

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ УКРАИНЫ

А.Г.Подольский

Л.З.Лубяный

Н.Е.Оверко

СВОЙСТВА ВЕЩЕСТВ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

**Справочное пособие
для студентов специальности**

8.090507 “Криогенная техника и технология”

Утверждено
редакционно-издательским
советом университета
протокол № 2 от 14.05.03г.

Харьков НТУ "ХПИ" 2003

ББК 31.26
УДК 621.56
П44

Рецензенты: Н.Т. Черпак, доктор физ.–мат. наук, профессор,
Институт радиоэлектроники НАН Украины.
А. И. Осецкий, доктор физ.–мат. наук, профессор,
ЗАО «Институт криогенных технологий».

Подольский А. Г., Лубяный Л. З, Оверко Н. Е. Свойства веществ при низких температурах: Справочное пособие. - Харьков: НТУ «ХПИ», 2003. – 124 с. - Русск. яз.

В учебном пособии содержатся справочные данные по теплофизическим, механическим, электрическим и магнитным свойствам технических материалов. Кратко изложены свойства криогенных сред. В приложении приведены графические зависимости криогенных веществ в широком диапазоне температур и давлений.

Для студентов 8.090507 «Криогенная техника и технология». Может быть полезно студентам других специальностей.

У навчальному посібнику наведені довідкові дані з теплофізичних, електричних та магнітних властивостей технічних матеріалів. Коротко описані властивості криогенних середовищ. У додатку наведені графічні дані криогенних речовин у широкому діапазоні температур і тиску.

Для студентів 8.090507 «Криогенна техніка и технологія». Може бути корисним для студентів різних спеціальностей.

Ил. 62. Табл. 21. Библиогр.20.

ББК 31.26

© А.Г. Подольский, Л.З.Лубяный,
Н.Е.Оверко, 2003 г.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Развитие криогенной техники в последние десятилетия характеризуется как существенным совершенствованием и созданием принципиально новых машин и установок, так и быстрым внедрением их в различные отрасли народного хозяйства: химия, металлургия, электротехника, электроника, биология, пищевая промышленность, медицина и др.

Этому способствовали успехи, достигнутые в области материаловедения, в частности, создание новых высокотемпературных сверхпроводниковых материалов и изделий из них — проводов, кабелей, лент со стабилизацией серебром. Существенно расширились традиционные области применения искусственного холода, возникли новые области технического использования более низких температур. Получила значительное развитие промышленность по изготовлению новых машин и аппаратов холодильной техники, промышленных и бытовых кондиционеров.

Получение низких температур до $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ (173 К) и сферы их применения относятся к технике умеренного холода. Методы получения температур в области 170—70 К относятся к технике глубокого охлаждения. Область еще более низких температур 70—0,3 К охватывают термином криогенная техника. В технике умеренного холода, глубокого охлаждения и криогенной техники для получения требуемых температур используются разные хладоагенты. Меняются физические свойства различных материалов с изменением температуры, проявляются новые, типично низкотемпературные свойства (например, сверхпроводимость). Все это надо учитывать при тепловых, прочностных, электрических расчетах.

Однако учебная литература по холодильной и криогенной технике крайне редко издается в Украине. Это создает определенные трудности при выполнении курсовых и дипломных работ.

В предлагаемом пособии содержатся описания всех основных свойств технических материалов при низких температурах, а также холодильных и криогенных сред.

УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

a – коэффициент температуропроводности;	$T_{кр}, t_{кр}$ – температура критическая;
c – теплоемкость;	$V_{кр}$ – удельный объем критический;
c_p – теплоемкость при постоянном давлении;	α – коэффициент теплоотдачи;
c_v – теплоемкость при постоянном объеме;	$\bar{\alpha}$ – коэффициент линейного расширения;
i – энтальпия;	β – коэффициент объемного расширения;
κ – показатель адиабаты;	ρ – плотность;
L – определяющий размер;	ε – степень черноты;
P – давление;	λ – коэффициент теплопроводности;
$P_{кр}$ – давление критическое;	μ – коэффициент динамической вязкости;
q – плотность теплового потока;	ν – коэффициент кинематической вязкости;
R – удельная газовая постоянная;	σ – коэффициент поверхностного натяжения.
r – теплота парообразования;	
T, t – температура;	

СООТНОШЕНИЕ ОСНОВНЫХ ВЕЛИЧИН В РАЗНЫХ СИСТЕМАХ ЕДИНИЦ

Энергия

$$1 \text{ Дж} = 0,239 \text{ кал} = 10^7 \text{ эрг}$$
$$1 \text{ кал} = 4,1868 \text{ Дж} = 0,427 \text{ кгс}\cdot\text{м}$$
$$1 \text{ кВт}\cdot\text{ч} = 3,6\cdot 10^6 \text{ Дж} = 860\cdot 10^3 \text{ кал}$$

Давление

$$1 \text{ Па} = 1 \text{ Н/м}^2 = 1,02\cdot 10^{\square 5} \text{ кгс/см}^2 = 7,5024\cdot 10^{\square 3} \text{ мм рт. ст.}$$
$$1 \text{ бар} = 10^5 \text{ Па} = 1,02 \text{ кгс/см}^2 = 750,24 \text{ мм рт. ст.}$$
$$1 \text{ кгс/см}^2 = 0,980665 \text{ бар} = 735,6 \text{ мм рт. ст.}$$

Коэффициент динамической вязкости

$$1 \text{ Н}\cdot\text{с/м}^2 = 0,102 \text{ кгс}\cdot\text{с/м}^2 = 1,02\cdot 10^{\square 2} \text{ Пз} = 0,102 \text{ кгс/(м}\cdot\text{с)}$$
$$1 \text{ Пз} = 100 \text{ сПз} = 1 \text{ дин}\cdot\text{с/см}^2 = 360 \text{ кгс/(м}\cdot\text{с)} = 0,0102 \text{ кгс}\cdot\text{с/м}^2$$

Коэффициент кинематической вязкости

$$1 \text{ м}^2/\text{с} = 3600 \text{ м}^2/\text{ч} = 10^4 \text{ см}^2/\text{с} = 10^4 \text{ Ст}$$
$$1 \text{ Ст} = 1 \text{ см}^2/\text{с} = 100 \text{ сСт} = 10^{\square 4} \text{ м}^2/\text{с}$$

Коэффициент теплопроводности

$$1 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)} = 0,86 \text{ ккал/(м}\cdot\text{ч}\cdot\text{°C)} = 360 \text{ кал/(см}\cdot\text{с}\cdot\text{°C)}$$
$$1 \text{ ккал/(м}\cdot\text{ч}\cdot\text{град)} = 1,163 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$$

Коэффициент теплоотдачи

$$1 \text{ Вт/(м}^2\cdot\text{К)} = 0,86 \text{ ккал/(м}^2\cdot\text{ч}\cdot\text{°C)} = 0,36\cdot 10^5 \text{ кал/(см}^2\cdot\text{с}\cdot\text{°C)}$$

Таблица 1.1 — Основные физические свойства некоторых газов [1]

Газ	Химическая формула	Молекулярная масса	Газовая постоянная R , Дж/(кг·К)	T_s при $1,013 \cdot 10^5$ Па, К	ρ при 0°C и $1,013 \cdot 10^5$ Па, кг/м ³	$T_{кр}$, К	$p_{кр} \cdot 10^{-5}$, Па	$\rho_{кр}$, кг/м ³	c при 20°C и 10^5 Па, кДж/(кг·К)		k	r при 10^5 Па, кДж/кг	λ при 0°C и 10^5 Па, Вт/(м·К)	$\mu \cdot 10^5$, Н·с/м ² при 0°C , 10^5 Па
									c_p	c_v				
Аммиак	NH ₃	17,032	488,16	239,75	0,771	405,55	112,9	235	2,219	1,675	1,29	1373,3	0,0215	0,918
Ацетилен	C ₂ H ₂	26,036	319,34	189,15	1,171	308,65	62,4	230	1,683	1,352	1,24	829,0	0,0184	0,935
Бензол	C ₆ H ₆	78,108	106,45	353,25	—	562,6	49,2	304	1,252	1,139	1,10	393,6	0,0088	0,72
n-Бутан	C ₄ H ₁₀	58,12	143,05	272,65	2,673	425,16	37,96	228	1,918	1,733	1,11	386,4	0,0135	0,81
Двуокись азота	NO ₂	46,01	180,71	294,35	—	431,35	98,1	—	0,804	0,615	1,31	711,8	0,0400	—
Двуокись серы	SO ₂	64,066	129,78	263,15	2,927	430,65	78,8	525	0,632	0,502	1,25	393,6	0,0077	1,17
Двуокись углерода	CO ₂	44,011	188,91	194,65 (возг)	1,976	304,19	73,82	468	0,837	0,653	1,30	573,6	0,0137	1,37
Метан	CH ₄	16,04	518,3	111,7	0,717	190,7	46,5	162	2,223	1,700	1,31	510	0,0300	1,03
Окись углерода	CO	28,01	297,0	81,63	1,250	132,92	35,80	301	1,047	0,754	1,40	216	0,0226	1,66
n-Пентан	C ₅ H ₁₂	72,146	115,24	309,22	—	469,77	33,74	232	1,716	1,574	1,09	360,1	0,0128	0,874
Пропан	C ₃ H ₈	44,094	188,56	231,08	2,020	369,99	42,64	225	1,863	1,650	1,13	427,0	0,0148	0,795
Пропилен	C ₃ H ₆	42,078	197,59	225,45	1,914	365,05	46,0	233	1,633	1,436	1,17	439,6	—	0,835
Сероводород	H ₂ S	34,08	243,96	212,95	1,539	373,55	185,2	—	1,059	0,804	1,30	548,5	0,0131	1,17
Фтор	F ₂	38,00	218,7	85,03	—	143,96	55,90	473	—	—	—	168	—	—
Хлор	Cl ₂	70,914	117,24	239,11	3,217	417,15	77,1	573	0,481	0,355	1,36	305,4	0,0072	1,29
Хлористый метил	CH ₃ Cl	50,49	164,67	249,05	2,308	416,25	66,72	370	0,741	0,582	1,28	405,7	0,0085	0,989
Этан	C ₂ H ₆	30,068	276,52	184,52	1,357	305,5	49,13	212	1,729	1,444	1,20	485,7	0,0180	0,85
Этилен	C ₂ H ₄	28,052	296,39	169,44	1,261	282,65	50,6	220	1,528	1,222	1,25	481,5	0,0164	0,985

Таблица 1.2 — Основные сведения о некоторых холодильных агентах [1]

Холодильный агент	Химическая формула	Обозначение	Молекулярная масса	t_n , при 760 мм.рт. ст., °C	$t_{кр}$, °C	$p_{кр} \cdot 10^5$, Па	$v_{кр}$, м ³ /кг	t_3 , °C	k	Tr	$\frac{T_{кр}}{T_n}$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Неорганические соединения											
Вода	H ₂ O	—	18,016	100,0	374,12	221,2	3,00	0	1,33	26,02	1,737
Аммиак	NH ₃	—	17,032	-33,4	132,4	112,9	4,130	-77,7	1,30	23,25	1,692
Углекислота	CO ₂	—	44,011	-78,5	31,0	73,8	2,156	-56,6	1,30	—	—
Сернистый ангидрит	SO ₂	—	64,066	-10,0	157,5	78,8	1,920	-75,3	1,26	22,65	1,636
Закись азота	N ₂ O	—	44,020	-88,46	36,5	72,7	2,188	-90,8	—	21,40	1,677
Шестифтористая сера	SF ₆	—	146,000	-63,8	45,55	37,6	1,325	-50,8	1,07	—	—
Дериваты насыщенных углеводородов											
Четыреххлористый углерод	CCl ₄	Ф-10	153,80	76,7	283,14	45,6	1,792	-22,9	1,18	20,44	1,590
Монофтортрихлорметан	CFCl ₃	Ф-11	137,39	23,7	189,0	43,7	1,805	-111,0	1,13	20,10	1,587
Дифтордихлорметан	CF ₂ Cl ₂	Ф-12	120,92	-29,8	112,04	41,2	1,793	-155,0	1,14	19,86	1,579
Трифтормонохлорметан	CF ₃ Cl	Ф-13	104,47	-81,5	28,78	38,6	1,721	-180,0	—	19,50	1,575
Трифтормонобромметан	CF ₃ Br	Ф-13B1	148,90	-58,7	67,50	40,5	—	-143,2	1,116	20,62	1,588
Тetraфторметан	CF ₄	Ф-14	88,01	-128,0	□45,5	37,5	1,580	-184,0	1,220	19,81	1,576
Монофтордихлорметан	CHFCl ₂	Ф-21	102,92	8,90	178,5	51,66	1,915	-135,0	1,160	21,05	1,601
Дифтормонохлорметан	CHF ₂ Cl	Ф-22	86,48	-40,84	96,13	49,86	1,95	-160,0	1,160	20,80	1,590
Трифторметан	CHF ₃	Ф-23	70,01	-82,2	—	—	—	-160,0	—	—	—
Дихлорметан	CH ₂ Cl ₂	Ф-30	84,94	41,6	235,4	59,7	—	96,7	1,18	21,4	1,622
Хлористый метил	CH ₃ Cl	Ф-40	50,49	-23,74	143,1	66,8	2,70	-97,6	1,20	20,7	1,669
Трифтортрихлорэтан	CF ₃ —CCl ₃	Ф-113	187,39	47,7	214,1	34,15	1,735	-36,6	1,09	20,2	1,520
Тetraфтордихлорметан	CF ₂ Cl ₂ —CF ₂ Cl	Ф-114	170,91	3,5	145,8	32,75	1,715	-94,0	1,107	—	1,517
Пентафтормонохлорэтан	CF ₂ Cl—CF ₃	Ф-115	154,48	-38,0	80,0	32,4	1,680	-106,0	1,09	20,63	1,502
Дифтормонохлорэтан	H ₃ —CF ₂ Cl	Ф-142	100,48	-9,25	136,45	41,5	2,35	-130,8	1,135	20,64	1,553
Трифторэтан	CH ₃ —CF ₃	Ф-143	84,04	-47,6	73,1	37,76	2,305	-111,3	—	20,45	1,535
Дифторэтан	CH ₃ —CHF ₂	Ф-152	66,05	-25,0	113,5	44,9	2,740	—	—	20,64	1,558
Хлористый этил	CH ₃ —CH ₂ Cl	Ф-160	64,52	12,2	187,2	52,46	3,03	-138,7	1,16	20,68	1,613
Перфторпропан	C ₃ F ₈	Ф-218	188,03	-36,7	71,9	26,79	1,59	—	—	19,9	1,460

Таблица 1.2 — Продолжение

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
n-Перфторбутан	C ₄ F ₁₀	Ф-31-10	238,04	-1,72	113,3	23,32	1,588	—	—	20,6	1,420
Азеотропная смесь (48,8% Ф-22 и 51,2% Ф-115 по массе)	—	Ф-502	111,64	-45,6	90,0	42,66	1,788	—	—	—	1,596
Циклические органические соединения											
Октафторциклобутан	C ₄ F ₈	Ф-С318	200,04	-5,97	115,32	27,83	1,613	-40,2	—	20,74	1,454
Насыщенные углеводороды											
Этан	C ₂ H ₆	Ф-170	30,06	-88,6	32,1	49,33	4,7	-183,2	1,25	18,86	1,654
Пропан	C ₃ H ₈	Ф-290	44,10	-42,17	96,8	42,56	4,46	-187,1	1,13	19,36	1,602
n-Бутан	C ₄ H ₁₀	—	58,08	-0,6	153,0	35,30	4,29	-135,0	—	—	—
Изобутан	(CH ₃) ₃ CH	—	58,12	-11,7	133,7	36,97	—	-159,6	—	19,48	1,556
n-Пентан	C ₅ H ₁₂	—	72,10	36,0	197,0	32,95	4,29	-131,5	1,09	—	—
Ненасыщенные углеводороды и их дериваты											
Этилен	C ₂ H ₄	—	28,05	-103,7	9,5	50,6	4,62	-169,5	—	18,94	1,668
Пропилен	CH ₂ =CH-C H ₃	—	42,08	-47,7	91,4	46,0	4,28	-185,0	—	19,54	1,617
Дихлорэтилен (смесь cis и trans)	C ₂ H ₂ Cl ₂	—	96,90	50,0	243,0	54,92	—	-56,6	1,14	21,73	1,597
Дифторэтилен	CH ₂ =CF ₂	—	64,04	-85,7	30,1	44,28	2,40	—	—	—	1,618
Дифтормонохлорэтилен	CHCl=CF ₂	—	98,49	-18,6	127,4	44,62	2,00	—	—	21,11	1,573
Бромистый винил	CH ₂ =CHBr	—	106,90	15,6	—	—	—	-140,0	1,20	21,50	—
Алифатические амины											
Метиламин	CH ₃ NH ₂	—	31,06	-6,7	156,9	74,5	—	92,5	1,18	23,29	1,614
Этиламин	C ₂ H ₅ NH ₂	—	45,08	7,0	164,6	54,7	—	-93,0	1,15	22,50	1,566
Органические кислородные соединения											
Диметиловый эфир	C ₂ H ₆ O	—	46,07	-24,80	126,9	53,90	3,685	-138,0	—	20,70	1,611
Диэтиловый эфир	C ₄ H ₁₀ O	—	74,12	-34,48	194,0	36,50	3,770	-116,3	1,08	20,72	1,518
Метилформиат	HCOOCH ₃	—	60,03	-31,20	214,0	60,02	2,865	□100,4	1,12	22,40	1,601

2. СВОЙСТВА КРИОГЕННЫХ СРЕД

Таблица 2.1 — Физико–технические свойства криогенных веществ [1]

Свойства	Ксенон Xe	Криптон Kr	Кислород O ₂	Аргон Ar	Воздух	Азот N ₂	Неон Ne	Водород H ₂	Гелий He ⁴
Температура кипения $T_{\text{кип}}$, К $p=10^5$ Па	164,8	119,6	90,05	87,17	78,8/ 81,6	77,24	27,04	20,22	4,20
Молекулярная масса, кг/моль	131,30	83,80	32,0	39,94	28,96	28,02	20,18	2,02	4,00
Удельная газовая постоянная R , Дж/(кг·К)	63,8	100,3	259,9	208,5	287	296,7	411,7	4124,3	2079
Показатель адиабаты, $\kappa=C_p/C_v$	1,7	1,67	1,40	1,68	1,40	1,40	1,68	1,41	1,66
Плотность ρ , кг/м ³ :									
газа при 0°С и $1,01 \cdot 10^5$ Па	5,85	3,74	1,43	1,78	1,29	1,25	0,90	0,09	0,18
насыщенного пара, т.кн ¹	13,60	8,00	4,48	3,78	3,23	4,54	9,55	1,30	16,38
жидкости, т.кн	3060	2400	1136	1390	877	808	1206	70,87	124,8
твердой фазы, т.т. ²	3640	2900	1370	1624	—	947	1442	86,64	380
Тройная точка:									
температура $T_{\text{т.т.}}$, К	161,37	115,76	54,35	83,78	64/60	63,15	25,54	13,81	λ при
давление $P_{\text{т.т.}}$, кН/м ²	81,6	73,6	0,15	68,76	12,3/ 7,12	12,53	43,4	7,04	при 2,17К
Теплота фазового перехода, кДж/кг:									
парообразования, т.кн	96,2	107,5	212,3	159,6	205	197,6	86,1	445,9	20,2
плавления, т.т.	17,6	19,5	13,90	29,5	—	25,8	16,8	58,2	5,7 при 3,5К
Теплоемкость C_p , кДж/(кг·К):									
газа при 0°С и $1,01 \cdot 10^5$ Па	0,16	0,25	0,92	0,52	1,00	1,04	1,03	14,3	5,275
насыщенного пара, т.кн	—	—	1,03	0,57	1,53	1,19	1,8	12,15	8,35
жидкости, т.кн	3,41	0,528	1,63	1,00	1,86	1,96	1,25	9,67	5,19
твердой фазы, т.т.	—	0,42	1,42	0,84	—	1,67	1,25	2,93	—
Коэффициент теплопроводности λ , Вт/(м·К):									
газа при 0°С и $1,01 \cdot 10^5$ Па	0,005	0,084	0,024	0,016	0,024	0,024	0,044	0,159	0,150
насыщенного пара $\cdot 10^2$, т.кн	0,33	0,39	0,82	0,60	0,73	0,76	0,46	1,52	0,65
жидкости, т.кн	0,074	0,089	0,150	0,127	0,149	0,136	0,115	0,119	0,027
твердой фазы, т.т.	—	0,530	—	0,280	—	—	0,300	—	—
Вязкость динамическая μ , МН·с/м ² :									
газа при 0°С и $1,01 \cdot 10^5$ Па	21,0	23,2	19,2	21,0	17,1	16,8	29,7	8,4	19,5
насыщенного пара, т.кн	13,6	10,3	7,5	7,1	5,6	5,3	4,5	1,1	1,27
жидкости, т.кн	461	373	189	280	185	147	128	13,3	3,0
Поверхностное натяжение $\sigma \cdot 10^3$, н/м ² , т.кн	—	—	13,5	12,5	—	8,9	4,85	1,93	0,09
Диэлектрическая постоянная жидкости ϵ , т.кн	—	—	1,48	1,52	—	1,43	—	1,23	1,048

1 — т.кн — точка кипения при нормальном давлении $P = 1,03 \cdot 10^5$ Па;

2 — т.т. — тройная точка.

2.1. Среды, отличные от водорода и гелия

Сведения о некоторых термодинамических и транспортных свойствах жидкостей, в основном используемых в криогенной технике, приведены в таблице 2.2.

Метан является главным компонентом природного газа. Он представляет прозрачную бесцветную жидкость, которая кипит при 101,3 кПа при 111,7 К и замерзает при 88,7 К. Жидкий метан имеет плотность, примерно равную половине плотности азота (424,1 кг/м³). Метан образует взрывоопасные смеси с воздухом при концентрациях в пределах от 58 до 13,3 % по объему. Перевозка жидкого метана в больших количествах осуществлялась в танкерах.

Жидкий кислород имеет характерный голубой цвет, обусловленный присутствием полимерной или сгруппированной в длинную цепочку молекулы O₄. При давлении 101,3 кПа жидкий кислород кипит при 90,18 и замерзает при 54,4 К. Насыщенный кислород при 101,3 кПа имеет большую плотность, чем вода при 15°С (плотность жидкого кислорода равна 1141 кг/м³).

Кислород обладает слабыми магнитными свойствами (парамагнетик) в отличие от других криожидкостей, которые немагнитны. Путем измерения магнитной чувствительности даже небольшие количества кислорода могут быть обнаружены в смесях других газов. Благодаря высокой химической активности кислорода при обращении с ним следует применять определенные меры безопасности. Имели место крупные взрывы смесей кислорода с углеводородными смазочными материалами. Кислород с атомным весом 16 имеет три устойчивых изотопа с массовыми числами 16, 17, 18. Относительное соотношение этих трех изотопов 10000:4:20. Кислород в больших количествах производится путем ректификации жидкого воздуха, поскольку он является второй по количеству составляющей воздуха (20,95% по объему или 23,2% по весу).

Жидкий аргон — прозрачная бесцветная жидкость со свойствами, похожими на свойства жидкого азота. Он является инертным и нетоксичным. При давлении 101,3 кПа жидкий аргон кипит при 87,3 и замерзает при 83,8 К. Насыщенный жидкий аргон при 101,3 кПа имеет большую плотность, чем кислород, как это и следовало ожидать, поскольку аргон имеет больший молекулярный вес, чем кислород (плотность аргона 1394 кг/м³ для насыщенной жидкости при 101,3 кПа). Разность между нормальной точкой кипения и точкой замерзания для аргона составляет всего 3,5 К. Аргон имеет три устойчивых изотопа с массовыми числами 36, 38 и 40, относительное содержание которых в атмосфере составляет 339:63:100000. Концентрация аргона в атмосферном воздухе составляет 0,934% по объему или 1,25% по весу. Так как точка кипения аргона лежит между точками кипения жидкого кислорода и жидкого азота (немного ближе к точке кипения жидкого кислорода), аргон грубой очистки (с чистотой 90–95%) может быть получен, если добавить в систему разделения воздуха дополнительную аргоноразделительную колонну.

Таблица 2.2 — Некоторые свойства криожидкостей при температуре нормального кипения [2]

Свойства насыщенных жидкостей при 101,3 кПа	Гелий-3	Гелий-4	Водород	Неон	Азот	Воздух	Фтор	Аргон	Кислород	Метан
Точка нормального кипения, К	3,19	4,214	20,27	27,09	77,36	78,8	85,24	87,28	90,18	111,7
Критическая температура, К	3,32	5,20	33,2	44,4	126,1	133	144,0	150,7	154,6	190,7
Критическое давление, МПа	0,117	0,229	1,315	2,65	3,39	3,92	5,57	4,89	5,08	4,64
Тройная точка, К	—	а	13,9	24,54	63,2	—	53,5	83,8	54,4	88,7
Давление в тройной точке, кПа	—	б	7,20	43,3	12,85	—	0,221	68,8	0,152	10,0
Плотность, кг/м ³	58,9	124,8	70,79	1206	807,3	874	1507	1394	1141	424,1
Скрытая теплота плавления, кДж/кг	8,49	20,90	443	85,9	199,3	205	166,3	161,9	213	511,5
Удельная теплоемкость, кДж/(кг·К)	4,61	4,48	9,68	1,83	2,05	1,96	1,54	1,136	1,695	3,461
Вязкость, Па·с	1,62	3,56	13,2	130	158	168	244	252	190	118
Теплопроводность, МВт/(м·К)	17,1	27,2	118,5	113	139,6	141	148	123,2	151,4	193,1
Диэлектрическая постоянная ϵ_k	—	1,049	1,226	1,118	1,434	1,445	1,43	1,52	1,484	1,676
Скорость звука	115	181	1189	—	856	866	—	847	902	1411

а — температура в λ -очке 2,171 К.

б — давление в λ -точке 5,073 кПа.

Жидкий фтор — светло-желтая жидкость, имеющая нормальную точку кипения 85,24К. При 53,5К и 101,3 кПа жидкий фтор замерзает в виде желтого твердого газа, однако при дальнейшем охлаждении до 45,6 К цвет его переходит в белый. Жидкий фтор является одной из наиболее плотных криожидкостей (плотность при нормальной точке кипения 1507 кг/м³).

Фтор как химическое вещество характеризуется исключительной химической активностью, как это показывает значение электродвижущей силы его электрохимического полуэлемента ($E = -2,85 \text{ В}$). Фтор вступает в реакцию с почти всеми неорганическими веществами. Если фтор вступает в контакт с углеводородами, происходит его самовоспламенение с большой теплотой реакции, которой иногда бывает достаточно, чтобы загорелся металлический контейнер для фтора. Такие металлы, как низкоуглеродистая нержавеющая сталь и монель, которые используются в системах, содержащих фтор, вырабатывают защитную поверхностную пленку, когда они вступают в контакт с газообразным фтором. Эта поверхностная пленка предотвращает распространение реакции между фтором и металлом в объем металла.

Фтор чрезвычайно токсичен. Предельная смертельная концентрация для животных составляет 200⁰/₀₀·ч [3]. Это значит, что при времени действия 1 ч концентрация фтора 200 частиц на миллион смертельна; при времени действия 15 мин смертельной концентрацией является 800 %, а при времени действия 4 ч до 50⁰/₀. Максимальной допустимой дозой при воздействии фтора на человека обычно считается приблизительно 1⁰/₀₀·ч. Присутствие фтора в воздухе может быть обнаружено по его острому едкому запаху при концентрациях от 1 до 3⁰/₀₀·ч. В связи с чрезвычайной токсичностью жидкий фтор не нашел широкого применения.

Жидкий азот представляет собой прозрачную бесцветную жидкость, напоминающую по виду воду. При стандартном атмосферном давлении (101,3 кПа) жидкий азот кипит при 77,36 и замерзает при 63,2 К. Насыщенный жидкий азот при 101,3 кПа имеет плотность 807 кг/м³ в сравнении с водой, которая при 15,6 °С имеет плотность 999 кг/см³. Одно из существенных отличий свойств жидкого азота и воды (не считая, конечно, разницы нормальных температур кипения) состоит в том, что теплота парообразования азота более чем на порядок меньше, чем у воды. При нормальной точке кипения теплота парообразования жидкого азота составляет 193,3 кДж/кг, в то время как у воды она равна 2257 кДж/кг. Азот с атомным номером 14 имеет два устойчивых изотопа с массивными числами 14 и 15. Относительное содержание этих двух изотопов составляет 10000:38. Разделить достаточно трудно. Поскольку азот является главной составляющей частью воздуха (78,08% по объему или 75,45% по весу), он получается в промышленных масштабах путем ректификации жидкого воздуха.

Неон — еще один газ, который может быть получен как побочный продукт воздухоразделительной установки. Жидкий неон — прозрачная бесцветная жидкость, которая кипит при 101,3 кПа, 27,09 К и замерзает при 24,54 К. Точка кипения неона несколько выше точки кипения жидкого водорода. Однако то обстоятельство, что неон инертный газ, имеет более высокую теплоту преобразования на единицу объема и более высокую плотность, делают его более перспективным криоагентом, чем водород. Неон (атомный вес 20,183) имеет три устойчивых изотопа с массовыми числами 20,21 и 22, которые встречаются в атмосферном воздухе в пропорции 10000:28:971.

2.2. Водород

Точка нормального кипения водорода равна 20,3 К, плотность при температуре нормального кипения всего 70,79 кг/м³. Плотность жидкого водорода составляет примерно 1/14 плотности воды, т.е. жидкий водород — одна из самых легких жидкостей. Жидкий водород представляет жидкость, не имеющую запаха и цвета, и один не поддерживает горения. Однако в смеси с кислородом или воздухом водород легко воспламеняется. Экспериментальные работы показали, что водородно–воздушная смесь взрывоопасна в неограниченном объеме в диапазоне концентраций от 18 до 59% водорода по объему.

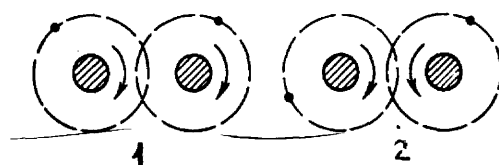
Таблица 2.3 — Равновесная концентрация пара–водорода в равновесном водороде

Температура, К	Мольная концентрация пара-водорода	Температура, К	Мольная концентрация пара-водорода
20,27	0,9980	100	0,3947
30	0,9702	120	0,3296
40	0,8873	140	0,2980
50	0,7796	160	0,2796
60	0,6681	180	0,2676
70	0,5588	200	0,2597
80	0,4988	250	0,2526
90	0,4403	300	0,2507

Природный водород представляет смесь двух изотопов: обычный водород (атомная масса 1) и дейтерий (атомная масса 2). Водород двуатомный газ и состоит из молекул Н₂ и HD (дейтеро-водород) в соотношении 3200:1. Существует третий неустойчивый изотоп водорода — тритий, однако он очень редко встречается в природе из-за его радиоактивности и короткого периода полураспада.

Одним из свойств водорода, которое выделяет его из ряда других веществ, является то, что он может существовать в двух различных модификациях: орто-водород и пара-водород. Смесь этих двух модификаций при высоких температурах называется нормальным водородом, который содержит 75% орто- и 25% пара-водорода по объему. Равновесная (катализируемая) смесь $o\text{-H}_2$ и $p\text{-H}_2$ при любой заданной температуре называется равновесным водородом ($e\text{-H}_2$). Зависимость равновесной концентрации $p\text{-H}_2$ как функции температуры приводится в таблице 2.3. В нормальной точке кипения водорода (20,3 К) равновесный водород имеет состав 0,20% $o\text{-H}_2$ и 99,80% $p\text{-H}_2$. Можно считать, что это практически чистый $p\text{-H}_2$.

Различие двух форм молекул водорода связано со спином частиц, составляющих молекулы. Молекула водорода состоит из двух протонов и двух электронов. Два протона обладают спином, что увеличивает угловой момент ядра, как показано на рисунке 2.1. Когда спины ядер направлены в одну сторону, векторы угловых моментов для двух протонов имеют общее направление. Эта модификация водорода называется орто-водородом. Когда ядра имеют противоположные спины, векторы угловых моментов направлены противоположно. Эта модификация водорода называется пара-водородом.



1 — орто-водород; 2 — пара-водород

Рисунок 2.1 — Орто- и пара-водород

Дейтерий может также существовать в виде орто- и пара-модификаций. Ядра дейтерия состоят из одного протона и одного нейтрона, и высокотемпературная смесь (смесь нормального дейтерия) состоит из двух третей орто-дейтерия и одной трети пара-дейтерия. При снижении температуры дейтерия $p\text{-D}_2$ превращается в $o\text{-D}_2$ в отличие от водорода, у которого при снижении температуры $o\text{-H}_2$ преобразуется в $p\text{-H}_2$. Молекулы дейтерий-водорода не обладают симметрией, как молекулы водорода и дейтерия, и поэтому HD существует только в виде одной модификации.

Как видно из таблицы 2.3, при снижении температуры газообразного водорода, находящегося при 300 К, до точки нормального кипения концентрация $o\text{-H}_2$ снижается от 75 до 0,2%, со снижением температуры происходит превращение $o\text{-H}_2$ в $p\text{-H}_2$. Это превращение не является мгновенным, а происходит за определенный промежуток времени, так как оно связано с энергетическим обменом посредством молекулярных магнитных взаимодействий. В процессе перехода

первоначальные молекулы $o\text{-H}_2$ переходят на более низкий молекулярно-энергетический уровень. Таким образом, переход сопровождается выделением энергии, называемой теплотой конверсии. Теплота конверсии связана с изменением момента ядер водорода при изменении направления их спина. Эта энергия выделяется при экзотермической реакции, и значение ее больше, чем теплоты испарения жидкого водорода.

При сжижении водорода жидкость имеет практически тот же состав, что и при комнатной температуре, если не принимать специальных мер по ускорению процесса конверсии. Если не претерпевший конверсию водород помещен в сосуд для хранения, внутри него будет происходить выделение теплоты конверсии и испаряемость жидкости значительно превысит значение, вычисленное по обычным теплопритокам через изоляцию сосуда. Отметим, что теплота конверсии в точке нормального кипения составляет 703,3 К, а теплота парообразования 443 кДж/кг. Энергия процесса конверсии достаточна для испарения примерно 1% хранимой жидкости в час, таким образом, реакция неизбежно приведет к испарению большего количества жидкости. По этой причине для ускорения процесса конверсии применяются катализаторы, для того чтобы энергия могла быть отведена во время сжижения, до того как жидкость будет помещена в сосуд для хранения.

В отсутствие катализатора орто-пара-переход является реакцией второго порядка, и скорость изменения мольной доли $o\text{-H}_2$ определяется соотношением

$$\frac{dx_0}{dt} = -C_2 x_0^2, \quad (2.1)$$

где C_2 — постоянная скорости реакции ($0,0114 \text{ ч}^{-1}$ для водорода в нормальной точке кипения); $x_0 = 1 - x_p$ — мольная доля $o\text{-H}_2$ в момент времени t . Если уравнение (2.1) проинтегрировать от начального момента времени, когда концентрация $o\text{-H}_2$ соответствует нормальному водороду (0,750), мольная доля $o\text{-H}_2$ в любой момент времени может быть записана как

$$x_0 = \frac{0,75}{1 + 0,75C_2 t} \quad (2.2)$$

для жидкого водорода в точке нормального кипения. В присутствии катализатора, хорошо перемешанного с водородом, реакция для газообразной фазы описывается линейным уравнением

$$\frac{dx_0}{dt} = -C_1 x_0, \quad (2.3)$$

где C_1 — постоянная скорости реакции, которая зависит от используемого катализатора, температуры и давления газа. Если катализатор вводится в жидкую фазу, реакция описывается уравнением нулевого порядка

$$\frac{dx_0}{dt} = -C_0, \quad (2.4)$$

где C_0 — постоянная скорости реакции нулевого порядка, которая также зависит от катализатора, температуры и давления среды.

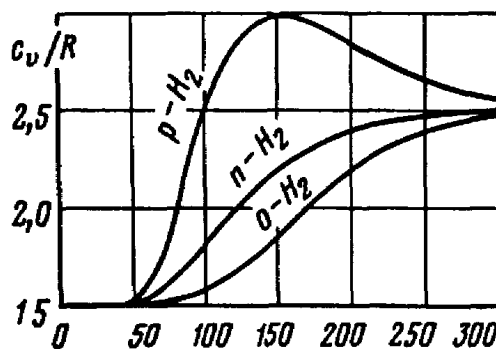


Рисунок 2.2 — Изменение удельной теплоемкости c_v для p -H₂, n -H₂ и o -H₂

Описанные модификации водорода имеют различные теплоемкости из-за различного статистического веса энергетических уровней двух форм, что показано на рисунке 2.2. Вследствие разницы удельных теплоемкостей оказываются подверженными влиянию и другие теплофизические и транспортные свойства. Например, газообразный пара-водород имеет более высокую теплопроводность, чем газообразный орто-водород, из-за большей теплоемкости p -H₂.

2.3. Гелий-4

Гелий имеет два устойчивых, наиболее распространенные изотопа: He⁴ и He³. Обычный газообразный гелий содержит около 1,3·10⁻⁴% He³, и поэтому, когда говорят о гелии или жидком гелии, подразумевают He⁴, если это не оговорено особо. Жидкий He⁴ имеет нормальную точку кипения 4,214 К и плотность в этой точке 124,8 кг/м³, что составляет одну восьмую плотности воды. Жидкий гелий не имеет точки затвердения при 101,3 кПа. Фактически жидкий гелий не затвердевает под давлением собственных паров, даже если температура снижается до абсолютного нуля. Как показано на рисунке 2.3, для затвердевания жидкого гелия и при абсолютном нуле необходимо его сжать до давления 2529,8 кПа. Жидкий He⁴ не обладает ни цветом, ни запахом и имеет показатель преломления, близкий к показателю преломления газообразного He⁴ ($n_r=1,02$ для жидкого He⁴). Теплота испарения жидкого He⁴ в точке нормального кипения составляет 20,90 кДж/кг, что составляет примерно 1/110 теплоты испарения воды.

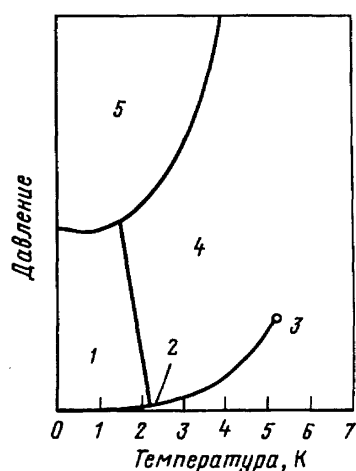
Хотя гелий считается редким газом, одним из самых сложных для сжижения, его необычные свойства вызывают такой большой интерес, что гелий в большей

степени, чем любая другая криожидкость, являлся объектом многих экспериментальных и теоретических исследований.

Из рисунка 2.3 следует, что фазовая диаграмма He^4 отличается по форме от диаграмм других веществ. Как уже отмечалось ранее, жидкий He^4 не затвердевает под давлением собственных паров, поэтому для гелия нет тройной точки равновесия твердое тело-жидкость-пар, как для других веществ. Существуют две различные жидкие фазы: жидкий гелий-I — нормальная жидкость и жидкий гелий-II — сверхтекучая жидкость. Кривая, разделяющая два фазовых состояния, названа лямбда-линией, а точка пересечения лямбда-линии с кривой равновесия пар—жидкость названа лямбда-точкой, которая соответствует температуре 2,171 К и давлению 5,073 кПа.

На рисунке 2.4 видно, что зависимость изменения теплоемкости от температуры имеет необычный для жидкостей характер. В лямбда-точке теплоемкость жидкости неограниченно увеличивается при снижении температуры и переходе через эту точку. Можно сказать, что форма зависимости теплоемкости напоминает греческую букву лямбда, поэтому появилось название λ -точка. Сначала существовало предположение, что переход от гелия-I к гелию-II является фазовым переходом второго рода; позднее работы показали, что переход имеет более сложный характер.

Так как поведение теплоемкости жидкого гелия так сильно отличается от поведения теплоемкости других жидкостей, следует ожидать, что и другие теплофизические и транспортные свойства будут также отличаться по поведению. Достаточно странно уменьшение теплопроводности гелия-I с уменьшением температуры, что аналогично поведению теплопроводности газов.



1 — жидкий гелий-II; 2 — λ -точка;
3 — критическое состояние; 4 — жидкий гелий-I; 5 — твердое состояние

Рисунок 2.3 — Фазовая диаграмма для He^4

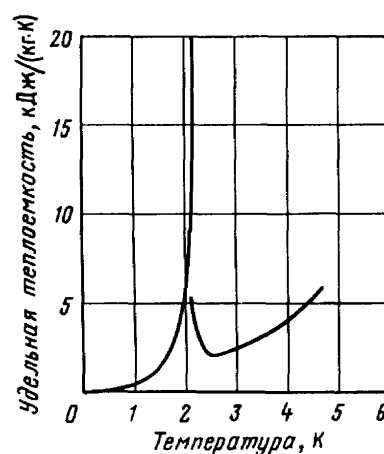


Рисунок 2.4 — Изменение удельной теплоемкости насыщенной жидкости He^4

Еще более необычна теплопередача в гелии в другом состоянии, в форме гелия-II, когда сосуд с гелием-I вакуумируется с целью снижения давления паров над жидкостью, при уменьшении давления жидкости происходит интенсивное кипение жидкости (в зависимости от быстроты откачки). Во время откачки температура жидкости уменьшается с уменьшением давления и выкипанием жидкости. Когда температура достигает λ -точки и происходит переход к гелию-II, процесс парообразования неожиданно останавливается. Жидкость становится прозрачной и спокойной, хотя она достаточно быстро испаряется на поверхности. Теплопроводность жидкого гелия-II настолько высока, что паровые пузырьки не успевают образовываться в массе жидкости, в то время как теплота быстро отводится к поверхности жидкости. Жидкий гелий-I имеет теплопроводность примерно 24 мВт/(м·К) при 3,3 К, в то время как кажущаяся теплопроводность жидкого гелия-II составляет 85 кВт/(м·К) — много больше, чем для чистой меди при комнатной температуре. Встает вопрос определения теплопроводности жидкого гелия-II, так как теплопроводность, определенная обычным методом, зависит не только от температуры, но и от температурного градиента и размера контейнера. Примеры такого поведения иллюстрируют уникальную природу жидкости.

