реперных точек. Наряду с широко распространённым методом сличения эталонных и поверяемых термометров в одной печи или ванне, развивается тенденция градуировки поверяемых термометров различных типов непосредственно при температурах реперных точек. Поэтому повысились требования к установкам, реализующим их температуру.

Качественно изменился и состав реперных точек. Почти полностью произошёл отказ от точек кипения, как значительно менее точных, в пользу тройных точек и точек затвердевания чистых веществ, в основном – металлов. Причём используются именно температуры затвердевания, а не плавления.

В отличие от **печей**, где температурный режим устанавливается теплопроводностью, в **ваннах сравнения** имеется жидкость, как теплоноситель. которая может циркулировать, перемешиваться. передавать теплоту конвекцией. Жидкости могут быть как низкотемпературные, так и сравнительно высокотемпературные, включая расплавы солей и других материалов.

Рассмотрим строение некоторых, наиболее типичных, печей, и установок реализации некоторых реперных точек. Заметим только. что аппаратурное оформление низкотемпературных измерений имеет свою специфику и свои сложности.

v57 § 2. Печи для градуировки термометров

На рис. 130 представлена наиболее типичная печь для работы до $1100°C$. Она имеет нихромовый нагреватель (сплав 80% Ni и 20% Cr). Внутрь печи вставляется медный блок (рис. 131). который при покрытии нержавеющей сталью может работать до $1050°C$. Можно использовать термоблоки и из других материалов. Применяя другие нагреватели, рабочую температуру можно повысить до $1250°C$.

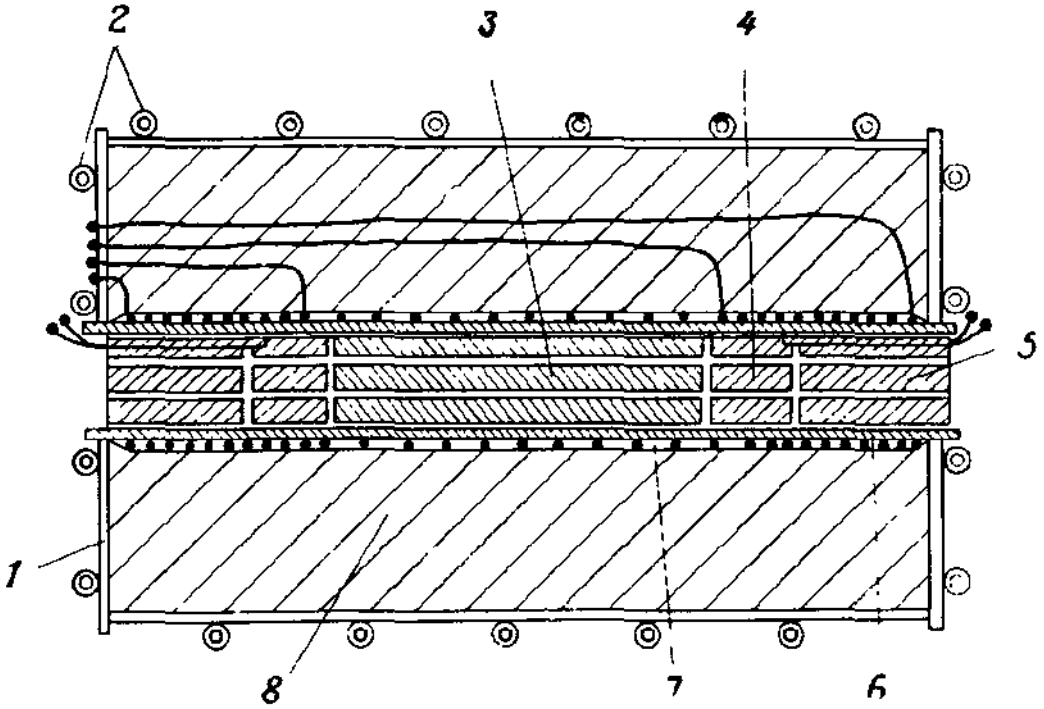


Рис. 130. Печь для градуировки термометров до 1100°С. 1 – металлический кожух; 2 – водяное охлаждение; 3 – медный блок, армированный нержавеющей сталью; 4 – внутренняя огнеупорная пробка с нагревателем; 5 – наружная огнеупорная пробка; 6 – огнеупорная труба; 7 – проволочный или ленточный нагреватель, закрытый огнеупорным цементом; 8 – порошковая изоляция [4, с. 143]

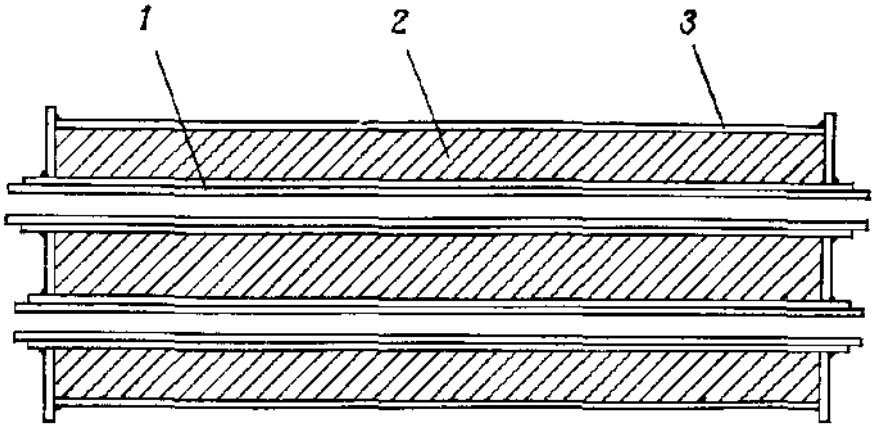


Рис. 131. Медный блок, армированный нержавеющей сталью. Применяется в печи, показанной на рис. 4.4. 1 – трубка из А12О3; 2 – медь; 3 – сварной чехол из нержавеющей стали [4, с. 243]

