

# 4.2~90K 精密自动绝热量热装置的建立

谭志诚 尹安学 陈淑霞 周立幸

(中国科学院大连化学物理研究所)

李福学 蔡明忠 张淑珍 潘儒文 李湜然 夏永健

(中国计量科学研究院,北京)

低温热容测定无论在理论研究和实际应用上均具有重要意义。由于低温冷沉获得的困难性和低温量热技术的复杂性,至今我国在 4.2~90K 温区内的量热研究工作还开展很少。随着我国低温科学和技术的发展,理论和应用上对低温热容数据的需要,显得十分迫切。为了满足这种需要,我们在已建低温量热装置的基础上<sup>[1]</sup>,将测量温区从 80K 进一步向下延伸到 4.2K,建立了两套在 4.2~90K 温区互相御接的自动绝热量热计。这两套量热计已通过技术鉴定并被确定为测定低温热容的国家标准量热装置。本文简报装置的结构特点及标定结果。

## 一、4.2~25K 机械热键式绝热量热计

图 1 为量热计及其液氮低温恒温器组合体结构示意图。样品容器主体为一由无氧铜制作、表面镀金并带有螺旋盖的薄壁圆筒,其直径 40mm、长 60mm,有效容积约 70ml。圆筒外壁绕有线径为 0.05mm 锰铜加热丝 1700 $\Omega$ ,底部装有铂电阻温度计用来测量样品容器的温度。该温度计由美国 Lake shore 公司制造(编号 NO. 18026, 型号 GR 1000),经澳大利亚国家实验室按 EPT-76 国际临时实用温标在 1.3~30K 温区分度,分度的不确定度为 2mK。

量热系统所有测量导线,均先经液氮池冷却后,通过低温环氧树脂密封进入真空室,再绕经导线控温环进入样品容器。环上绕有加热丝,环与样品容器之间装有一组两接点的镍铬-金铁示差热电偶,借此严格控制环与容器温度一致,从而使量热计样品容器与其周围环境之间沿导线所产生的热漏减到最小。

机械热键系统由齿轮驱动机构、不锈钢连杆和上、下两段密封波纹管组成,转动热键手柄可使样品容器接触或脱离真空室底部,这样可避免使用氦气作热交换气体来冷却试样,从而消除了由于低温下氦气在样品容器表面不稳定的吸附和脱附对热容测量所引起的难以校正的误差。

低温恒温器的冷剂容器为一有效容积 24 升的不锈钢杜瓦瓶。实验时,先注入液氮,待样品容器冷却到 77K 左右,抽出液氮再输入液氮将样品继续冷却到 4.2K。用超导液面计检测杜瓦瓶内液氮面的高度。

## 二、25~90K 充氮冷却式绝热量热计

图 2 为量热计及其恒温器的结构示意图,它主要由样品容器,温度计-加热器组件,导线热

本文 1987 年 2 月 16 日收到。

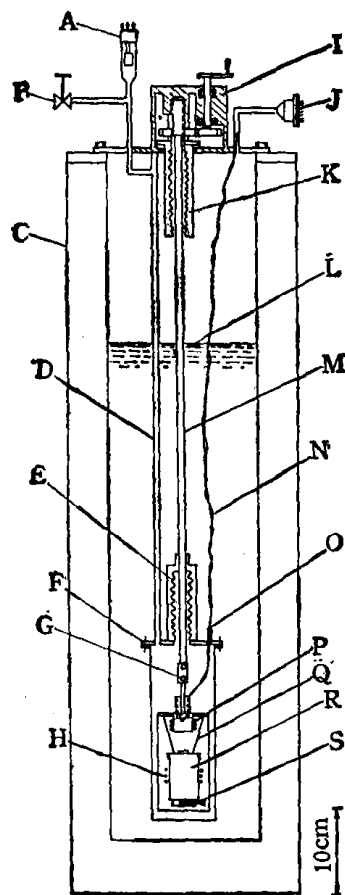


图1 4.2-30 K绝热量热计

A.电离真空规管; B.薄膜隔断真空伐; C.金属杜瓦瓶; D.抽真空管; E.热键下部密封波纹管; F.真空室; G.胶木接套; H.样品空器加热丝; I.热键传动机构; J.引线密封插座接头; K.热键上部密封波纹管; L.液氮; M.热键连杆; N.导线; O.低温环氧树脂密封; P.导线控温环; Q.悬吊丝; R.样品容器; S. Ge 电阻温度计