Одно из необычных свойств жидкого гелия-II — сверхтекучесть, в определенных условиях он ведет себя так, как если бы имел нулевую вязкость. Для объяснения поведения жидкого гелия-II было сделано предположение (Ландау, 1941), что жидкость можно представить состоящей из двух различных жидкостей: обычной и сверхтекучей, которая обладает нулевой энтропией и может двигаться через другие жидкости и твердые преграды с нулевым трением. Если принять эту модель, то жидкий гелий-II состоит из смеси нормального (n) и сверхтекучего (s) компонентов, пропорции которых меняются с температурой, как показано в таблице 2.4. При абсолютном нуле жидкость состоит из 100% s -компоненты; в λ -точке жидкость состоит из 100% n -компоненты.

Подвод теплоты к жидкому гелию-II увеличивает локальную температуру в окрестности точки подвода теплоты, что повышает концентрацию n -компонента и снижает концентрацию s -компонента. Сверхтекучая жидкость вследствие этого движется в направлении выравнивания концентрации s -компонента по всему объему жидкости.

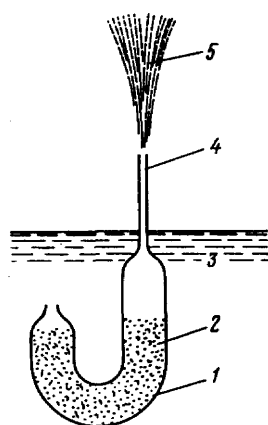
Так как сверхтекучая жидкость не обладает трением, она может двигаться очень быстро; следовательно, можно констатировать, что высокая теплопроводность гелия-II на самом деле обусловлена не собственно проводимостью жидкости, а интенсивным процессом конвекции.

Таблица 2.4 — Изменение массовой доли (ρ_n/ρ) нормальной жидкости в жидком гелии-II в соответствии с двухжидкостной моделью

Температура, К	Массовая доля нормальной жидкости	Массовая доля сверхтекучей жидкости	Температура, К	Массовая доля нормальной жидкости	Массовая доля сверхтекучей жидкости
0	0,000	1,000	1,4	0,0754	0,9246
0,6	$0,427 \cdot 10^{-4}$	0,999957	1,5	0,11	0,890
0,7	$2,52 \cdot 10^{-4}$	0,999748	1,6	0,17	0,83
0,8	$9,66 \cdot 10^{-4}$	0,999034	1,7	0,24	0,76
0,9	0,00295	0,99705	1,8	0,32	0,68
1,0	0,00752	0,99248	1,9	0,43	0,57
1,1	0,0156	0,9844	2,0	0,56	0,44
1,2	0,0292	0,9708	2,2	0,74	0,26
1,3	0,0478	0,9522	2,171	1,00	0,00

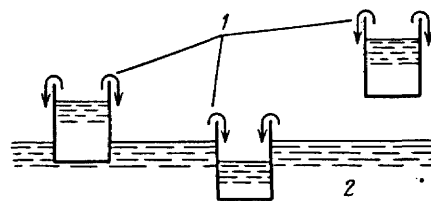
Этот механизм передачи объясняет также так называемый эффект фонтанирования, который наблюдается в жидком гелии-II. Когда теплота подводится к порошку в приборе, показанном на рисунке 2.5, увеличение температуры приводит к повышению концентрации нормальной жидкости и сверхтекучая часть жидкости стремительно приходит в движение для выравнивания концентрации.

Нормальная жидкость вследствие своей вязкости не может проникнуть очень быстро через малые каналы между частицами порошка. Количество гелия внутри трубы быстро возрастает в результате притока сверхтекучей жидкости и, в конце концов, жидкость изливается из открытого конца капилляра. Отмечалось фонтанирование на высоту 25—30 см. Другой феномен, связанный с сверхтекучим жидким гелием,—перетекания пленки, как показано на рисунке 2.6.



1—подвод теплоты; 2—порошок; 3—жидкий He-II; 4—тонкий капилляр; 5—струя жидкого He-II

Рисунок 2.5 — Эффект фонтанирования в жидком гелии.



1—ползущая пленка сверхтекучих молекул; 2—жидкий He-II

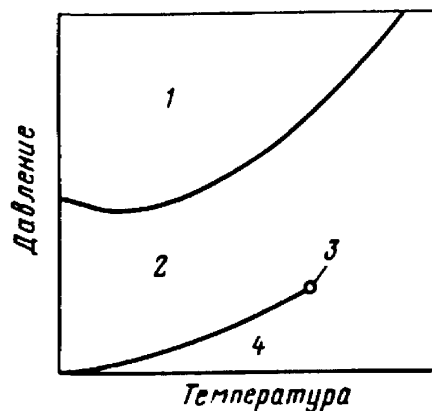
Рисунок 2.6 — Ползущая пленка жидкого He-II.

Если стакан наполнить жидким гелием-II из большего сосуда, а затем поднять его над поверхностью жидкости в сосуде, то по внутренним стенкам, затем через край стакана и потом по внешним стенкам стакана вниз будет ползти пленка (примерно 30 нм толщиной) и стекать обратно в сосуд. Если стакан опорожнен и его заглубить, скажем, на половину в жидкость в большом контейнере, тонкая пленка жидкости будет ползти вверх по внешним стенкам стакана до тех пор, пока уровень жидкости в стакане не выравняется с уровнем жидкости в большом сосуде. Скорость движения пленки зависит от ее температуры и в некоторой степени от состояния поверхности, по которой движется пленка.

Второй звук — еще один феномен, существующий в жидком гелии-II. Второй звук похож на обычный звук тем, что он обладает определенной скоростью (которая отличается от скорости обычного или первого звука), может образовывать стоячие волны, волны второго звука могут отражаться. Второй звук отличается от обычного звука тем, что он представляет собой температурные волны или местные колебания температуры, а не волны давления или местные колебания давления. Скорость второго звука изменяется от нуля в λ -точке до 239 м/с вблизи абсолютного нуля.

2.4 Гелий-3

Жидкий He^3 — прозрачная бесцветная жидкость, имеющая нормальную точку кипения 3,19 К и плотность в нормальной точке кипения 58,9 кг/м³. Теплота парообразования жидкого He^3 в нормальной точке кипения всего 8,49 кДж/кг — так мала, что на ранних этапах у исследователей были сомнения в том, что He^3 удастся ожить при атмосферном давлении. Как и жидкий He^4 , He^3 остается в жидком состоянии при равновесном давлении паров вплоть до абсолютного нуля. Для перехода в твердую фазу He^3 необходимо сжать до давления 2930,3 кПа при 0,32 К — это минимальная точка на кривой затвердевания, показанной на рисунке 2.7. Свойства жидкого He^3 значительно отличаются от свойств He^4 при низких температурах из-за квантовых эффектов, возникающих вследствие разницы масс и из-за того, что He^3 имеет нечетное число частиц в ядре, в то время как He^4 — четное. Жидкий He^3 претерпевает ряд различного типа сверхтекучих переходов примерно при 3,5 К.



1 — твердое состояние; 2 — жидкость;
3 — критическая точка; 4 — парообразное состояние.

Рисунок 2.7 — Фазовая диаграмма для гелия-3

Смесь жидких He^3 и He^4 также обладает необычными свойствами. При температурах ниже 0,827 К смесь He^3 и He^4 самопроизвольно разделяется на две фазы—одна сверхтекучая (и обогащенная He^4) и другая нормальная (обогащенная He^3). Это явление разделения фаз дает основание для создания рефрижераторов растворения для температур ниже 1 К.

2.5. Теплоёмкость жидкостей и газов

Обычно теплоемкость c_v криожидкостей уменьшается с понижением температуры, так же как и теплоемкость кристаллических твердых тел. При низких давлениях теплоемкость c_p также уменьшается с понижением температуры. При высоких давлениях около критической точки для всех криогенных текучих сред (и по существу для всех текучих сред) на кривой теплоемкости наблюдаются максимумы. Из термодинамики известно, что для чистых веществ разность теплоемкостей определяется следующим образом:

$$c_p - c_v = T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v. \quad (2.5)$$

В окрестностях критической точки коэффициент теплового расширения

$$\beta = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p.$$

становится достаточно большим; поэтому в окрестности критической точки можно ожидать также значительного увеличения теплоемкости c_p .

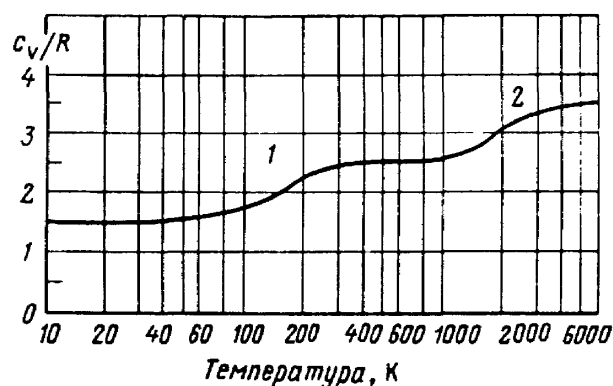
Газы при низких по сравнению с критическим давлениях приближаются к состоянию идеальных газов, при котором теплоемкость c_v не зависит от давления.

Согласно классической теореме равномерного распределения энергии по степеням свободы теплоемкость материала определяется как

$$c_v = \frac{1}{2} Rf, \quad (2.6)$$

где f — количество степеней свободы молекул, составляющих материал.

Для одноатомных газов единственным существенным видом энергии является кинетическая энергия поступательного движения молекул, учитывающая три степени свободы. Из уравнения (2.6) следует, что теплоемкость c_v для таких одноатомных газов, как неон и аргон, в состоянии идеального газа равна $c_v = \frac{3}{2} R$. В двухатомных газах возможны другие виды энергии.



- 1 — возбужденно-вращательное движение;
2 — возбужденно-колебательное движение

Рисунок 2.8 — Изменение теплоемкости c_v для газообразного водорода

Например, если мы рассматриваем модель «жестких сфер» двухатомной молекулы, например азота (т.е. пренебрегаем колебанием молекулы), имеются три поступательные степени свободы плюс две вращательные степени свободы. Мы рассматриваем только две вращательные степени свободы, так как момент инерции молекулы относительно оси, проведенной через центры двух атомов, составляющих молекулу, пренебрежимо мал по сравнению с моментом инерции относительно оси, перпендикулярной оси, соединяющей атомы. Из уравнения (2.6) следует, что теплоемкость c_v для модели «жестких сфер» идеального двухатомного газа будет равна $c_v = \frac{5}{2} R$. Это справедливо для большинства двухатомных газов при комнатных температурах, при которых газы подчиняются законам классической статистики. Так как молекулы в двухатомном газе, строго говоря, не являются жесткими сферами, следует ожидать наличия энергии колебаний, когда два атома в молекуле колеблются около положения равновесия под действием сил межатомного взаимодействия, удерживающих атомы в молекуле. В этом случае будут

присутствовать еще две колебательные степени свободы; таким образом, согласно классической теории теплоемкость для молекулы, представляющей модель колеблющихся сфер, $c_v = \frac{7}{2}R$.

На самом деле вращательные и колебательные движения квантованы, поэтому они возбуждаются, если температура достаточно низка. Изменение теплоемкости двухатомного газа водорода с изменением температуры представлено на рисунке 2.8. При очень низких температурах возбуждается только поступательное движение, поэтому теплоемкость c_v принимает значение $\frac{3}{2}R$, как для одноатомных газов. Для того чтобы определить, будут ли возбуждены вращательные движения, необходимо сравнить температуру газа с характеристической температурой вращения θ_r , определяемой в виде

$$\theta_r = \frac{h^2}{8\pi^2 I k}, \quad (2.7)$$

где h — постоянная Планка; I — момент инерции молекулы относительно оси, перпендикулярной линии, соединяющей атомы; k — постоянная Больцмана.

Если температура меньше $\frac{1}{3}\theta_r$, вращательное движение не возбуждается; если температура выше $3\theta_r$, вращательное движение практически полностью возбуждено. Большинство двухатомных газов становятся жидкостями при температуре выше 3θ ; однако водород, дейтерий и HD являются исключениями. Вследствие малого момента инерции молекулы водорода характеристическая температура вращения намного выше температуры сжижения водорода ($\theta_r = 85,4$ К для водорода и $3\theta_r = 256,2$ К), теплоемкость c_v газообразного водорода увеличивается от $\frac{3}{2}R$ при температурах ниже 30 К до $\frac{5}{2}R$ при температурах выше 255 К.

Колебательные движения двухатомного газа также квантованы и возбуждаются при температурах около характеристической температуры колебаний θ_v , определяемой в виде

$$\theta_v = \frac{h f_v}{k}, \quad (2.8)$$

где f_v — частота колебаний молекулы. Характеристическая температура колебаний газов намного выше диапазона криотемператур, поэтому для газов колебательное

движение не возбуждается в диапазоне криотемператур ($\theta_v = 6100 \text{ K}$ для газообразного водорода).

Изменение теплоемкости водорода в диапазоне температур от 30 до 255 К является существенным для водородных ожижителей и охлаждаемых водородом гелиевых ожижителей, так как оно влияет на эффективность теплообменников.

При давлениях выше нормального теплоемкость газов меняется более сложным образом с температурой и давлением.

3. СВОЙСТВА ТЕХНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Знание свойств и поведения материалов, используемых в любых системах, необходимо для инженера-конструктора. На первый взгляд можно предположить, что, наблюдая изменение свойств материала при комнатной температуре, можно экстраполировать полученную информацию на более низкие температуры в относительно небольшом температурном интервале достаточно обоснованно. В некоторых случаях, как, например, для констант упругости, это может быть сделано с приемлемой точностью. С другой стороны, существует ряд важных явлений, которые проявляются только при очень низких температурах. К некоторым примерам таких явлений относятся резкое уменьшение (стремление к нулю) удельной теплоемкости, сверхпроводимость и пластично-хрупкие переходы в углеродистой стали. Ни об одном из этих явлений нельзя было бы и предположить, исходя из измерений свойств, проведенных при комнатных температурах.

В этом разделе рассматриваются физические свойства некоторых технических материалов, обычно используемых при низких температурах. Главная цель — проследить влияние изменения температуры на свойства материалов и познакомиться со свойствами и поведением материалов при низких температурах.

3.1. Механические свойства

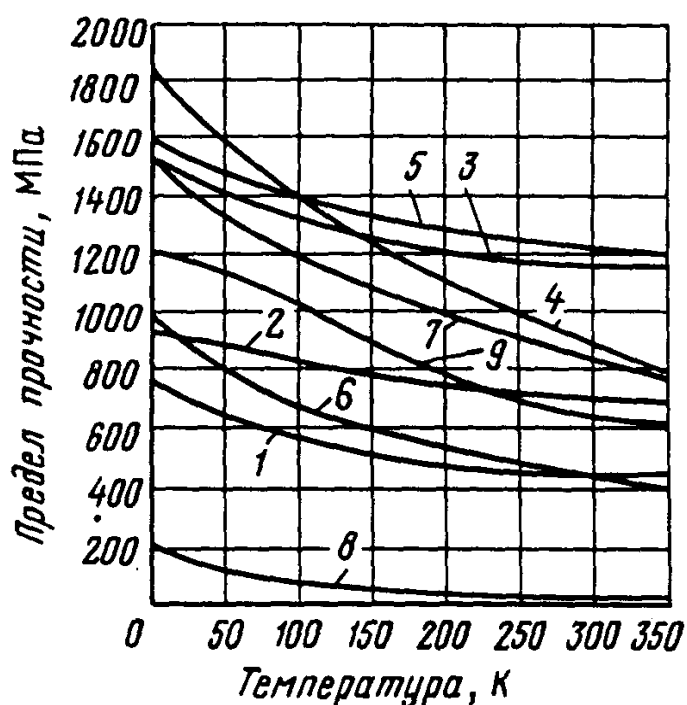
3.1.1. Предел прочности и предел текучести

Для многих материалов существует определенное значение напряжения, при котором деформация материала в простом испытании на растяжение начинает быстро увеличиваться с увеличением напряжения. Это значение напряжения называется пределом текучести σ_y материала. Для других материалов, у которых нет четко выраженного изменения наклона кривой зависимости напряжение–деформация, предел текучести определяют как напряжение, вызывающее остаточную деформацию материала при простом испытании на растяжение на 0,2%

($\sigma_{0,2}$) (иногда используют значение 0,1%).

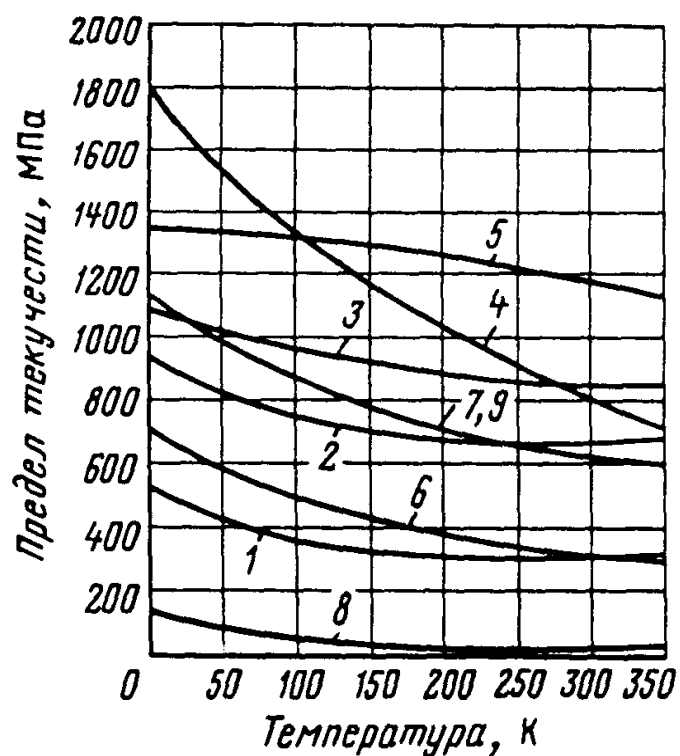
Пределом прочности материала σ_u называют максимальное напряжение, достигаемое при простом испытании на растяжение. Изменение предела прочности и предела текучести в зависимости от температуры для различных технических материалов показано на рисунках 3.1 и 3.2.

Многие технические материалы являются сплавами, в которых к основному материалу добавляются материалы с атомами, размеры которых отличаются от размеров атомов основного материала; например, углерод добавляется к железу для образования углеродистой стали. Если атомы добавляемого элемента меньше атомов основного материала, атомы меньшего размера обнаруживают тенденцию мигрировать в районы вокруг дислокации в металле. Присутствие меньших атомов вокруг дислокации как бы удерживает дислокации на месте или сильно затрудняет движение дислокации [4]. Процесс текучести в сплавах происходит, когда приложено достаточно высокое напряжение, чтобы вытянуть многие дислокации из окружающей их «атмосферы» атомов добавленного элемента. Пластическая деформация, или текучесть, происходит в результате массового движения этих дислокации в материале.



- 1 — алюминий 2024-T4; 2 — бериллиевая бронза; 3 — К-монель;
4 — титан; 5 — нержавеющая сталь 304; 6 — углеродистая сталь С1020;
7 — сталь с 9 % Ni; 8 — тефлон; 9 — инвар-36

Рисунок 3.1 — Предел прочности для некоторых технических материалов



1 — алюминий 2024-T4; 2- бериллиевая бронза; 3 — К-монель;
 4 — титан; 5-нержавеющая сталь 304; 6 — углеродистая сталь С1020;
 7 — сталь с 9%Ni; 8 — тефлон; 9 — инвар-36

Рисунок 3.2 — Предел текучести для некоторых технических материалов

По мере понижения температуры атомы материала вибрируют слабее. Благодаря пониженному тепловому перемешиванию атомов требуется создать большее напряжение для того, чтобы вырвать эти дислокации из окружения добавляемых атомов. Исходя из такого объяснения, мы должны ожидать, что предел текучести для сплавов будет возрастать с понижением температуры. Было установлено, что это справедливо для большинства технических материалов.

3.1.2. Прочность и пластичность сплавов при глубоком охлаждении

Известно, что материалы, которые хорошо зарекомендовали себя в качестве конструкционных в нормальных условиях и условиях высоких температур, не всегда удовлетворяют предъявляемым требованиям по прочности и пластичности при низких климатических и особенно криогенных температурах. При охлаждении степень изменения механических свойств металлических материалов, которые являются основными конструкционными материалами в технике низких температур, зависит от структурного состояния и природы металла, режима нагружения и уровня рабочих температур. При этом основными процессами, протекающими в

металлах при понижении температуры и определяющими характер изменения их служебных свойств, являются два процесса: низкотемпературное упрочнение и охрупчивание.

Основной проблемой при обеспечении достаточной конструкционной прочности сооружений, работающих в условиях низких температур, является предотвращение их хрупкого разрушения, которое представляет собой внезапный, неконтролируемый и поэтому опасный процесс, чаще всего сопровождаемый катастрофическими последствиями. В общем случае увеличение прочности металлов за счет низкотемпературного упрочнения может быть нейтрализовано их охрупчиванием, вызывающим существенное снижение номинальных разрушающих напряжений. Поэтому выбор материалов для изготовления несущих элементов машин и сооружений должен основываться на учете степени упрочнения и охрупчивания материала при переходе в область низких рабочих температур. Степень упрочнения конструкционных сплавов при понижении температуры может быть оценена по изменению характеристик прочности, а для оценки охрупчивания под влиянием низких температур используются характеристики ударной вязкости или трещино-стойкости, например такие, как критический коэффициент интенсивности напряжений K_{Ic} или критическое значение J -интеграла.

Для материалов с ОЦК-решеткой, к которым относятся углеродистые и низколегированные ферритные стали, характерным является значительное возрастание предела текучести и существенное уменьшение пластичности с понижением температуры. Для металлов этой группы также характерно наличие так называемой критической температуры хрупкого перехода, при достижении которой в процессе охлаждения происходит резкое понижение вязкости разрушения, сопровождаемое охрупчиванием материала. Интервал низких температур, соответствующих области такого охрупчивания, зависит от содержания легирующих элементов, напряженного состояния и режима нагружения. Для ферритных сталей, используемых в общем машиностроении, этот интервал практически совпадает с температурами 235—255 К, а для специальных слаболегированных сталей его нижняя граница может достигать температуры 170 К. При такой и более низких температурах сплавы с ОЦК решеткой практически не находят применения в криогенной технике. На рисунке 3.3 показана температурная зависимость механических характеристик конструкционной стали 15Х2НМФА, относящейся к материалам, сопротивление хрупкому разрушению у которых снижается при охлаждении [5].

У материалов с ГЦК-решеткой (алюминиевые и медные сплавы, никель, аустенитные стали с высоким содержанием никеля), которые в основном характеризуются достаточно высокой вязкостью разрушения, при понижении температуры прочность увеличивается, изменяется характер деформационного

упрочнения и может повышаться пластичность. Металлы этой группы во всей низкотемпературной области не имеют порога хладноломкости и поэтому широко используются (несмотря на большую, чем у ферритных сталей, стоимость) в криогенном машиностроении как металлы, обладающие и при близких к абсолютному нулю температурах высоким сопротивлением хрупкому разрушению.

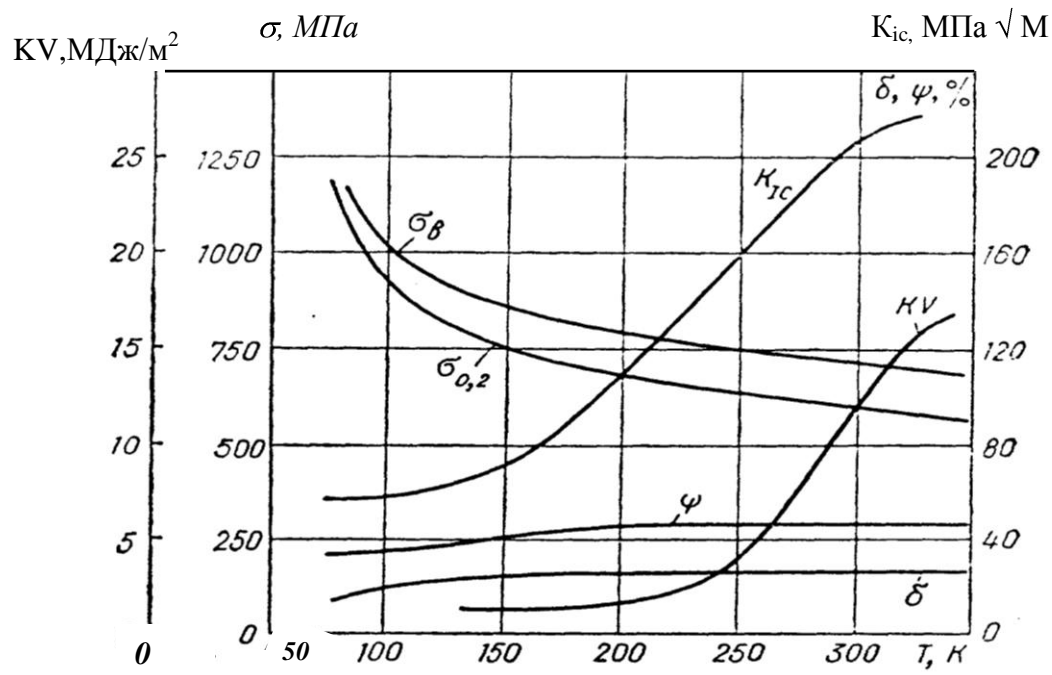


Рисунок 3.3 — Температурная зависимость механических характеристик стали 15X2НМФА.

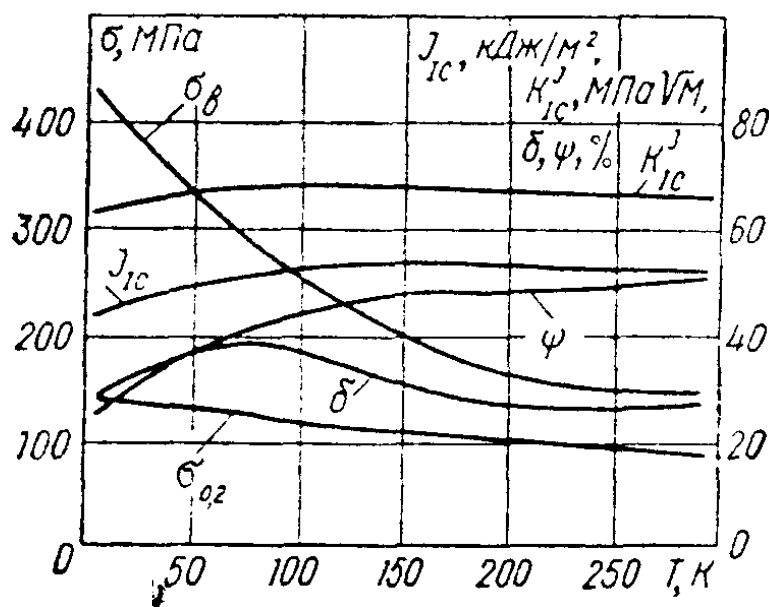
Типичные температурные зависимости характеристик прочности, пластичности и трещиностойкости для сплавов с ГЦК-решеткой проиллюстрированы на рисунке 3.4 на примере алюминиевого сплава АМцС. Необходимо отметить, что ряд сплавов рассматриваемой группы нестабилен при низкой температуре. Речь идет о хромоникелевых сталях, в которых под воздействием весьма низких температур и напряжений высокого уровня возможно протекание мартенситного превращения, способствующего значительному охрупчиванию материала и изменению его механических характеристик. Такие стали находят предпочтительное применение при температурах выше 77 К, в области которых их метастабильность проявляется не всегда. При более низких температурах можно допускать использование только аустенитных сталей и сплавов с высоким содержанием хрома и никеля, имеющих стабильную по мартенситному превращению структуру. Для таких стабильных сплавов сопротивление хрупкому разрушению при статическом и циклическом нагружении в интервале 77–4,2 К практически не изменяется.

Металлы с ГПУ-решеткой, к которым относятся титановые сплавы, по температурной зависимости механических свойств занимают среднее положение

между металлами с ОЦК– и ГЦК–решетками и характеризуются наряду с повышением предела прочности значительным ростом предела текучести, уменьшением пластичности и снижением сопротивления хрупкому разрушению при переходе в область криогенных температур.

Следовательно, понижение температуры вызывает увеличение пределов прочности и текучести у всех исследованных сплавов. При этом пластичность конструкционных углеродистых, низколегированных и хромомарганцевых сталей, как правило, уменьшается, а хромоникелевых сталей и титановых сплавов практически не изменяется (таблице 3.1)

При понижении температуры до 4,2 К наблюдается изменение характера деформирования металлов (рисунок 3.5) Так, если в температурном интервале 293—77 К при пластическом деформировании сплавов кривые растяжения являются гладкими (за исключением сплавов АМг5 и Амг6 при температуре 293 К) и пластические деформации распределены практически равномерно по всему макрообъему образца, то при температуре 4,2 К и ниже накопление деформации в процессе увеличения напряжений происходит путем прерывистой текучести материала в локальных зонах и имеет дискретный характер. Причем с увеличением прочности сплава скачки на кривых деформирования растут, а их количество уменьшается (см. рисунок 3.5 и таблицу 3.1).



K_{IC}^J — критическая величина коэффициента интенсивности, рассчитанная по значениям J_{IC}

Рисунок 3.4 — Температурная зависимость механических характеристик сплава АМцС

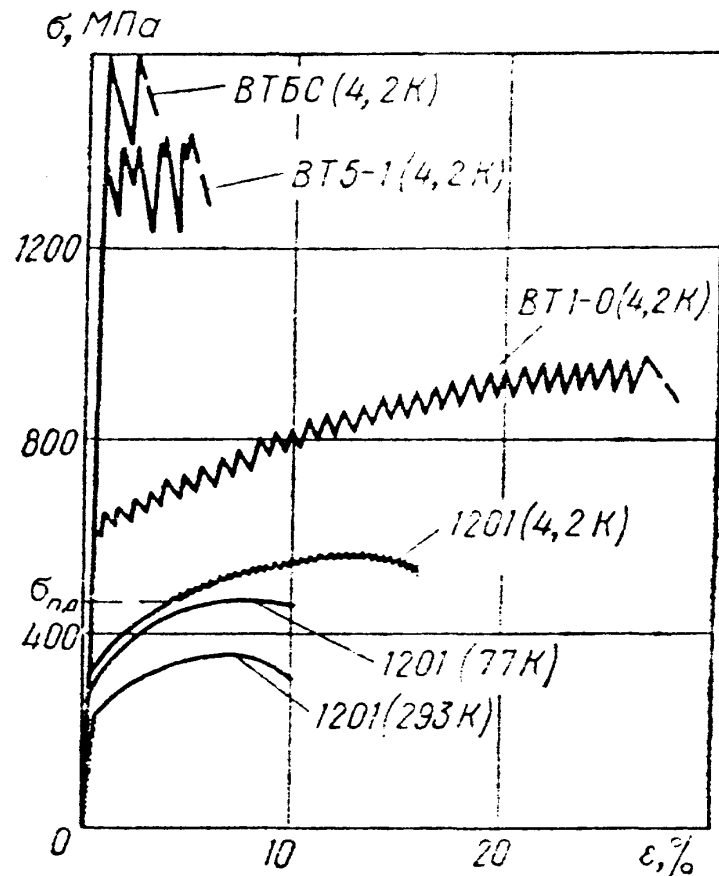


Рисунок 3.5 — Диаграммы деформирования конструкционных сплавов

Следует также отметить, что на кривых деформирования менее прочных алюминиевых и медных сплавов можно при температуре 4,2 К наблюдать участки монотонного деформирования, граница между которыми и участками, прерывистой текучести обозначена по напряжениям как $\sigma_{пд}$ (см таблицу 3.1).

Таблица 3.1 — Механические характеристики конструкционных материалов при низких температурах

Материал	T, К	$\sigma_{в}$, МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %	n, всплески	$\Delta\sigma_{max}$, МПа	$\sigma_{пд}$, МПа
1	2	3	4	5	6	7	8
VT1-0	393	405	285	27,4	—	—	—
	77	858	515	40,0	—	—	—
	4,2	990	632	25,7	105	110	632
VT5-1	293	780	720	13,2	—	—	—
	77	1300	1260	14,3	—	—	—
	4,2	1415	1395	3,4	5	220	1395

Таблица 3.1 — Продолжение

<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>7</i>	<i>8</i>
АТ2–2	293	840	795	13,3	—	—	—
	77	1280	1240	12,7	—	—	—
	4,2	1440	1440	9,0	10	235	1440
ВТ6С	293	990	925	11,7	—	—	—
	77	1545	1470	11,7	—	—	—
	4,2	1590	1590	2,7	2	250	1590
1201	293	352	230	9,7	—	—	—
	77	465	286	9,7	—	—	—
	4,2	553	305	15,8	75	40	455
АМг6	293	314	132	28,1	20	7	165
	77	441	129	41,0	—	—	—
	4,2	547	135	24,2	68	20	380
АМг5	293	283	118	28,8	11	8	215
	77	411	145	43,7	—	—	—
	4,2	540	170	41,6	95	35	390
АМцС	293	137	86	27,8	—	—	—
	77	300	123	39,4	—	—	—
	4,2	425	147	28,7	105	15	305
БрХ08	293	231	148	34,0	—	—	—
	77	380	156	44,0	—	—	—
	4,2	468	178	55,5	250	10	425
12Х18Н10Т	293	690	350	35,7	—	—	—
	77	1435	600	40,5	—	—	—
03Х20Н16АГ6	293	745	395	42,5	—	—	—
	77	1435	600	40,5	—	—	—
03Х20Н16АГ6	293	745	395	42,5	—	—	—
	77	1445	980	47,5	—	—	—
03Х13АГ19	293	485	310	64,0	—	—	—
	77	1200	688	28,1	—	—	—

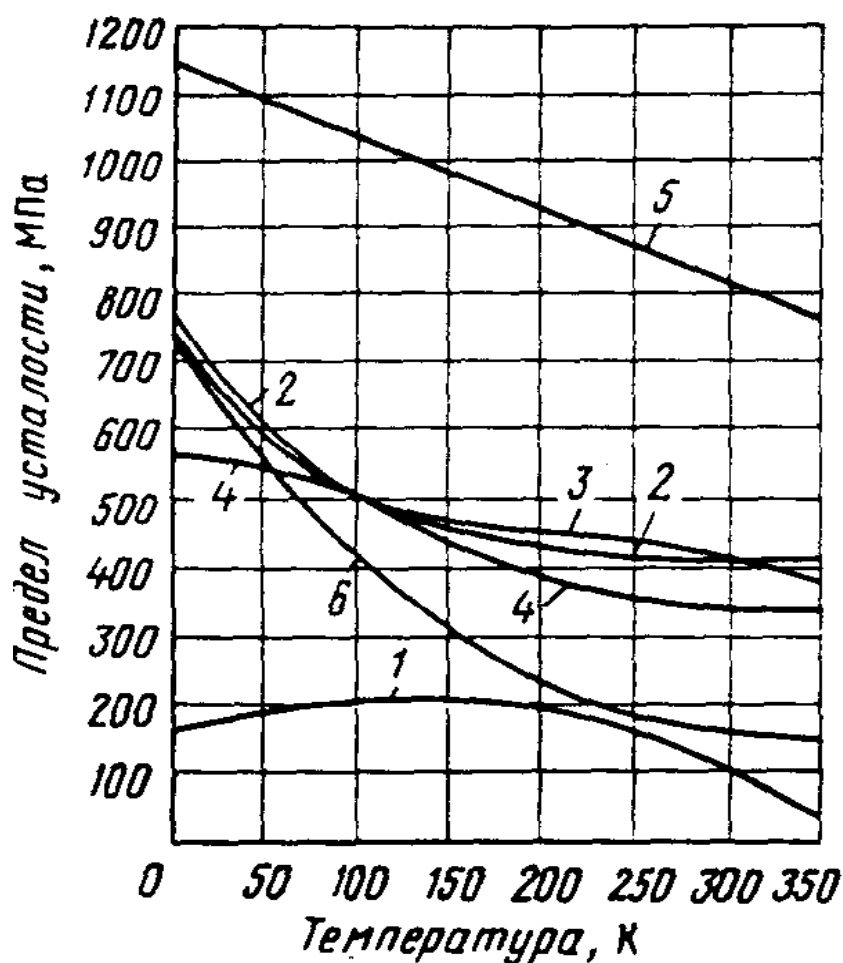
Таблица 3.1 — Продолжение

<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>7</i>	<i>8</i>
15Г2АФДпс	293	530	429	28,5	—	—	—
	213	610	500	29,0	—	—	—
	173	650	535	26,0	—	—	—
	133	705	700	25,5	—	—	—
Ст3	293	425	258	26,7	—	—	—
	193	530	470	25,0	—	—	—
	133	680	640	17,5	—	—	—
Сталь 20	293	478	315	28,7	—	—	—
	193	580	480	27,0	—	—	—
	133	705	670	21,0	—	—	—

3.1.3. Предел усталости

Существует много различных путей выражения сопротивления материала переменным во времени напряжениям, но наиболее употребительным методом является испытание на простой попеременный по направлению изгиб. Напряжение, при котором происходит разрушение после заданного числа циклов, называют пределом усталости σ_f . Некоторые материалы, такие, как углеродистые стали и алюминий-магниево-магниевые сплавы, обладают таким свойством, что предел усталости не наступает, если напряжение поддерживается ниже определенного уровня, называемого пределом длительной усталости σ_e при каком угодно большом числе циклов. Зависимость изменения предела усталости различных материалов для 10^6 циклов от температуры показана на рисунке 3.6. Поскольку для получения исчерпывающих данных прошло еще недостаточно времени, сведения о пределе усталости материалов при низких температурах не так обширны, как для предела прочности и предела текучести; однако для использованных материалов было установлено, что предел усталости увеличивается с понижением температуры.

Усталостное разрушение для случая, включающего более чем 10^3 циклов, обычно происходит в три стадии: появление микротрещины, медленный рост трещины до достижения критического размера трещины и окончательное быстрое разрушение в результате пластичного разрыва или раскалывания.



1 — алюминий 2024-T4; 2- бериллиевая бронза; 3 — К-монель;
 4 — титан; 5 — нержавеющая сталь 304; 6 — углеродистая сталь С1020

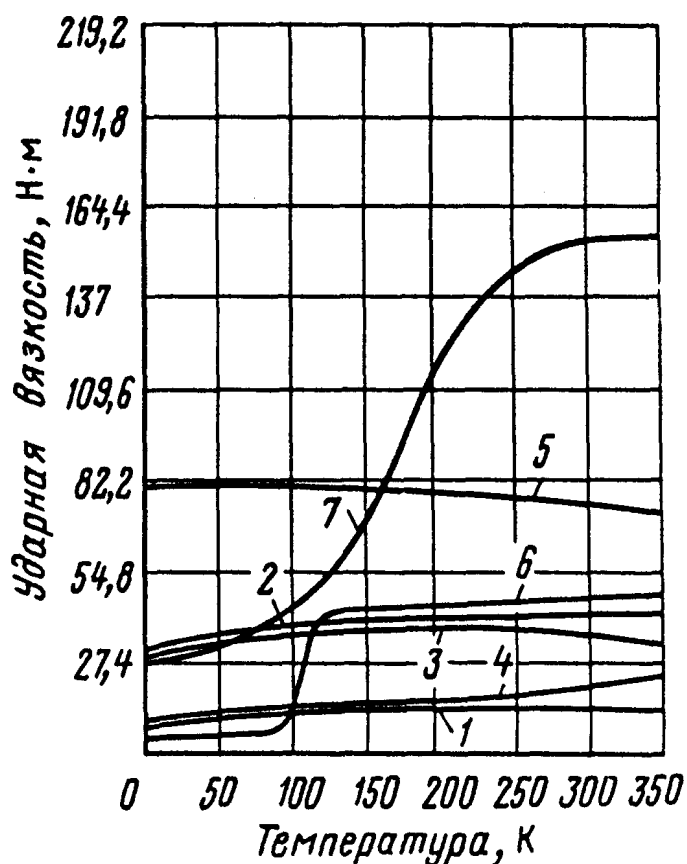
Рисунок 3.6 — Предел усталости при 10^6 циклах

Возникновение микротрещин происходит обычно на поверхности образца в результате неравномерной деформации сдвига или возле небольших дефектов (раковин, трещин) у поверхности. Рост микротрещин происходит по мере того, как материал разрушается в области высоких напряжений вокруг кончика трещины. С понижением температуры материала требуется большее напряжение для увеличения трещины; поэтому есть основание ожидать, что с понижением температуры будет наблюдаться увеличение предела усталости.

Было установлено (де Мани [5]), что для алюминиевых сплавов отношение предела усталости к пределу прочности остается почти постоянным. Это обстоятельство может быть использовано при вычислении предела выносливости для нежелезосодержащих материалов при криотемпературах, если данные о пределе усталости при низких температурах отсутствуют.