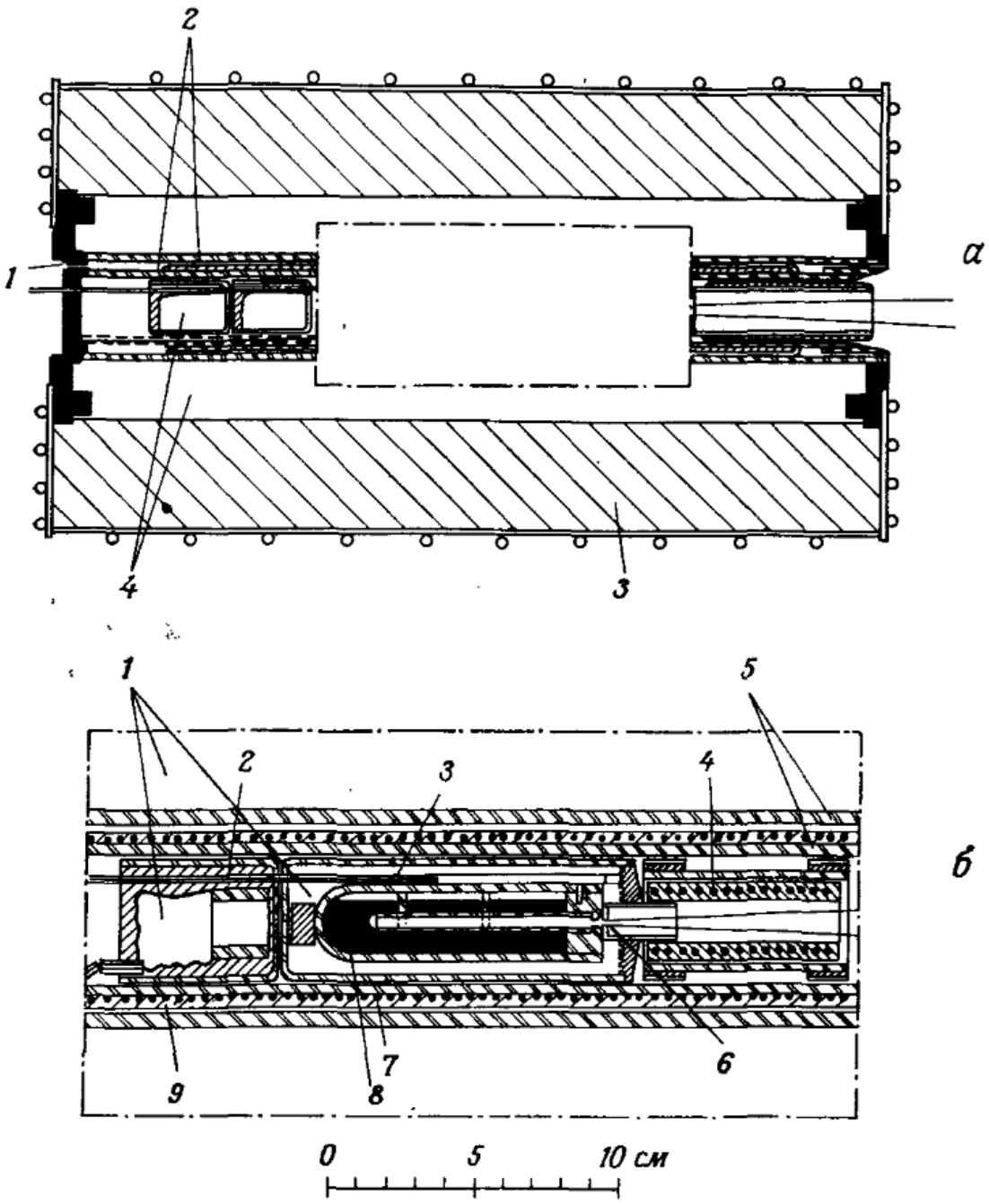


Рис. 132. Печь с устройством черного тела, применяемая для определения точки затвердевания платины, а: 1 – вход аргона; 2 – цемент из окиси алюминия; 3 – кварцевая крошка; 4 – порошок окиси алюминия, б: 1 – порошок окиси алюминия; 2 – задний нагреватель; 3 – термопара; 4 – передний нагреватель; 5 – труба печи из перекристаллизованной окиси алюминия; 6 – диафрагма из родия; 7 – нагреватель из сплава родия с 40% иридия; 8 – слиток чистой платины; 9 – цемент из окиси алюминия [4, с. 244]