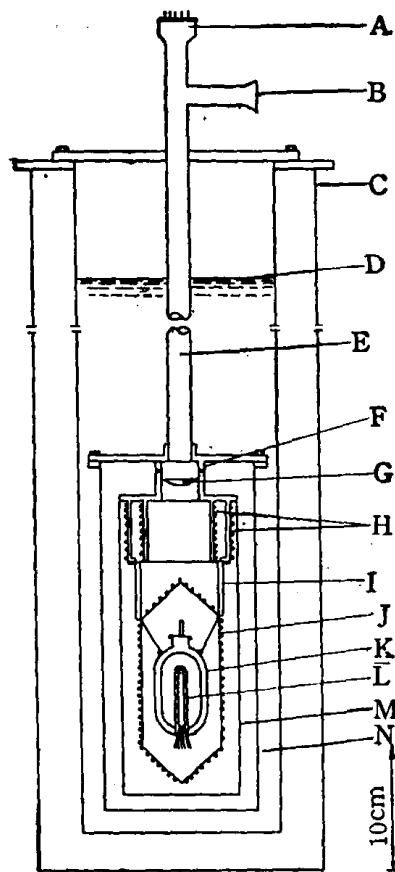


图2 20-90 K绝热量热计

A.导线真空封座; B.高真空系统接口; C.金属杜瓦瓶; D.液氮; E.抽真空管; F.导线热锚; G.防辐射挡板; H.导线控温环; I.连接环; J.绝热屏; K.样品容器; L.温度计与加热器组件; M.辐射屏; N.真空室

锚及控温环、绝热屏、真空室及不锈钢杜瓦容器等组成。

样品容器为全银结构,表面镀金抛光。主体部直径 33mm,高 60mm,壁厚 0.3mm。空容器质量及有效容积分别约为 50g 和 50ml。容器内的中心管阱外壁辐射状焊有 8 片银散热片以促进容器和试样之间的热传导。管内插有阻值为 100Ω 的卡玛丝加热器和标准型低温铂温度计,该温度计由云南仪表厂制造,经中国计量科学院按 IPTS-68 温标分度,其  $R_0 = 24.571493 \Omega$ ,  $W_{100} = 1.39267$ 。

绝热屏是一壁厚为 0.6mm 镀金银套,其结构与 Furukawa 等人<sup>[2]</sup>设计的量热计相似。它由一个圆筒和两个 90° 的圆锥构成。圆筒和圆锥的外表面间隔均匀地开有螺旋沟槽,槽内嵌绕有总阻值为 920Ω 的锰铜丝加热器用于控制屏温,绝热屏与样品容器之间装有一组 10 接点的镀铬-考铜示差热电偶用来指示两者之间的温差。导线控温环有外环和内环两个,其上均绕有加热丝和装置有示差热电偶,通过抽空导管进入真空室的测量导线,依次绕经热锚、外环、内环和绝热屏,最后进入样品容器并达到几乎与之相等的温度。

浸入金属杜瓦瓶内冷剂中的真空室,为一壁厚 2mm 的不锈钢圆筒,其盖与筒体用法兰连接,以 2mm 直径的高纯钢丝密封。当需要冷却试样时,先将其抽空再充入氦气作热交换气体,可使试样冷却到冷剂的最低温度;当需要开始热容测定时,则可借高真空机组抽出氦气并使室内维持  $10^{-4}$ Pa 真空度。

### 三、绝热控制、温度和能量测量

上述两套量热装置的绝热控制均是用我们自行设计和制作的 ACD-79 型自动绝热控制仪实现的,该仪器灵敏度高,稳定性好;其输入灵敏度为  $0.1\mu\text{V}$ ,放大器增益为  $2 \times 10^5$ ,最大漂移为  $\pm 0.2\mu\text{V}/24\text{h}$ 。对于这两套量热计而言,在热平衡期的静态控温最大偏差为 1mK,在开始加热和停止加热瞬间的动态跟踪最大偏差为 5mK,而样品容器的温度变率,在达到热平衡期后,通常能维持在  $0.1\text{mK}/\text{min}$  左右。通过长期的实验考查,结果表明该仪器能很好地满足高精度低温热容测量的自动控温要求。