3.1.4. Ударная вязкость

Испытания на ударные нагрузки по методу Шарли и Изода дают количественные значения сопротивления материала ударной нагрузке. Эти испытания показывают поглощаемую материалом энергию при разрушении в результате внезапно приложенной силы. Динамическая прочность некоторых материалов по Шарли представлена на рисунке 3.7



1 — алюминий 2024-T4; 2 — бериллиевая бронза; 3 — К-монель; 4 — титан;
5 — нержавеющая сталь 304; 6 — углеродистая сталь C1020; 7 — сталь с 9% Ni

Рисунок 3.7 — Ударная вязкость при низких температурах

В некоторых материалах, таких, как углеродистая сталь, при температурах в интервале от комнатной до 78 К происходит пластично-хрупкий переход, что приводит к существенному снижению ударной вязкости при низких температурах. Поведение металла при ударе в большой степени определяется структурой его решетки. Гранецентрированная кубическая решетка имеет больше плоскостей скольжения, по которым происходит пластическая деформация, чем объемно центрированная. Кроме того, атомы добавленного вещества в межатомном пространстве взаимодействуют только с краевыми дислокациями, задерживают

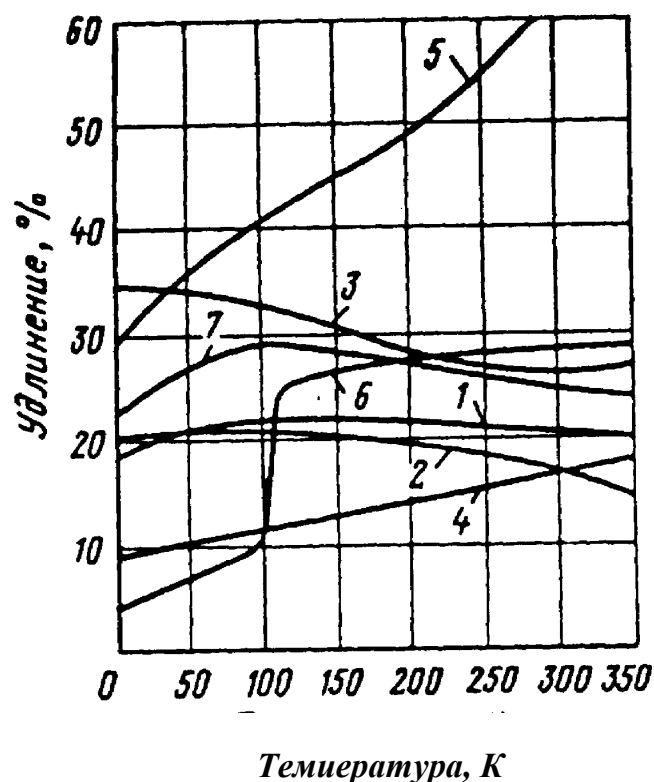
скольжение в гранецентрированной структуре, в то время как и краевая, и внутренняя дислокации могут становиться действующими в объемно центрированной структуре. Металлы с гранецентрированной или гексагональной решеткой имеют тенденцию к разрушению при наличии пластической деформации при испытаниях на ударную нагрузку (в связи с этим поглощая относительно большое количество энергии перед разрушением) и сохраняют сопротивление к удару при понижении температуры. Металлы с объемно центрированной решеткой имеют тенденцию достигать температуры, при которой условия энергетически более благоприятны для разрушения путем раскалывания (в связи с этим поглощают относительно небольшое количество энергии). Таким образом, эти материалы становятся хрупкими при низких температурах.

Большинство пластических материалов и резин становятся также хрупким при охлаждении ниже температуры перехода. Два заметных исключения составляют тефлон и Kel-F.

3.1.5. Твердость и пластичность

Пластичность материалов обычно выражается процентами удлинения до разрушения или сокращением площади поперечного сечения в простом испытании на растяжение. Принятая граница раздела между хрупким и пластичным материалом — удлинение 5%, или 0,05 см/см при разрушении. Материалы, которые удлиняются перед разрушением больше, чем на это значение, называют пластичными; материалы, удлинение которых менее 5%, называют хрупкими. Пластичность некоторых материалов в зависимости от температуры показана на рисунке 3.8.

Для материалов, у которых отсутствует пластично-хрупкий переход при низких температурах, пластичность обычно несколько возрастает с понижением температуры. Для углеродистых сталей, которые имеют низкотемпературный переход, удлинение при разрушении падает 25-30%, для мягких сталей до 2-3% в процессе перехода. Очевидно, что эти материалы не следует применять, как при низких температурах, так и для тех случаев, когда пластичность имеет важное значение.



1 — алюминий 2024-T4; 2 — берилливая бронза; 3 — К-монель; 4 — титан;
 5 — нержавеющая сталь 304; 6 — углеродистая сталь C1020; 7 — сталь с 9% Ni

Рисунок 3.8 — Удлинение различных материалов

Твердость металлов измеряется размером углубления, оставляемого на поверхности материала стандартным индентором. К общепринятым испытаниям на твердость относятся:

- метод Бринелля (шариковый индентор);
- метод Виккерса (алмазный пирамидальный индентор);
- метод Роквелла (шариковый или алмазный индентор с различными нагрузками).

В общем твердость металлов, измеряемая любым из этих способов, прямо пропорциональна пределу прочности материала; поэтому твердость повышается с понижением температуры. Эту пропорциональность можно было ожидать, так как испытания на вдавливание индентора по существу представляют в миниатюре испытания на растяжение.

3.1.6. Модули упругости

Обычно используются три модуля упругости:

- *Модуль Юнга E* — отношение напряжения к вызванной им упругой деформации в упругой области при постоянной температуре;

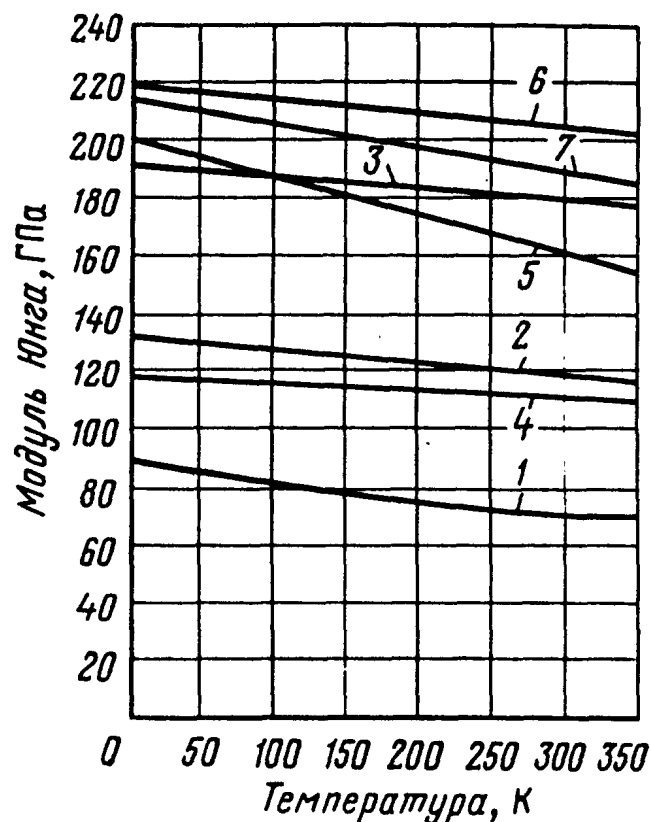
- *модуль сдвига G* — отношение изменения напряжения сдвига к деформации сдвига в упругой области при постоянной температуре;
- *модуль объемной упругости B* — отношение изменения давления (соответствует равномерному трехмерному напряжению) к объемной деформации (изменение объема на единицу объема при постоянной температуре).

Если материал изотропный (многие поликристаллические материалы могут рассматриваться как изотропные с инженерных позиций), эти три модуля могут быть выражены через отношение Пуассона ν — отношение деформации в одном направлении вследствие напряжения, приложенного перпендикулярно этому направлению к деформации, параллельной приложенному направлению:

$$B = \frac{E}{3(1-2\nu)}; \quad (3.1)$$

$$G = \frac{E}{2(1+\nu)}. \quad (3.2)$$

Изменения модуля Юнга в зависимости от температуры для некоторых материалов представлены на рисунке 3.9.



1 — алюминий 2024-T4; 2 — бериллиевая бронза; 3 — К-монель; 4 — титан; 5 — нержавеющая сталь 304; 6 — углеродистая сталь С1020; 7 — сталь с 9% Ni

Рисунок 3.9 — Модуль Юнга при низких температурах

С понижением температуры межатомные и межмолекулярные силы возрастают вследствие понижения отрицательного влияния атомных и молекулярных колебаний. Поскольку упругая реакция обусловлена действием этих межмолекулярных и межатомных сил, следует ожидать повышения модуля упругости по мере понижения температуры. Кроме того, экспериментально установлено, что отношение Пуассона для изотропных материалов лишь незначительно изменяется при изменении температуры в интервале криотемператур; поэтому все три упомянутых выше модуля упругости подобным же образом изменяются с изменением температуры.

3.1.7. Учет низкотемпературного упрочнения при расчетах на прочность

Снижение материалоемкости и повышение долговечности сооружений и машин, эксплуатирующихся в условиях низких температур требует решения ряда нетрадиционных задач прочности, возникновение которых обусловлено специфическим влиянием низкой температуры на свойства металла. Как было показано, в общем случае, понижение температуры вызывает увеличение прочности конструкционных сплавов, изменение пластичности, сопротивления ползучести и снижение их сопротивления хрупкому разрушению. При понижении температуры рост прочности, следовательно, может быть нейтрализован охрупчиванием материала, вызывающим снижение уровня номинальных разрушающих напряжений в конструкции, и в результате, конструкционная прочность при низкой и комнатной температурах может различаться незначительно. Поэтому, в области низкотемпературной прочности, необходимо решать две альтернативные задачи: во-первых, учитывать низкотемпературное упрочнение при расчетах конструкций на прочность и, во-вторых, учитывать при расчетах возможность охрупчивания материала при напряжениях, значительно меньших допускаемых. Эти задачи начали решать для всего интервала низких температур только в последнее время, так как вопросы обеспечения достаточной надежности криогенной техники приобрели актуальность только в последние два-три десятилетия.

Известно, что всестороннее промышленное освоение северных районов, которые отличаются суровыми климатическими условиями, предъявляет повышенные требования к хладостойкости материалов и конструкций при температурах до 213 К. Количество аварий и простоев машин в районах Сибири и Крайнего Севера значительно увеличивается в зимний период, когда в течение длительного времени морозы удерживаются на уровне 233—213 К. Наряду с этим все возрастающее использование техники низких температур в различных отраслях народного хозяйства — химической промышленности, машиностроении,

металлургии, энергетике связано с необходимостью эксплуатации различных деталей при криогенных температурах, соответствующих интервалу 0—120 К.

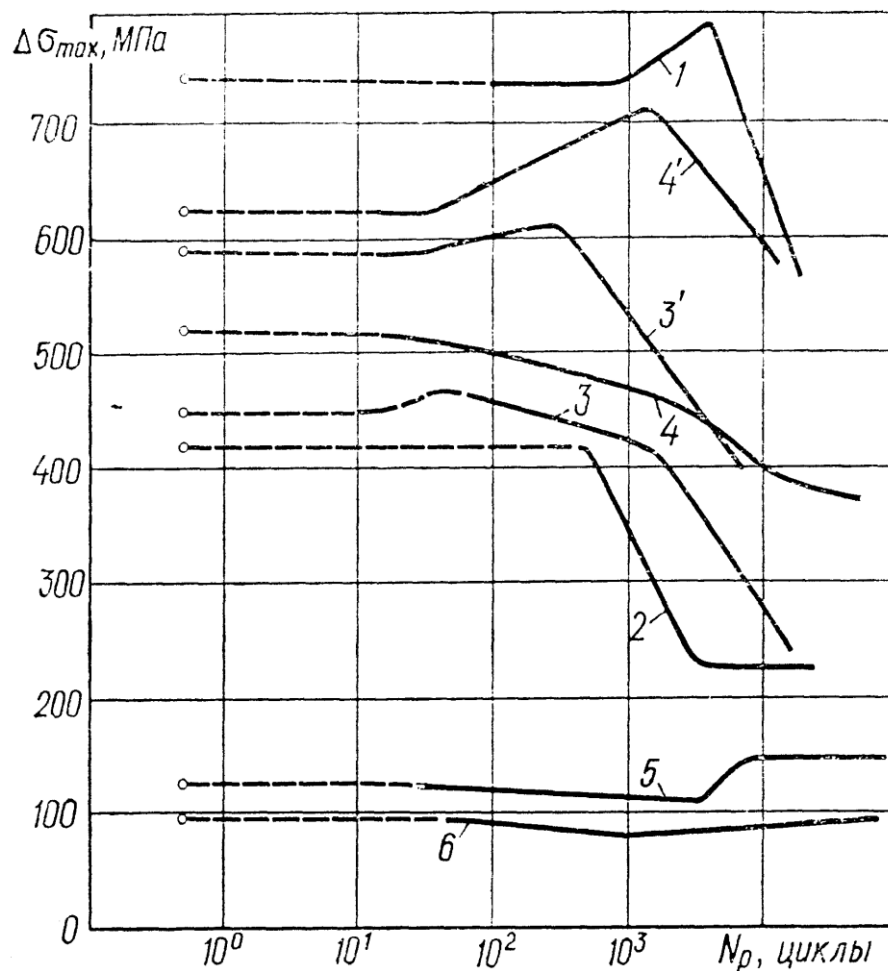
Эксплуатационные поломки машин и сооружений при низких климатических температурах наносят большой урон народному хозяйству. Разрушение элементов конструкций при низких температурах за пределами порога хладноломкости, как правило, происходит без видимых пластических деформаций практически мгновенно и имеет хрупкий характер. Поэтому при низких температурах разрушение трудно предсказать, а его последствия могут приводить к серьезным авариям.

Очевидно, что вопросы прочности являются определяющими в повышении работоспособности и долговечности эксплуатирующейся при низких климатических температурах техники. Это положение можно проиллюстрировать многочисленными примерами преждевременного разрушения во время сильных морозов в районе г. Якутска, где температура ниже 233 К держится до 55 суток в году, различной техники: речных судов, автомобилей, горнодобывающих и землеройных машин, подъемных кранов, бурового оборудования.

Анализ причин хрупких разрушений элементов конструкций показывает, что при низких климатических температурах они чаще всего обусловлены как недостаточной хладостойкостью используемых материалов, так и существенным снижением хладостойкости из-за отрицательного влияния конструктивных, технологических и эксплуатационных факторов. Чаще всего очагом хрупкого разрушения являются зоны концентраторов напряжений и сварных швов, а также зоны развития усталостных трещин, которые при ударном и циклическом нагружении переходят в хрупкие при напряжениях, значительно меньших допускаемых. В этом случае низкотемпературное упрочнение металла полностью нейтрализуется охрупчиванием и увеличение характеристик прочности не сопровождается повышением конструкционной прочности. Поэтому до последнего времени в нормах расчета на прочность конструкций, предназначенных для эксплуатации при низких климатических температурах, значение допускаемых напряжений устанавливалось по значениям предела прочности и текучести, определенным в комнатных условиях, а низкотемпературное упрочнение не учитывалось. Такой подход к установлению допускаемых напряжений осуществлялся при расчетах на прочность элементов конструкций не только при низких климатических, но и при криогенных температурах. При этом следует отметить, что опасность хрупкого разрушения при понижении температуры практически может возникать только в деталях машин и сооружений, предназначенных для эксплуатации в климатических условиях (до 213 К), так как для их изготовления используются в основном углеродистые и низколегированные стали, критическая температура хрупкого перехода которых совпадает с интервалом

климатических температур (см. рисунок 3.1) Повышение за счет низкотемпературного упрочнения допускаемых напряжений для таких конструкции практически недопустимо, и поэтому для них оправдан расчет по характеристикам прочности, определяемым при 273 К.

Напомним, что в криогенном машиностроении в качестве конструкционных используются цветные сплавы на основе алюминия, титана, хрома, никеля, а также хромоникелевые стали, не имеющие во всей низкотемпературной области порога хладноломкости (см. рисунок 3.4). Длительная эксплуатация сооружений, изготовленных из таких сплавов, показывает, что реализуемое в них низкотемпературное упрочнение обеспечивает значительный резерв прочности, который не используется, если расчет сооружений выполнять по традиционным нормам. Металл в криогенных конструкциях, рассчитанных таким образом,



12Х18Н10Т (1), 03Х13АГ19 (2), титановых ВТ-0 (3), ВТ5-1 (4) и алюминиевых Д20-1(5), Амг6 (6) сплавов: 1-6 — $T=77$ К; 3'и4' — $T=4,2$ К

Рисунок 3.10 — Влияние мало циклового нагружения на низкотемпературное упрочнение сталей

работает с недогрузкой, а сами конструкции выполняются излишне металлоемкими, громоздкими и дорогостоящими, так как фактический запас прочности в этом случае может достигать 5—12-кратной величины. Следует заметить, что эффект от низкотемпературного упрочнения может существенно снижаться при циклическом нагружении. Для некоторых материалов (титановых сплавов, хромоникелевых и хромомарганцевых сталей) такое снижение происходит весьма интенсивно с увеличением долговечности (рисунок 3.10).

Большую актуальность в последнее десятилетие приобрела проблема снижения материалоемкости и стоимости криогенной техники в связи с расширением области ее применения и увеличением расхода дефицитных металлов на ее производство. Решение этой проблемы может быть осуществлено только на базе разработки научно обоснованных методов учета низкотемпературного упрочнения.

К наиболее характерным конструкциям криогенной техники можно отнести сосуды, работающие под давлением, а также различные резервуары и трубопроводы для сжиженных газов — природного, кислорода, азота, водорода и гелия с температурой кипения соответственно 112, 90, 77, 20 и 4,2 К. Прогрессивная тенденция при проектировании и изготовлении таких конструкций оболочечного типа заключается в уменьшении толщины стенок, что обеспечивает выполнение их менее жесткими и ведет к уменьшению остаточных напряжений, которые возникают при монтаже и сварке, а также эксплуатационных термических напряжений. Учет низкотемпературного упрочнения соответствует этой тенденции, так как позволяет повысить напряжения в элементах конструкций и уменьшить их размеры, что при массовом производстве криогенной техники может иметь большое народнохозяйственное значение.

Необходимо отметить, что возможность использования низкотемпературного упрочнения определяется не только характером изменения свойств материала при понижении температуры, но и температурным интервалом, в котором работает конструкция. Так, если температура эксплуатации постоянна, низкотемпературное упрочнение целесообразно использовать в расчетах. Если же диапазон эксплуатационных температур достаточно большой, то расчет должен производиться для наихудших с точки зрения прочности температурных условий, т.е. условий, соответствующих наиболее высокой температуре интервала и соответствующих температуре хладноломкости. Поэтому расчет на прочность машин и сооружений, работающих в климатических условиях, должен выполняться по допускаемым напряжениям, определяемым для температуры 300 К, а проверочный — по сопротивлению хрупкому разрушению. И в данном случае низкотемпературное упрочнение не может быть учтено в расчете не только из-за

возможности хрупкого разрушения конструкции на нижней температурной границе рабочего интервала, но и по условиям эксплуатации.

Низкотемпературное упрочнение можно учесть только для конструкций (например, работающих при криогенных температурах), которые подвергаются воздействию максимальных рабочих нагрузок при фиксированной низкой температуре напряжения в которых в состоянии отогрева невелики.

Рассмотрим подходы, которые могут быть реализованы при выборе допускаемых напряжений с учетом низкотемпературного упрочнения. Напомним, что допускаемые напряжения в общем случае определяются из соотношения

$$[\sigma] = \sigma_0/n, \quad (3.3)$$

где σ_0 — опасное напряжение, которое принимается равным $\sigma_{0,2}$ или σ_B , определяемым при испытаниях образцов на кратковременную прочность; n — коэффициент запаса прочности, зависящий от вида расчета (по пределу прочности или пределу текучести), опыта эксплуатации соответствующей техники и точности выполняемых расчетов, обоснованности определения эквивалентных напряжений и т. п.

Известно, что при понижении температуры до 4,2 К пределы прочности и текучести у металлов и сплавов увеличиваются в 2-3 раза. Казалось бы логично, подставив в соотношение (3.5) эти более высокие, чем при комнатной температуре, опасные напряжения и сохранив то же, что и для комнатных условий, значение n , получить увеличение допускаемых напряжений за счет учтенного таким образом низкотемпературного упрочнения материала. Так, в рекомендациях Санкт-Петербургского научно-исследовательского института химического машиностроения для учета низкотемпературного упрочнения предлагается в качестве расчетной принимать температуру ниже 293 К, и в этом случае допускаемые напряжения определяются как

$$[\sigma^*] = \left[\frac{\sigma_B^*}{n_B} : \frac{\sigma_T^* \text{ (или } \sigma_{0,2}^*)}{n_T} \right]_{\min}, \quad (3.4)$$

где σ_T^* , $\sigma_{0,2}^*$ и σ_B^* — пределы текучести и прочности при низких температурах.

Такой подход является перспективным, однако для изделий криогенной техники он до настоящего времени все еще недостаточно экспериментально обоснован и поэтому не всегда может быть практически использован. Главный нерешенный вопрос в этой проблеме связан с тем, что коэффициенты запаса прочности n_B и n_T зависят от степени снижения конструкционной прочности по сравнению с технической (определяемой при испытаниях лабораторных образцов), а

это снижение во всем интервале низких температур более существенно, чем в комнатных условиях.

Как показано на рисунке 3.11, конструкционная прочность сварных тонкостенных полусфер (диаметр 315 мм, толщина стенки 1,33 мм) и труб (диаметр 42 мм, толщина стенки 1,5 мм), изготовленных из стали 12X18H10T, при испытании внутренним давлением в 1,5-2 раза ниже при температурах 4,2-175 К, чем прочность самой стали.

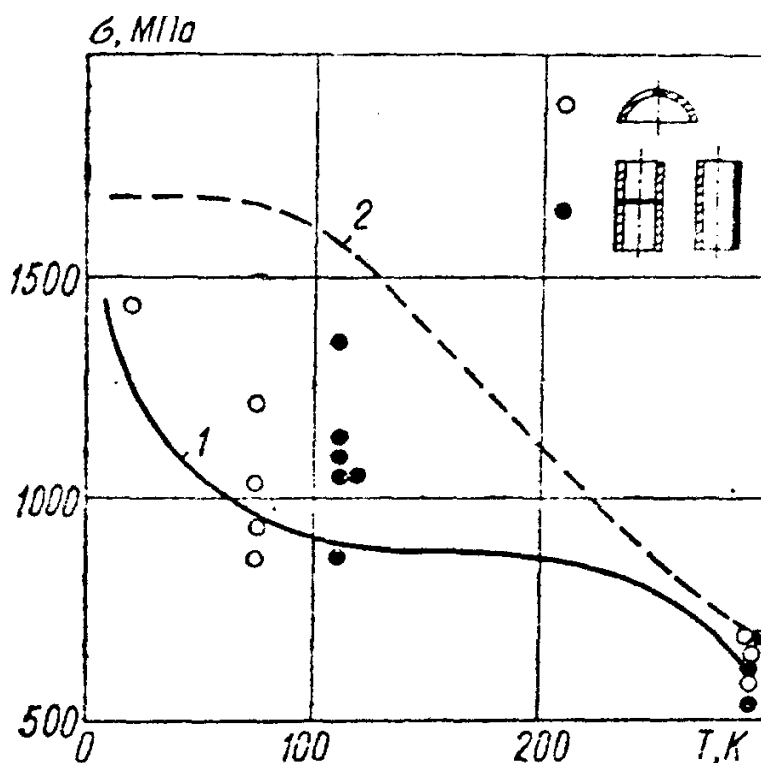


Рисунок 3.11 — Температурные зависимости технической (2) и конструкционной (1) прочности стали 12X18H10T

Следовательно, при использовании в соотношениях типа (3.4) значений коэффициентов запаса прочности, установленных для комнатных условий, а значений σ_T^* и σ_T^* — для низкой температуры, получим значительно завышенные значения допускаемых напряжений. Так как фактическое низкотемпературное упрочнение рассматриваемых конструкций значительно ниже, чем упрочнение стали 12X18H10T, учитываемое в расчете, рабочие напряжения при эксплуатации рассчитанных таким образом конструкций превысят допускаемые, что может привести к разрушению. При этом следует ожидать, что температурная зависимость конструкционной прочности для различных типов изделий будет отличаться, а ее определение даже в каждом конкретном случае является непростой задачей. Поэтому очевидно, что комплексное решение такой задачи для криогенного машиностроения и связанной с ней проблемы обоснованного выбора

коэффициентов запаса прочности для условий низкотемпературной эксплуатации конструкций потребует не одного десятилетия напряженных исследований.

В настоящее время учет низкотемпературного упрочнения может быть решен другим способом, который реализован при создании отраслевого стандарта ОСТ 26-04-2585-80 «Техника криогенная и криогенновакуумная. Сосуды и камеры. Нормы и методы расчета на прочность, устойчивость и долговечность сварных конструкций», разработанного совместно коллективами НПО Криогенмаш, Института проблем прочности НАН Украины Института сверхтвердых материалов НАН и института электросварки им. Е. О. Патона НАН введенного в действие в отрасли криогенного машиностроения в 1981 г. При использовании этого способа низкотемпературное упрочнение учитывается в допускаемых напряжениях с помощью поправки на упрочнение $[\Delta\sigma^*]$. Допускаемые напряжения при рабочей низкой температуре могут быть представлены как сумма допускаемых напряжений при 293 К $[\sigma]$ и этой поправки.

$$[\sigma^*] = [\sigma] + [\Delta\sigma^*]. \quad (3.5)$$

Стандарт распространяется на криогенные сосуды, аппараты и вакуумные камеры, изготовленные из хромоникелевых аустенитных сталей, титановых и алюминиевых сплавов в виде комбинаций оболочек вращения. Отметим, что стандарт устанавливает нормы и методы расчета таких элементов/конструкций не только на прочность, но также на устойчивость и долговечность при сложном термосиловом нагружении в диапазоне температур 20-350 К.

В соответствии с регламентируемыми стандартом требованиями расчет на прочность оболочечных конструкций осуществляют следующим образом. Вначале согласно существующим методам рассчитывают для ориентировочного определения размеры элементов конструкций, после чего выполняют уточненный расчет на статическую (при $N_p \leq 10^3$ циклов) прочность, которая обеспечивается, если для зон безмоментного напряженного состояния выполняется условие $(\sigma_{\text{э}})_{\text{НОМ}} \leq [\sigma^*]$, где $(\sigma_{\text{э}})_{\text{НОМ}}$ — эквивалентные номинальные напряжения; $[\sigma^*]$ — допускаемые напряжения при рабочей (расчетной) температуре.

Эквивалентные напряжения определяют по формуле [6]

$$(\sigma_{\text{э}})_{\text{НОМ}} = \chi\sigma_i + (1-\chi)\sigma_1, \quad (3.6)$$

где σ_i — интенсивность напряжений, $\sigma_i = \frac{1}{\sqrt{2}} \times \sqrt{(\sigma_1 - \sigma_2)^2 + (\sigma_2 - \sigma_3)^2 + (\sigma_3 - \sigma_1)^2}$;

χ — коэффициент пластичности материала, определяемый при расчетной температуре как отношение пределов текучести или прочности при растяжении и

сжатии: $\chi = \sigma_{0,2}^*/(\sigma_{0,2}^*)_c$; $\chi = \sigma_B^*/(\sigma_B^*)_c$ (индекс с соответствует испытаниям на сжатие).

Для пластичных материалов, одинаково сопротивляющихся растяжению и сжатию, $\chi = 1$ и формула (3.6) преобразуется в соотношение Мизеса

$$\sigma_{э, \text{ном}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{(\sigma_1 - \sigma_2)^2 + (\sigma_2 - \sigma_3)^2 + (\sigma_3 - \sigma_1)^2}. \quad (3.7)$$

Допускаемые напряжения $[\sigma]$ при расчете сосудов и аппаратов с расчетной температурой стенки, равной 293 К, а также при более высоких температурах находят обычным способом, например для сталей — по ГОСТ 14249-60.

Если рабочая температура ниже 293 К, то допускаемые напряжения рассчитывают с учетом низкотемпературного упрочнения, используя соотношение. При этом значения поправки на упрочнение для основного металла и сварных соединений определяются различными способами.

Для несварных элементов сосудов поправка на упрочнение принимается как наименьшее из значений

$$[\Delta\sigma^*] = \left[\frac{\Delta\sigma_B^*}{n_B} \beta'; \frac{\Delta\sigma_{1,0}^*}{n_1} \beta'; \frac{\Delta\sigma_B^*}{n_B} q'; \frac{\Delta\sigma_{1,0}^*}{n_T} q' \right]_{\min}. \quad (3.8)$$

Здесь $\Delta\sigma_B^* = \sigma_B^* - \sigma_B$; $\sigma_{1,0}^*$ — абсолютный прирост пределов прочности и текучести при понижении температуры, $\Delta\sigma_{0,1}^* = \sigma_{1,0}^* - \sigma_{1,0}$. значение $\sigma_{1,0}$ определяются при допуске на деформацию, равном 1,0 %, только для аустенитных сталей, поэтому в выражении (3.8) второй и четвертый члены при определении поправки для титановых и алюминиевых сплавов не учитываются); n_B и n_T — коэффициенты запаса прочности, определяемые согласно действующим стандартам для температуры 293 К; β' и q' — параметры, характеризующие изменение относительной энергоемкости материала при понижении температуры [7] и рассчитываемые как отношение коэффициентов запаса удельной работы деформации образца при низкой (рабочей) температуре к коэффициенту запаса удельной работы деформации образца при температуре 293 К; $\beta' = \beta^*/\beta$; $q' = q^*/q$. Коэффициенты β^* , β определяют как отношение удельной работы пластической деформации образца до момента потери его пластической устойчивости $W_{пл}$ к удельной работе упругой деформации образца в момент потери его пластической устойчивости W_y^B при соответствующей температуре, а коэффициенты q^* , q — как отношение той же удельной работы $W_{пл}$ к удельной работе упругой деформации в

момент начала текучести W_y^T (рисунок 3.12). Значения $W_{пл}$, W_y^B и W_y^T можно определить по соотношениям

$$W_{пл} \approx \frac{\varepsilon_B}{2} (\sigma_{0,2} + \sigma_B); W_y^B = \frac{\sigma_B^2}{2E}; W_y^T = \frac{\sigma_{0,2}^2}{2E}, \quad (3.10)$$

где ε_B — пластическая деформация образца в момент потери пластической устойчивости (см. рисунок 3.12).

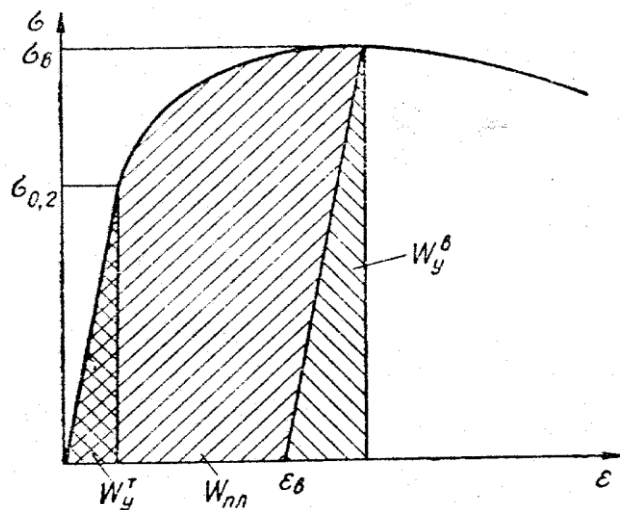


Рисунок 3.12 — Диаграмма растяжения и ее характерные участки на стадии равномерного деформирования

Подставив значения удельной энергии при соответствующих температурах в виде (3.10) в соотношения (3.8) получим в окончательном виде формулы для вычисления параметров β' и q' по механическим характеристикам материала:

$$\beta' = \frac{E^* \varepsilon_B^* (\sigma_{0,2}^* + \sigma_B^*) (\sigma_B^*)^2}{E \varepsilon_B (\sigma_{0,2} + \sigma_B) (\sigma_B^*)^2};$$

$$q' = \frac{E^* \varepsilon_B^* (\sigma_{0,2}^* + \sigma_B^*) (\sigma_{0,2}^*)^2}{E \varepsilon_B (\sigma_{0,2} + \sigma_B) (\sigma_{0,2}^*)^2}.$$

Для сталей в случае $\beta' > 1$ и $q' > 1$ необходимо проверить выполнение условия прочности, для алюминиевых и титановых сплавов максимальные значения параметров β' и q' не должны быть, больше единицы.

В тех случаях, когда для определения допускаемых напряжений в сварных конструкциях необходимо учитывать влияние конструктивно-технологических факторов на низкотемпературное упрочнение сварных соединений, использован статистический подход, позволяющий описать на основе полученных с применением образцов экспериментальных данных температурную зависимость

конструкционной прочности сварных тонкостенных оболочек, рассчитав корреляционное отношение $\xi_{св}$. Допускаемые напряжения при расчетной температуре находят как меньшее из двух значений

$$[\sigma^*]_{св} = \left\{ \left([\sigma] + \frac{\Delta\sigma_B^*}{n_B} \xi_{св}^2 R^* \right) \varphi; \left([\sigma] + \frac{\Delta\sigma_{1,0}^*}{n_T} \xi_{св}^2 R^* \right) \varphi \right\}_{\min}. \quad (3.11)$$

Здесь член, содержащий $\Delta\sigma_{1,0}^*$ учитывается только, как отмечалось выше, для аустенитных сталей; $\xi_{св}^2$ — квадрат корреляционного отношения, показывающий в процентах, насколько температура охлаждения определяет конструкционную прочность рассматриваемого металла при учете действия других факторов; φ - коэффициент прочности сварного шва при температуре 293 К, устанавливаемый в соответствии с традиционными нормами; R^* — поправочный коэффициент к расчету прочности сварного шва при криогенной температуре (например, для аустенитных сталей R^* в диапазоне температур 293-20 К изменяется от 1,0 до 0,8).

Методика определения квадрата корреляционного отношения описана в работе [6] а его значения для стали 12Х18Н10Т, полученные по результатам испытаний лабораторных образцов на растяжение (в ходе которых находили предел прочности для основного металла, разрушающие напряжения для основного металла, определенные на образцах с надрезом, для сварного соединения, для сварного соединения с надрезом в сварном шве), приведены в таблице 3.2. Там же даны другие величины, определяемые в процессе эксперимента и расчета для вычисления допускаемых напряжений в стали 12Х18Н10Т при низких температурах.

Отметим, что использование предложенной в рассматриваемом отраслевом стандарте методики учета низкотемпературного упрочнения металлов в оболочечных криогенных конструкциях при низких температурах позволяет повысить допускаемые напряжения в них на 10-15 % и соответственно снизить расход металла на их изготовление.

Таким образом, низкотемпературное упрочнение металлов создает существенный резерв прочности в конструкциях, работающих при низких климатических и криогенных температурах. Этот резерв прочности не может быть использован при эксплуатации техники в климатических условиях; его учет возможен только в криогенных конструкциях, характеризующихся максимальной напряженностью при фиксированных низких температурах и изготовленных из металлов, которые в низкотемпературной области склонны к деформационному упрочнению и не имеют порога хладноломкости.

Таблица 3.2 — Механические характеристики стали 12Х18Н10Т и параметры для определения допускаемых напряжений

T, K	$\sigma_B, \text{МПа}$	$\sigma_{0,2}, \text{МПа}$	$\sigma_{1,0}, \text{МПа}$	$E \cdot 10^4, \text{МПа}$	$\epsilon_B, \%$	$\psi, \%$	β'	q'	$\xi^2_{\text{св}}$	$[\sigma], \text{МПа}$	$[\sigma]_{\text{св}}, \text{МПа}$
293	529	235	254	18,6	32	55	1,00	1,00	0,43	169	169
203	804	274	304	19,1	22	53	0,73	0,73	0,43	183	182
77	1215	313	343	20,1	18	42	0,68	0,68	0,43	183	181
20	1215	421	460	20,6	—	20	—	—	0,43	—	216

Накопленный опыт проектирования и эксплуатации конструкций криогенного машиностроения еще не позволяет в настоящее время учитывать низкотемпературное упрочнение при выборе допускаемых напряжений традиционными методами так как значение коэффициентов запаса прочности для низкотемпературных условий неизвестно и не может быть принято таким же, как и при нормальной температуре. На современном этапе исследований учет низкотемпературного упрочнения возможен по способу введения поправок к определяемым при температуре 293 К допускаемым напряжениям, обоснованное повышение которых в элементах криогенных конструкций позволяет уменьшить их размеры, а также снизить расход металла и трудозатраты на их изготовление.

3.2. Теплофизические свойства

3.2.1. Теплопроводность

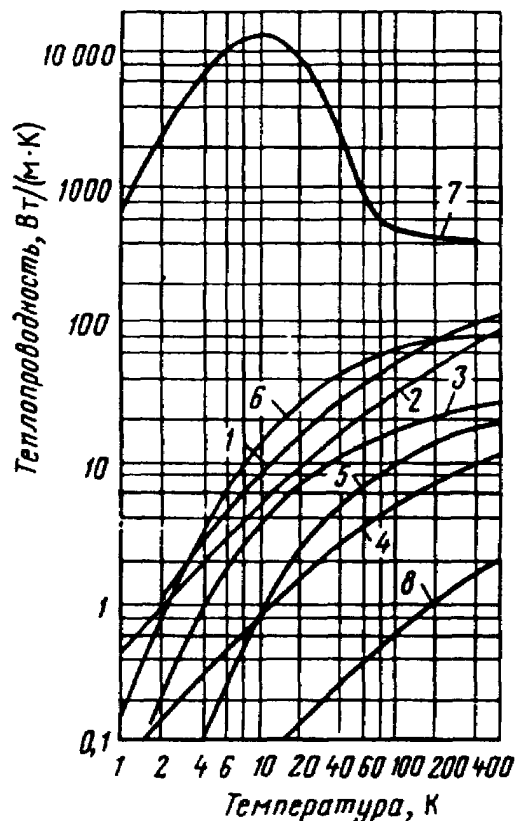
Теплопроводность k , материала определяется как поток теплоты через единицу площади, деленный на градиент температуры, вызывающий этот перенос теплоты. Изменение теплопроводности для некоторых твердых тел представлено на рисунке 3.13.

Для понимания характера изменения теплопроводности при низких температурах необходимо знать различные механизмы переноса энергии в материалах. Существуют три основных механизма передачи теплоты в материалах:

- *движение электронов* — как это происходит в металлических проводниках;
- *передача энергии колебаний решетки или энергии фононов* — как это происходит в твердых телах;
- *движение молекул* — как это осуществляется в органических твердых телах и газах.

В жидкостях главным механизмом передачи теплоты теплопроводностью является передача энергии колебаний молекул, тогда как в газах теплота передается в основном путем переноса энергии поступательного движения (для одноатомных

газов) и энергии поступательного и вращательного движения (для двухатомных газов).



1 — алюминий 2024-T4; 2 — бериллиевая бронза; 3 — К-монель;
 4 — титан; 5 — нержавеющая сталь 304; 6 — углеродистая сталь С1020;
 7 — чистая медь; 8 — тефлон [11]

Рисунок 3.13 — Теплопроводность материалов при низких температурах

Используя постулаты кинетической теории газов [9], можно получить теоретическое выражение, связывающее теплопроводность с другими свойствами материалов:

$$k_t = \frac{1}{8} 9\gamma - 5 \rho c_v \bar{v} \lambda , \quad (3.12)$$

где γ — отношение теплоемкостей; ρ — плотность материала; c_v — изохорная теплоемкость; \bar{v} — средняя скорость частицы; λ — средняя длина свободного пробега частицы или среднее расстояние, которое проходит частица до изменения направления своего движения.

Для всех газов теплопроводность уменьшается с понижением температуры. Так как произведение плотности и средней длины свободного пробега частицы для газов практически постоянно, а удельная теплоемкость слабо зависит от температуры, теплопроводность газов будет меняться при изменении температуры так же, как

средняя скорость движения молекул \bar{v} , что следует из уравнения (3.12). В кинетической теории газов [10] средняя скорость молекулы определяется следующим образом:

$$\bar{v} = \left(\frac{8g_c RT}{\pi} \right)^{1/2}, \quad (3.13)$$

где g_c —коэффициент пересчета в законе Ньютона [$g_c=1 \text{ кг}\cdot\text{м}/(\text{Н}\cdot\text{с})^2$]; R — удельная газовая постоянная данного газа [$R=R_u/M$, где R_u —универсальная газовая постоянная, $R_u=8,31434 \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$]; T —абсолютная температура газа.

Понижение температуры вызывает уменьшение средней скорости движения молекул и, следовательно, уменьшение теплопроводности газа.

Все криожидкости, кроме водорода и гелия, имеют теплопроводность, которая увеличивается с понижением температуры. Жидкий водород и гелий в диапазоне криотемператур ведут себя противоположным образом.

Для твердых тел связь между теплопроводностью и другими свойствами выражается аналогично соотношению в газах:

$$k_t = \frac{1}{3} \rho c_v \bar{v} \lambda. \quad (3.14)$$

В металлах энергия переносится благодаря движению электронов и фононов; однако в большинстве электрических проводников вклад электронов в перенос энергии является основным при температурах выше температуры жидкого азота. Электронная теплоемкость прямо пропорциональна абсолютной температуре, а средняя длина свободного пробега электрона в этом диапазоне температур обратно пропорциональна абсолютной температуре. Так как плотность и средняя скорость электрона слабо меняются с температурой, теплопроводность электрических проводников при температурах выше температуры жидкого азота почти не меняется с температурой, что следует из уравнения (3.14). При понижении абсолютной температуры ниже температуры жидкого азота вклад фононов в перенос энергии становится значительным. В этом диапазоне температур теплопроводность чистых металлов становится приблизительно пропорциональна T^2 . Теплопроводность увеличивается до максимального значения при понижении температуры до тех пор, пока средняя длина свободного пробега носителей энергии не станет соизмеримой с размерами образца материала. При достижении этих условий границы материала начинают оказывать противодействие движению носителей энергии, и средняя длина свободного пробега носителя становится постоянной (примерно равной толщине образца материала). Так как теплоемкость уменьшается до нуля, когда

абсолютная температура приближается к нулю, то из уравнения (3.14) видно, что теплопроводность также будет уменьшаться спонижением температуры в этой очень узкой температурной области.

В сплавах с беспорядочной структурой и в нечистых металлах вклад электронов и фононов в перенос энергии имеет один порядок. Существует дополнительное рассеяние энергии носителей вследствие наличия атомов примесей в нечистых материалах. Этот эффект рассеяния прямо пропорционален абсолютной температуре. Дислокации в материале обеспечивают рассеяние, пропорциональное T^2 , а границы структурных зерен вызывают рассеяние, пропорциональное T^3 при температуре много ниже температуры Дебая. Все вместе эти эффекты вызывают уменьшение теплопроводности сплавов и металлов с примесями при понижении температуры, и теплопроводность сплавов не имеет максимума.

Пример 3.1. Определите теплопроводность воздуха при 250 К и 101,3 кПа, если средняя длина свободного пробега молекулы воздуха в этих условиях составляет 49 нм, газовая постоянная воздуха 287 Дж/(кг·К), отношение теплоемкостей 1,40, изохорная теплоемкость 716,5 Дж/(кг·К).

С помощью уравнения состояния идеального газа определяем плотность газа, так как давление газа мало по сравнению с критическим давлением воздуха:

$$\rho = \frac{p}{RT} = \frac{101,3 \cdot 10^3}{287 \cdot 250} = 1,412 \text{ кг/м}^3.$$

По уравнению (3.14) средняя скорость молекулы

$$\bar{v} = \left[\frac{8 \cdot 1 \cdot 287 \cdot 250}{\pi} \right]^{1/2} = 427,4 \text{ м/с}.$$

Из уравнения (3.13) теплопроводность газа может быть определена следующим образом:

$$k_t = \frac{1}{8} \cdot 9 \cdot 1,40 - 5 \cdot 1,412 \cdot 716,5 \cdot 427,4 \cdot 49 \cdot 10^9 = 2,013 \cdot 10^{-2} \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)}.$$

Полученный теоретически результат может быть сравнен с экспериментально измеренным значением теплопроводности воздуха при 250 К:

$$k_{t \text{ экс}} = 22,27 \text{ мВт/(м} \cdot \text{К)}.$$

Теоретический результат отличается от экспериментального значения приблизительно на 10 %.