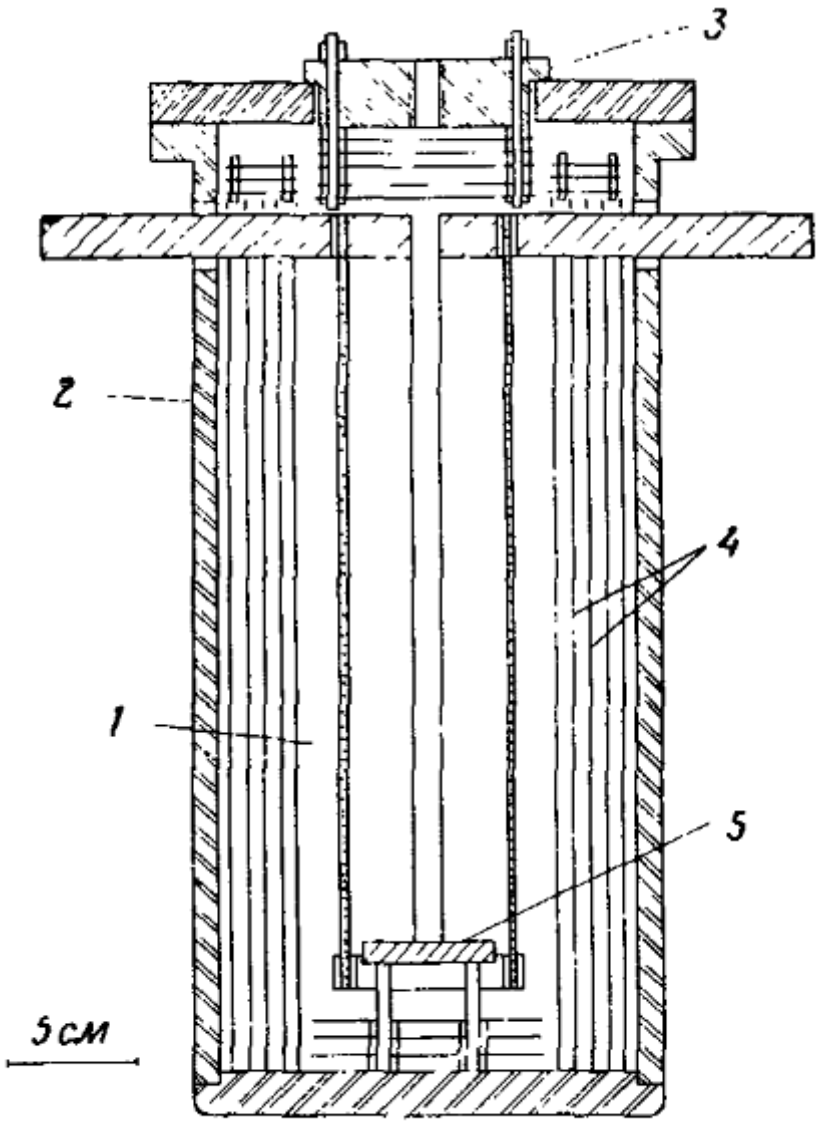


Рис. 133. Горячая зона высокотемпературной высоковакуумной печи. 1 – нагревательный элемент из вольфрамовой проволочной сетки; 2 – холодная медная стенка; 3 – медная пробка с вольфрамовыми экранами; 4 – вольфрамовые экраны; 5 – вольфрамовый под печи [4, с. 145]

На рис. 132 представлена печь с нагревателем из платинового сплава с большим содержанием Rh или Ir, работающая до температуры выше точки платины. Она применялась для определения точки затвердевания платины с использованием излучателя чёрного тела.

Печь, пригодная для градуировки термопар при температурах до. $2700°C$, показана на рис. 133. Нагреватель – вольфрамовая сетка. защищённая вольфрамовым радиационным экраном. Печь имеет

высоковакуумную откачку, может также эксплуатироваться в атмосфере чистого аргона. В ней применены специальные огнеупорные материалы на основе BeO, Y_2O_3, ThO_2, HfO_2.

v58 § 3. Примеры реализации тройных точек

Тройная точка воды (273,16 *К*). Колба тройной точки воды. показана на рис. 134 как часть установки, служащей для её заполнения. В окончательном виде она представляет собой ампулу А с впаянной в неё по оси трубкой (центральным колодцем). Трубка внизу, внутри ампулы, запаяна, а сверху – открыта и сообщается с атмосферой. После