样品容器的温度用 UJ-42 型直流比较仪式电位差计(上海电表厂制造)测量,其分辨率为  $0.01\mu\text{V}$ ,对所用锗电阻温度计和铂电阻温度计,在相应实验温区内测温系统的精度约为 0.1 mK。

通入样品容器的电能用分辨率为  $1\mu\text{V}$  的数字电压表(北京无线电仪表厂制造,型号 DO-17)测量,加热时间用 JK-1 型数字显示时间测控仪(我们热化学实验室研制)来测量和控制,该仪器装置在电能测量线路中,测量误差为 1ms。温度和能量测量的数据处理用 IBM-PC/XT 计算机完成。

### 四、实验结果

我们测定国际上通用的两种量热标准参考物质——高纯铜和  $\alpha$ -氧化铝在 4.2~90K 温区的热容,并将实验结果与公认的美国标准局发表的数据进行比对,证实了所建量热装置的可靠性。

高纯铜试样由四川仪表一厂制造,其纯度为 99.9999%,试样加工成直径 35mm,长 60mm 的棒条。用 1:1 硝酸溶液和盐酸溶液清洗,再用蒸馏水冲洗并置空气中干燥。最后在高真空 ( $10^{-4}$ Pa)  $800^\circ\text{C}$  下退火 2h,然后缓冷到室温。热容测定所用试样的质量为 406.393g。

$\alpha$ -氧化铝试样为上海试剂一厂制造的纯度为 99.993Wt% 的光谱纯试剂,使用前经 1920~1970K 预处理 2h, X-射线衍射分析表明经此处理后的试样全系  $\alpha$ -相。装入量热计内的试样质量为 35.5130g。

在 4.2~25K 测量高纯铜的热容,并用加权最小二乘法拟合实验数据,获得如下多项式方程:

$$C_p = \sum_{i=1}^6 A_i T^{2i-1} \text{ (mJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}\text{)},$$

式中

$$A_1 = 6.70400 \times 10^{-1}, \quad A_2 = 4.821153 \times 10^{-2}, \quad A_3 = 5.426395 \times 10^{-6}$$

$$A_4 = 8.336319 \times 10^{-8}, \quad A_5 = -1.792599 \times 10^{-10}, \quad A_6 = 1.397155 \times 10^{-13}.$$

上式计算值与实测值的标准偏差为  $\pm 0.84\%$ , 与美国标准局 osborne 等<sup>[3]</sup>数据的标准偏差为 0.88%。

在 25~90K 测量  $\alpha$ -氧化铝的热容, 并用最小二乘法拟合实验数据, 获得如下多项式方程:

$$C_p = \sum_{i=0}^6 A_i x^i \text{ (J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}\text{)},$$

式中

$$\begin{aligned} A_0 &= 2.656727, & A_1 &= 4.995634, & A_2 &= 2.948665 \\ A_3 &= 0.103174, & A_4 &= -0.409567, & A_5 &= 0.03465246 \\ A_6 &= 0.1049203, & x &= (T - 59.171)/33.337. \end{aligned}$$

上式计算值与实验值的标准偏差为  $\pm 1.5\%$ — $\pm 0.3\%$ , 与美国标准局 Ditmars 等<sup>[4]</sup> 数据的标准偏差为  $\pm 0.75\%$ — $\pm 0.1\%$ .

### 参 考 文 献

- [1] Tan Zhicheng, Zhou Lixing, Chen Shuxia, Yin Anxue, Sun Yi, Ye Jinchun and Wang Xiukun, *Scientia Sinica*, Ser. B, 30(1983), 1014.
- [2] Furukawa, G. T., Reily, M. L., *J. Res. Nat. Bur. Stand. U. S.*, 74A (1970), 617.
- [3] Osborne, D. W., Flotow, H. E. and Schreiner, F., *Rev. Sci. Instr.*, 38(1967), 159.
- [4] Ditmars, D. A., Ishihara, S., Chang, S.S., Bernstein, G. and West, E. D., *J. Res. Nat. Bur. Stand. U. S.*, 87 (1982), 2: 159.