3.2.2. Теплоемкость твердых тел

Теплоемкость вещества определяется как энергия, необходимая для изменения температуры вещества на один градус при неизменном давлении c_p или неизменном объеме c_v . Для твердых тел и жидкостей при умеренных давлениях разность между

этими двумя теплоемкостями мала, в то время как для газов эта разность существенна. Изменение теплоемкостей с температурой указывает на характер распределения энергии между различными видами энергии вещества на микроскопическом уровне.

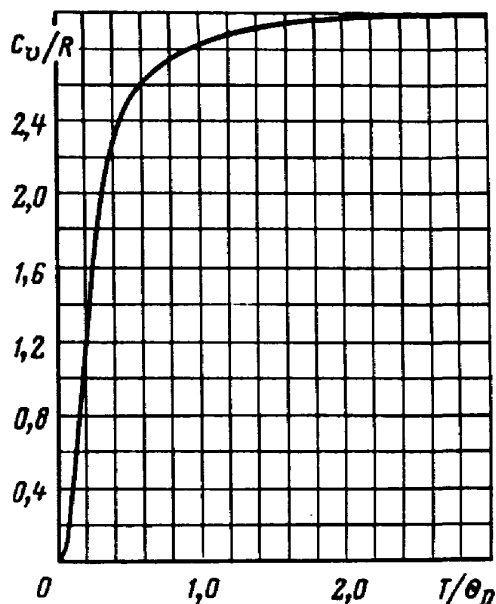


Рисунок 3.14 — Теплоемкость по Дебаю

Теплоемкость является физическим свойством, которое может быть рассчитано с достаточной степенью точности по математическим моделям с использованием методов статистической механики и квантовой теории. Для твердых тел модель Дебая дает удовлетворительное представление об изменении теплоемкости с температурой. В этой модели Дебай принял допущение о том, что твердое тело можно рассматривать как непрерывную среду, за исключением того, что число волновых колебаний, представляющих внутреннюю энергию, должно быть ограничено общим числом колебательных степеней свободы атомов, составляющих эту среду, а именно трехкратным общим числом атомов. Выражение для теплоемкости одноатомного кристаллического твердого тела, полученное из теории Дебая,

$$c_v = \frac{9RT^3}{\theta_D^3} \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^4 e^x dx}{e^x - 1} = 3R \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 D \left(\frac{T}{\theta_D} \right), \quad (3.15)$$

где через θ_D обозначена характеристическая дебаевская температура, являющаяся свойством материала, через $D(T/\theta_D)$ — функция Дебая. График теплоемкости, построенный по уравнению (3.15), представлен на рис. 3.14, а значения функции Дебая приведены в табл. 3.3. Значения θ_D для различных веществ приведены в

таблице 3.4. Теоретическое выражение для температуры Дебая имеет следующий вид:

$$\theta_D = \frac{hv_a}{k} \left(\frac{3N}{4\pi V} \right)^{1/3}, \quad (3.16)$$

где h — постоянная Планка; v_a — скорость звука в твердом теле; k — постоянная Больцмана; N/V — количество атомов в единице объема твердого тела.

Таблица 3.3 — Дебаевская функция удельной теплоемкости

T/θ_D	c_v/R	T/θ_D	c_v/R	T/θ_D	c_v/R
0,05	0,1191	0,45	2,3725	1,60	2,9422
0,09	0,1682	0,50	2,4762	1,70	2,9487
0,10	0,2275	0,60	2,6214	1,80	2,9542
0,12	0,3733	0,70	2,7149	1,90	2,9589
0,14	0,5464	0,80	2,7481	2,00	2,9628
0,16	0,7334	0,90	2,8227	2,20	2,9692
0,18	0,9228	1,00	2,8552	2,40	2,9741
0,20	1,1059	1,10	2,8796	2,60	2,9779
0,25	1,5092	1,20	2,8984	2,80	2,9810
0,30	1,8231	1,30	2,9131	3,00	2,9834
0,35	2,0597	1,40	2,9248	4,00	2,9844
0,40	2,2376	1,50	2,9344	5,00	2,9900

Обычно на практике температура Дебая определяется выбором значения, при котором теоретическая кривая теплоемкости наиболее точно совпадает с экспериментальной кривой теплоемкости.

При высоких температурах ($T > 3\theta_D$) теплоемкость, определяемая уравнением (3.15), достигает (в пределах разницы менее чем 0,5%) постоянного значения, равного $3R$, так называемое значение Дюлонга-Пти. При низких температурах ($T < \theta_D/12$) функция Дебая достигает постоянного значения, равного $D(0) = 4\pi^4/5$; таким образом, теплоемкость при температурах меньше чем $\theta_D/12$ может быть выражена следующим образом:

$$k_i = \frac{1}{3} \rho c_v \bar{v} \lambda. \quad (3.17)$$

Из уравнения (3.17) можно видеть, что при очень низких температурах вклад кристаллической решетки в теплоемкость твердых тел меняется пропорционально третьей степени абсолютной температуры.

Таблица 3.4 — Характеристические температуры Дебая

Материал	θ_D, K	Материал	θ_D, K
Алюминий	390	Ртуть	95
Аргон	85	Молибден	375
Бериллий	980	Неон	63
Кальций	230	Никель	375
Хром	440	Ниобий	265
Медь	310	Платина	225
Углерод (алмаз)	1850	Серебро	220
Гадолиний	160	Калий	160
Германий	230	Тантал	245
Золото	180	Белое олово	165
Графит	1500	Серое олово	240
α -железо	430	Титан	350
γ -железо	320	Вольфрам	315
Свинец	86	Ванадий	280
Литий	430	Цирконий	280

Пример 3.2. Определите теплоемкость кристаллической решетки меди при 80 К, если молекулярная масса меди равна 63,54 г/моль. По таблице 3.4-находим, что температура Дебая для меди равна 360 К; поэтому

$$\frac{T}{\theta_D} = \frac{80}{310} = 0,2581.$$

По таблице 3.3 находим $c_v/k = 1,566$. Так как $R=R_u/M=8,31434/0,06354=$
 $=130,85$ Дж/(кг·К), теплоемкость кристаллической решетки меди при 80 К

$$c_v=1,566 \cdot 130,85=204,9 \text{ Дж/(кг·К)}.$$

Пример 3.3. Определите теплоемкость алюминия при 20 К, если молекулярная масса алюминия 27 г/моль. По таблице 3.4 температура Дебая для алюминия равна 390 К; поэтому

$$\frac{T}{\theta_D} = \frac{20}{390} = 0,05128 < \frac{1}{12}.$$

Так как $T/\theta_D < 1/12$, для расчета теплоемкости решетки можно использовать уравнение (3.17). Газовая постоянная алюминия

$$R = \frac{8,31434}{0,0270} = 307,9 \text{ Дж/ кг · К ;}$$

$$c_v = \frac{233,78RT^3}{\theta_D^3} = \frac{233,78 \cdot 307,9 \cdot 20^3}{390^3} = 9,708 \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К}).$$

В металлах, являющихся электрическими проводниками, свободные электроны также вносят вклад в теплоемкость. Согласно квантовой теории для газа свободных электронов теплоемкость электронов определяется следующим образом:

$$c_{v,e} = \frac{4\pi^4 a m_e M R^2 T}{h^2 N_0 3\pi^2 N/V^{2/3}} = \gamma_e T, \quad (3.18)$$

где a — количество свободных электронов на атом; m_e — эффективная масса электрона; M — атомный вес материала; R — газовая постоянная материала; T — абсолютная температура; h — постоянная Планка; N_0 — число Авогадро; N/V — количество свободных электронов в единице объема; γ_e — электронный коэффициент теплоемкости.

Значения электронной постоянной теплоемкости для различных материалов приведены в таблице 3.5.

Таблица 3.5 — Удельная электронная теплоемкость

Материал	γ_e , мДж/(кг·К ²)	Материал	γ_e , мДж/(кг·К ²)
Алюминий	50,4	Ниобий	94,9
Бериллий	24,6	Платина	34,0
Хром	29,8	Серебро	5,65
Медь	11,0	Тантал	32,3
Золото	3,55	Титан	74,1
Железо	89,9	Цирконий	33,2
Никель	124,0		

При обычных температурах вклад электронов в полную теплоемкость очень мал вследствие малого значения электронного коэффициента теплоемкости γ_e . С другой стороны, при очень низких температурах вклад электронов становится существенным, так как он меняется пропорционально T , в то время как вклад кристаллической решетки меняется пропорционально T^3 .

Пример 3.4. Определите вклад электронов в теплоемкость алюминия при 20 К. По таблице 3.5 электронный коэффициент теплоемкости алюминия $\gamma_e=50,4$ мДж/(кг·К²). Электронная теплоемкость алюминия при 20 К

$$c_{v,e} = \gamma_e T = 50,4 \cdot 10^{-3} \cdot 20 = 1,008 \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К}).$$

Вклад кристаллической решетки в теплоемкость алюминия при 20 К был определен в примере 3.3, $c_{v, \text{реш}} = 9,708$ Дж/(кг·К), поэтому полная теплоемкость

$$c_v = 9,708 + 1,008 = 10,716 \text{ Дж/(кг·К)}.$$

При низкой температуре (20 К) вклад электронов в полную теплоемкость составляет 9,4%.

Определим теплоемкость алюминия при 300 К. При этой температуре $T/\theta_D = 300/390 = 0,769$. По таблице 3.3 находим

$$c_v = 2,761.$$

Теплоемкость кристаллической решетки алюминия при 300 К

$$c_{v, \text{реш}} = 2,761 \cdot 307,9 = 850,1 \text{ Дж/(кг·К)}.$$

Электронная теплоемкость алюминия при 300 К

$$c_{v, e} = 50,4 \cdot 10^{-3} \cdot 300 = 15,1 \text{ Дж/(кг·К)}.$$

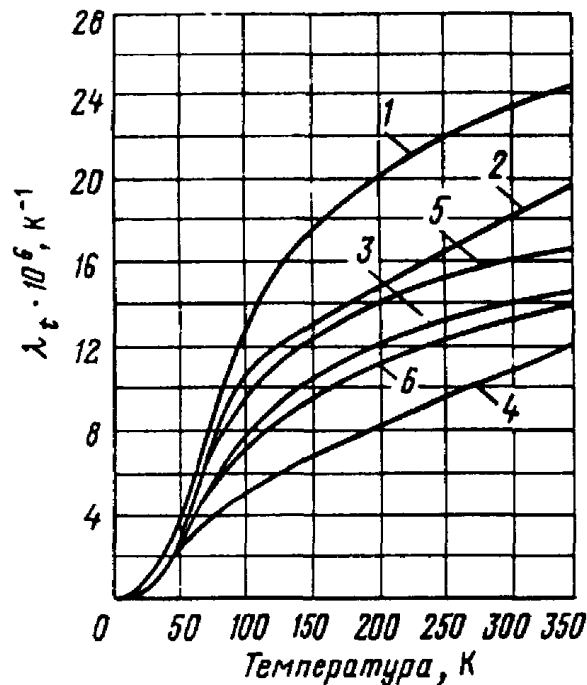
Полная теплоемкость

$$c_v = 850,1 + 15,1 = 865,2 \text{ Дж/(кг·К)}.$$

При этой температуре вклад электронов составляет всего 1,7%.

3.2.3. Коэффициент теплового расширения

Объемный коэффициент теплового расширения β определяется как некоторое изменение объема на единицу изменения температуры, когда давление на материал постоянно. Линейный коэффициент теплового расширения λ_l определяется как некоторое изменение длины (или другого линейного размера) на единицу изменения температуры, когда нагрузка на материал остается постоянной. Для изотропных материалов $\beta = 3\lambda_l$. Изменение с температурой линейного коэффициента теплового расширения для некоторых материалов представлено на рисунке 3.15.



1 — алюминий 2024-T4; 2 — бериллиевая бронза; 3 — К-монель; 4 — титан;
 5 — нержавеющая сталь 304; 6 — углеродистая сталь С1020 [монография 29
 Национального бюро стандартов «Тепловое расширение твердых тел при низких
 температурах»]

Рисунок 3.15 — Линейный коэффициент теплового расширения λ_t
 для различных материалов при низких температурах

Изменение с температурой коэффициента теплового расширения может быть объяснено на основе рассмотрения межмолекулярных сил взаимодействия в материале. Кривая потенциальной энергии межмолекулярного взаимодействия, как показано на рисунке 3.16, не является симметричной. Поэтому, когда энергия молекулы увеличивается (или когда увеличивается температура материала), пространство, занимаемое атомом относительно соседних атомов, становится больше, что означает расширение материала. Скорость, с которой увеличивается среднее пространство, занимаемое атомом, повышается с повышением энергии или температуры материала; таким образом, коэффициент теплового расширения увеличивается с повышением температуры.

Так как и теплоемкость, и коэффициент теплового расширения связаны с энергией межмолекулярного взаимодействия, видимо, можно получить связь между этими двумя свойствами.

Для кристаллических твердых тел эту взаимозависимость демонстрирует соотношение Грюнайзена

$$\beta = \frac{\gamma_G C_v \rho}{B}, \quad (3.19)$$

где ρ — плотность материала; B — модуль объемной упругости; γ_G — постоянная Грюнайзена, не зависящая в первом приближении от температуры.

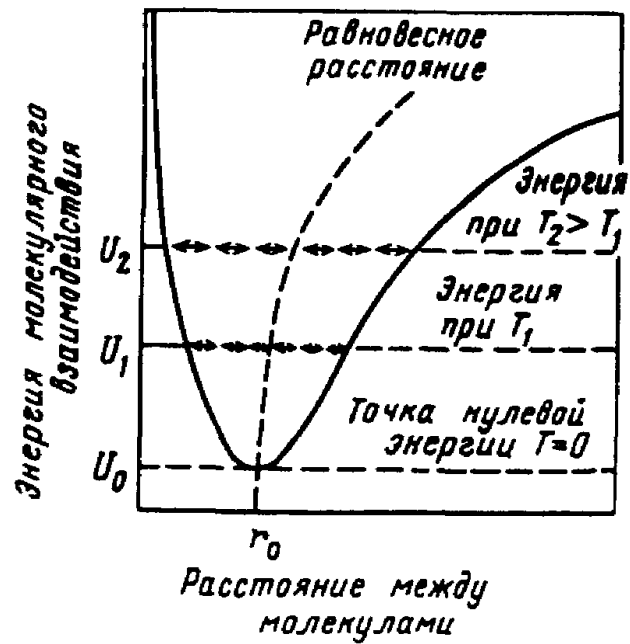


Рисунок 3.16 — Изменение энергии молекулярного взаимодействия для пары молекул. При абсолютном нуле расстояние между молекулами равно r_0

Значения постоянной Грюнайзена для некоторых материалов представлены в таблице 3.6.

Таблица 3.6 — Удельная электронная теплоемкость

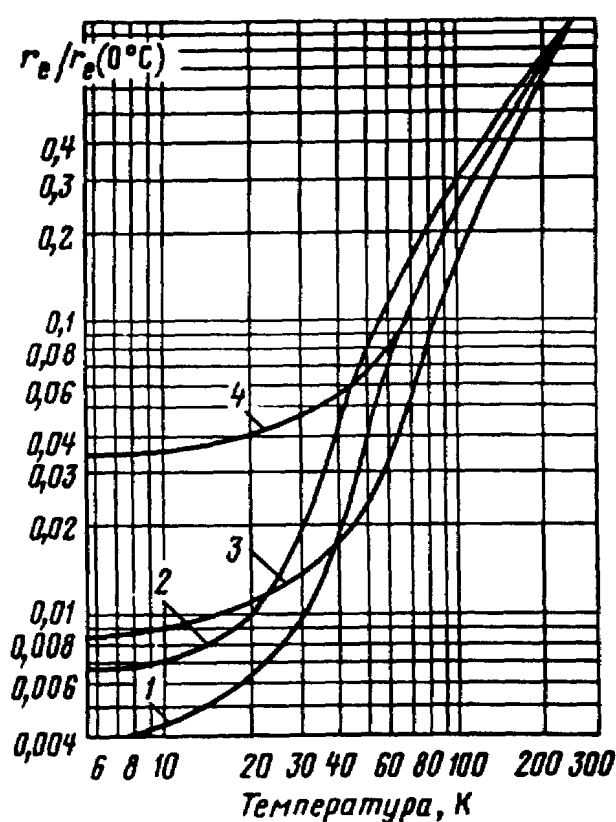
Материал	γ_G	Материал	γ_G
Алюминий	2,17	Никель	1,88
Медь	1,96	Платина	2,54
Золото	2,40	Серебро	2,40
Железо	1,60	Тантал	1,75
Свинец	2,73	Вольфрам	1,62

Ранее мы видели, что модуль объемной упругости B для твердых тел слабо меняется с температурой (он немного увеличивается с уменьшением температуры); поэтому для твердых тел коэффициент теплового расширения будет меняться с температурой таким же образом, как и теплоемкость Дебая. Такой общий характер изменения был подтвержден экспериментально. При очень низких температурах ($T < \theta_D/12$) коэффициент теплового расширения пропорционален T^3 .

3.3. Электрические и магнитные свойства

3.3.1. Электрическая проводимость

Электрическая проводимость материала σ определяется как значение электрического тока, приходящегося на единицу площади поперечного сечения, деленного на градиент разности потенциалов в направлении тока. Электрическое сопротивление r_e — величина, обратная электрической проводимости. Изменение электрического сопротивления некоторых материалов с изменением температуры представлено на рисунке 3.17.



1 — медь; 2 — серебро; 3 — железо; 4 — алюминий

Рисунок 3.17 — Изменение отношения электрического сопротивления $r_e/r_e(0^\circ\text{C})$ некоторых материалов при низких температурах

Когда на электрический проводник накладывается внешнее электрическое поле, свободные электроны в проводнике под действием этого поля движутся в направлении приложенного поля. Это движение встречает сопротивление положительных ионов решетки металла и атомов примесей, присутствующих в материале. Понижение температуры проводника уменьшает энергию колебания ионов, что в свою очередь ведет к уменьшению сопротивления движению

электронов. Таким образом, для металлических проводников электрическая проводимость возрастает с понижением температуры.

Одна из первых теорий электрического сопротивления была разработана Друдом [8], который рассматривал свободные электроны как «электронный газ». Он получил следующее выражение для электрической проводимости:

$$\sigma = \frac{N/V e^2 \lambda}{m_e \bar{v}}, \quad (3.20)$$

где N/V — число свободных электронов в единице объема; e — заряд электрона; λ — длина свободного пробега электрона; m_e — масса электрона; \bar{v} — средняя скорость электрона.

Уравнение (3.20) дает корректный порядок значения электрической проводимости металла, такого, как серебро, при комнатной температуре, если мы примем, что значение N/V имеет тот же порядок, что и число валентных электронов в единице объема, λ — одного порядка, что и межатомное расстояние, а средняя кинетическая энергия электрона определяется в соответствии с классической теорией как $\frac{1}{2} m_e \bar{v}^2 = \frac{3}{2} kT$.

Однако для того, чтобы получить точную температурную зависимость для электрической проводимости из уравнения (3.20), мы должны принять, что средний свободный пробег электрона обратно пропорционален $T^{1/2}$, так как электрическая проводимость приблизительно обратно пропорциональна абсолютной температуре.

Применение квантовой механики к задаче определения электрической проводимости не приводит к уравнению, отличающемуся от уравнения (3.20) однако это позволяет нам найти правильные зависимости для скорости электрона и среднего свободного пути пробега. В соответствии с квантово-механической картиной в уравнении (3.20) рассматривается скорость электронов вблизи так называемой поверхности Ферми металла. Для обычных температур эта скорость практически постоянна:

$$\bar{v} = v_F = \frac{h}{2\pi m_e} \left(\frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{1/3}. \quad (3.21)$$

Для температур более высоких, чем характеристическая температура Дебая, возникает рассеяние электронов главным образом из-за взаимодействия электронов и фононов (колебания решетки). В этом случае рассеяние электронов

пропорционально среднеквадратичной амплитуде осциллирующих ионов в гнездах решетки. Длина свободного пробега электрона для $T > \theta_D$ дается уравнением

$$\lambda = \frac{3}{2\pi} \frac{1}{N_i/V} \left(\frac{h}{2\pi m_e v_F r_i X} \right)^2, \quad (3.22)$$

где N/V — число ионов в единице объема; r_i — радиус иона; X — средняя амплитуда колебания ионов.

При температурах выше температуры Дебая ионы действуют почти как свободные осцилляторы. Среднеквадратичная амплитуда колебания ионов тогда может быть представлена как

$$X^2 = \frac{E}{4\pi^2 f^2 m_i} = \frac{3 kT}{4\pi^2 f^2 m_i}, \quad (3.23)$$

где $E=3kT$ — энергия колебания ионов; f — частота колебания ионов; m_i — масса ионов.

При температурах выше характеристической температуры Дебая мы можем использовать модель Эйнштейна для независимого простого гармонического осциллятора, колеблющегося с частотой

$$f = \frac{k \theta_E}{h}, \quad (3.24)$$

где θ_E — характеристическая температура Эйнштейна (того же порядка, что и температура Дебая). Делая подстановки из уравнений (3.23) и (3.24) в уравнение (3.22) получаем следующее выражение для длины свободного пробега электрона при температурах более высоких, чем температура Дебая:

$$\lambda = \frac{m_i k \theta_E^2}{2\pi N_i/V m_e v_F r_i^2 T}. \quad (3.25)$$

Из уравнений (3.20), (3.21) и (3.25) видно, что вычисленное изменение электрической проводимости пропорционально T^{-1} для температур выше температуры Дебая θ_D .

Для температур существенно более низких, чем температура Дебая, фонон-электронные взаимодействия играют значительно меньшую роль в процессе рассеяния электронов, чем рассеяние электронов, вызываемое структурными несовершенствами, такими, как атомы примесей, дислокации и границы зерен. Этот

процесс рассеяния практически не зависит от температуры, так как средняя длина свободного пробега практически постоянна. В этом случае мы можем записать электрическое сопротивление как сумму двух частей: часть, зависящая от температуры, r_T , обусловленная фонон-электронным взаимодействием, и постоянная часть r_0 , называемая остаточным сопротивлением, обусловленным взаимодействием электронов с несовершенствами структуры:

$$r_e = \frac{1}{k_e} = r_T + r_0. \quad (3.26)$$

Блох [12] получил теоретическое выражение для зависящей от температуры части сопротивления при температурах, меньших чем $\theta_D/12$, при которых r_T пропорционально T^5 :

$$\frac{r_T}{r_{T=\theta_D}} = \frac{T^5}{\theta_D^5} \int_0^{\theta_D/T} \frac{4,22 x^5 dx}{e^x - 1} \frac{1}{1 - e^{-x}}. \quad (3.27)$$

При достаточно низкой по сравнению с температурой Дебая температуре, когда мы можем приближенно принять верхний предел интеграла в уравнении (3.27) равным бесконечности, интеграл приближается к постоянному значению 525.

Для металлических проводников такой же механизм (движение свободных электронов) применим к электрической проводимости и теплопроводности при температуре выше температуры Дебая; таким образом, можно ожидать, что эти два свойства взаимосвязаны. Выражение Видемана–Франца связывает электрическую и тепловую проводимости

$$\frac{k_t}{k_e T} = \frac{\pi^2 k^5}{3e^2} = 24,45. \quad (3.28)$$

Полупроводники имеют другой механизм, обуславливающий электрическую проводимость в дополнение к движению электронов — так называемую дырочную проводимость. Для очень чистых полупроводников (истинные полупроводники) электроны должны нести достаточно энергии для того, чтобы преодолеть определенный энергетический порог (запрещенная зона ε_g) до того, как они придут в движение и внесут вклад в создание тока. Это явление обуславливает электрическую проводимость в чистых полупроводниках, значение которой пропорционально $\exp(-\varepsilon_g/(kT))$. Этот тип температурной зависимости обнаруживается при достаточно высоких температурах, когда влиянием загрязняющих примесей можно пренебречь. По мере понижения температуры в

криогенном диапазоне влияние загрязняющих примесей становится все более заметным, и характер изменения электрической проводимости с температурой становится более сложным. В температурном интервале от 1 до 10 К электрическая проводимость очень быстро понижается при самом небольшом понижении температуры. Такой характер поведения весьма полезен при конструировании высокочувствительных полупроводниковых термометров сопротивления для очень низких температур.

3.3.2. Сверхпроводимость

Одним из свойств определенных материалов, которое проявляется только при очень низких температурах, является сверхпроводимость — одновременное полное исчезновение электрического сопротивления и появление совершенного диамагнетизма. В отсутствие магнитного поля многие химические элементы, сплавы и соединения становятся сверхпроводящими при достаточно точно определяемой температуре, называемой температурой перехода в нулевом поле T_0 . Сверхпроводимость может быть ликвидирована путем увеличения магнитного поля вокруг материала до достаточно высокого уровня. Напряженность магнитного поля, необходимая для ликвидации сверхпроводимости, называется критическим полем H_c . Для сверхпроводников I рода существует единственное значение критического поля, при котором совершается переход от сверхпроводимости к нормальному поведению. Для сверхпроводников II рода (так называемых жестких сверхпроводников) существует нижнее критическое поле H_{c1} , при котором переход начинается, и верхнее критическое поле H_{c2} , при котором переход завершается. В таблице 3.7 приведены значения критического поля при абсолютном нуле H_0 и температуры перехода для некоторых материалов. Заметим, что некоторые сплавы являются сверхпроводниками, хотя составляющие их чистые элементы сверхпроводниками не являются.

Для образцов I рода в форме длинного цилиндра или проволоочки, расположенных параллельно приложенному магнитному полю, критическое значение поля хорошо определяется при любой температуре и является функцией температуры. Критическое поле может быть приближенно связано с абсолютной температурой соотношением

$$H = H_0 \left[1 - T/T_0^2 \right]. \quad (3.29)$$

Хотя параболическое соотношение не является абсолютно справедливым, для многих случаев оно вполне пригодно.

Таблица 3.7 — Переходные свойства сверхпроводников

Элементы, сплавы, соединения	Температура перехода в нулевом поле T_0 , К	Критическое поле при абсолютном нуле H_0 , Тл
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>
Элементы:		
Алюминий	1,19	0,0102
Кадмий	0,55	0,00288
Галлий	1,09	0,0055
Индий	3,40	0,0285
Лантан (β)	6,10	0,1600
Свинец	7,19	0,0803
Ртуть (α)	4,15	0,0415
Ниобий	9,20	0,1390 (H_{C_1})
		0,2680 (H_{C_2})
Осмий	0,66	0,0065
Рений	1,70	0,0193
Рутений	0,49	0,0066
Тантал	4,48	0,0805
Таллий	2,39	0,0170
Торий	1,37	0,0150
Олово	3,72	0,0305
Титан	0,39	0,0100
Уран	0,68	—
Ванадий	5,41	0,0430 (H_{C_1})
		0,0820 (H_{C_2})
Цинк	0,85	0,0053
Цирконий	0,55	0,0047
Некоторые сплавы:		
Hg—Cd	4,1	0,041
Pb—In	7,3	0,359
Pb—Tl	7,3	0,448
Sn—Bi	3,8	0,0807
Sn—Cd	3,6	0,0381
Sn ₃ —Sb ₃	4,0	0,0673

Таблица 3.7 — Продолжение

<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>
Sn—Zn	3,7	0,0305

Ti ₂ —Bi ₅	6,4	0,0702
Tl—Mg	2,75	0,0220
Некоторые соединения:		
Au ₂ Bi	1,7	0,0085
CuS	1,6	0,0104
Li—Bi	2,5	—
Kbi ₂	3,6	0,0234
Na—Bi	2,2	0,0198
Nb ₃ Al	17,1	25,0 (H_{C_2})
Nb ₃ Au	11,5	—
Ta ₃ Sn	8,35	24,5 (H_{C_2})
V ₃ Sn	7,0	—

Пример 3.5. Определите критическое поле для тантала при 2,24 К, принимая, что параболическое соотношение справедливо. Из таблицы 3.7 для тантала $H_0 = 0,0805$ Т и $T_0 = 4,48$ К. Используя уравнение (3.29), получаем

$$H_c = 0,0805 [1 - (2,24/4,48)^2] = 60,4 \text{ мТл.}$$

Было установлено, что для сверхпроводников I и II рода существует предел тока, который может быть пропущен через материал без нарушения сверхпроводимости. Материалы I рода следуют «гипотезе Силсби», которая гласит, что «если электрический ток, текущий по сверхпроводнику, создает магнитное поле на поверхности материала, которое равно или превышает критическое поле, нормальное состояние восстанавливается». Ток, соответствующий критическому полю, называется критическим. Для протяженной проволоки диаметром d , м, магнитное поле, создаваемое на поверхности проволоки электрическим током I , А, равно $H = I/(\pi d)$, следовательно, критический ток в этом случае

$$I_c = \pi H_c d, \quad (3.30)$$

где критическое поле выражено в единицах А/м (коэффициент пересчета единиц тесла и А/м — проницаемость свободного пространства $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ Тл·м/А). Соотношения для критического тока для сверхпроводников II рода сложны и должны быть в общем случае определены экспериментально.

Пример 3.6. Определите критический ток для алюминиевой проволоки $d = 2,9$ мм при 0,6 К. Сначала мы должны определить критическое поле для

алюминия при 0,6 К. Из таблицы 3.7 $H_0 = 0,0102$ Тл и $T_0 = 1,19$ К для алюминия. Используя уравнение (3.29), получаем

$$H_c = 0,0102[1 - 0,6/1,19^2] = 0,00761 \text{ Тл};$$

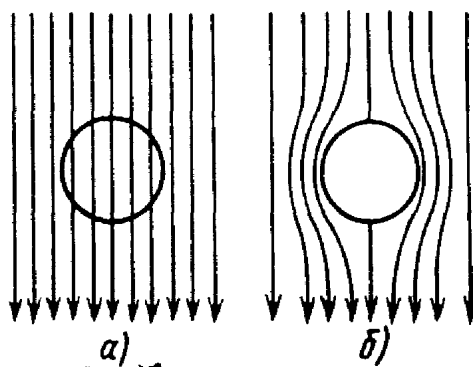
$$H_c = 0,00761 / (4\pi \cdot 10^{-7}) = 6053 \text{ А/м};$$

По уравнению (3.30) критический ток для длинной проволоки

$$I_c = \pi H_c d = \pi \cdot 6053 \cdot 2,9 \cdot 10^{-3} = 55,2 \text{ А}.$$

Явление сверхпроводимости было открыто Камерлингом - Оннесом в 1911 году в процессе исследования электрического сопротивления проволоки из ртути. После его открытия это новое состояние материи стало предметом исследования ряда физиков-теоретиков и физиков-экспериментаторов, которые ставили своей задачей определить свойства сверхпроводников и попытаться объяснить основной механизм этого явления. Первые попытки разработать термодинамическую теорию были безуспешными, так как предполагалось, что любое магнитное поле, присутствующее в материале, остается замороженным в нем, когда вещество становится сверхпроводником.

Гортер применил принципы обратимой термодинамики к явлению сверхпроводимости и получил результаты, которые отлично согласовывались с результатами экспериментальных измерений. Это вызвало оживленную дискуссию, так как многие исследователи полагали, что переход не относится к термодинамике обратимых процессов.



a — нормальное состояние; *б* — сверхпроводящее состояние

Рисунок 3.18 — Эффект Мейснера (при нормальном состоянии материала линии магнитного поля могут пронизывать материал; когда материал становится сверхпроводящим, магнитное поле выталкивается из объема материала)

В том же году этот вопрос был в значительной степени прояснен в результате эксперимента Мейснера и Оксенфельда [13]. Они охлаждали монокристалл олова в магнитном поле до тех пор, пока он не становился сверхпроводящим и установили, что магнитное поле вытесняется из тела материала, когда образец становится сверхпроводящим, как показано на рисунке 3.18. Результаты эксперимента Мейснера-Оксенфельда показали, что плотность магнитного потока в объеме

сверхпроводящего материала (I рода) была всегда равна нулю вне зависимости от того, какое значение имела плотность магнитного потока в объеме материала перед переходом в сверхпроводящее состояние. Было показано, что сверхпроводимость — это не только нулевое электрическое сопротивление, но также совершенная магнитная изоляция. Явление вытеснения магнитного поля при переходе материала в сверхпроводящее состояние, названное эффектом Мейснера, составляет основу подшипников без трения и сверхпроводящего электродвигателя.

Вскоре после открытия эффекта Мейснера были предложены две феноменологические теории сверхпроводимости. Гортер и Казимир [14, 15] предложили двухжидкостную модель, в которой электрический ток создают два типа электронов — нормальные, или «неконденсированные», и сверхпроводящие, или «конденсированные». Эта модель была успешно использована для вычисления термодинамических свойств сверхпроводников. Фритц и Хейнц Лондоны [16] предложили электромагнитную теорию, которая совместно с классическими уравнениями электромагнетизма Максвелла позволяет определить многие электрические и магнитные свойства сверхпроводников. Результаты расчетов, произведенных Лондонами, показали, что магнитное поле в действительности пронизывало поверхность сверхпроводника на очень малую глубину (примерно 0,1 мм), называемую глубиной проникания. Результаты также предсказывали, что очень тонкие сверхпроводники должны иметь более высокие критические поля, чем толстые. Кропшот и Арп [14] предположили, что эти свойства тонких сверхпроводниковых пленок могли бы быть использованы в тонкопленочных сверхпроводящих магнитах с высокими полями.

И теория Лондонов, и теория Гортера Казимира позволяют определить многие свойства сверхпроводников, но эти теории не объясняют природу этого явления. Так продолжалось до 1950 года, когда была предложена приемлемая фундаментальная теория сверхпроводимости. Фролих [17] и Бардин [18] независимо друг от друга предложили механизм, в котором учтено взаимодействие электронов в сверхпроводнике. Идеи этих ученых были развиты в теории БКШ в 1957 году Бардиным, Купером и Шриффером [19]. Они применили квантовую теорию к парам электронов, образуемым особым электронно-решеточным взаимодействием. Этот процесс может быть представлен в виде такого процесса, в котором первый электрон, проходящий через решетку, вызывает смещение ионов, которое приводит к возникновению положительного экранирующего заряда, несколько большего, чем заряд электрона. Второй электрон, таким образом, увлекается вперед в область возникшего положительного заряда. Существует зависимость между всеми парами электронов в сверхпроводнике, и для разделения пары требуется конечное количество энергии, соответствующее так называемой запретной зоне для сверхпроводника. По мере повышения температуры выше порогового значения

количество энергии становится достаточным для разъединения электронных пар и материал возвращается к нормальному состоянию.

Гинзбург и Ландау [20] разработали феноменологическую теорию, которая объяснила разницу между сверхпроводниками I и II рода, используя параметр k , который был связан с поверхностной энергией материала. Те материалы, для которых $k < 1/\sqrt{2}$, имеют положительную поверхностную энергию и являются сверхпроводниками I рода. Те же материалы, для которых $k > 1/\sqrt{2}$, имеют отрицательную поверхностную энергию и являются сверхпроводниками II рода. Эта теория сверхпроводимости теперь известна как ГЛАГ–теория по фамилиям ее основоположников: Гинзбурга, Ландау, Абрикосова и Горькова. Основываясь на положениях этой теории, были установлены соотношения между параметром k и верхним и нижним критическими полями

$$H_{c_1} = \frac{H_c (0,081 + \ln k)}{k\sqrt{2}} \quad (3.31)$$

и

$$H_{c_2} = \sqrt{2} k H_c . \quad (3.32)$$

С практической точки зрения уравнение (3.32) показывает, что материалы с большим значением k будут иметь высокое значение верхнего критического поля H_{c_2} .

Для материалов, которые имеют относительную проницаемость около единицы, соотношение между магнитной индукцией B и намагничиванием M выражается как

$$B = \mu_0 (H + M) . \quad (3.33)$$

Для сверхпроводников I рода магнитная индукция равна нулю и $H = -M$. Поведение сверхпроводников II рода аналогично при значениях поля, меньших нижнего критического поля H_{c_2} . При более высоких значениях поля оно начинает проникать в материал, и для этого случая поведение материала показано на рисунке 3.19.

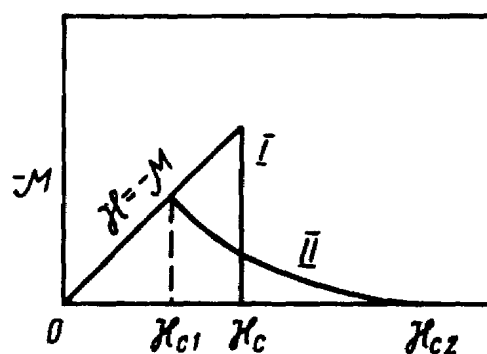


Рисунок 3.19 — Изменение намагничивания M в зависимости от напряженности приложенного магнитного поля H для сверхпроводников I и II рода

Существует ряд свойств, которые изменяются либо резко, либо постепенно при переходе материала от нормального состояния к сверхпроводящему. Среди этих свойств можно перечислить следующие:

1. *Теплоемкость.* Теплоемкость резко возрастает, когда материал становится сверхпроводящим.
2. *Термоэлектрические эффекты.* Все термоэлектрические эффекты (эффекты Пельтье, Томсона и Зеебека) исчезают, когда материал становится сверхпроводящим. Сверхпроводящая термопара не будет работать вообще.
3. *Теплопроводность.* В присутствии магнитного поля теплопроводность чистого металла резко снижается, когда металл становится сверхпроводящим, хотя для некоторых сплавов (например Pb—Bi в ограниченном интервале составов) справедливо обратное. В отсутствие магнитного поля не происходит прерывистого изменения теплопроводности, но изменение наклона кривой зависимости теплопроводности от температуры
4. *Метрическое сопротивление.* Для сверхпроводников I рода снижение сопротивления до нуля происходит очень резко, однако для сверхпроводников II рода оно иногда рассредоточено в температурном интервале в 1 К.
5. *Магнитная проницаемость.* Магнитная проницаемость для сверхпроводников II рода внезапно снижается до нуля (эффект Мейснера); однако для сверхпроводников II рода эффект Мейснера проявляется не полностью при магнитных полях, больших, чем нижнее критическое поле.

Годы интенсивных экспериментальных исследований были посвящены изучению сверхпроводящих сплавов и компонентов с целью разработки материалов, которые сохраняли сверхпроводящие свойства при высоких значениях магнитного поля и при температурах, близких к температуре жидкого водорода (около 20 К). Материалы, преимущественно применявшиеся для сверхпроводящих магнитов,

были либо сплавами ниобия и титана с объемно центрированной кубической решеткой, либо композитами с кубической решеткой бета-вольфрам-типа (A15), как Nb₃Sn. Сплавы с объемно центрированной кубической решеткой использовались в конструкциях магнитов с плотностью магнитного потока до 10 Тл а в случае применения ниобиево-титановых сплавов плотность магнитного потока может достигать 12 Тл. Для достижения тепловой и магнитной устойчивости ниобиево-титановая проволока, применяемая в сверхпроводящих магнитах, обычно покрывается медью, обладающей высокой тепло- и электропроводностью. Хотя ниобиево-оловянный композит обладает сверхпроводящими свойствами, несколько превышающими свойства ниобиево-титанового сплава Nb₃Sn, он чрезвычайно хрупок, и требуются специальные технологические приемы для его использования.