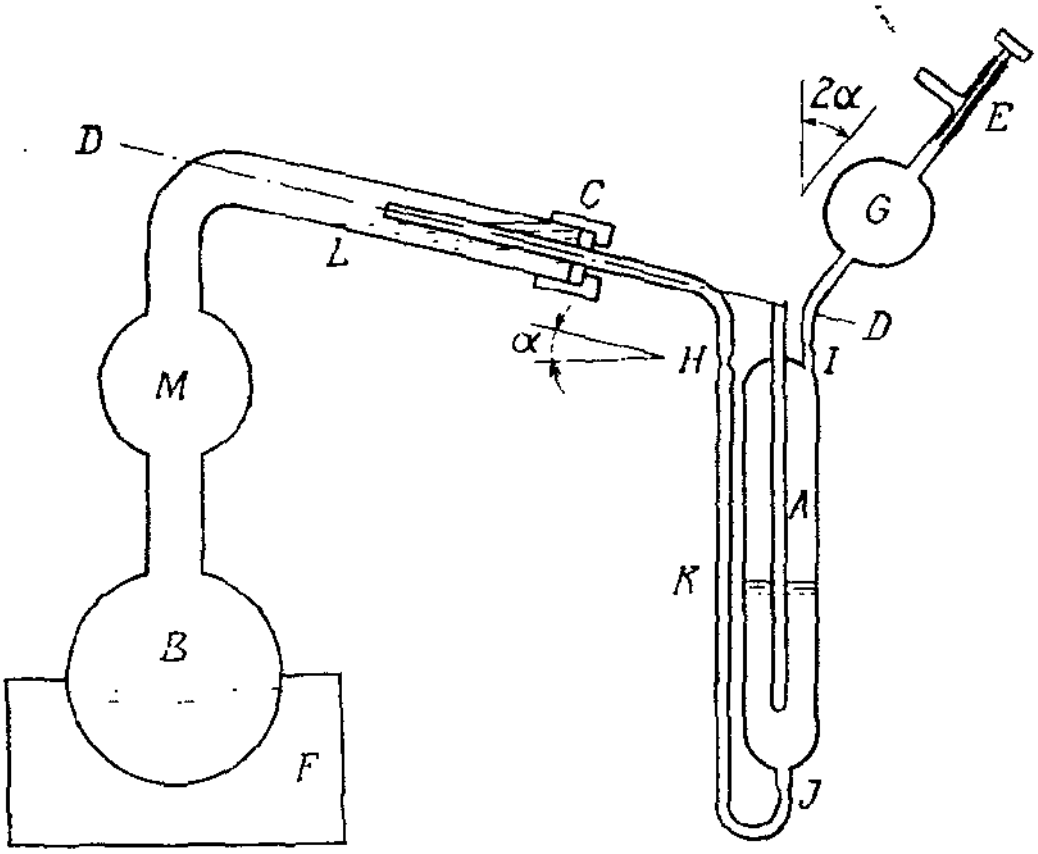


Рис. 134. Аппаратура, применяемая для заполнения ампул тройной точки воды. А – ампула тройной точки; В – колба для кипячения воды; С – поворачивающееся уплотненное соединение; DD – ось поворота ампулы между позициями очистки и заполнения; Е – вентиль; F – нагреватель; H, I, J – перетяжки; К – соединительная трубка; L – водяной затвор; М – расширение для защиты от брызг [4, с. 181]

запаивания перетяжек I и J ампула отсоединяется от системы и представляет собой герметичный сосуд с центральным колодцем. Внутри должно оказаться такое количество воды, чтобы можно было осуществить тройную точку. В установке заполнения (рис. 134) ампула может поворачиваться в соединении C вверх на 180° (под углом α). Приведём описание заполнения [4, с. 180 – 182]:

«При изготовлении ячеек тройной точки важно избежать смазки шлифов. В аппаратуре, показанной на рис. 134, применялись соединения и краны только из фторопласта. Перед присоединением ячейки к колбе в точке C все стеклянные элементы очищаются заполнением насыщенным раствором хромовой и серной кислот на несколько минут. Затем они промываются дистиллированной водой, соединяются с колбой B, содержащей один литр дистиллята, при открытом вентиле E. Ячейка переворачивается вращением вокруг точки C, вода в колбе B медленно кипятится в течение двух часов. Затем ампула устанавливается в вертикальное положение так, чтобы в ней конденсировался пар из колбы. Скорость кипения поддерживается на таком уровне, чтобы пар пробулькивал через конденсат и вытеснял воздух из ячейки. Когда уровень воды достигнет уровня в один или два сантиметра ниже верхнего торца ампулы, нагреватель F выключается и вентиль E закрывается. После того как давление внутри ячейки опустится ниже атмосферного, отпаивается перетяжка H, затем I. Ячейка переворачивается и окончательно отпаивается в точке J. Готовая ячейка требует осторожного обращения, поскольку из-за отсутствия в ней воздуха свободно перемещающаяся вода при встряхивании может произвести у торцов удар, достаточный для разрушения стекла. Для реализации тройной точки воды необходимо прежде всего наморозить ледяную мантию вокруг центрального колодца. Это можно сделать охлаждением всей ячейки приблизительно до 0°C в ванне измельченного льда с последующим помещением холодного металлического прутка в центральный колодец. Этот пруток должен быть хорошо подогнан к колодцу ячейки и быть достаточно холодным для образования ледяной мантии вокруг колодца толщиной по крайней мере 10 мм. После получения ледяной мантии необходимо установить равновесие между тремя фазами плавлением тонкого слоя льда вокруг колодца. Это легко сделать, наливая на несколько секунд теплую воду в колодец до тех пор, пока ледяная мантия не будет

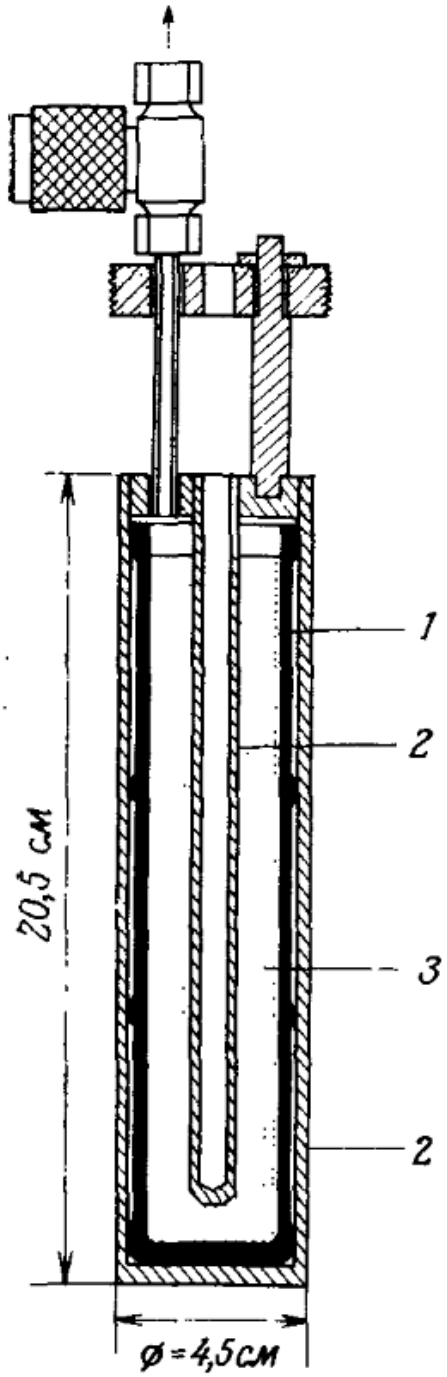


Рис. 135. Ячейка тройной точки галлия. 1 – фторопласт; 2 – нейлон; 3 – галлнй [4, с. 182]

свободно вращаться вокруг него. Отделение ледяной мантии можно проверить, придавая ячейке резкое вращательное движение и наблюдая свободное поворачивание мантии. Затем вся ячейка погружается в смесь измельченного льда с водой и через несколько

часов в колодце для термометра в пределах 0,1 *мК*, устанавливается температура тройной точки воды. При погружении ячейки в ледяную ванну температура тройной точки поддерживается без всяких усилий примерно неделю».