3.4. Свойства некоторых металлов, строительных, теплоизоляционных и других материалов

Таблица 3.8 — Свойства некоторых металлов и их сплавов в области умеренных температур

Наименование	T , К	λ , Вт/(м·К)	C_p , кДж/(кг·К)	$-\alpha \cdot 10^6$, 1/К
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>
Алюминиевые сплавы:				
АМц	150	153	0,675	19,2
	200	160	0,788	20,7
	250	164	0,849	21,2
	300	169	0,879	—
АМг5	150	79	0,705	21,7
	200	92	0,620	22,6
	250	102	0,894	22,9
	273	109	0,918	22,9
Бронза фосфористая	150	77,4	—	—
	273	173	—	—
	300	193	—	—

Таблица 3.8 — Продолжение

<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>
Бронза оловянная БрОЦН6-7-0,6	273	60	—	—
	293	61	—	—
	300	62	—	—
Константан	150	18	0,320	12,7
	200	19,7	0,362	13,3
	250	21,3	0,385	13,5
	300	23,0	0,410	13,7
Латунь:				
Л96	293	245	—	—
Л85	293	151	—	—
Л70	293	124	—	—
Медь М-3	150	418	0,243	13,2
	200	405	0,297	14,4
	250	394	0,345	15,5
	300	386	0,385	—
Мельхиор	150	67,1	—	—
	200	96,1	—	—
	250	124,0	—	—
	300	153,0	—	—
Никель Н1	150	18,3	0,328	8,9
	200	20,0	0,383	11,0
	250	21,6	0,416	11,9
	300	23,0	0,445	—
Олово О2	293	65,7	0,226	23,0
Припой ПОС -40	293	397	—	—
Свинец	150	36,3	0,122	27,9
	200	35,0	0,125	28,3
	250	34,9	0,127	28,7
	300	34,9	0,130	29,0
Серебро	150	386	0,212	18,1
	200	381	0,225	17,8
	250	379	0,232	18,6
	300	376	0,236	19,3
Стали:				
20	90	61	—	—
	293	65	0,46	—
30 ХМ	90	26,3	—	—
	293	35,1	0,46	—
1Х13	90	20,4	—	—
	293	27,5	0,46	—

Таблица 3.8 — Продолжение

<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>
X18H9T	90	8,2	—	—
	293	13,4	0,50	—
12X18H9T	200	13,5	0,500	—
	250	14,0	0,502	—
	300	14,5	0,505	—
Цинк ЦО	150	142	0,343	38,8
	300	128	0,390	30,0

Таблица 3.9 — Свойства некоторых строительных, теплоизоляционных и других материалов при умеренных температурах

Наименование	<i>T</i> , К	ρ , кг/м ³	λ , Вт/(м·К)	<i>C_p</i> , кДж/(кг·К)	$a \cdot 10^7$, м ² /с
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>
Асбест волокнистый	160	470	0,133	—	—
	240	470	0,149	—	—
	300	470	0,157	—	—
	160	702	0,220	—	—
	240	702	0,229	—	—
	300	702	0,238	—	—
Асфальт	273-303	2120	0,60-0,74	1,67	—
Бетон:					
с каменным щебнем	273	2000	1,28	0,84	7,62
сухой	273	1600	0,84	—	—
Вата хлопчатобумажная	303	80	0,042	—	—
Грунт:					
глина	291	2160	1,38	1,30	4,91
	291	1500	0,19	0,71	1,78
	248	2160	0,91	0,92	9,61
глина кембрийская	291	1280	0,30	0,96	2,44
	283	2000	1,34	1,38	4,86
	259	2000	1,10	1,13	4,87
песчаный мелкозернистый	289	2000	2,24	1,55	7,22
	273	1430	0,19	0,67	1,98
	248	2000	2,91	1,00	14,55
пльвунного типа	290	1500	0,22	0,80	1,83
	291	2200	1,50	1,67	4,08
	257	2200	2,67	1,13	10,70
суглинок моренный	290	1270	0,15	0,67	1,76
	291	2020	1,36	1,92	3,51
	253	2020	1,70	1,17	7,19

Таблица 3.9 — Продолжение

<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>
супесь плотная	297	1900	0,79	0,63	6,6
	263	2060	1,31	0,88	7,23
	259	2060	1,12	0,33	16,5
Дерево:					
сосна поперек волокон	273-323	546	0,14-0,16	2,72	—
сосна вдоль волокон	293-298	—	0,35-0,72	2,72	—
Древесноволокнистые плиты	—	150	0,06	2,51	1,59
	—	250	0,076	2,51	1,21
	—	600	0,16	2,51	1,06
Зонолит	373	200	0,099	—	—
Камышит	—	400	0,14	1,46	2,40
Картон	—	20	0,14-0,35	1,51	—
Кирпич красный машинной формовки	273	1800	0,77	0,88	4,86
Кладка из красного кирпича:					
на холодном растворе	273	1700	0,81	0,88	5,41
на теплом растворе	273	1600	0,67	0,84	4,98
Лед	273	917	2,2	2,26	10,6
Минеральная вата	373	100	0,052	0,84	6,19
	323	100	0,049	0,804	6,09
	273	100	0,044	0,728	6,04
	243	100	0,040	0,680	5,88
	193	100	0,032	0,594	5,39
	77	100	0,016	0,343	4,66
Минеральная вата с битумной эмульсией	298	390	0,070	1,047	1,71
Минераловатные плиты жесткие	—	400	0,163	0,75	5,43
Мипора	150	20	0,0233	0,900	12,8
	200	20	0,0297	1,108	13,4
	250	20	0,0358	1,290	14,0
	300	20	0,0414	1,430	14,2

Таблица 3.9 — Продолжение

<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>
Пенобетон	259	520	0,26	1,38	—
Пенополиэтилен	150	37	0,0277	—	—
	200	37	0,0364	—	—
	250	37	0,0476	—	—
	300	37	0,0612	—	—
Пенопласт фенольный	150	104	0,0255	—	—
	200	104	0,0308	—	—
	250	104	0,0366	—	—
	290	104	0,0414	—	—
Пеностекло	150	200	0,0582	—	—
	290	200	0,0710	—	—
Полистирол:					
ПС-1	150	100	0,0210	0,670	3,12
	200	100	0,0268	0,895	2,98
	250	100	0,0325	1,120	2,88
	300	100	0,0381	1,335	2,84
ПС-4	150	40	0,0179	—	5,28
	200	40	0,0245	—	4,96
	250	40	0,0321	—	4,80
	300	40	0,0408	—	4,73
Полиуретаны ППУ-104Б	150	390	0,0458	0,770	1,54
	200	390	0,0530	0,970	1,41
	250	390	0,0602	1,170	1,33
	300	390	0,0680	1,375	1,28
Поролон при $p=760$ мм.рт.ст.	150	34	0,0212	—	—
	200	34	0,0266	—	—
	250	34	0,0323	—	—
	300	34	0,0417	—	—
Пробковые плиты сухие	353	148-198	0,042- 0,053	1,76	—
Пробковая мелочь:					
величина куска 4-5 мм	274	85	0,044- 0,058	1,76	—

Таблица 3.9 — Продолжение

<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>
зерна размером до 3 мм	200	161	0,0355	—	—
	240	161	0,041	—	—
	300	161	0,050	—	—
Резина твердая обыкновенная	273-373	1200	0,157-0,160	1,38	—
Снег:					
свежевыпавший	—	200	0,10	2,09	2,39
уплотненный	—	400	0,46	2,09	5,50
Стекло обыкновенное	293	2500	0,74	0,67	4,42
Стеклянная вата	160	150	0,0344	—	—
	240	150	0,0461	—	—
	300	150	0,0521	—	—
Текстолит	293	1300-1400	0,23-0,34	1,46-1,51	—
Торфоплиты	323	220	0,064	—	—
Фарфор	368	2400	1,04	1,09	3,98
Шлаковая вата	160	100	0,0277	0,523	5,25
	240	100	0,0394	0,678	5,8
	300	100	0,0473	0,743	6,0
	160	250	0,0389	—	—
	240	250	0,0476	—	—
	300	250	0,0597	—	—
Штукатурка:					
известковая	273	1600	0,70	0,84	5,21
Цементно-песчаная	273	1800	1,2	0,84	7,94

ПРИЛОЖЕНИЕ

Теплофизические свойства веществ при низких температурах

При расчете различных процессов и циклов, а также низкотемпературных машин и установок необходимо иметь данные о теплофизических свойствах рабочих веществ. Надежность расчетов в значительной степени зависит от точности этих данных. В технике низких температур используются данные по теплофизическим свойствам в широком интервале температур и давлений, причем этот интервал часто включает область фазовых переходов.

Основные параметры, которые наиболее часто используются в криогенной технике, следующие:

Теплоемкость — Приложение А;

Теплопроводность — Приложение Б;

Теплота испарения — Приложение В;

Давление насыщенных паров — Приложение Г;

Плотность — Приложение Д;

Сжимаемость — Приложение Е;

Вязкость — Приложение Ж.

В Приложении 3, таблицах 31–36, представлены основные теплофизические параметры сравнительно небольшого числа газов и жидкостей, наиболее часто применяющихся в криогенной технике. В первую очередь к ним относятся атмосферный воздух и его основные составляющие: кислород, азот и аргон.

Приложение А

ТЕПЛОЕМКОСТЬ ВЕЩЕСТВ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

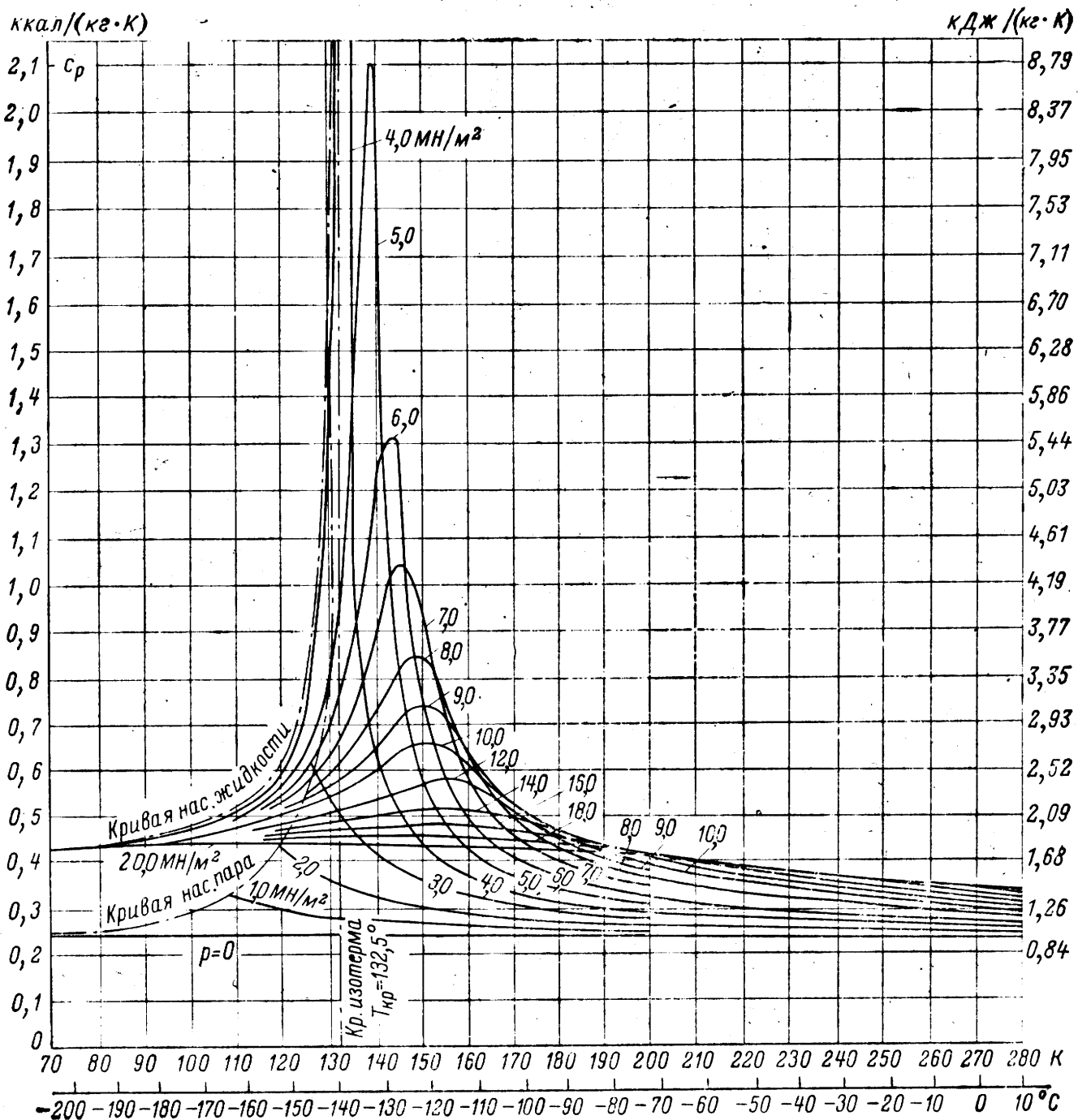


Рисунок А1 — Теплоемкость газообразного воздуха

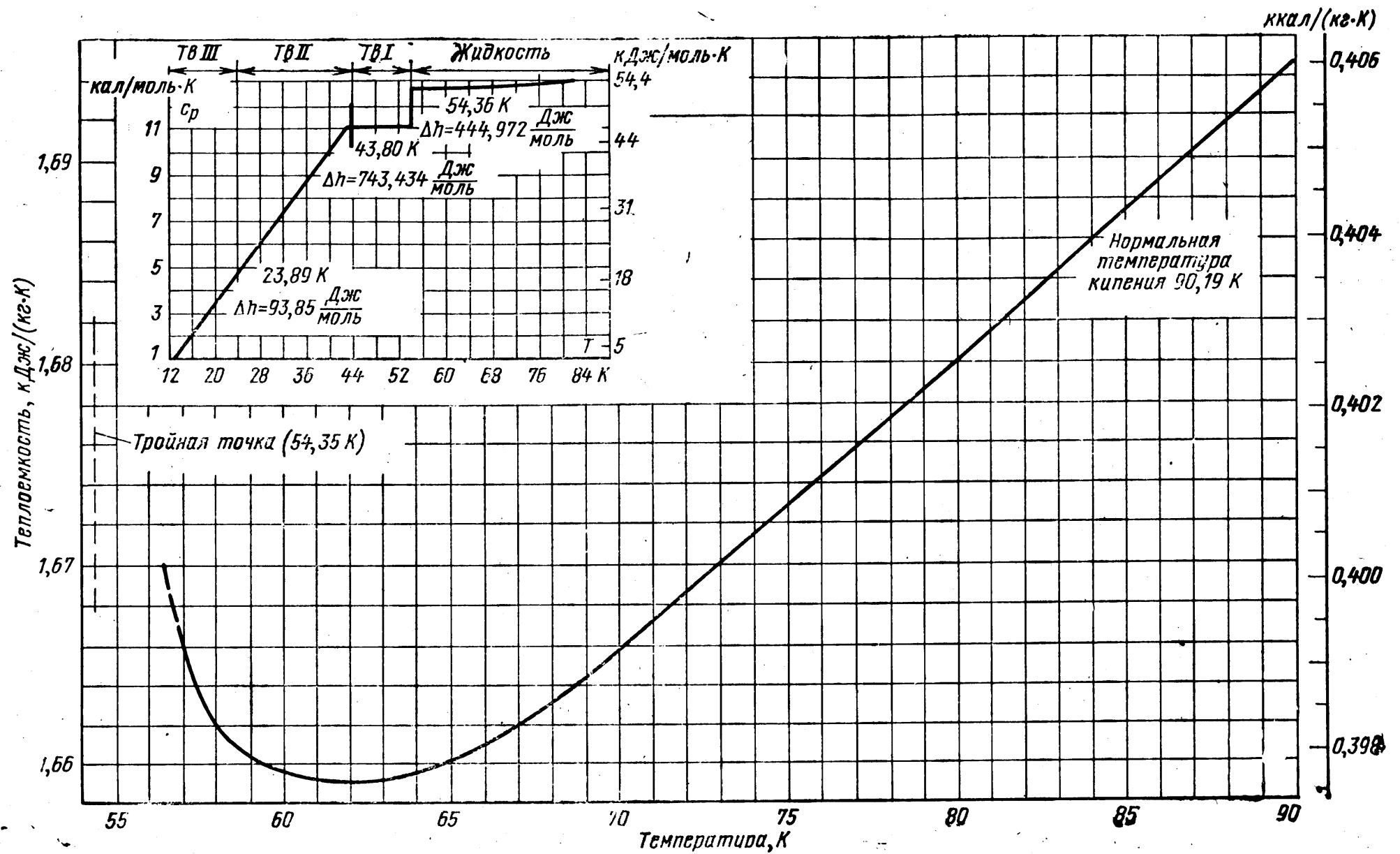


Рисунок А2 — Теплоемкость жидкого и твердого кислорода

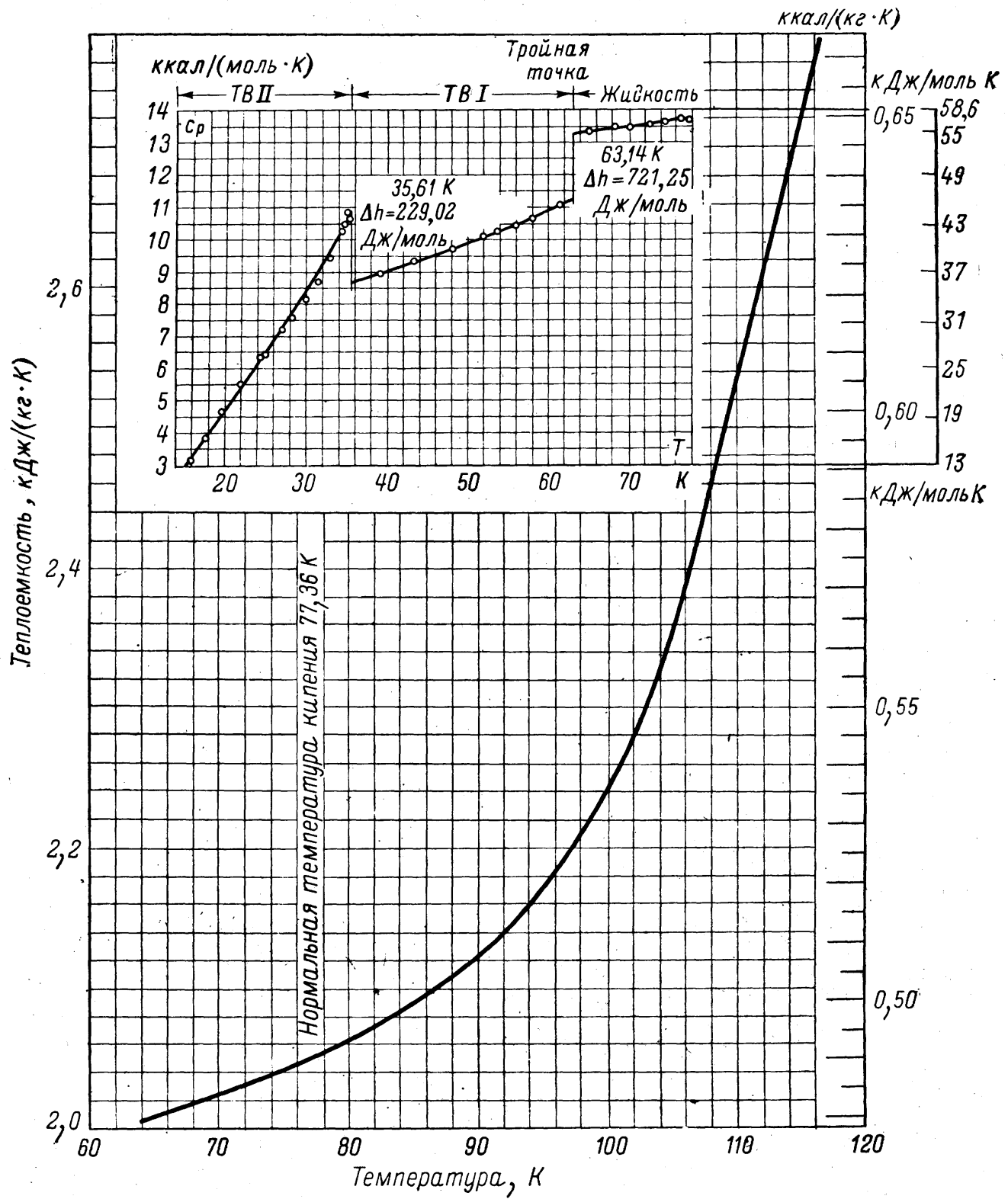


Рисунок А3 — Теплоемкость жидкого и твердого азота

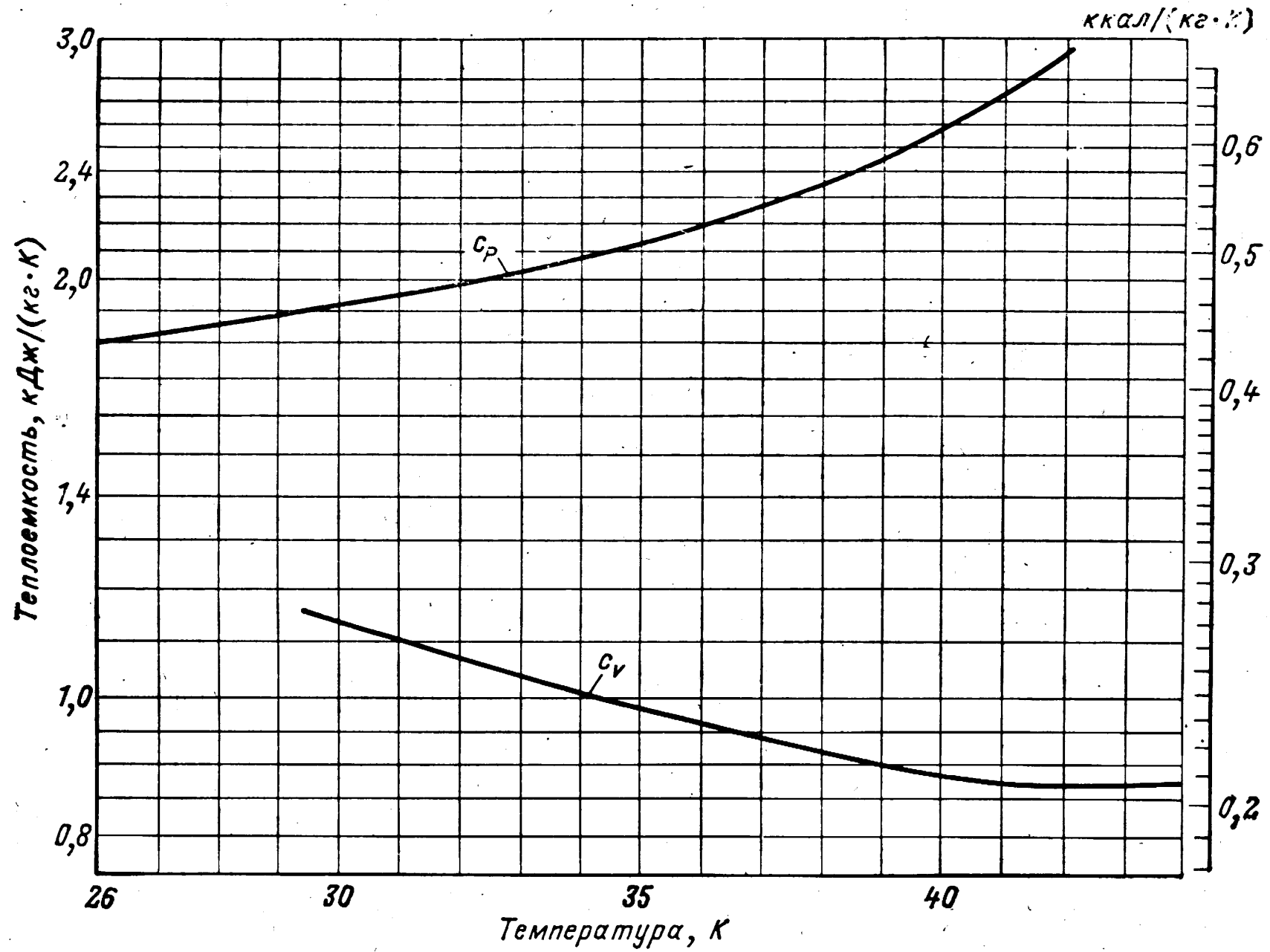


Рисунок А4 — Теплоемкость жидкого неона

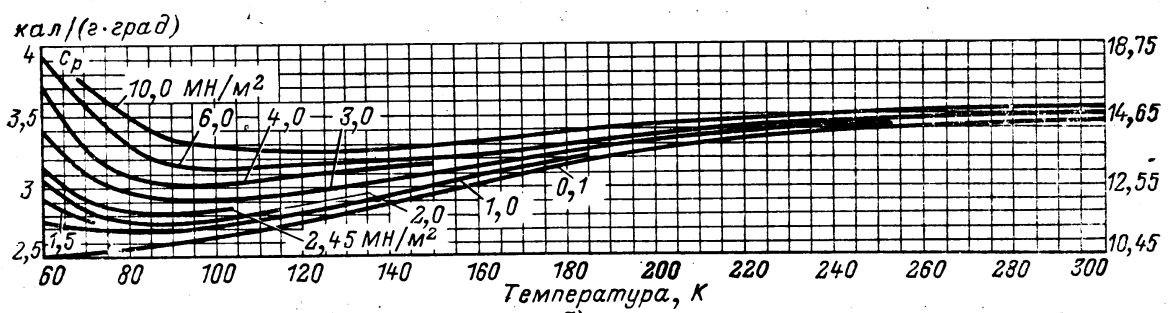
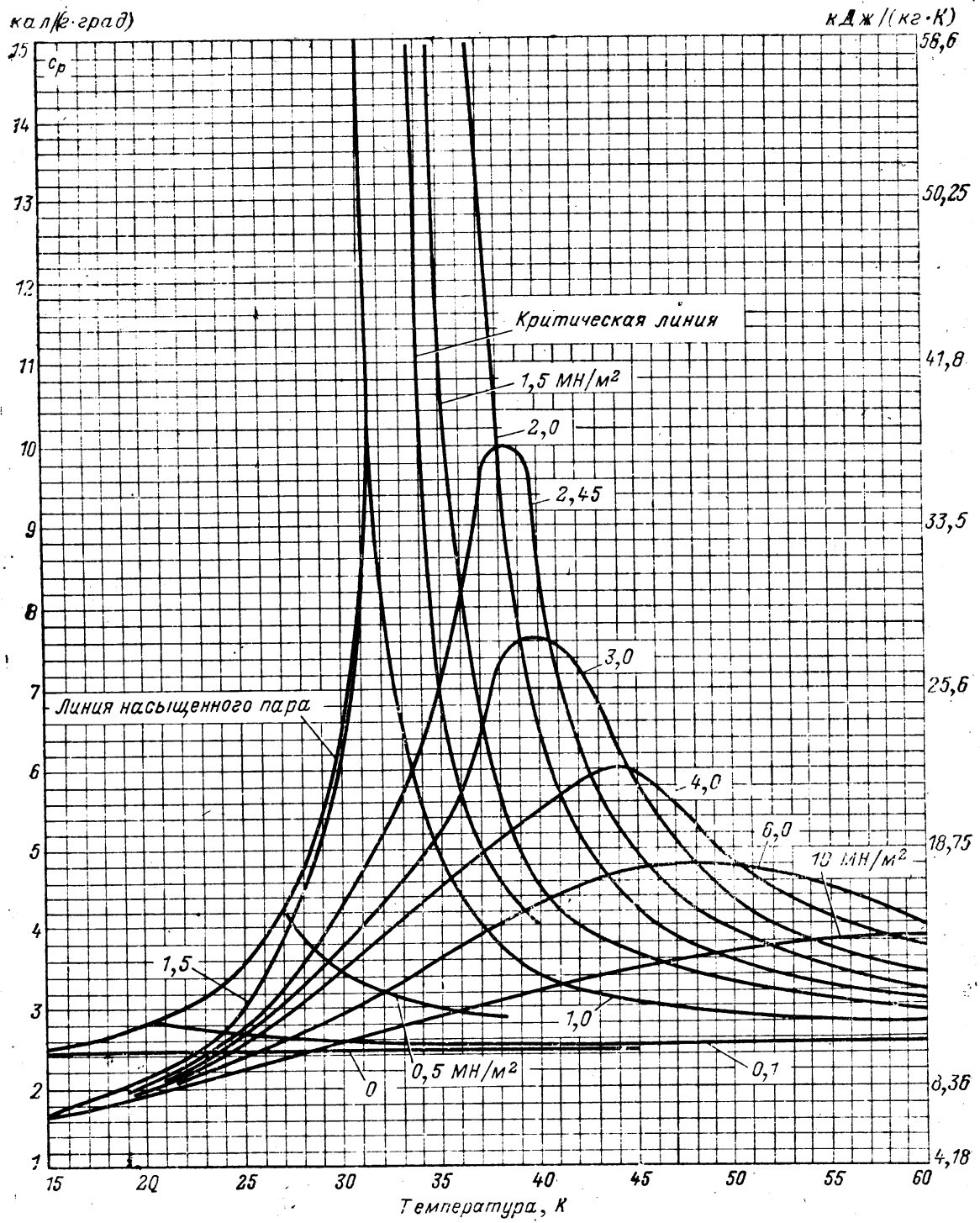
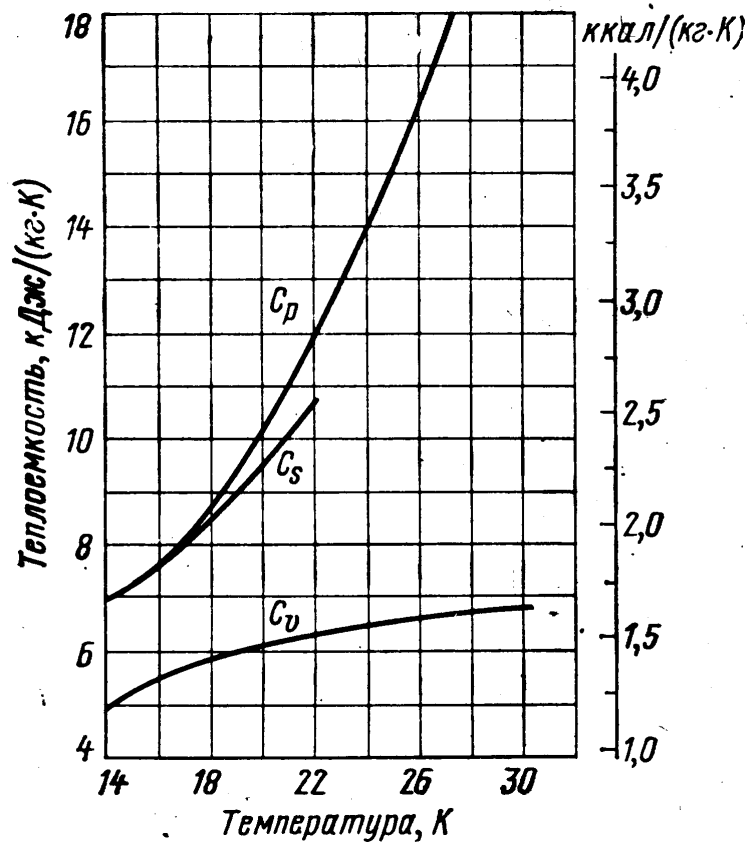
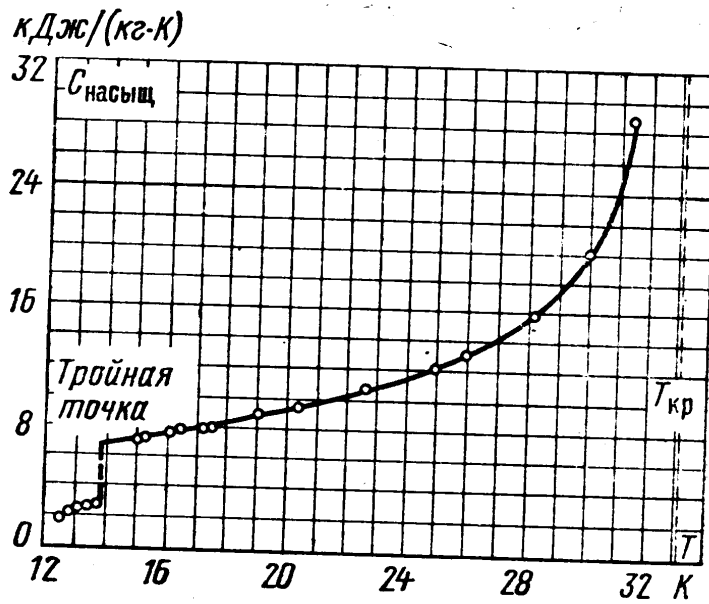


Рисунок А5 — Теплоемкость нормального водорода.
 а — в интервале 15–60 К; б — в интервале 60–300К



а)



б)

Рисунок А6 — Теплоемкость жидкого водорода.
а — нормального водорода; б — жидкого и твердого водорода

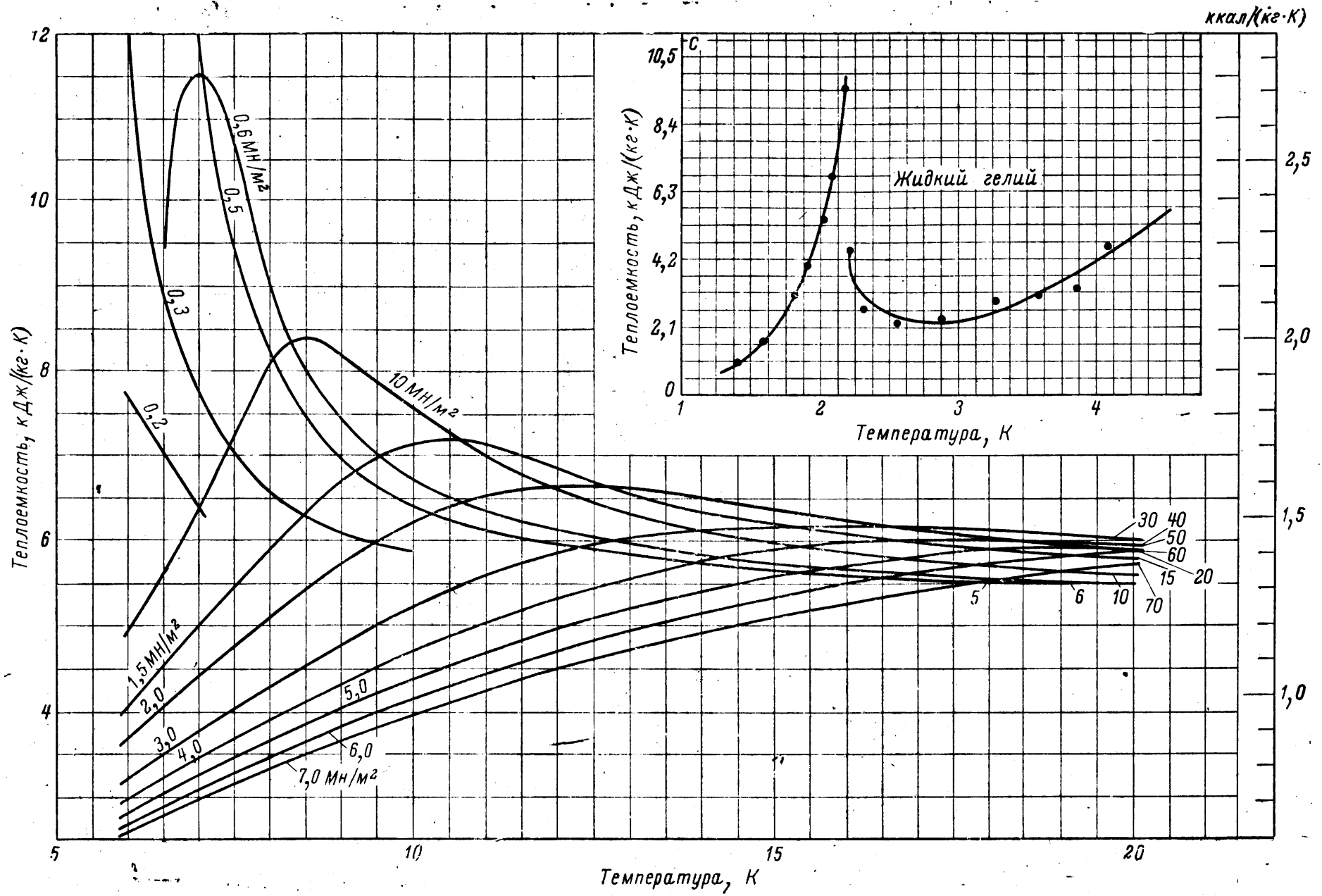


Рисунок А7 — Теплоемкость газообразного и жидкого гелия

Приложение Б
ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ВЕЩЕСТВ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

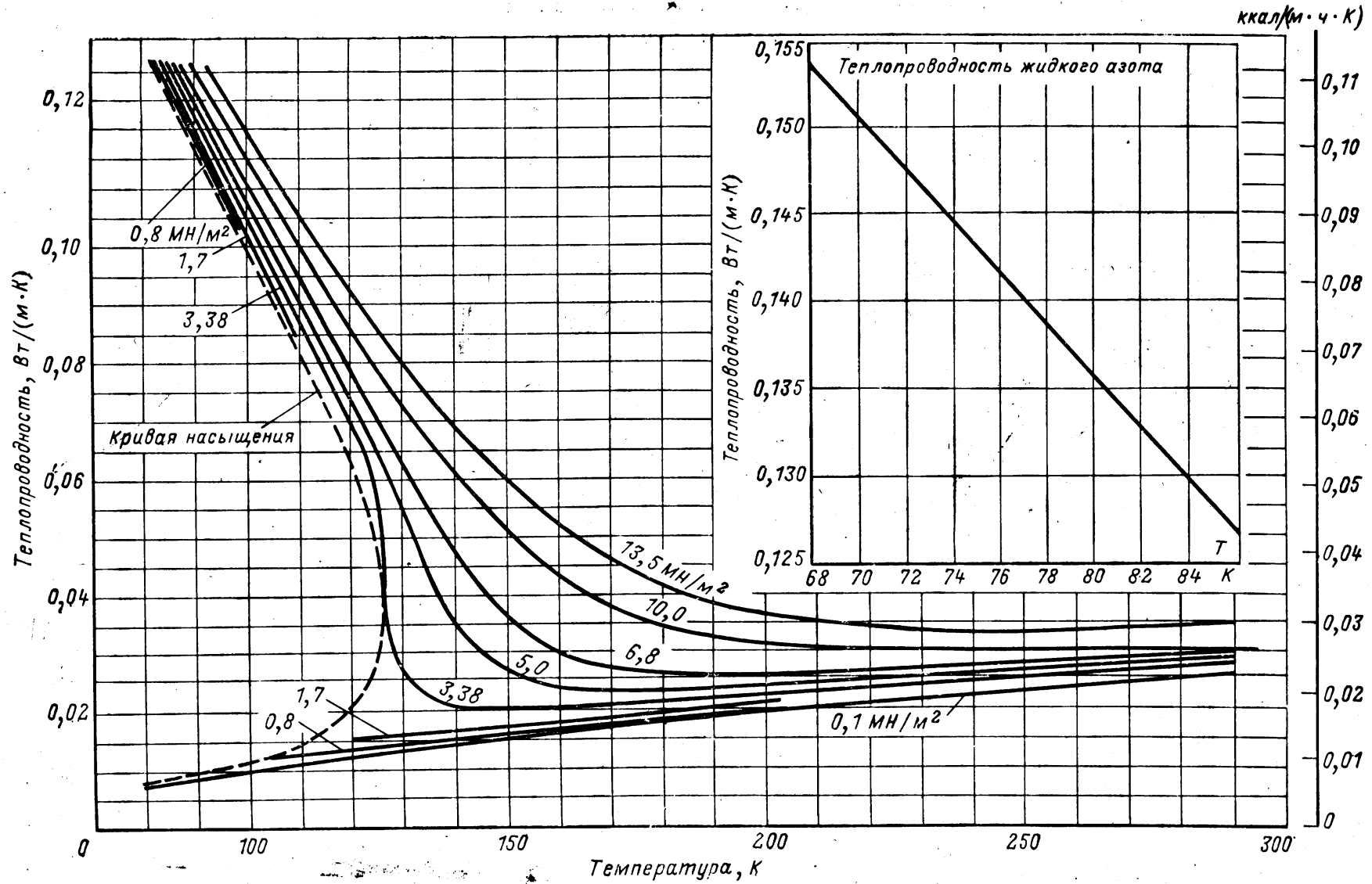


Рисунок Б1 — Теплопроводность газообразного и жидкого азота

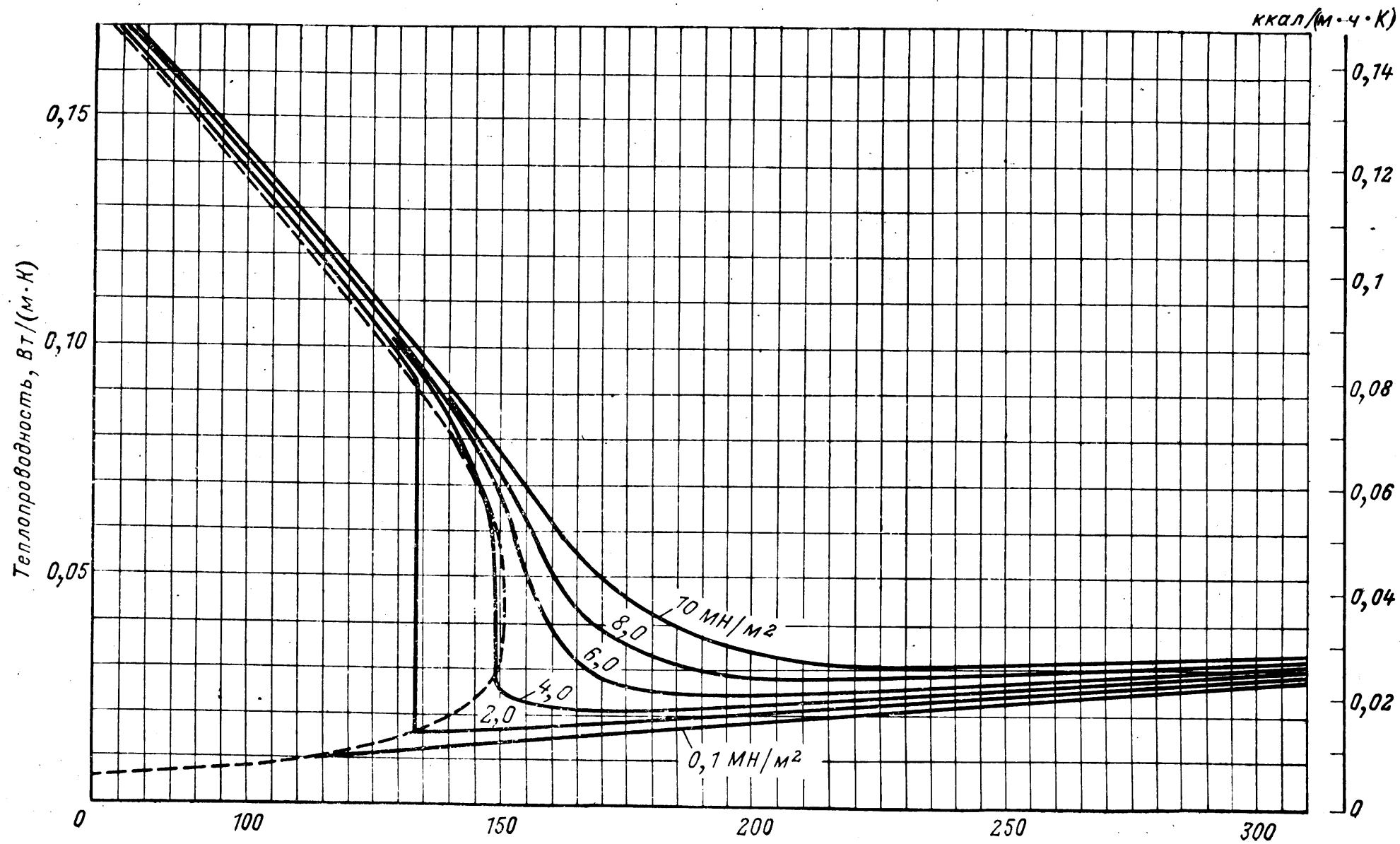


Рисунок Б2 — Теплопроводность газообразного и жидкого кислорода

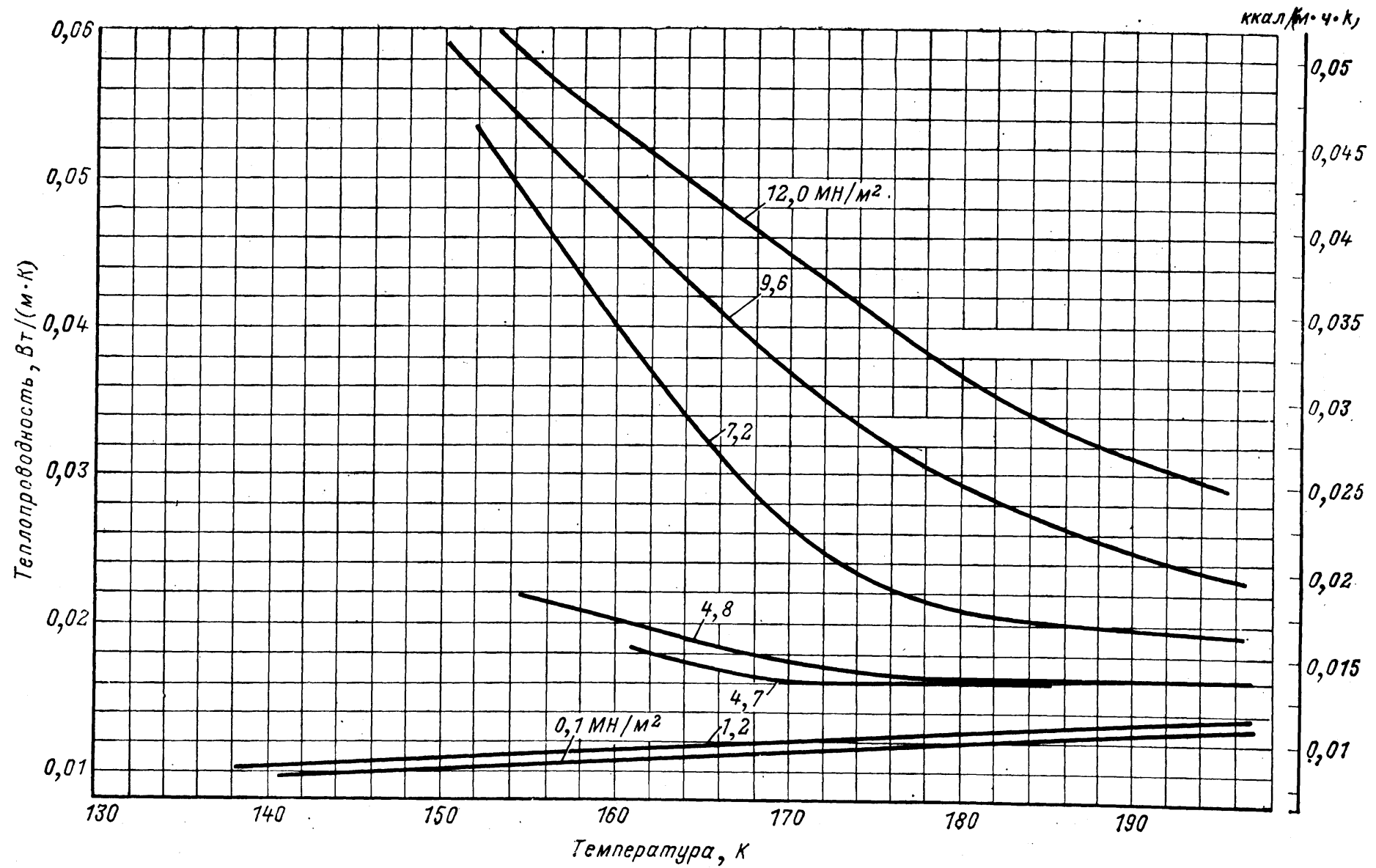


Рисунок Б3 — Теплопроводность газообразного аргона

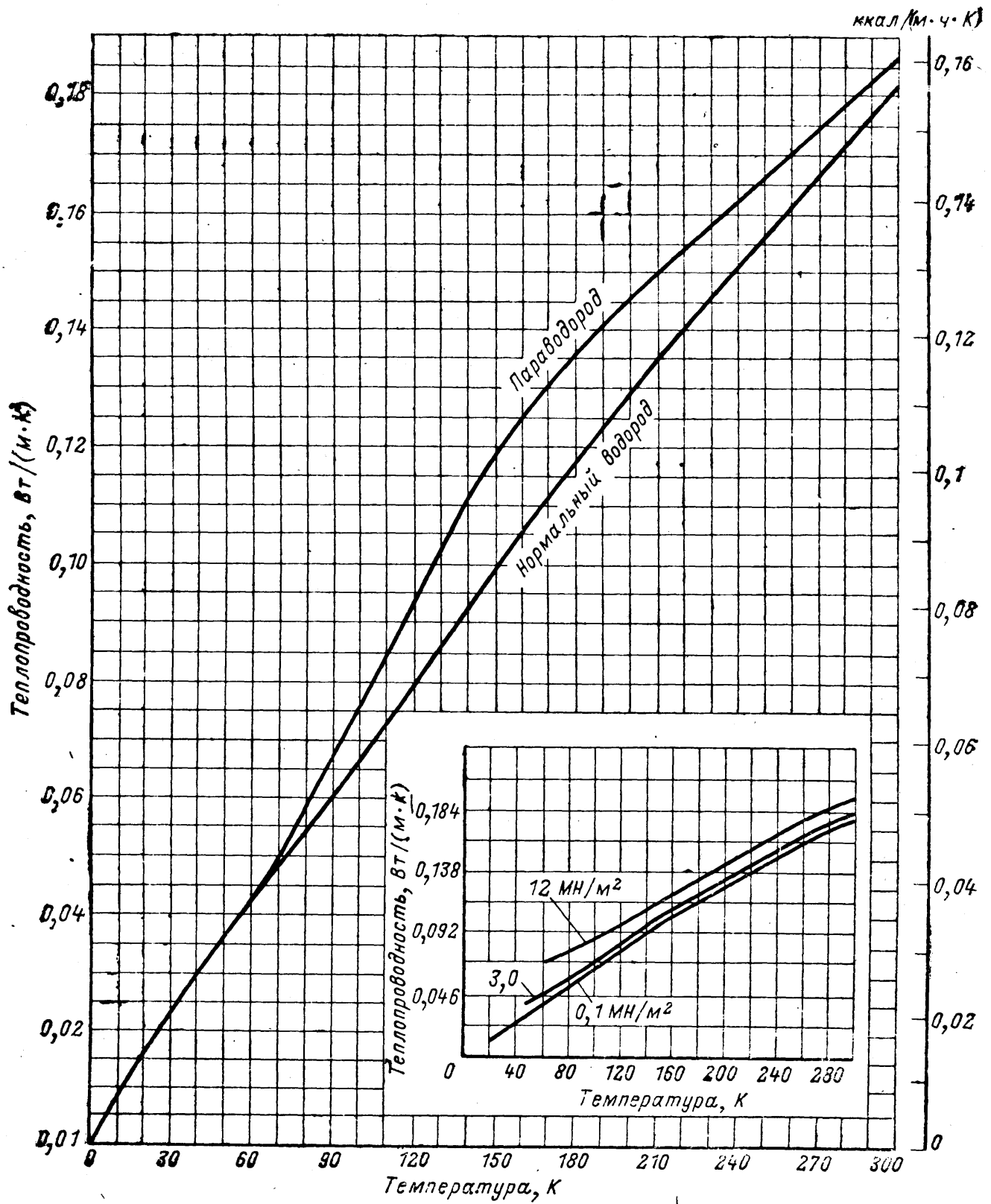


Рисунок Б4 — Теплопроводность газообразного нормального водорода и пароводорода

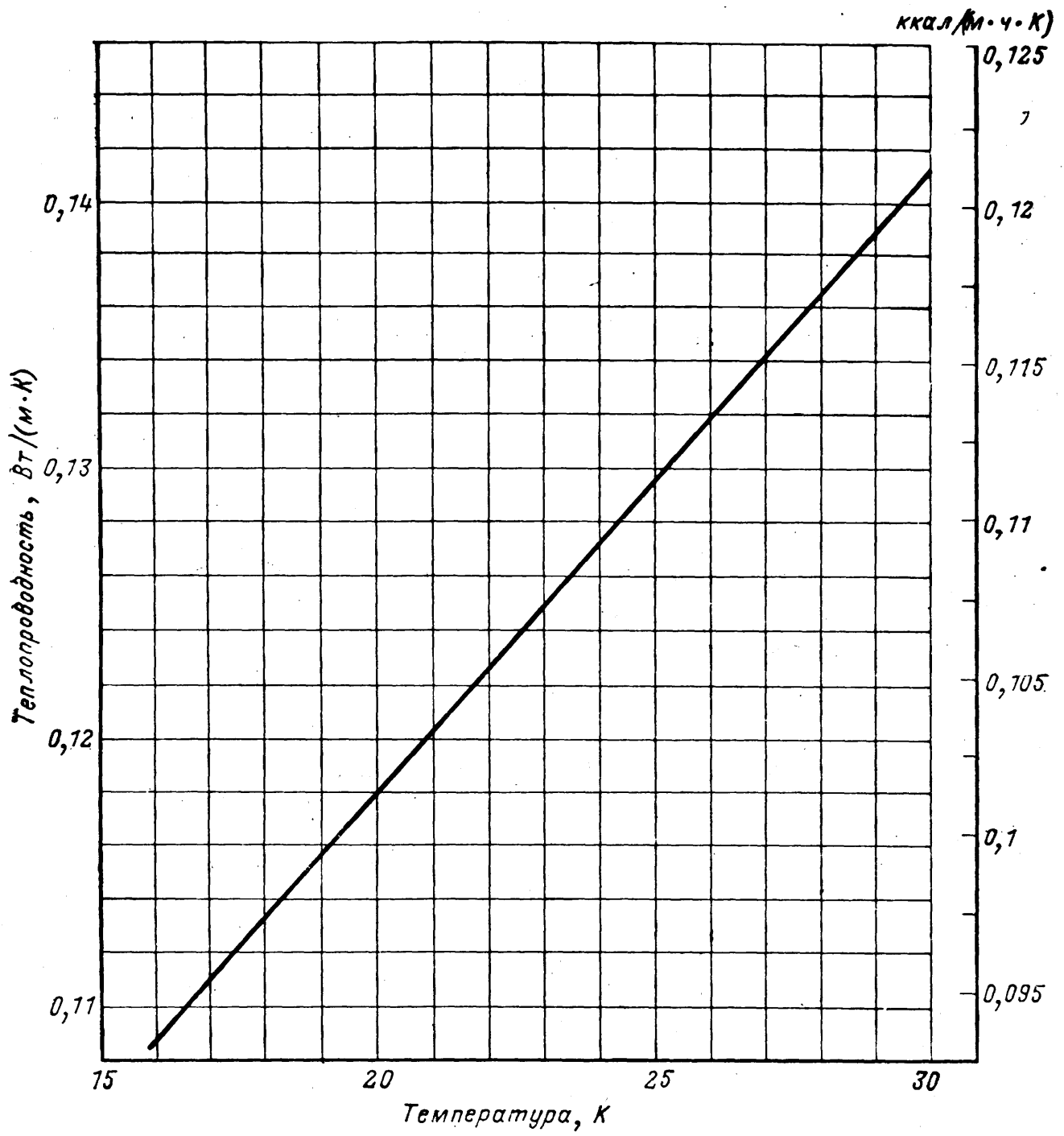


Рисунок Б5 — Теплопроводность жидкого водорода

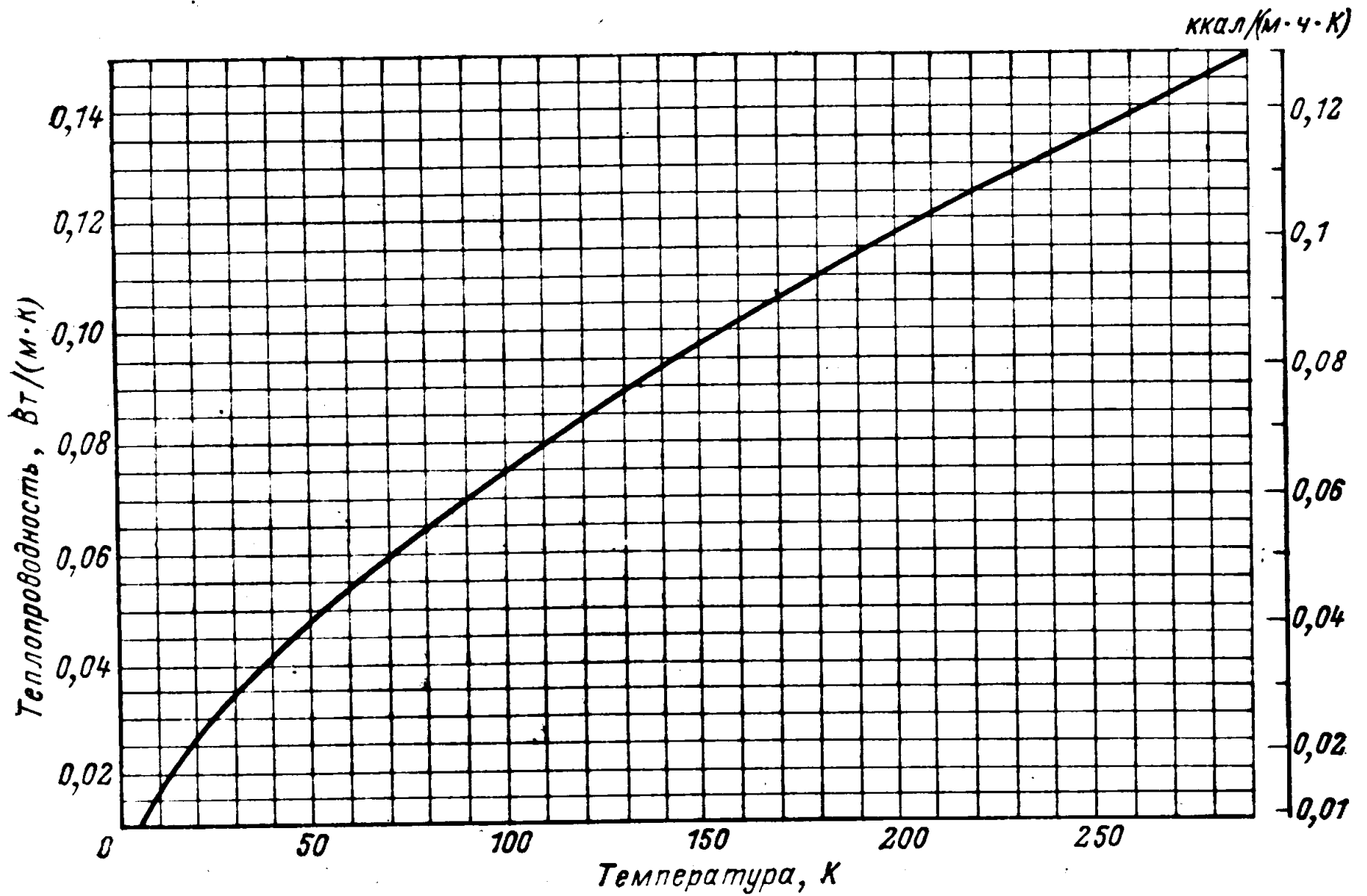


Рисунок Б6 — Теплопроводность газообразного гелия при $\rho=0,1 \text{ MN/m}^2$

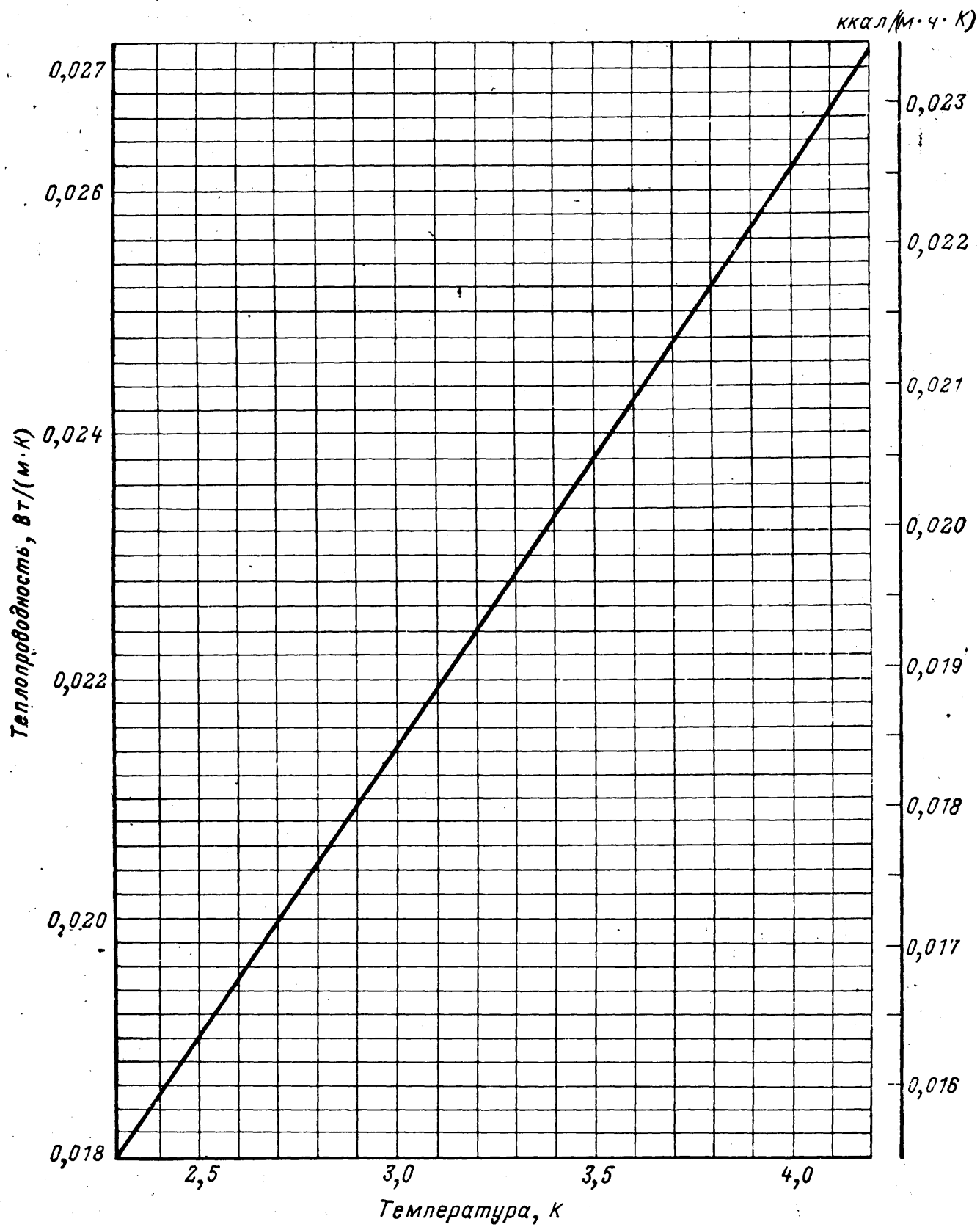


Рисунок Б7 — Теплопроводность жидкого гелия

Приложение В

ТЕПЛОТА ИСПАРЕНИЯ ВЕЩЕСТВ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

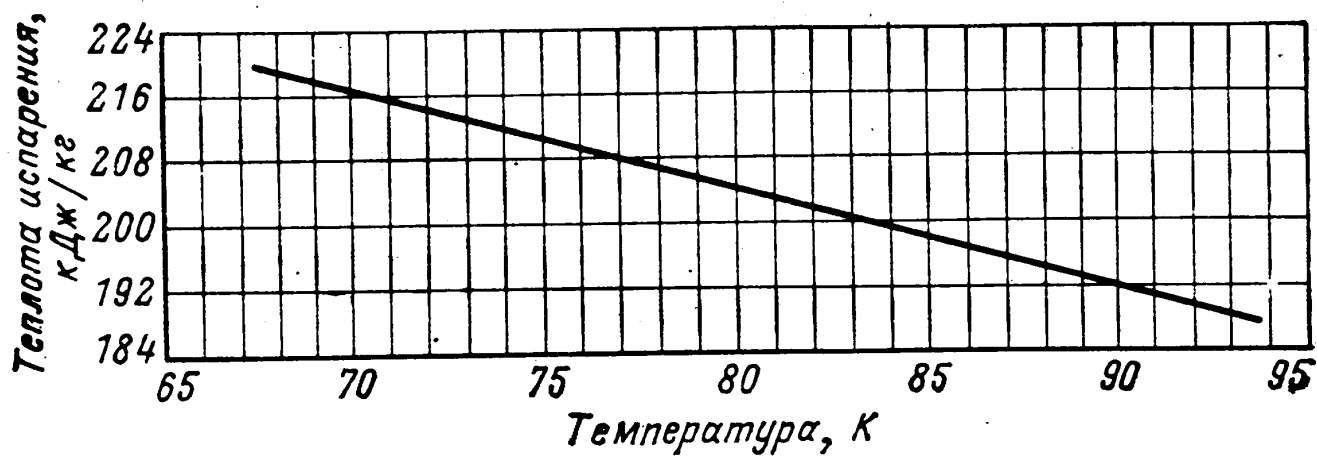


Рисунок В1 — Теплота испарения воздуха

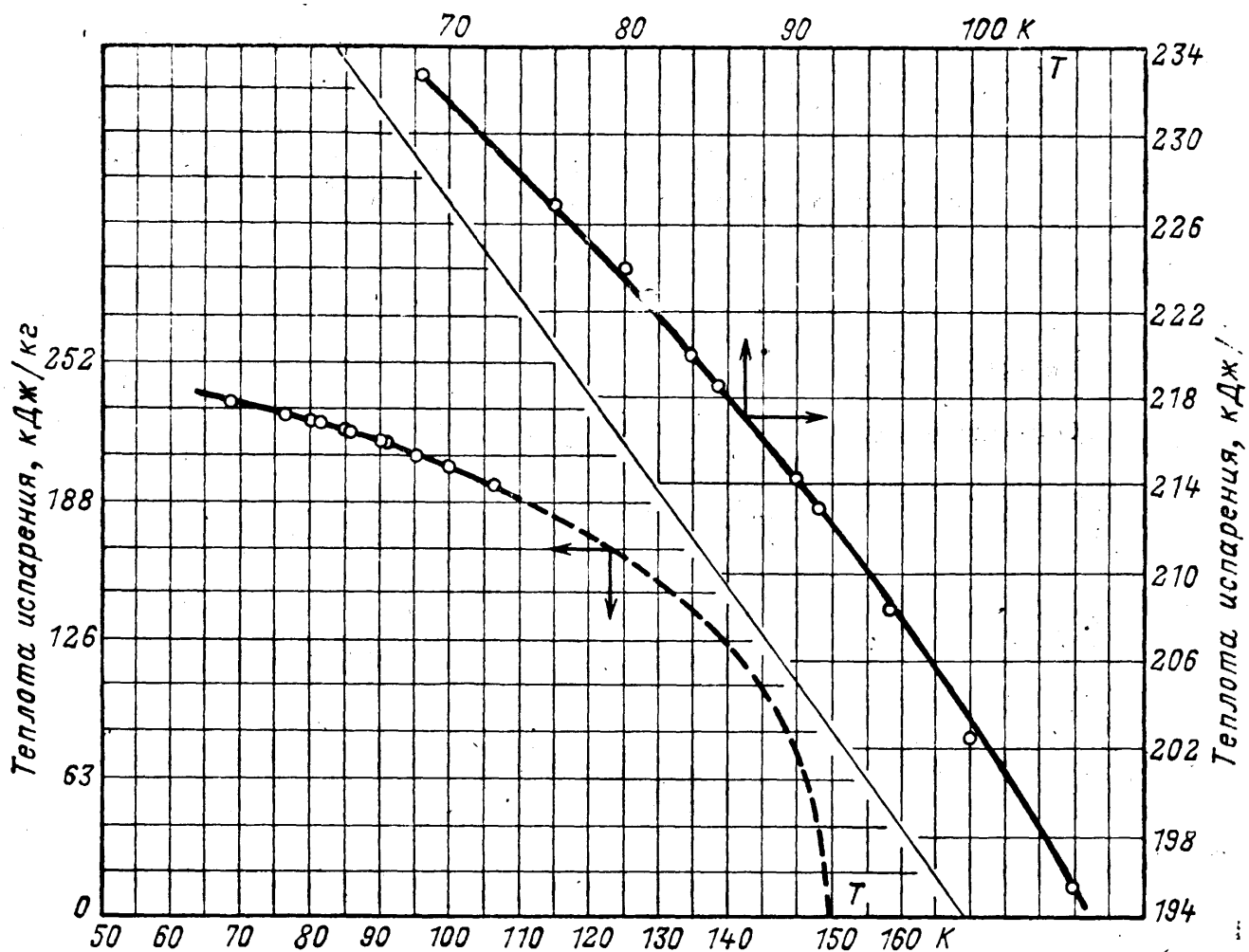


Рисунок В2 — Теплота испарения кислорода

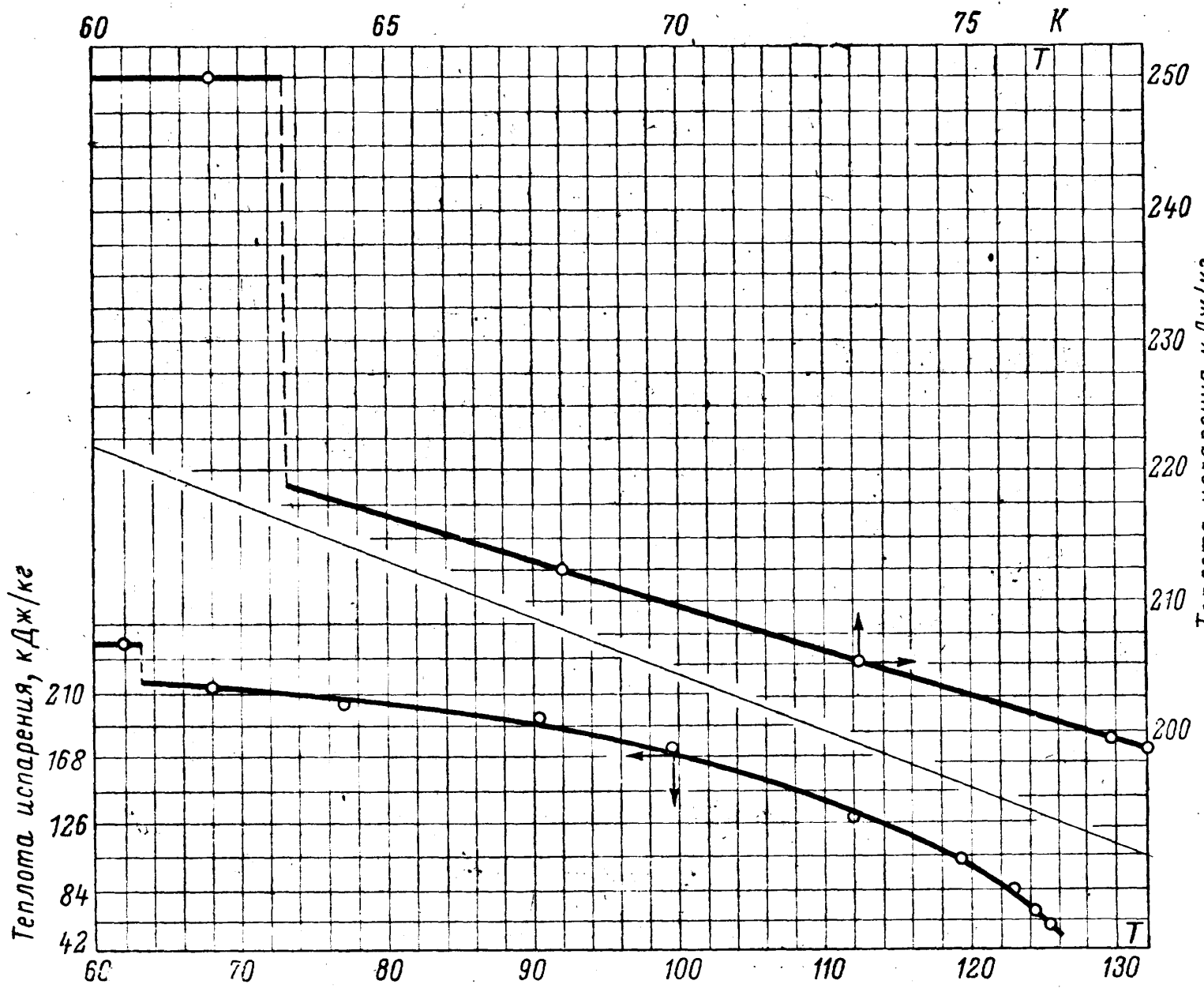


Рисунок В3 — Теплота испарения азота

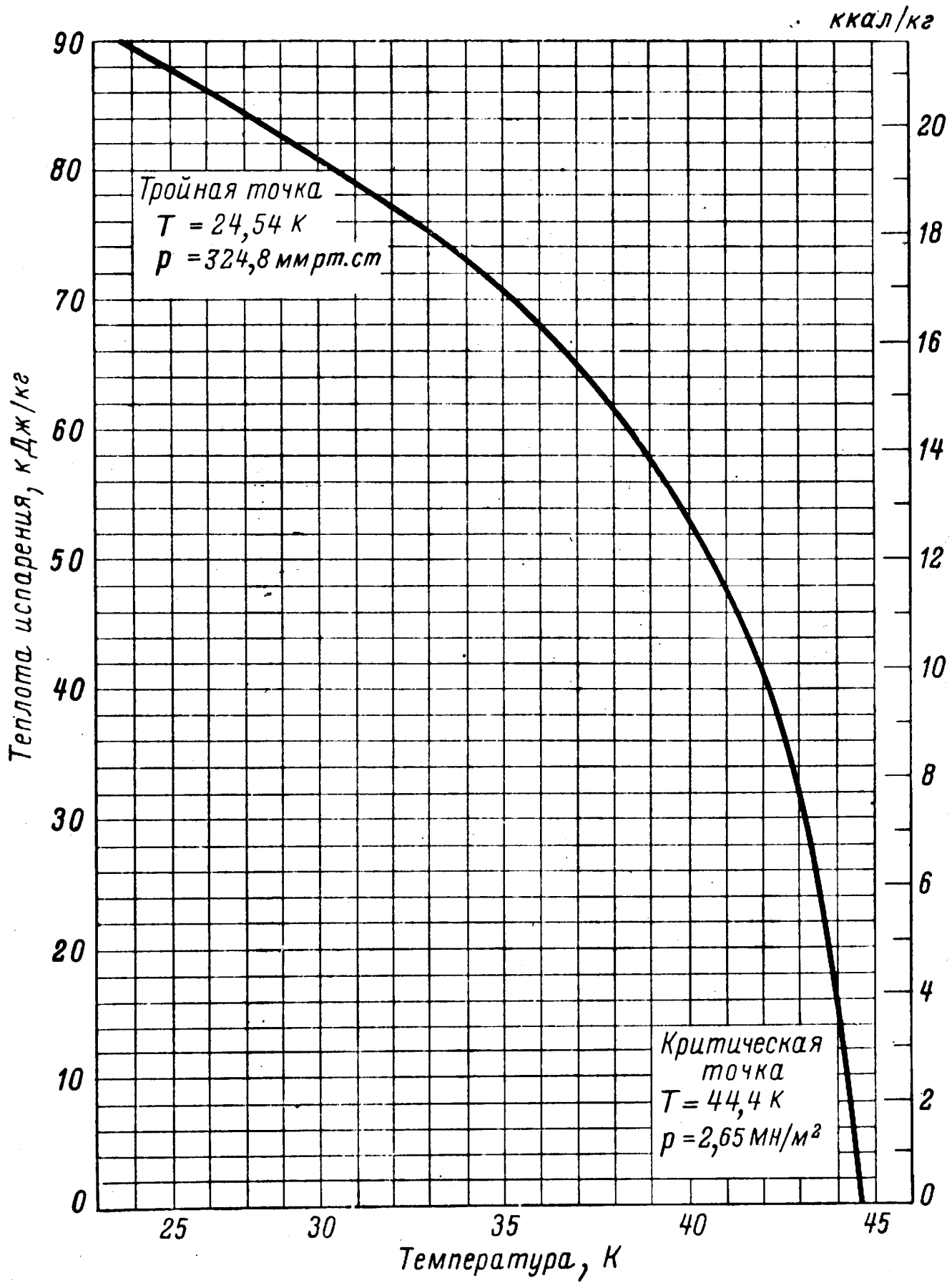


Рисунок В4 — Теплота испарения неона

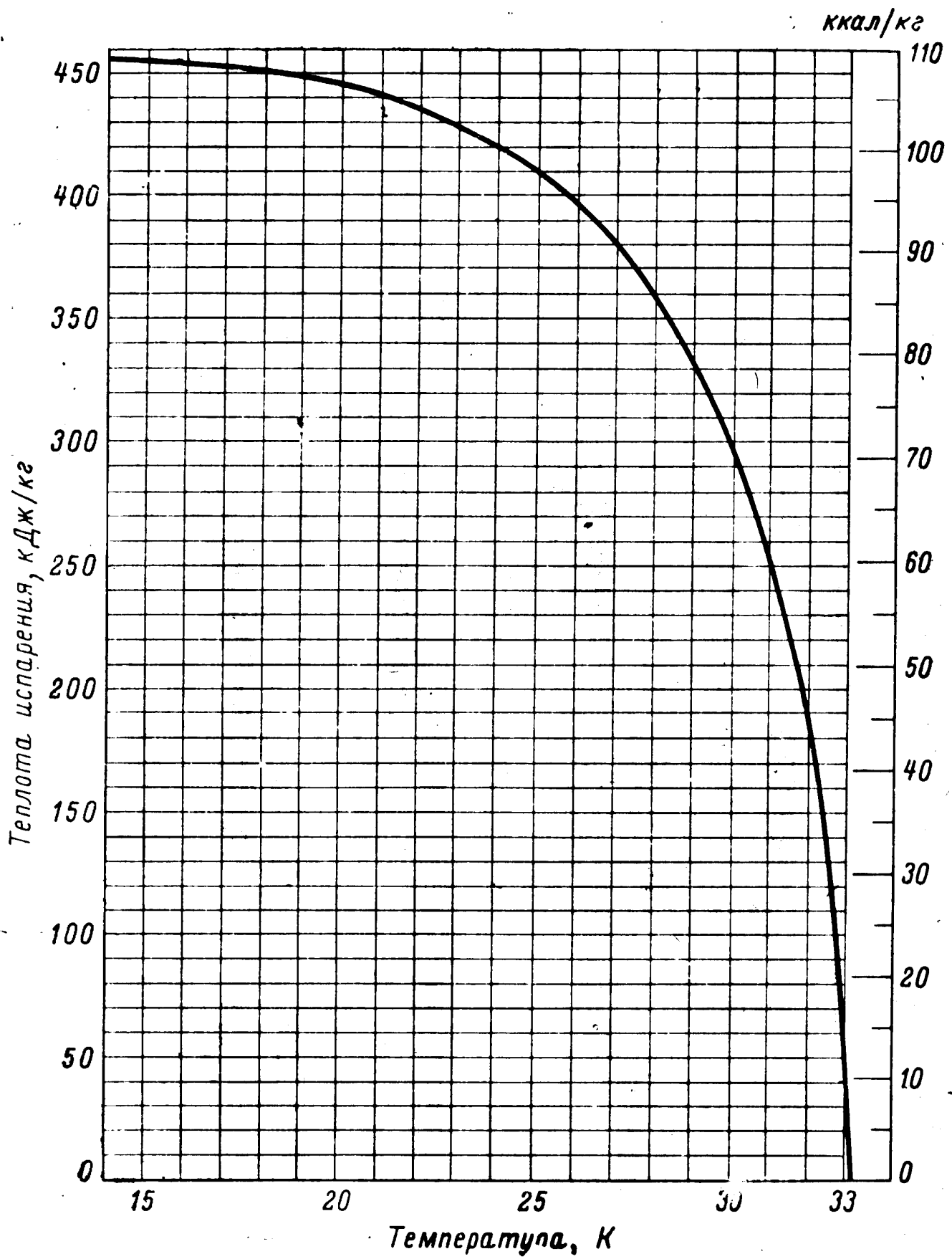


Рисунок В5 — Теплота испарения нормального водорода

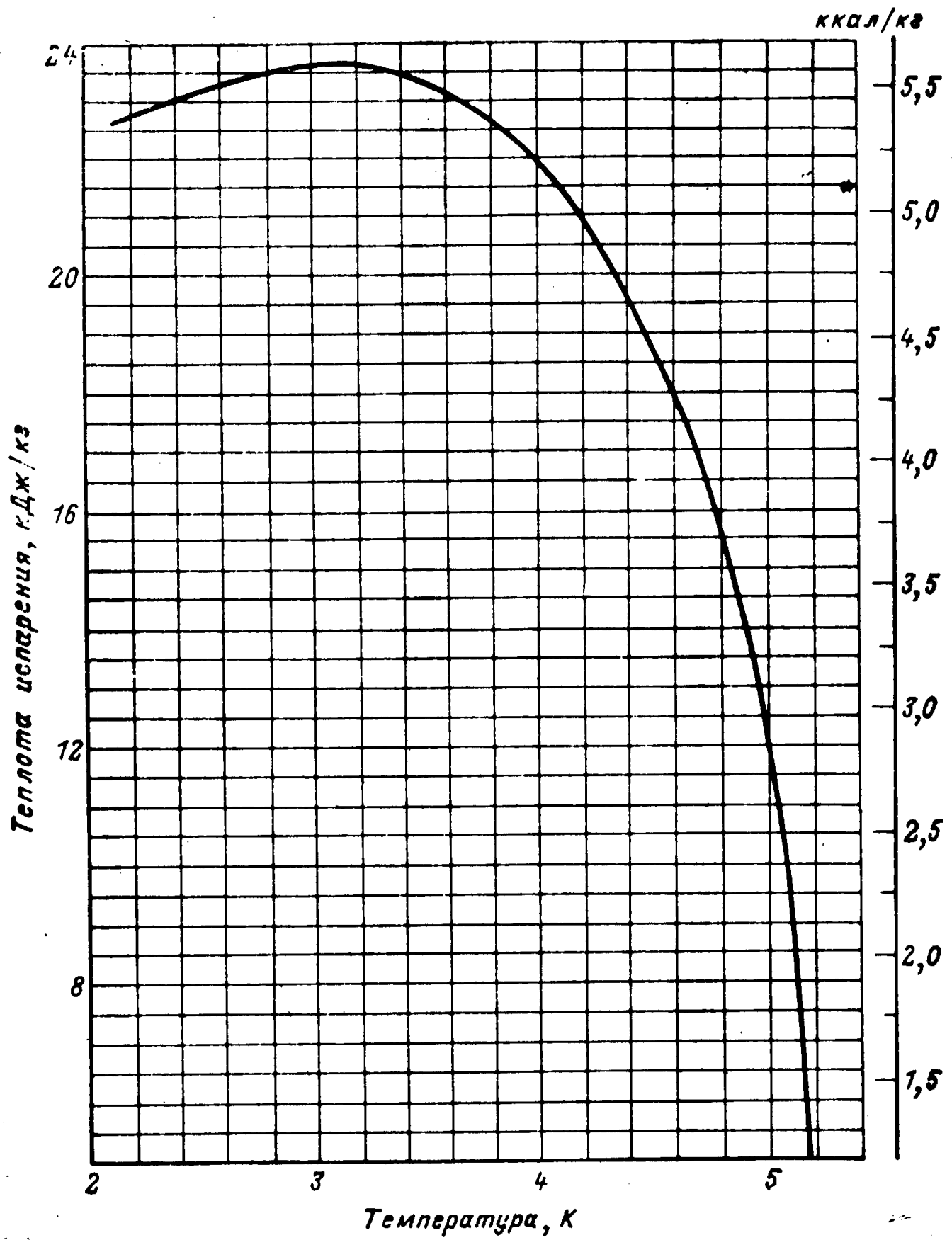


Рисунок В6 — Теплота испарения гелия

Приложение Г

ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННЫХ ПАРОВ ВЕЩЕСТВ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