Тройная точка галлия (29,774 °*C*). Температура плавления Ga $29,772\ °C$, при плавлении он расширяется на 3%, поэтому ампула должна иметь гибкие стенки (рис. 135). Роль «центрального колодца» выполняет гнездо для термометра 2. Получается очень качественная тройная точка; разброс меньше $0,2\ мК$.

v59 § 4. Печи для реализации температур затвердевания металлов

Печи должны обладать минимальным градиентом температур и большой теплоёмкостью, чтобы обеспечить медленное охлаждение с ячейкой внутри, которая содержит застывающий металл. Медленное охлаждение необходимо, потому что реальные кривые охлаждения имеют закруглённые углы, ниспадающие линии представляют собой кривые, хотя и близкие к прямым, а площадки имеют очень небольшой наклон (рис. 136).

Рис. 136 Реальная кривая охлаждения чистого олова (участок фазового перехода в увеличенном масштабе)
http://temperatures.ru/pages/fixed_points_its90

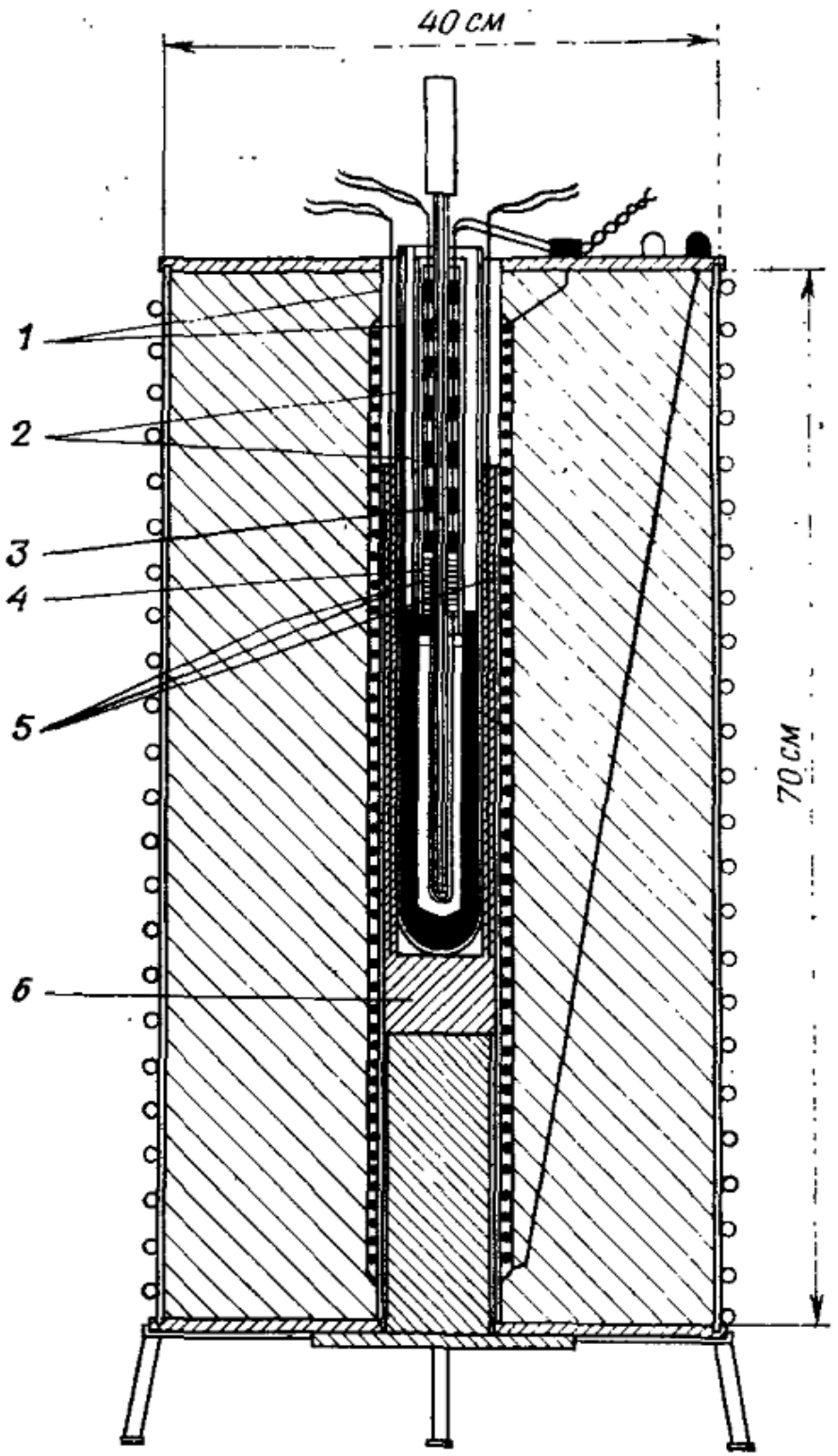


Рис. 137. Печь для реализации точки затвердевания цинка. 1 – кварцевая вата; 2 – стеклянные трубки; 3 – чередующиеся графитовые и керамические диски; 4 – платиновый нагреватель на алундовом каркасе; 5 – термопары; 6 – алюминиевый блок [4, с. 174]