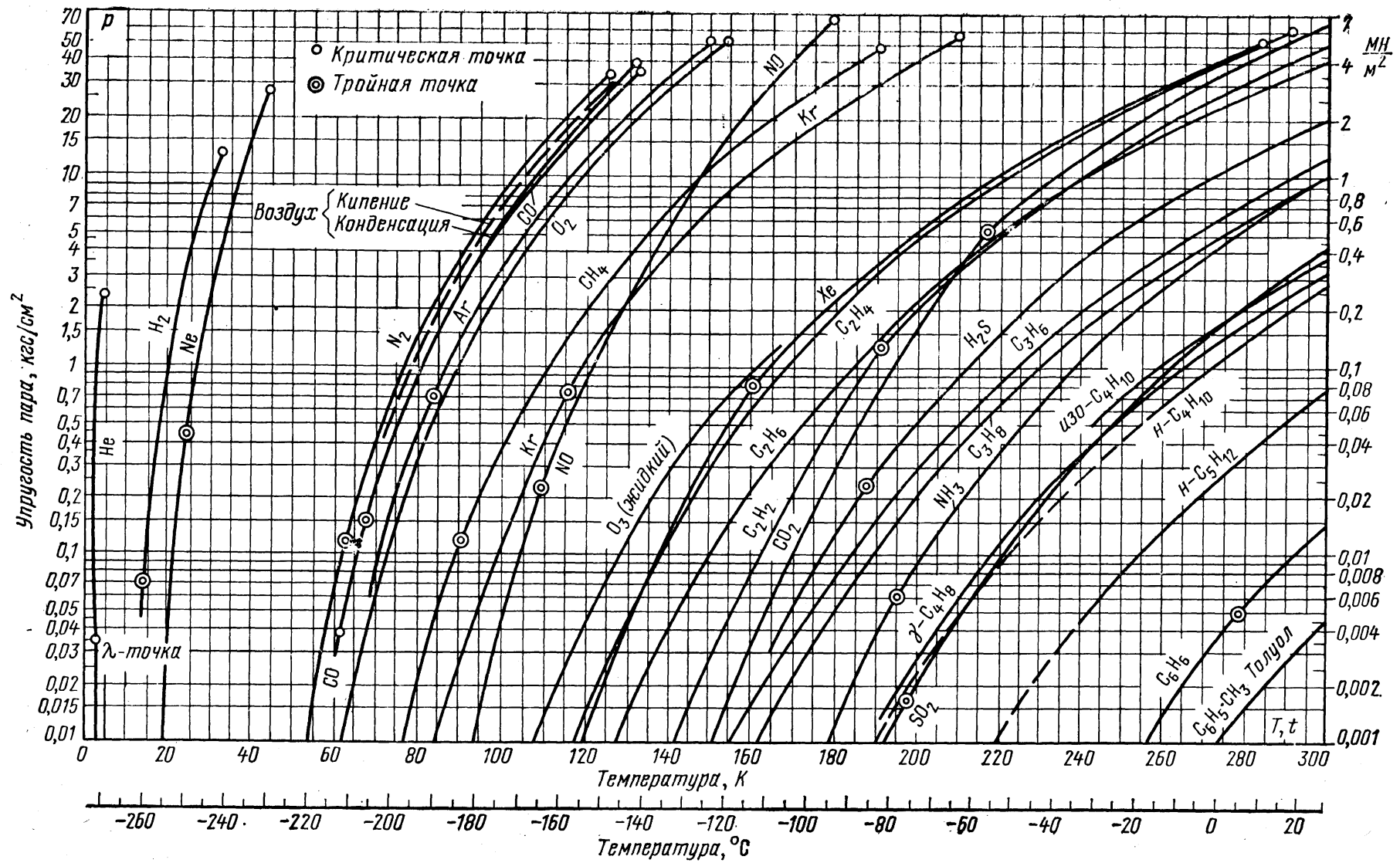


Рисунок Г1 — Давление насыщенных паров некоторых газов

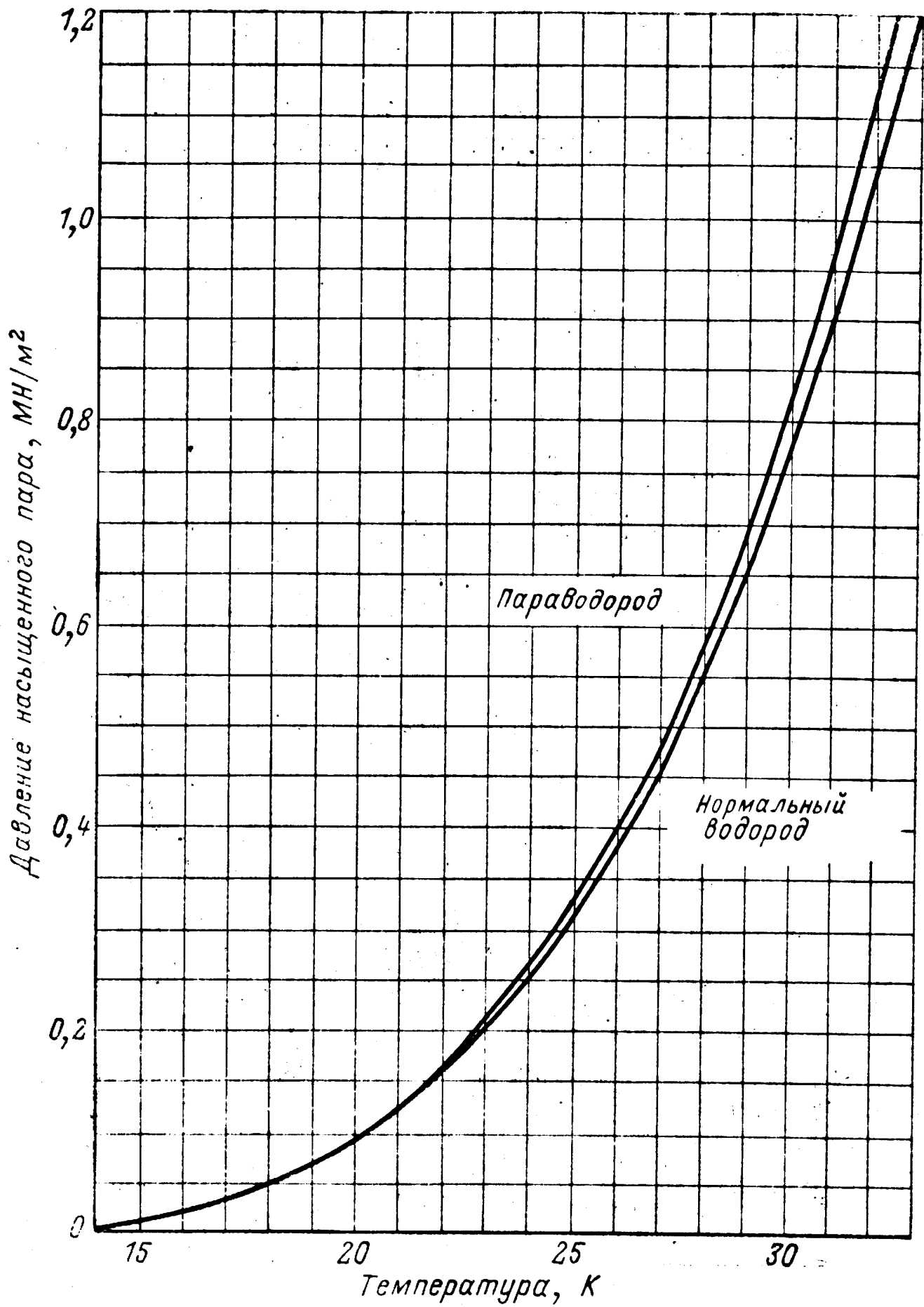


Рисунок Г2 — Давление насыщенных паров
нормального водорода и параводорода

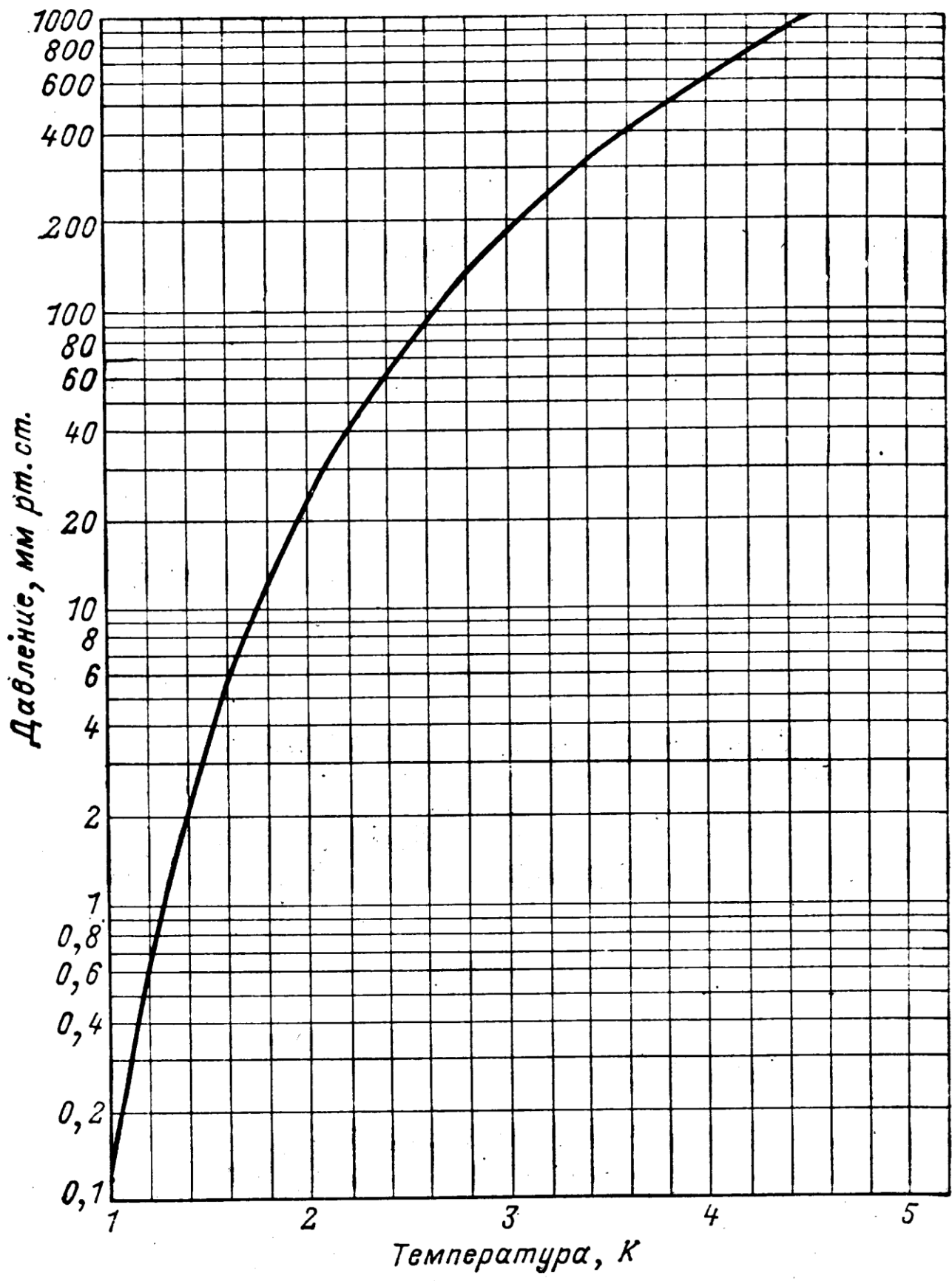


Рисунок ГЗ — Давление насыщенных паров гелия

Приложение Д
ПЛОТНОСТЬ ВЕЩЕСТВ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

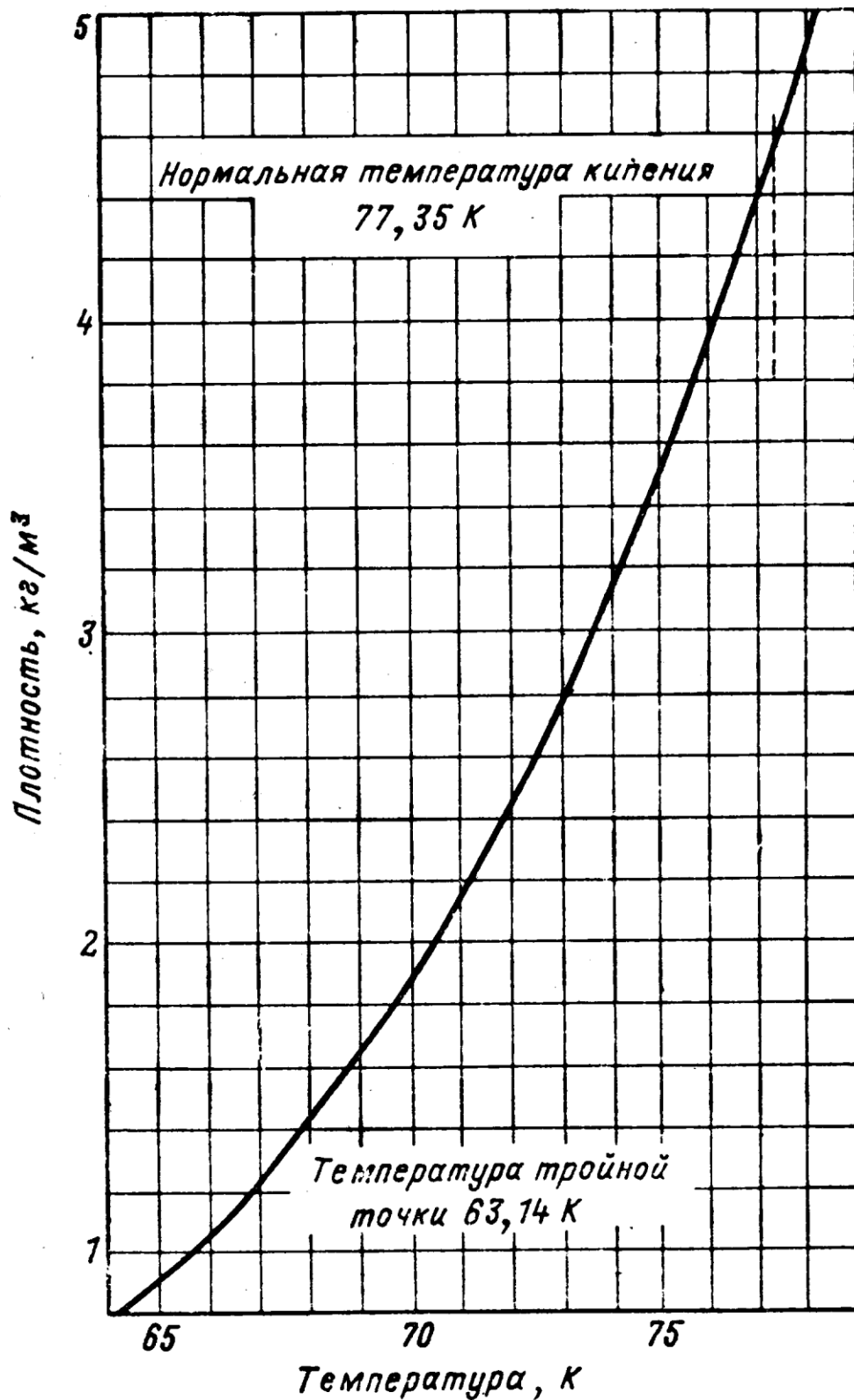


Рисунок Д1 — Плотность азота (насыщенный пар)

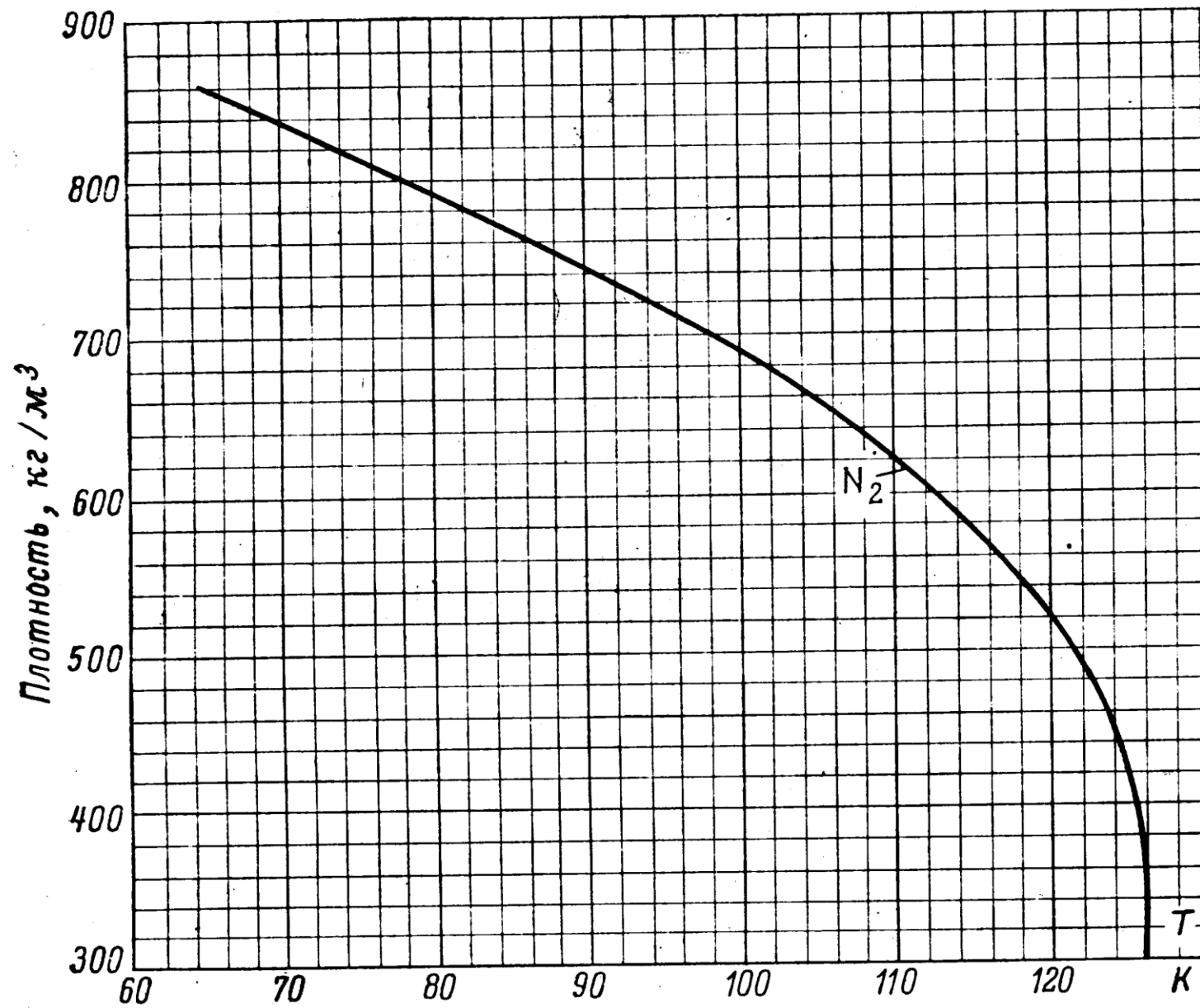


Рисунок Д2 — Плотность жидкого азота

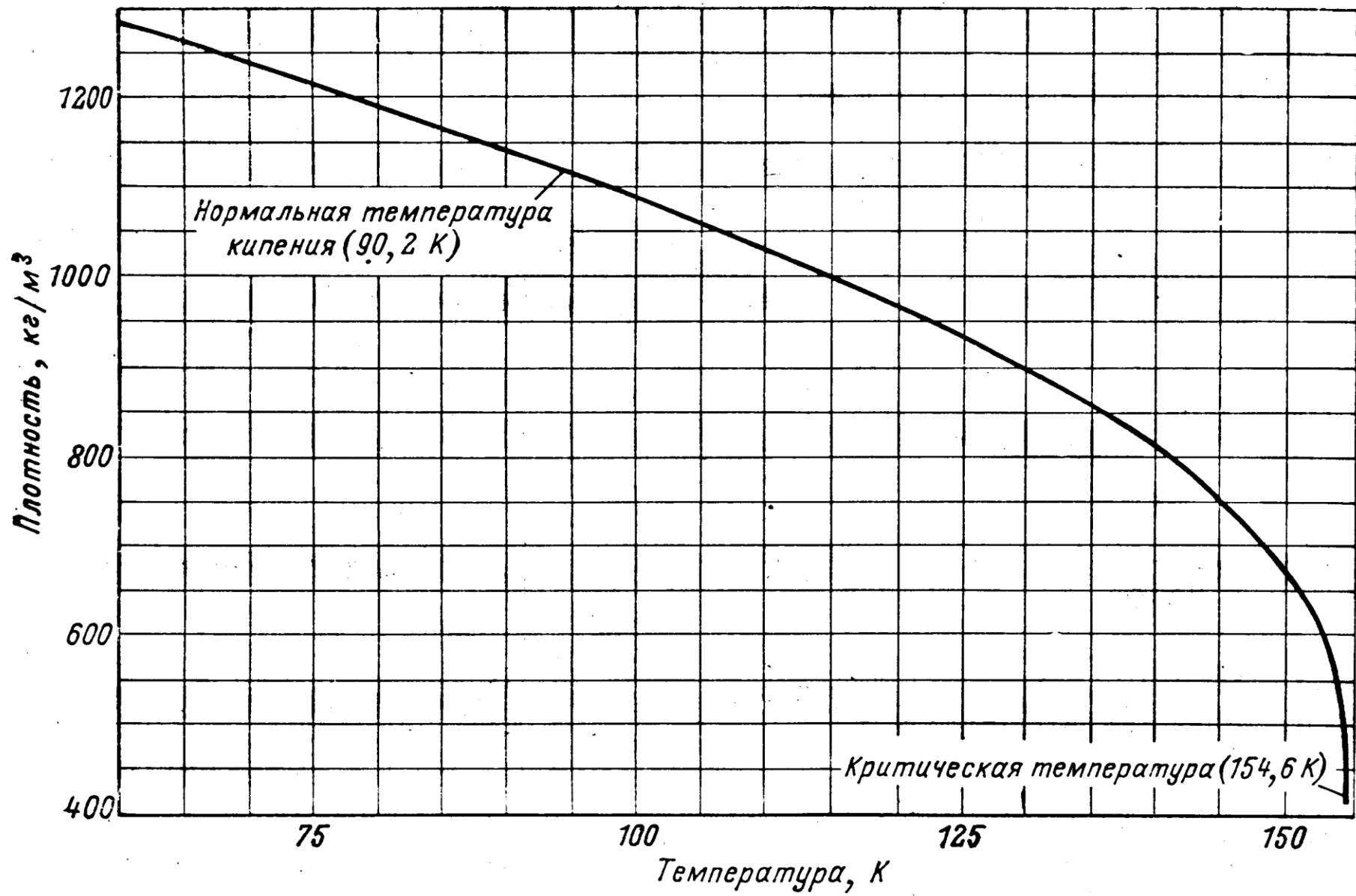


Рисунок ДЗ — Плотность жидкого кислорода

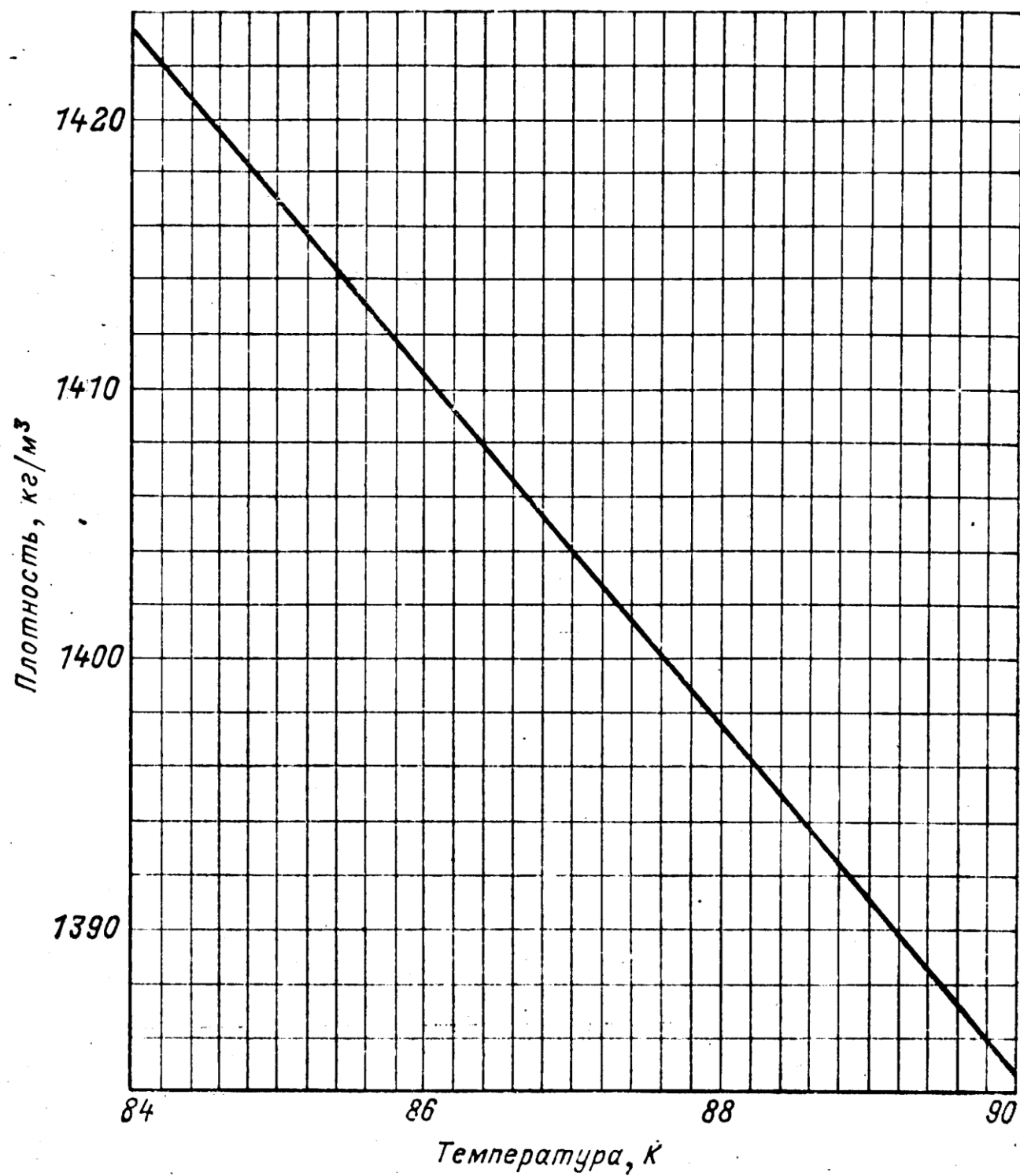


Рисунок Д4 — Плотность жидкого аргона

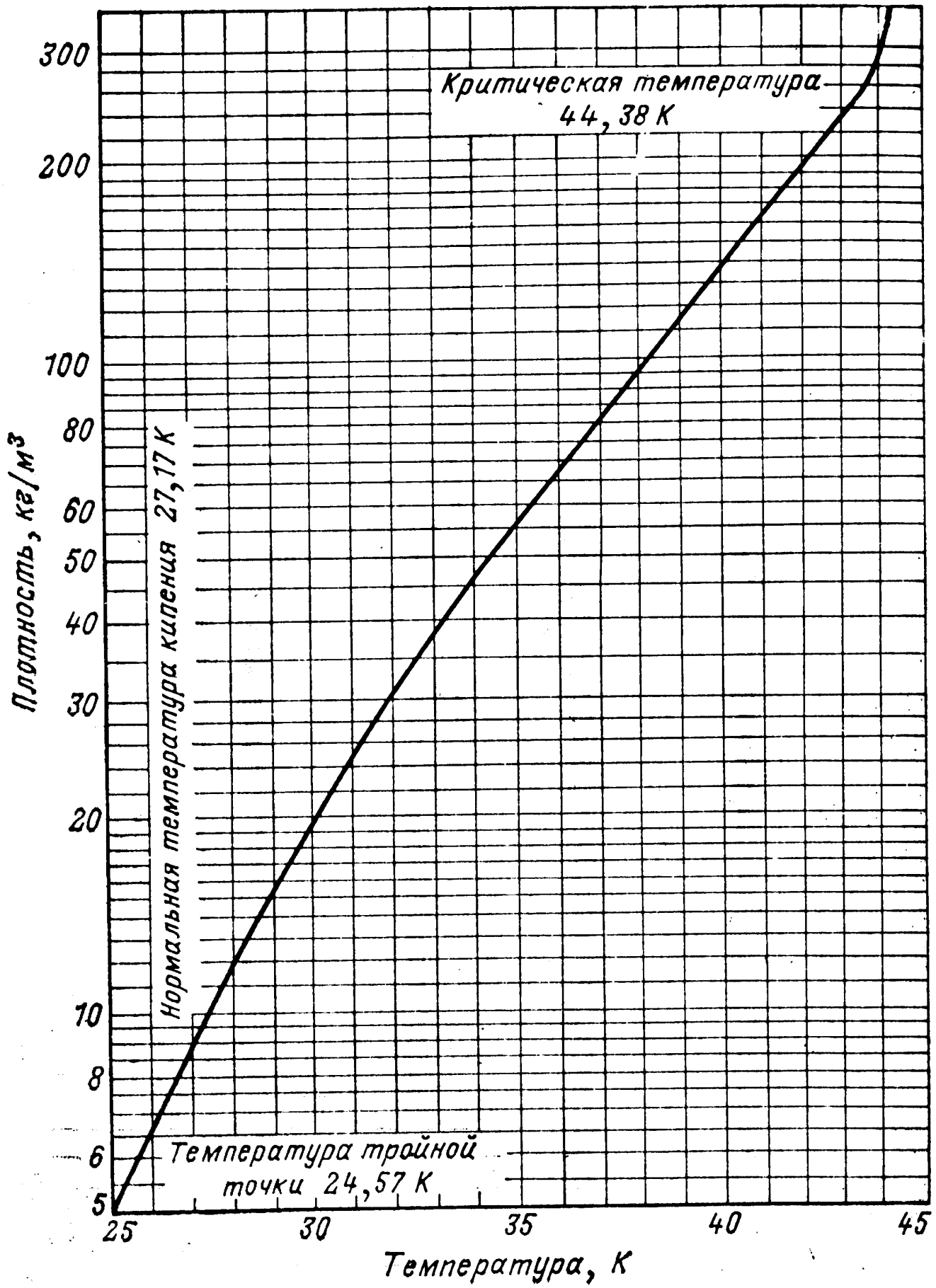


Рисунок Д5 — Плотность неона (насыщенный пар)

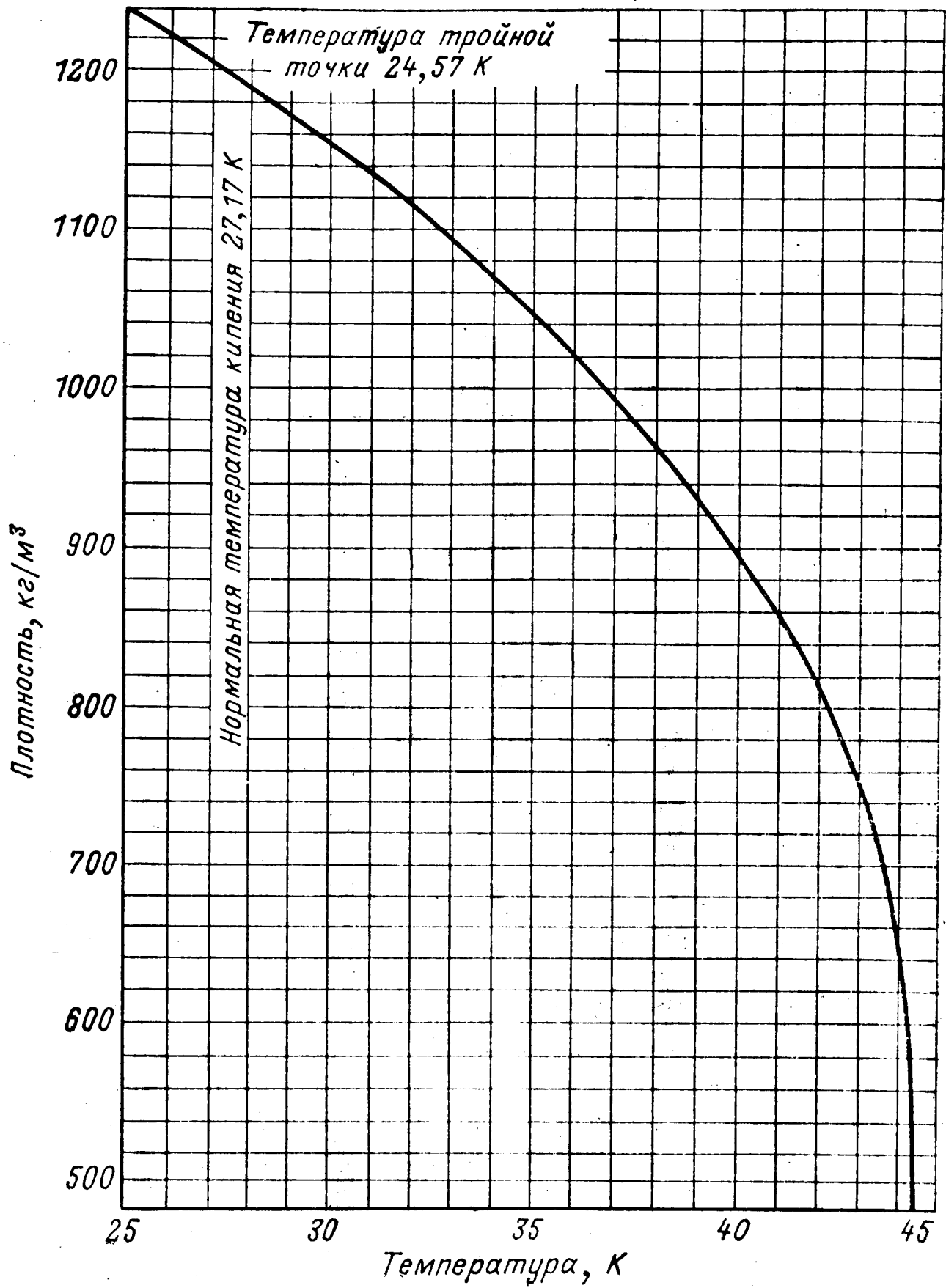


Рисунок Д6 — Плотность жидкого неона

Приложение Е
СЖИМАЕМОСТЬ ВЕЩЕСТВ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

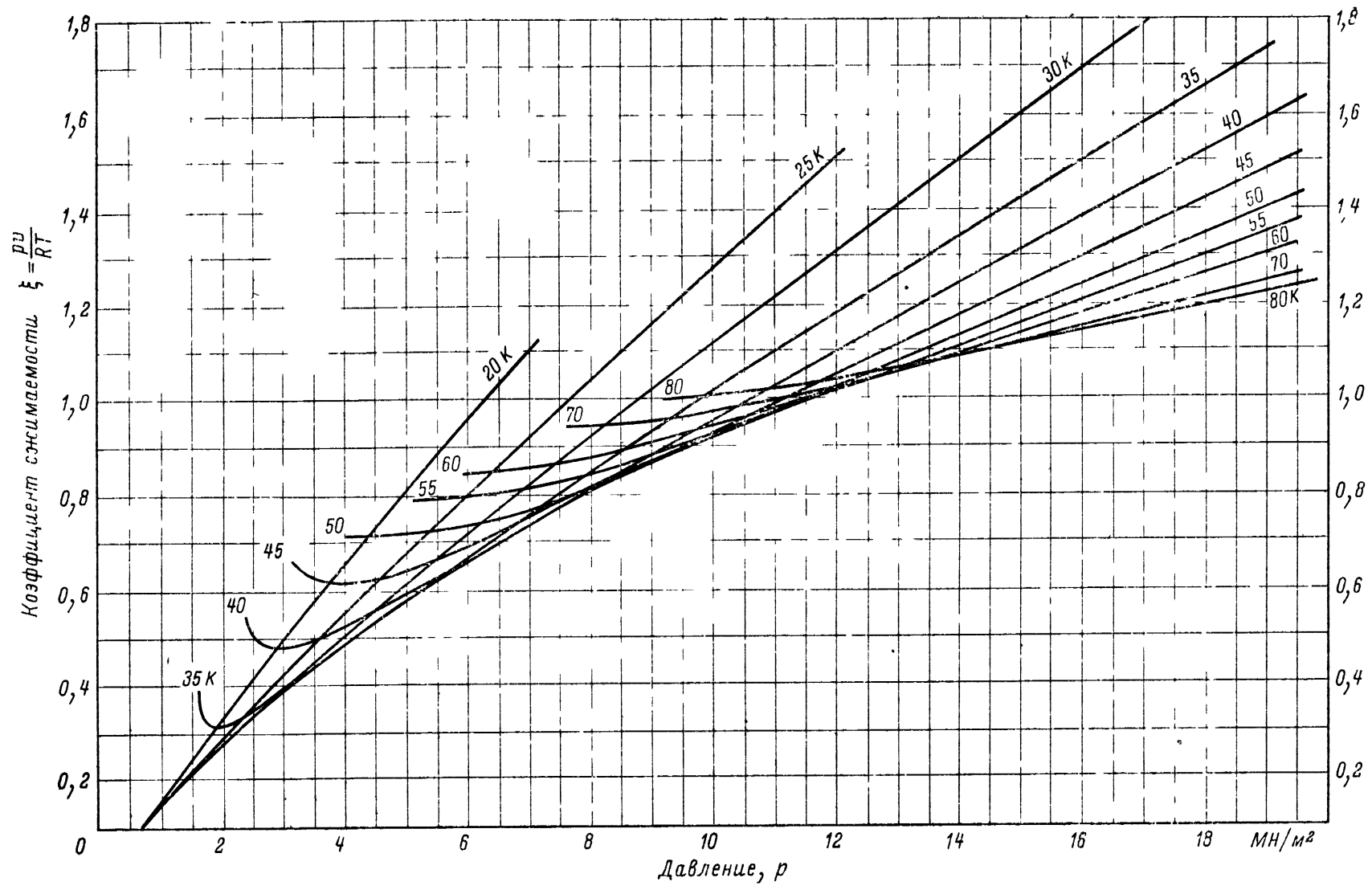


Рисунок Е1 — Коэффициент сжимаемости водорода

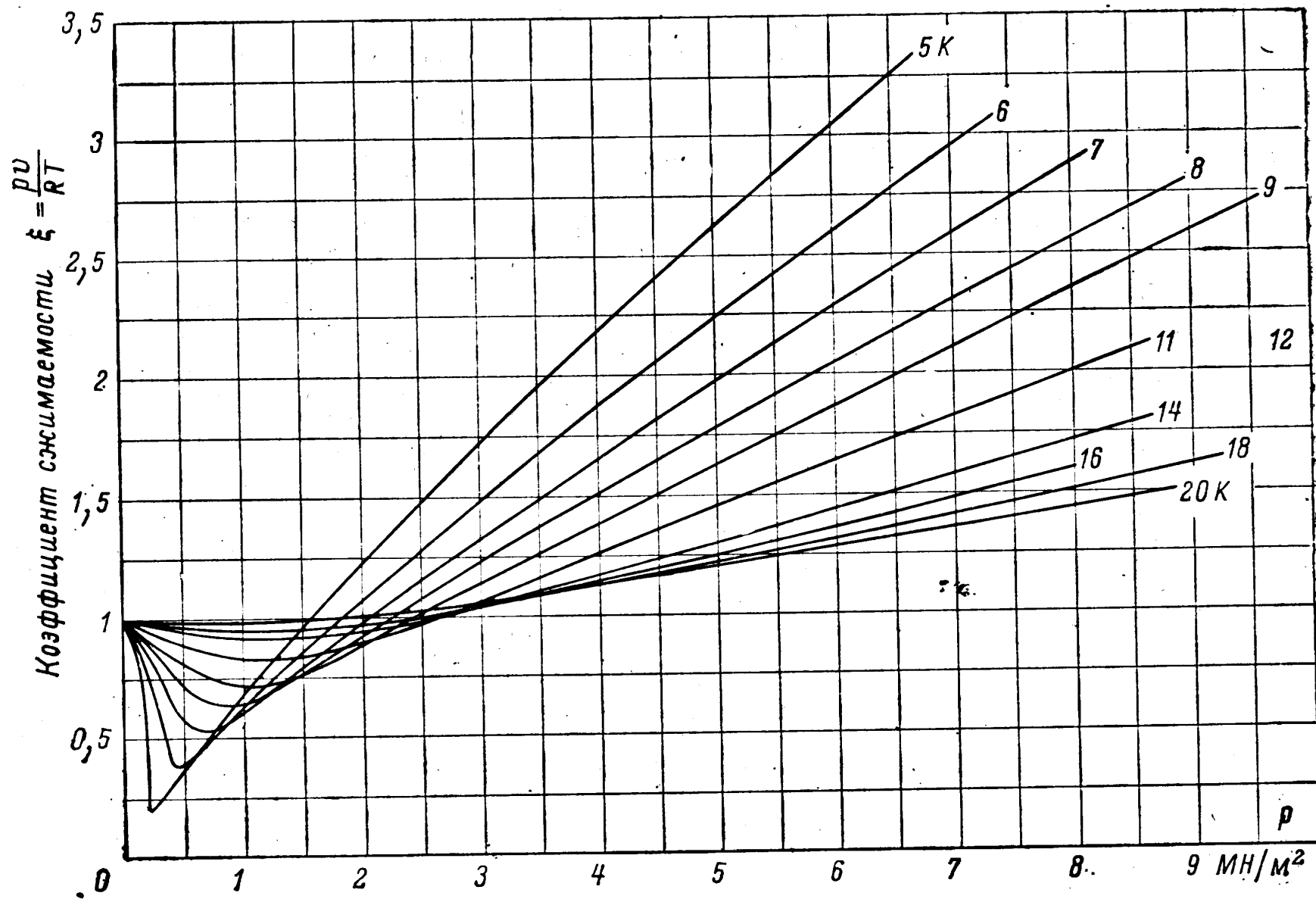


Рисунок Е2 — Коэффициент сжимаемости гелия

Приложение Ж
ВЯЗКОСТЬ ВЕЩЕСТВ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

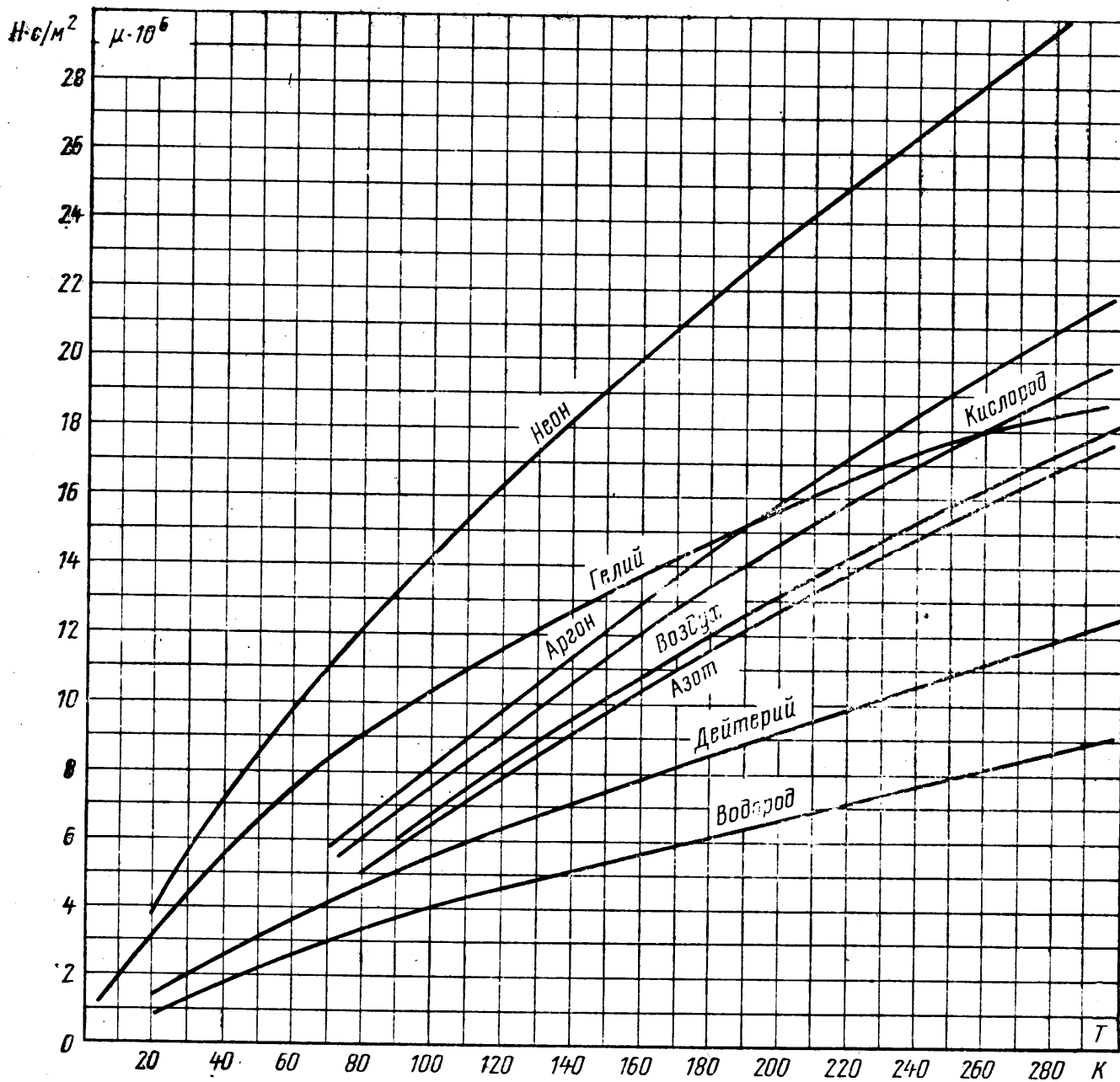


Рисунок Ж1 — Вязкость газов при $p=0,1 \text{ МН/м}^2$.