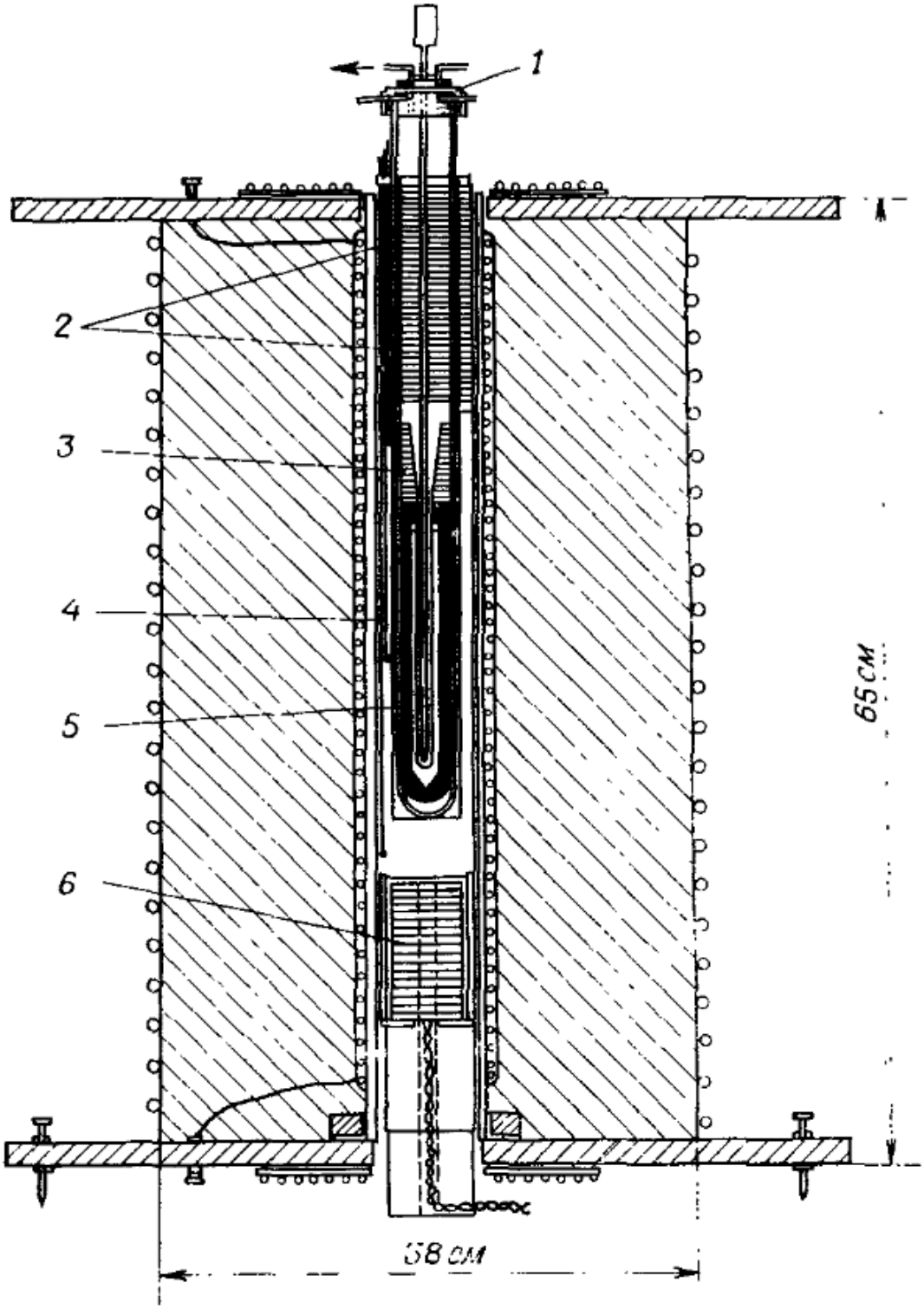


Рис. 138. Печь для реализации золотой точки. 1 – газонепроницаемый колпак (охлаждаемый водой), подсоединяющийся к аргоновому баллону; 2 – платиновый нагреватель на кварцевом каркасе; 3 – платиновый нагреватель на алундовом каркасе; 4 – никелевый блок; 5 – графитовый тигель; 6 – платиновый нагреватель на кварцевом каркасе [4, с. 175]

Для работы до $450°C$, в частности, для осуществления точки затвердевания цинка, типичной является печь – рис. 137. При более высоких температурах конструкция печи более сложная – рис. 138; в такой печи была реализована точка золота.

Рис. 139. Типовая конструкция ампулы реперной точки [44]
http://temperatures.ru/pages/gpe_ot_0_do_961

Термометры погружаются не непосредственно в печь, а в специальные массивные термоблоки, или ампулы; таким образом исключаются градиенты температур. На рис. 139 показана типовая конструкция ампулы реперной точки закрытого типа [44]. Приведём её описание.

«Металл заплавлен в тигель из плотного графита с крышкой и внутренним графитовым каналом для погружения термометра. Графитовый тигель помещен в герметично запаянный кварцевый чехол с внутренним кварцевым каналом, который входит в графитовый канал. Ампула заполнена инертным газом таким образом, чтобы давление внутри было равно 1 атм при температуре плавления металла. Ампула требует очень аккуратного обращения. Не допускается переворачивать ампулу вверх дном. Ампулы открытого типа отличаются тем, что кварцевый резервуар соединен с установкой, позволяющей регулировать давление газа в ампуле во время фазового перехода. Такие ампулы используются только в аппаратуре государственного первичного эталона единицы температуры».

V60 ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

1. Поясните принцип работы газового термометра постоянного объёма.
2. Поясните принцип работы газового термометра постоянного давления.
3. Поясните принцип работы газового термометра постоянной температуры.
4. В каких случаях применяется уравнение состояния с вириальными коэффициентами?
5. Что такое реперная точка и почему фазовые переходы удобны для их реализации?
6. Почему в термометрии температура затвердевания воды была заменена тройной точкой воды?
7. Для чего используются катетометры?
8. Первичная и вторичная термометрия.
9. Почему газовый термометр может служить термометром первичным?
10. На чём основана шумовая термометрия?
11. Почему, строго говоря, оптическая пирометрия не является первичной?
12. Для чего используются ленточные вольфрамовые лампы?
13. Чем отличаются ртутные термометры типов А и Б?
14. Сколько температурных интервалов (и какие) существуют в шкале МТШ-90 и какие интерполяционные приборы соответствуют этим диапазонам?
15. Что измеряет термометр Бекмана?
16. Чем обусловлена исключительная роль платиновых термометров сопротивления практически во всех температурных шкалах?
17. Почему реперная точка для Ga осуществляется не по затвердеванию, а по плавлению?
18. Что такое горячий и холодный спай термопары?

19. Принцип действия оптического пирометра с исчезающей нитью.

20. Что такое излучатель «чёрное тело»?

21. Относительно какого электрода определены т.э.д.с. электродов всех термопар?

22. В чём суть компенсационных схем измерения?

23. Что такое геликоид?

Чем ванны сравнения отличаются от печей?

V61 ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленный в учебном пособии материал является второй частью курса, рассматривающего такое важное для химии и химической технологии понятие, как температура. От температуры зависят практически все величины и свойства в химии, не связанные с количеством вещества. Известно, что скорость химической реакции зависит от температуры по экспоненте; сильное влияние температура оказывает на тепловые эффекты химических реакций и фазовые переходы, химические равновесия, поверхностные процессы, электрохимические технологии.

В первой части издания «Теоретические и экспериментальные аспекты обеспечения химических и химико-технологических процессов. Температура. Теория и метрология» были рассмотрены основные понятия термометрии, дан очерк развития понятия температуры, описано состояние метрологического обеспечения температуры.

В настоящем учебном пособии освещены вопросы практической реализации температурных измерений, рассмотрены термометры сопротивления, термопары, жидкостные термометры, газовые, термометры излучения и другие виды измерителей температуры. Приведены также измерительные схемы и устройства, связанные с измерением температуры.

Пособие закладывает базовые основы для успешного решения прикладных задач в области химии и химической технологии, может оказать обучающимся помощь в более продуктивном овладении знаниями и навыками для практической работы на производстве и в научных учреждениях.

V62 БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Лобко В. Н. Теоретические и экспериментальные аспекты обеспечения химических и химико-технологических процессов. Температура. Теория и метрология. Учебное пособие (электронное издание). Изд. Владимирского ГУ. Владимир. 2021.

2. Камке Д., Кремер К. Физические основы единиц измерения. М.: Мир. 1980. 206 с.

3. Температурные измерения. Справочник. Отв. ред. Геращенко О.А. Киев: Наукова думка. 1989. 704 с.

4. Куинн Т. Температура. М.: Мир. 1985. 448 с.

5. Mason E.A., Spurling T.H. “The Virial Equation of State”, Pergamon, 1969. (Перевод: Мэйсон Э.А., Сперлинг Т.Х. Вириальное уравнение состояния. М.: Мир. 1972).

6. Kistemaker J., Keesom W.H. Physica. 12. P. 227. 1946.

7. Попов М.М. Термометрия и калориметрия. Второе издание, полностью переработанное. М: Изд. Московского университета. 1954. 943 с.

8. Garrison J.B., Lawson A.W. An absolute noise thermometer for high temperatures and high pressures/. Rev. Sci. Instr. 20. P. 785 – 794. 1949.

9. Pursey H., Pyatt E.C. Measurement of equivalent noise resistance of a noise thermometer amplifier. J. Sci. Instr. 36. P. 260. 1959.

10. Actis AS., Cibrario A., Crovini L. Methods of noise thermometry above 400 °C. TMCSI. 4. Part 1. P. 355 – 364. 1972.

11. Crovini L. Actis A. Noise thermometry in the range 630 – 962 °C. Metrologia. 14. P. 69 – 78. 1978.

12. Van der Ziel A. “Noise: Sources. Characterisation. Measurement”. Prentice Hall. New York. P. 54. 1970.

13. Klein H.H., Klempt G., Storm L. Measurement of the thermodynamic temperature of 4He at various vapour pressures by a noise thermometer. Metrologia. 15. P. 143 – 154. 1979.

14. Анисимов М.П., Черевко А.Г. Флуктуационные явления в физико-химическом эксперименте. Новосибирск: Наука. 1986. 158 с.

15. Борковский К.Н., Блейлок И.В. Новый метод шумовой термометрии. Приборы для научных исследований. 45. №2. С. 3 – 16. 1974.

16. Decreton M., Binard L., Delrez C. High temperature measurements by noise thermometry. High Temp. – High Pressur. 12. №3. P. 395 – 402. 1980.

17. Бродский А.Д., Саватеев А.В. Новый метод абсолютного измерения температуры. Измерительная техника. 1960. №5. С. 21 – 25.

18. А.С. 530201 СССР, МКИ G 01 K 7/30. Импульсный шумовой термометр. Ф.Г. Мгебрян, Д.О. Шаровский, И.И. Кривоносов. Открытия. Изобретения. 1976. №36. С. 89.