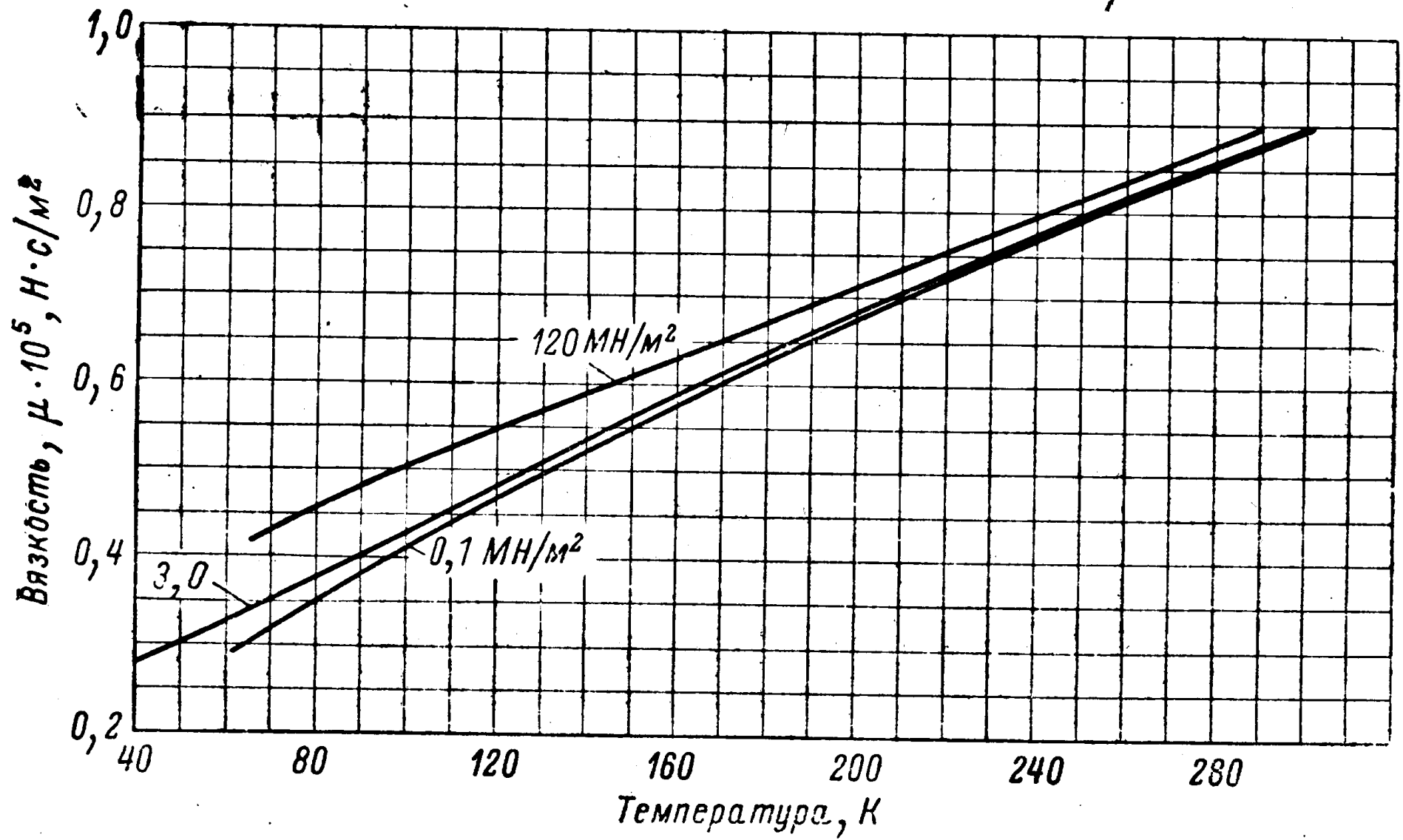


Рисунок Ж2 — Вязкость газообразного водорода при различных давлениях

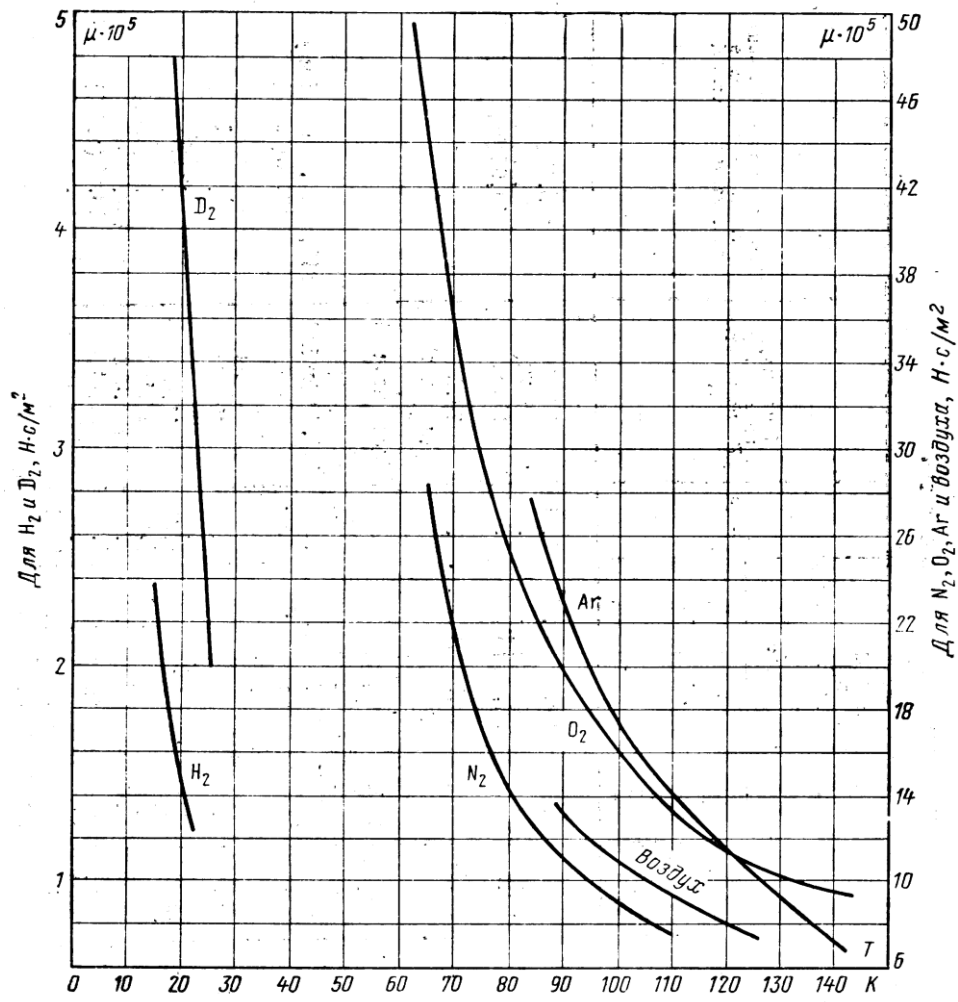


Рисунок Ж4 — Вязкость некоторых охлажденных газов

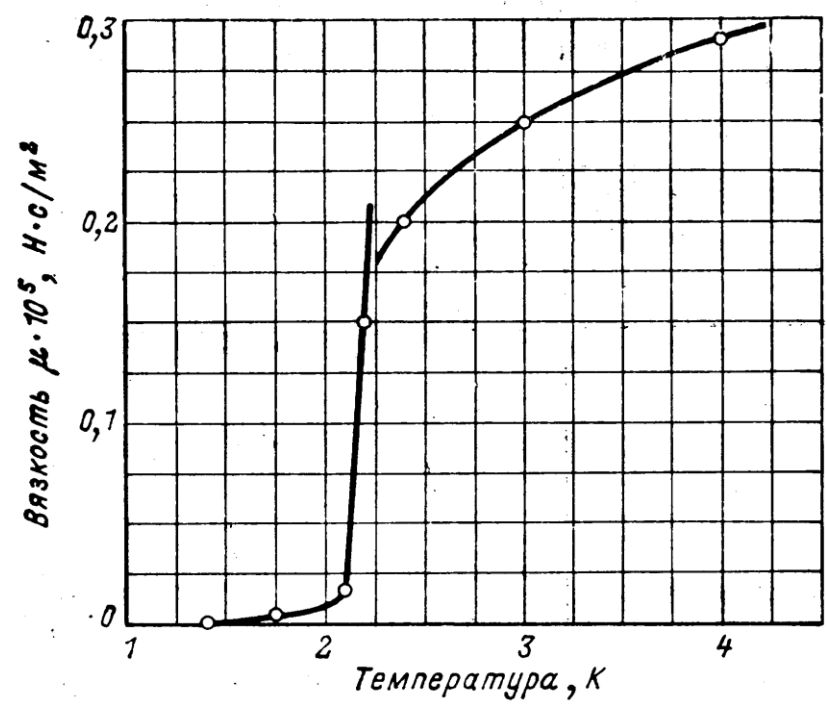


Рисунок Ж3 — Вязкость жидкого гелия

Приложение 3

Таблица 31 — Основные теплофизические данные некоторых веществ

Вещество	Плотность ρ при 0 °С и 760 мм рт. ст., кг/м ³	Атомная или молекулярная масса	Газовая постоянная, Дж/(кг·К)	Теплоемкость при 20° С и 760 мм рт. ст.				C_p/C_v	Температура кипения при 760 мм рт. ст., К	Температура тройной точки (в скобках — равновесное давление, мм рт. ст.). К
				C_p		C_v				
				Дж/(моль·К)	ккал/(кг·К)	Дж/(моль·К)	ккал/(кг·К)			
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>7</i>	<i>8</i>	<i>9</i>	<i>10</i>	<i>11</i>
Азот N ₂	1,25046	28,013	296,8	29,2	0,249	20,7	0,176	1,41	77,36	63,15(94)
Аргон Ar	1,78394	39,948	208,2	20,83	0,125	12,48	0,0746	1,68	87,29	83,81(518)
Водород (нормальный) H ₂	0,089988	2,0159	4124,2	28,8	3,43	20,5	2,43	1,41	20,38	13,95(54)
Воздух	1,2928	28,96	287,0	29,12	0,241	20,8	0,172	1,4	78,8 (кипение), 81,8 (конденсация)	—
Гелий-4 (He ⁴)	0,17846	4,0026	2078	21,1	1,26	12,7	0,76	1,66	4,215	
Гелий-3 (He ³)	0,1345	3,0160	—	—	—	—	—	—	3,191	
Двуокись углерода CO ₂	1,977	44,01	188,9	37,6	0,204	26,6	0,155	1,32	194,70 (субл.)	216,55 (0.516 МН/м ²)
Дейтерий (нормальный) D ₂	0,18	4,02247	2060	29,2	1,73	—	—	—	23,57	18,73(128,6)
Кислород O ₂	1,42895	31,998	259,8	29,4	0,219	20,9	0,156	1,4	90,188	54,352 (1,1)

Таблица 31 — Продолжение

<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>7</i>	<i>8</i>	<i>9</i>	<i>10</i>	<i>11</i>
Криптон Kr	3,7493	83,80	100,2	20,8	0,0594	12,4	0,035	1,68	119,78	115,77 (548)
Ксенон Xe	5,9	131,30	63,8	20,8	0,0378	12,55	0,023	1,66	165,03	161,36 (612)
Метан CH ₄	0,7168	16,04	518,8	35,6	0,532	27,2	0,407	1,31	111,67	90,66 (87,5)
Неон Ne	0,8999	20,183	411	20,8	0,248	12,45	0,148	1,668	27,102	24,54 (324,8)
Окись азота NO	1,34	30,01	277,0	29,3	0,233	20,8	0,166	1,40	121,332	109,46
Окись углерода CO	1,2504	28,01	296,8	29,2	0,249	20,8	0,178	1,40	81,61	68,09 (115,3)
Пропан C ₃ H ₈	2,005	44,09-	188,5	72,6	0,395	63,7	0,345	1,14	231,1	85,45
Фтор F ₂	1,635	37,997	219	31,4	0,198	23,0	0,145	1,36	84,95	53,48(1,89)

Таблица 32 — Основные теплофизические данные некоторых веществ

Газ	Теплота испарения при температуре кипения		Теплота плавления, ккал/кг	Плотность жидкости р» (в скобках температура, К), кг/м ³	Критические параметры			Теплопроводность при 735,6 мм рт. ст. и 0° С		
	Дж/моль	ккал/кг			Температура, К	Абсолютное давление,		Плотность, кг/м ³	10 ² Вт/(м·К)	ккал/(м·ч·К)
						МН/м ²	кгс/см ²			
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>7</i>	<i>8</i>	<i>9</i>	<i>10</i>	<i>11</i>
Азот Na	5560	47,4	6,15	804(77,36)	126,25	3,599	35,52	310,96	2,386	0,0205
Аргон Ar	6450	38,7	7,05	1393(87,29)	150,65	4,855	47,92	532	1,64	0,0141
Водород (нормальный) 75% O-H ₂	890	105,5	13,9	70,80(20,38)	33,19	1,315	12,98	30	16,80	0,147

Таблица 32 — Продолжение

<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>7</i>	<i>8</i>	<i>9</i>	<i>10</i>	<i>11</i>
Воздух	5942	49	—	873(78,8)	132,42/1 32,52	3,774/3 ,766	37,25/37,1 7	327/319	2,42	0,0208
Гелий—4 (He ⁴)	81,3	4,88	1,09 (ЗК)	125,0(4,215)	5,200	0,229	2,26	69,3	14,4	0,124
Гелий—3 (He ³)	25,4	2,02	0,8 (2,5)	58,9(3,195)	3,3105	0,115	1,133	41,45	—	—
Двуокись углерода CO ₂	25100 (субл.)	136,4 (субл.)	47,54	1180(216)	304,19	7,382	72,85	468	1,49	0,0128
Дейтерий (нормальный) 66,67% O-D ₂	1228	73,5	11,75	165(23,5)	38,34	1,665	16,432	70	12,2	0,105
Кислород O ₂	6810	50,92	3,33	1142(90,19)	154,58	5,046	49,8	435	2,428	0,0209
Криптон Kr	9095	25,85	4,67	2410(119,8)	209,39	5,497	54,25	911,5	0,87	0,0075
Ксенон Xe	12600	23	4,18	3060(166)	289,75	5,828	57,52	1100	0,525	0,0045
Метан CH ₄	8200	122,0	14	426(111,6)	190,6	4,620	45,6	162,5	0,30	0,0258
Неон Ne	1735	20,6	3,97	1206(27,1)	44,4	2,653	26,18	483	4,60	0,0396
Окись азота NO	13400	107	18,4	1269(121)	179,16	6,586 .	65,0	520	2,21	0,019
Окись углерода CO	6040	51,5	7,13	790(81,6)	132,91	3,499	34,529	301	2,31	0,0198
Пропан C ₃ H ₈	18800	102,0	19,1	582(231)	370,0	4,266	42,1	225	1,51	0,013
Фтор F ₂	6548	41,1	3,2	1500(85)	144,31	5,218	51,5	574	2,47	0,0213

Таблица 33 — Теплопроводность жидкого и газообразного воздуха

Т, К	$\lambda \cdot 10^3$, Вт/(м·К), при p , МН/м ³								
	0,1	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	70	80
75	154,1	154,8	155,6	156,4	157,2	158,0	158,8	159,5	160,3
80	—	146,0	146,9	147,7	148,6	149,5	150,3	151,1	151,9
85	7,93	137,2	138,2	139,1	140,1	141,0	141,9	142,8	143,7
90	8,41	128,4	129,5	130,6	131,6	132,6	133,6	134,5	135,5
95	8,88	119,7	120,9	122,1	123,2	124,3	125,4	126,5	127,5
100	9,34	110,9	112,3	113,6	114,9	116,2	117,4	118,6	119,7
105	9,80	102,1	103,7	105,2	106,7	108,1	109,5	110,8	112,1
110	10,25	11,97	94,86	96,72	98,14	100,1	101,7	103,2	104,6
115	10,70	12,29	85,59	87,96	90,11	92,08	93,93	95,68	97,33
120	11,15	12,63	15,22	78,52	81,37	83,90	86,13	88,21	90,13
125	11,60	12,94	15,15	66,64	71,59	75,18	78,12	80,69	82,97
130	12,04	13,35	15,24	18,85	59,25	65,26	69,40	72,82	75,69
135	12,48	13,72	15,42	18,12	—	52,33	59,49	64,26	67,95,
140	12,92	14,10	15,66	17,89	—	—	—	54,93	59,85
145	13,36	14,49	15,92	17,87	—	—	—	—	—
150	13,79	14,87	16,21	17,94	—	—	—	—	—
160	14,66	15,66	16,85	18,29	—	—	—	—	—

Таблица 33 — Продолжение

T, K	$\lambda \cdot 10^3$, Вт/(м·К), при p, МН/м ³								
	9,0	10,0	12,5	15,0	17,5	20,0	22,5	25,0	27,5
75	161,0	161,8	163,6	165,4	167,2	168,9	—	—	—
80	152,7	153,5	155,5	157,4	159,3	161,1	162,9	164,7	166,4
85	144,5	145,4	147,5	149,5	151,5	153,5	155,4	157,3	159,0
90	136,5	137,4	139,7	141,8	144,0	146,1	148,1	150,0	152,0
95	128,6	129,6	132,1	134,4	136,7	138,9	141,0	143,1	145,1
100	120,8	122,0	124,6	127,2	129,6	132,0	134,3	136,5	138,6
105	113,3	114,6	117,5	120,3	122,9	125,4	127,8	130,1	132,4
110	106,0	107,4	110,6	113,6	116,4	119,1	121,6	124,1	126,5
115	98,89	100,4	103,9	107,2	110,3	113,1	115,8	118,4	120,9
120	91,93	93,64	97,56	101,1	104,4	107,4	110,3	113,0	115,6
125	85,08	87,02	91,41	95,28	98,80	102,0	105,1	107,9	110,6
130	78,21	80,48	85,40	89,64	93,42	96,86	100,0	103,0	105,9
135	71,08	73,79	79,41	84,04	88,05	91,64	95,10	98,32	101,3
140	63,72	66,91	73,42	78,53	82,91	86,76	90,32	93,52	96,70
145	56,34	60,14	67,53	73,19	77,96	82,02	85,73	89,17	92,41
150	—	—	—	68,02	73,11	77,50	81,34	84,90	88,24
160	—	—	—	58,77	64,34	68,07	73,20	76,90	80,46

Таблица 34 — Динамическая вязкость жидкого и газообразного воздуха

Т, К	$\mu \cdot 10^6$, Н·с/м ² , при р, МН/м ²								
	0,1	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0
75	226,6	231,0	236,0	240,9	246,0	251,1	256,4	261,5	266,8
80	—	181,6	185,9	190,1	194,3	198,5	202,8	207,3	211,7
85	6,04	144,7	148,1	151,6	153,6	158,5	162,1	165,8	169,5
90	6,41	117,7	120,5	123,3	126,1	129,0	131,8	134,8	137,9
95	6,76	89,17	100,5	102,7	105,0	107,4	109,8	112,2	114,6
100	7,11	83,78	85,74	87,65	89,61	91,62	93,61	95,65	93,73
105	7,45	72,46	74,32	76,13	77,94	79,73	81,52	83,30	85,08
110	7,79	8,30	64,61	66,53	68,35	70,12	71,87	73,56	75,24
115	8,12	8,58	55,49	57,71	59,78	61,70	63,55	65,33	67,03
120	8,45	8,88	9,81	49,19	51,62	53,86	55,91	57,86	59,69
125	8,77	9,17	9,93	41,69	43,77	46,46	48,80	50,96	52,95
130	9,09	9,46	10,12	11,59	35,97	40,50	43,74	44,67	46,83
135	9,41	9,76	10,34	11,41	14,93	30,56	35,32	38,60	41,18
140	9,72	10,05	10,58	11,44	13,18	19,08	27,67	32,28	35,57
145	10,03	10,35	10,83	11,56	12,80	15,28	20,56	26,14	30,14
150	10,34	10,64	11,08	11,73	12,72	14,34	17,17	21,32	25,38
160	10,94	11,22	11,61	12,13	12,85	13,86	15,27	17,20	19,38

Таблица 34— Продолжение

Т, К	$\mu \cdot 10^6$, Н·с/м ² , при р, МН/м ²								
	9,0	10,0	12,5	15,0	17,5	20,0	22,5	25,0	27,5
75	272,1	277,6	291,4	305,3	319,9	334,6			^r-
80	216,1	220,7	232,4	244,4	256,8	269,7	282,7	296,0	309,8
85	173,1	177,0	186,8	196,8	207,2	218,2	229,2	240,9	252,5
90	141,0	144,0	152,1	160,4	169,2	178,3	187,8	197,3	207,&
95	117,2	119,7	126,4	133,3	140,4	148,0	155,8	164,0	172,4
100	99,78	101,9	107,4	113,1	119,0	125,3	131,9	138,7	145,8
105	86,90	88,71	93,35	98,19	103,1	108,3	113,8	119,5	125,4
110	76,93	78,58	82,72	86,92	91,20	95,70	100,3	105,1	110,1
115	68,68	70,30	74,25	78,13	82,02	85,93	89,97	94,07	98,37
120	61,45	63,14	67,13	70,90	74,58	78,21	81,83	85,51	89,28
125	54,85	56,64	60,82	64,65	68,28	71,75	75,17	78,57	81,90
130	48,84	50,73	55,06	59,01	62,67	66,13	69,44	72,69	75,89
135	43,41	45,38	49,79	53,76	57,41	60,82	64,23	67,50	70,59
140	38,22	40,45	45,09	49,01	52,69	56,12	59,45	62,54	65,71
145	33,23	35,78	40,69	44,92	48,52	51,86	55,10	58,14	61,08
150	28,74	31,52	36,50	41,23	44,85	48,12	51,23	54,26	57,14
160	22,27	24,85	29,56	34,90	38,67	41,97	44,92	47,55	50,30

Таблица 35 — Динамическая вязкость жидкого и газообразного кислорода

Т, К	$\mu \cdot 10^6$, Н·с/м ² , при р, МН/м ²								
	0,1	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0 i	8,0
75	303,8	308,1	313,1	317,9	322,9	327,9	332,8	337,8	343,0
80	253,6	256,9	260,7	264,4	268,2	272,1	275,9	280,1	284,1
85	216,2	218,9	221,8	224,7	227,7	230,7	233,8	236,8	239,9
90	188,2	190,3	192,7	195,0	197,3	199,8	202,2	204,7	207,1
95	7,21	168,4	170,4	172,3	174,3	176,3	178,3	180,3	182,4
100	7,64	156,7	152,5	154,2	156,0	157,8	159,5	161,3	163,0
105	8,05	135,5	137,2	138,9	140,6	142,3	143,9	145,6	147,2
110	8,46	121,6	123,4	125,2	126,8	128,5	130,2	131,8	133,4
115	8,86	108,6	110,5	112,3	114,1	115,8	117,5	119,1	120,8
120	9,26	9,79	98,63	100,4	102,2	104,0	105,7	107,4	109,1
125	9,65	10,14	88,15	89,95	91,69	93,43	95,11	96,79	98,43
130	10,03	10,49	78,78	80,75	82,58	84,34	86,00	87,61	89,20
135	10,40	10,83	11,59	71,50	73,74	75,78	77,71	79,49	81,19
140	10,77	11,18	11,85	61,60	64,56	67,12	69,40	71,49	73,43
145	11,13	11,52	12,12	13,17	54,65	58,13	61,00	63,53	65,79
150	11,48	11,85	12,40	13,28	15,09	48,43	52,35	55,50	58,19
155	11,82	12,18	12,68	13,44	14,72	18,57	41,78	46,77	50,64
160	12,16	12,50	12,97	13,65	14,67	16,53	23,24,	35,53	41,68
165	12,49	12,82	13,26	13,87	14,05	16,84	19,20	26,39	32,40
170	12,82	13,14	13,55	14,11	14,24	15,95	17,60	20,44	25,22
180	13,47	13,76	14,14	14,62	14,73	16,04	17,09	18,50	20,44

Таблица 35 — Продолжение

Т, К	$\mu \cdot 10^6$, Н·с/м ² , при p , МН/м ²								
	9,0	10,0	12,5	15,0	17,5	20,0	22,5	25,0	27,5
75	348,2	353,2	366,4	380,0	393,9	407,7	422,1	436,8	451,7
80	287,9	292,1	302,4	312,7	323,6	334,5	346,0	357,4	369,0
85	243,1	246,3	254,4	262,6	271,1	279,8	288,6	297,6	307,1
90	209,6	212,1	218,5	225,1	231,8	238,6	245,8	252,9	260,4
95	184,4	186,2	191,6	197,0	202,4	208,0	213,7	219,5	225,4
100	164,8	166,6	171,0	175,5	180,0	184,6	189,3	194,2	199,0
105	148,8	150,4	154,5	158,4	162,4	166,5	170,5	174,6	178,7
110	135,0	136,5	140,4	144,1	147,8	151,6	155,2	158,8	162,6
115	122,3	124,0	127,8	131,5	135,2	138,8	142,2	145,7	149,2
120	110,7	112,3	116,3	120,1	123,7	127,3	130,7	134,1	137,5
125	100,1	101,7	105,6	109,4	113,1	116,8	120,2	123,6	126,9
130	90,78	92,31	96,13	99,85	103,5	107,1	110,6	114,0	117,3
135	82,79	84,32	87,90	91,52	94,98	98,41	101,8	105,1	108,4
140	75,24	76,95	80,87	84,43	87,75	90,98	94,18	97,35	100,5
145	67,86	69,78	74,12	77,96	81,44	84,65	87,70	90,68	93,64
150	60,61	62,77	67,57	71,72	75,43	78,84	81,97	84,93	87,75
155	53,43	55,96	61,24	65,70	69,65	73,22	76,50	79,57	82,47
160	45,82	49,00	55,21	59,95	64,09	67,81	71,24	74,41	77,40
165	37,72	41,72	49,22	54,50	58,90	62,81	66,30	69,53	72,58
170	30,51	35,08	43,51	49,43	54,15	58,21	61,72	65,01	68,12
180	23,02	26,08	33,75	40,18	45,41	49,77	53,58	57,01	60,18

Таблица 36 — Динамическая вязкость жидкого и газообразного азота

Т, К	$\mu \cdot 10^6$, Н·с/м ² , при р, МН/м ²								
	0,1	1,0	2,0	8,0	4,0	3,0 •	6,0	7,0	8,0
65	263,3	267,7	272,8 •'	277,7	282,6	287,6	292,7	297,8	302,7
70	211,3	215,4	219,7	224,4	229,0	233,6	238,3	242,9	247,5
75	167,7	171,3	175,3	179,3	183,2	187,5	191,4	195,7	199,8
80	5,52	136,6	140,0	143,3	146,7	150,1	153,7	157,3	160,9
85	5,86	111,1	113,6	116,4	119,2	121,9	124,8	127,8	130,8
90	6,20	93,26	95,28	97,37	99,51	101,8	104,0	106,3	108,7
95	6,54	80,93	82,60	84,29	86,02	87,77	89,51	91,35	93,19
100	6,88	71,30	72,97	74,59	76,16	77,72	79,22	80,76	82,29
105	7,22	7,83	63,97	65,84	67,60	69,29	70,89	72,42	73,92
110	7,56	8,11	55,17	57,28	59,25	61,12	62,94	64,69	66,36
115	7,89	8,40	46,26	49,02	51,40	53,54	55,53	57,37	59,10
120	8,21	8,68	9,53	39,74	43,35	46,12	48,49	50,41	52,55
125	8,52	8,96	9,68	11,55	33,69	38,10	41,35	44,07	46,33
130	8,83	9,25	9,88	11,05	18,05	29,45	34,24	37,63	40,33
135	9,14	9,54	10,10	11,03	13,14	19,98	26,86	31,31	34,62
140	9,45	9,83	10,28	11,12	12,50	15,51	20,68	25,44	29,23
150	10,06	10,41	10,85	11,45	12,32	13,65	15,70	18,47	21,47

Таблица 36 — Продолжение

Т, К	$\mu \cdot 10^6$, Н·с/м ² , при р, МН/м ²								
	9,0	10,0	12,5	15,0	17,5	20,0	22,5	25,0	27,5
70	252,3	256,8	268,7	280,8	292,7	304,7	316,8	328,8	340,9
75	204,1	208,4	219,1	230,1	241,1	252,3	263,5	274,7	286,4
80	164,5	168,2	177,7	187,2	197,1	207,1	217,5	227,9	238,3
85	133,8	136,9	144,8	153,0	161,4	170,2	179,2	188,4	197,9
90	111,1	113,6	120,0	126,7	133,8	141,2	148,8	156,8	164,9
95	95,07	97,00	102,0	107,5	131,1	119,1	125,5	132,1	138,9
100	83,86	85,42	89,49	93,76	98,25	103,0	108,1	113,5	119,3
105	75,39	76,81	80,34	83,95	87,63	91,50	95,58	99,92	104,5
110	67,94	69,48	73,08	76,44	79,72	83,05	86,45	90,02	93,76
115	60,78	62,43	66,36	69,93	73,25	76,40	79,47	82,55	85,72
120	54,37	56,08	60,05	63,76	67,30	70,56	73,63	76,55	79,44
125	48,36	50,23	54,45	58,21-	61,67	65,07	68,27	71,27	74,13
130	42,70	44,79	49,31	53,23	56,77	60,07	63,23	66,31	69,24
135	37,30	39,70	44,27	48,63	52,29	55,63	58,76	61,72	64,63
140	32,29	34,87	40,12	44,38	48,11	51,54	54,72	57,65	60,50
150	24,34	26,96	32,48	36,94	40,82	44,25	47,35	50,32	53,06

Таблица 37 — Зависимость температуры и состава пара от состава жидкости для некоторых постоянных давлений в системе кислород-азот

x, %N ₂	p=98,06 кН/м ²		p=117,7 кН/м ²		p=133,3 кН/м ²		p=156,9 кН/м ²		p=196,1 кН/м ²		p=294,2 кН/м ²		p=392,2 кН/м ²	
	T, К	y, %N ₂	T, К	y, %N ₂	T, К	y, %N ₂	T, К	y, %N ₂	T, К	y, %N ₂	T, К	y, %N ₂	T, К	y, %N ₂
0,0	89,88	0,00	91,66	0,00	92,93	0,00	94,64	0,00	97,08	0,00	101,85	0,00	105,53	0,00
2,0	89,32	7,63	91,09	7,31	92,36	7,10	94,07	6,84	96,52	6,48	101,31	5,89	105,00	5,47
5,0	88,54	17,71	90,29	17,03	91,56	16,58	93,27	16,02	95,72	15,26	100,52	13,93	104,23	13,04
10,0	87,37	31,52	89,12	30,47	90,36	29,80	92,07	28,92	94,52	27,78	99,33	25,67	103,04	24,16
15,0	86,31	42,50	88,06	41,25	89,29	40,46	90,98	39,40	93,42	38,02	98,22	35,54	101,94	33,72
20,0	85,33	51,30	87,07	50,06	88,30	49,24	89,97	48,12,	92,40	46,68 ,	97,19	43,92	100,90	41,95
30,0	83,65	64,52	85,38	63,37	86,60	62,58	88,26	6Г,52	90,63	60,10	95,38	57,41	99,06	55,45
40,0	82,^9	73,83	84,00	72,85	85,20	72,19	86,84	71,25	89,19	70,00	93,86	67,60	97,48	65,83
50,0	81,15	80,72	82,84	79,95	84,03	79,41	85,65	78,65	87,97	77,65	92,55	75,68	96,12	74,20
60,0	80,18	86,06	81,85	85,47	83,03	85,07	84,62	84,50	86,91	83,73	91,41	86,17	94,93	81,00
70,0	79,30	90,40	80,95	90,00	82,11	89,70	83,69	89,30	85,95	88,75	90,37	-87,61	93,85	86,74
80,0	78,48	94,04	80,11	93,77	81,26	93,59	82,82	93,34	85,05	92,98	89,43	92,27	92,83	91,69
85,0	78,12	95,63	79,74	95,47	80,88	95,33	82,43	95,14	84,64	94,88	88,99	94,37	92,37	93,94
90,0	77,76	97,18	79,37	97,06	80,50	96,97	82,04	96,84	84,25	96,68	88,56	96,35	91,91	96,06
95,0	77,42	98,62	79,02	98,56	80,15	98,52	81,67	98,46	83,86	98,38	88,15	98,21	91,47	98,08
98,0	77,23	99,46	78,82	99,43	79,93	99,42	81,47	99,39	83,63	99,36	87,90	99,30	91,20	99,24
100,0	77,08	100,0	78,67	100,00	79,79	100,00	81,31	100,00	83,48	100,00	87,74	100,00	91,03	100,00

Таблица 37 — Продолжение

x, %N ₂	p=490,4 кН/м ²		p=568,7 кН/м ²		p=686,4 кН/м ²		p=784,5 кН/м ²		p=980,6 кН/м ²		p=1177 кН/м ²		p=1471 кН/м ²	
	T, К	y, %N ₂	T, К	y, %N ₂	T, К	y, %N ₂	T, К	y, %N ₂	T, К	y, %N ₂	T, К	y, %N ₂	T, К	y, %N ₂
0,0	108,58	0,00	110,70	0,00	113,52	0,00	115,61	0,00	119,27	0,00	122,44	0,00	126,55	0,00
2,0	108,06	5,17	110,19	4,97	113,02	4,73	115,12	4,56	118,81	4,29	121,99	4,06	126,14	3,79
5,0	107,30	12,36	109,45	11,92	112,29	11,37	114,40	10,98	118,11	10,36	121,33	9,86	125,50	9,24
10,0	106,12	23,02	108,27	22,29	111,13	21,37	113,24	20,72	116,97	19,64	120,21	18,77	124,41	17,70
15,0	105,02	32,35	107,17	31,39	110,03	30,22	112,16	29,40	115,90	27,99	119,14	26,85	123,37	25,45
20,0	103,98	40,40	106,13	39,38	108,99	38,05	111,12	37,08	114,86	35,48	118,12	34,17	122,35	32,57
30,0	102,11	53,86	104,25	52,77	107,10	51,30	109,21	50,30	112,94	43,50	116,18	47,02	120,40	45,20
40,0	100,51	64,42	102,62	63,40	105,43	62,01	107,52	61,03	111,21	59,32	114,41	57,85	118,59	56,01
50,0	99,10	72,98	101,18	72,09	103,95	70,90	106,00	70,06	109,63	68,52	112,78	67,25	116,89	65,51
60,0	97,86	80,05	99,91	79,35	102,62	78,39	104,64	77,68	108,21	76,44	111,31	75,31	115,35	73,86
70,0	96,72	86,04	98,74	85,51	101,41	84,80	103,39	84,27	106,90	83,29	109,95	82,46	113,91	81,35
80,0	95,66	91,24	97,64	90,91	100,27	90,43	102,22	90,08	105,67	89,43	108,66	88,84	112,55	88,07
85,0	95,18	93,60	97,14	93,36	99,75	93,01	101,68	92,74	105,09	92,26	108,05	91,83	111,91	91,25
90,0	94,69	95,84	96,64	95,68	99,22	95,44	101,14	95,26	104,51	94,96	107,45	94,66	111,26	94,26
95,0	94,23	97,97	96,15	97,89	98,71	97,78	100,61	97,68	103,95	97,53	106,86	97,38	110,63	97,18
98,0	93,95	99,20	95,86	99,17	98,41	99,12	100,30	99,07	103,62	99,02	106,51	98,96	110,26	98,88
100,0	93,76	100,0	95,67	100,0	98,21	100,0	100,09	100,0	103,40	100,0	106,27	100,0	110,01	100,0

Литература

1. С.Н. Богданов, О.П. Иванов, А.В. Куприянова. Холодильная техника: свойства веществ. Справочник, Ленинград: Машиностроение, 1976, 168с.
2. Р.Ф. Баррон. Криогенные системы. Москва: Энергоатомиздат, 1989, 408с.
3. Cassutt I.H., Vaddocks F.F., Samuer W.A.(1961). Advances in Cryogenic Engineering. Vol. 5, pp.55-61, New York.
4. Widly D.A.(1971). Mechanical Properties of Low Temperatures. pp.47-81. Peenum Press, New York.
5. Г.С. Писаренко, В.Д. Стрижко. О некоторых проблемах низкотемпературного упрочнения металлов и его учета в технике низких температур. //Прочность материалов и конструкций при низких температурах. Киев: Наукова думка, 1984. -с.3-12.
6. Б.А. Кураков, А.А. Лебедев, Н.В. Новиков, В.А. Стрижало. О создании стандарта по расчетам на прочность, устойчивость и долговечность тонкостенных оболочечных конструкций криогенного машиностроения. //Проблемы прочности.- 1983. №1, — с.98-101.
7. Г.С. Писаренко, А.А. Лебедев. Сопротивление материалов деформированию и разрушению при сложном напряженном состоянии. Киев: Наукова думка, 1969, 212с.
8. Н.В. Новиков, А.П. Ульяненко, Н.И. Городинский. Об учете температурного упрочнения при расчете допускаемых напряжений. //Проблемы прочности.- 1980. №3, с.20-23.
9. Eucken A.(1913), Z. Physik, **14**, p.324.
10. Present R.D.(1958). Kinetic Theory of Gases, pp.42-78, McGraw-Hill, New York.
11. Scott R.B., Brickwedde F.G., Urey H.C., Wahl M.H.(1934). J.Chem.Phys. **2**, p.454.
12. Block F.(1928). Z.Physik. **52**, p.515.
13. Meissner W., Ochseneld R.(1933). Natur wissen Schaften. **21**, p.787.
14. Gorter C.J., Casimir H.B.G.(1934). Physica. **1**, pp.306-320.
15. London F., London H.(1935). Proc.Roy.Soc.London. **149A**, pp.71-88.
16. Kropsckot R.H., Arp V.(1961). Superconducting Magnets, Cryogenics. **2**, #1, pp.1-15.
17. Frohlich H.(1950). Theory of the Superconducting State, Phys.Rev. **78**, pp.845-856.
18. Bardeen J.(1950). Wave Functions for Superconducting Electrons, Phys.Rev. **80**, pp.567-574.
19. Bardeen J., Cooper L.N., Schrielkr J.R.(1957). Theory of Superconductivity. Phys.Rev. **108**, pp.1115-1204.
20. Ginsburg V.J., Landuu L.D.(1950). Zhur.Ekcp. i Teor.Fis, **20**, p.1064.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	3
Условные обозначения.....	4
Соотношение основных величин в разных системах единиц.....	4
1. Свойства низкотемпературных сред	5
2. Свойства криогенных сред	8
2.1 Среды, отличные от водорода и гелия	9
2.2 Водород.....	12
2.3 Гелий-4.....	15
2.4 Гелий-3.....	19
2.5 Теплоёмкость жидкостей и газов.....	20
3. Свойства технических материалов при низких температурах	23
3.1 Механические свойства	23
3.1.1. Предел прочности и предел текучести.....	23
3.1.2 Прочность и пластичность сплавов при глубоком охлаждении	25
3.1.3 Предел усталости.....	31
3.1.4 Ударная вязкость	33
3.1.5 Твердость и пластичность	34
3.1.6 Модули упругости	35
3.1.7 Учет низкотемпературного упрочнения при расчетах на прочность	37
3.2 Теплофизические свойства.....	47
3.2.1 Теплопроводность	47
3.2.2 Теплоемкость твердых тел	51
3.2.3 Коэффициент теплового расширения	55
3.3 Электрические и магнитные свойства.....	58
3.3.1 Электрическая проводимость.....	58
3.3.2 Сверхпроводимость.....	62
3.4 Свойства некоторых металлов, строительных, теплоизоляционных и других материалов.....	69
Приложение. Теплофизические свойства веществ при низких температурах	75
Приложение А. Теплоемкость веществ при низких температурах	76
Приложение Б. Теплопроводность веществ при низких температурах.....	83
Приложение В. Теплота испарения веществ при низких температурах	90
Приложение Г. Давление насыщенных паров веществ при низких температурах	95
Приложение Д. Плотность веществ при низких температурах	98
Приложение Е. Сжимаемость веществ при низких температурах.....	104
Приложение Ж. Вязкость веществ при низких температурах	106
Приложение З. Основные теплофизические параметры газов и жидкостей, применяющихся в криогенной технике.	110
Литература.....	122

Довідкове видання

ПОДОЛЬСЬКИЙ Анатолій Григорович
ЛУБ'ЯНИЙ Леонід Захарович
ОВЕРКО Микола Євгенович

ВЛАСТИВОСТІ РЕЧОВИН ПРИ НИЗЬКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Довідковий посібник

для студентів спеціальності

8.090507 “Кріогенна техніка і технологія”

Російською мовою

Роботу рекомендує до друку О.П. Сук

В авторській редакції

План 2002р., поз. 14 / 80-03.

Підписано до друку 05.06.2003. Формат 60x84 ¹/₁₆. Папір офсетний.
Друк-ризографія. Гарнітура Times New Roman. Умовн. друк. арк. 7,0.
Обл.-вид. арк. 8,8. Наклад 150 прим. Зам. № _____. Ціна договірна.

Видавничий центр НТУ “ХП”.

Свідоцтво про державну реєстрацію ДК №116 від 10.07.2000р.

61002, Харків, вул. Фрунзе, 21

Друкарня НТУ “ХП”