19. Kamper R.A., Zimmerman J.E. Noise thermometry with the Josephson effect. J. Appl. Phys. 42. P. 132 – 136. 1971.

20. Cetas T.C., Swenson C.A. A paramagnetic salt temperature scale 0,9 K to 18 K. Metrologia. 8. P. 46 -– 64. 1972.

21. Методы получения и измерения низких и сверхнизких температур: Справочник. Ред. Б.И. Веркина. Киев: Наукова думка. 1987. 198 с.

22. Gugan D., Michel G.W. Dielectric constant gas thermometry. Metrologia. 16. P. 149 – 167. 1980.

23. https://ru.wikipedia.org/wiki/Закон_смещения_Вина

24. Quinn T. I., Martin J. E. A radiometric determination of the Stefan-Boltzmann constant. PMFC-2, NBC.SP-617, 1983.

25. Lapworth K- C., Quinn T. I., Allnutt L. A. A blackbody source of radiation covering a wavelength range from the ultraviolet to the infrared. J. Phys. E., 3. 116—120 (1970).

26. [1616 Геращ] de Vos J.G. Emissivity of tungsten ribbon. Physica. 20. N 1. 1954. P. 690 – 714.

26. Quinn T. J., Barber C. R. A lamp as a reproducible source of near blackbody radiation for precise pyrometry up to 2700 °C. Metrologia. 3. 1967. P. 19 – 23.

27. Jones T. P., Tapping J. A precision photoelectric pyrometer for the realization of IPTS-68 above 1064,43 °C. Metrologia, 18, 23—31 (1982).

28. Quinn T. J., Chandler T. R. The freezing point of platinum determined by the NPL photoelectric pyrometer. TMCSI, 4, Part 1, 295—309 (1972).

29. Quinn T. J., Martin J. E. Radiometric measurements of thermodynamic temperature between 327 K and 365 K. TMCSI, 5, 103—107 (1982).

30. Quinn T. I., Martin J. E. A radiometric determination of the Stefan-Boltzmann constant. PMFC-2, NBC.SP-617, 1983.

31. Kelsall D. An automatic emissivity-compensated radiation pyrometer. J. Sci. Instr., 40, 1—4 (1963).

32. Murray T. P. The polarized radiation method of radiation pyrometry. TMCSI, 4, Part 1, 619—623 (1972).

33. Berry K. H. New ways to save energy — proceedings of the international seminar held in Brussels, Oct. 1979. Reidel, Dortrecht Holland, 880—889. (1980).

34. Магунов А.Н. Спектральная пирометрия,М.: Физматлит, 2012. – 248 стр.

35. Матвеев М.С., Походун А. И., Сильд Ю.А., Фуксов В.М., Цорин В.Г., Никитин Ю.В., Фотоэлектрический спектрокомпаратор нового поколения для прецизионных измерений в области радиационной термометрии, «Приборы». № 10, 2008, с. 30-38.

36. Русин С.П., Пелецкий В.Э. Тепловое излучение полостей. М.: Энергоатомиздат. 1987. 152 с.

37. Thompson R. D. Recent developments in mercury-in-glass thermometry. TMCSI, 3, Part 1, 201—218 (1962).

38. Hall J. A., Leaver V. A. The design of mercury thermometers for calorimetry. J. Sci. Instr., 36, 183 – 187 (1959).

39. Guildner L. A., Burns G. W. Accurate thermocouple thermometry. High Temperatures – High Pressures, 11, 173—192 (1979).

40. ASTM. Manual on the use of thermocouples in temperature measurement, STP-470A. American Society for Testing and Materials (ASTM), 1974.

41. Рогельберг И.Л., Бейлин В.М. Сплавы для термопар. Справочник. М: Металлургия. 1983. 360 с.

42. Caldwell F. R. Thermoelectric power of platinum-rhodium alloys. J. Res. NBS, 10, 373—380 (1933).

43. ГОСТ Р 8.585-2001 – Государственная система обеспечения единства измерений. Термопары. Номинальные статические характеристики преобразования. {ГОСТ}

44. Информационный портал temperatures.ru. http://temperatures.ru/

45. Evans J. P., Burns G. W. A study of stability of high temperature platinum resistance thermometers. TMCSI, 3, Part 1, 313—318 (1962).

46. Long Guang, Tao Hongtu. Stability of precision high temperature platinum resistance thermometers. TMCSI, 5, 783—787 (1982).

47. Sawada S., Mochizuki T. Stability of 25 ohms platinum thermometer up to 1100 °C. TMCSI, 4, Part 2, 919—926 (1972).

48. Johnston I. S. Resistance Thermometry. Temperature-75, 80—90 (1975).

49. Моисеева Н.П. «Исследование эффекта закалки вакансий в высокотемпературных платиновых термометрах сопротивления», Измерительная техника №4, 1996, стр. 46-48.

50. Электрические измерения. Ред. А.В. Фремке и Е.М. Душина. Изд. 5-е, перераб. и доп. Ленинград.: Энергия. 1980. 392 с.

Учебное электронное издание

ЛОБКО Владимир Николаевич

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ АСПЕКТЫ ОБЕСПЕЧЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ И ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Температура. Термометры и измерительные схемы

Учебное пособие

Издается в авторской редакции

Системные требования: Intel от 1,3 ГГц; Windows XP/7/8/10;
Adobe Reader; дисковод CD-ROM.

Тираж 25 экз.

Владимирский государственный университет
имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых
Изд-во ВлГУ
rio.vlgu@yandex.ru

Институт биологии и экологии ВлГУ
lobko_vn@vlsu.ru