

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ  
УКРАИНЫ

А. Г. Подольский  
Л. З. Лубяный  
М.Г. Черевик

**НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ  
ТЕХНИКА:**

**истоки, развитие, перспективы**

**Учебное пособие**

**Харьков НТУ «ХПИ» 2015**

ББК 31.26  
П44  
УДК 621.59

Рецензенты: А.А. Мамалуй, , доктор физ. – мат. наук, профессор –  
НТУ «ХПИ»  
Н.Т. Черпак, доктор физ. – мат. наук, профессор –  
Институт радиоэлектроники НАН Украины.

Авторы: А. Г. Подольский, Л. З. Лубяный, .М.Г. Черевик

Низкотемпературная техника: истоки, развитие, перспективы. Учебное пособие: -  
Харьков: НТУ «ХПИ», 2015. – с.-русс. яз.

#### ISBN

В учебном пособии описана история развития холодильной и криогенной техники в XVIII – XXI веках. Различные изобретения прошлых лет рассматриваются в современной практике. Приведены: классификация способов охлаждения, основные структурные схемы криогенных установок, а также хронология получения низких температур. Применение низких температур в низко и высокотемпературных сверхпроводящих технологиях энергетики, электроники и т.п.

Для студентов 8.05060404 «Криогенная техника и технология». Может быть полезно для широкого круга читателей.

У навчальному посібнику описана історія розвитку холодильної і криогенної техніки у XVIII – XXI віках. Різноманітні винаходи минулих років вивчаються з сучасних крапок зору. Наведено і класифікація засобів охолодження, основні структурні схеми криогенних установок, а також хронологія отримання низьких температур. Використання низьких температур в низько та високотемпературних надпровідних технологіях енергетики, електроніки і т.п. Для студентів спеціальності 8.05060404 «Криогенна техніка и технология». Може бути корисним для широкого кола читачів.

## Оглавление

Учебное пособие .....	1
Харьков НТУ «ХПИ» 2015 .....	1
3 Первые опыты в области низких температур .....	16
3.2 Тепловые машины, успехи термодинамики и молекулярной физики .....	20
4. Ожиженные газы .....	22
4.1 Кислород .....	22
4.2 Азот .....	22
4.3 Ожижение кислорода .....	22
4.4 Разработка установок для получения жидкого воздуха, кислорода и азота в необходимых для практики количествах .....	24
4.5 Ожижение водорода .....	31
4.6 Ожижение гелия .....	32
4.7 Гелий – уникальная криогенная жидкость .....	33
4.8 К абсолютному нулю .....	43
5. СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ .....	48
5.1.1 Критическая температура .....	49
5.1.2 Эффект Мейснера .....	51
5.1.3 Идеальный диамагнетизм .....	52
Рисунок 5.6. Эффект Мейснера .....	53
5.1.4 Немного истории .....	54
5.1.5 Как убедиться в том, что сопротивление сверхпроводника действительно равно нулю? .....	55
5.2.1 Как происходит сверхпроводящий переход в магнитном поле .....	56
5.2.2 Критический ток .....	58
5.2.3 Глубина проникновения магнитного поля в сверхпроводник .....	58
5.3.1 Сверхпроводники II рода .....	60
5.3.2 Вихри .....	61
5.3.3 Движение вихрей .....	64
5.4.1 Техника сверхпроводимости .....	65
5.4.2 Магниты .....	65
5.4.3 Сверхпроводящие НТСП-провода .....	67
5.4.4 Сверхпроводящие ВТСП-провода .....	68
5.4.5 Применения сверхпроводящих магнитов 1 .....	70
5.4.6 Применения сверхпроводящих магнитов 2 .....	71
5.5.1 Эффекты Джозефсона .....	72
5.5.2 Применение слабой сверхпроводимости — СКВИДы .....	74
5.6.1 Перспективы сверхпроводимости .....	76
6. Современные системы ожижения газов .....	79
6.1 Общие характеристики циклов .....	79
6.2 Идеальные циклы .....	79
6.3 Получение низких температур .....	81
6.4 Системы ожижения газов .....	84
6.5 Особенности ожижения неона, водорода и гелия .....	92
7 Криогенные рефрижераторные системы .....	94
7.1 Системы со стационарными теплофизическими процессами на рабочем режиме .....	94

7.2 Системы с нестационарными теплофизическими процессами на рабочем режиме .....	94
8. Классификация низкотемпературных систем по принципу действия .....	105
8.1 Газ .....	105
8.1.1 Компрессионные системы .....	105
8.1.2 Сорбционные системы .....	106
8.1.3 Струйные системы .....	107
8.2 Жидкая фаза .....	110
8.3 Твердая фаза .....	115
8.3.1 Воздействие внешнего силового поля .....	115
8.3.2 Прохождение электрического тока .....	120
9 Температура и температурные шкалы .....	121
9.1 Немного истории .....	121
9.2 Первая «Лекарственная» шкала .....	121
9.3 Шкала Галена .....	121
9.4 Галилей .....	122
9.5 Современные температурные шкалы .....	123

## 1 Введение

Уровень развития экономики и благосостояния современного цивилизованного государства определяется уровнем научно-технического прогресса в ключевых отраслях народного хозяйства.

Одним из основных направлений является энергетика: тепловая, холодильная и криогенная техника. Несмотря на кажущееся ощутимое различие между этими отраслями энергетики, имеется много общего.

Во-первых, принципы действия тепловых и криогенных машин базируются на законах молекулярной физики, технической термодинамики, гидрогазодинамики (холодильные циклы – часто обратные тепловые) и др.

Во-вторых, во многом используются аналогичные силовые агрегаты (компрессоры, насосы, расширительные машины), теплообменная аппаратура, трубопроводы, арматура, естественно, со своими особенностями.

В-третьих, в основе анализа рабочего процесса холодильных и тепловых установок лежат общие закономерности и математические методы.

Естественно, в каждой отрасли: тепловой и холодильной, – есть своя специфика, особенности, трудности. Поэтому, при наличии многих общих черт – это разные отрасли энергетики, и их развитие взаимосвязано.

Поэтому в учебном пособии содержатся основные сведения о достижениях XVIII-XXI веков в тех областях науки и техники: физики, химии, технической термодинамики, тепловых машин, – без которых создание и развитие низкотемпературной техники было бы невозможно.

Весь диапазон температур от  $0^{\circ}\text{C}$  ( $\sim 273\text{ K}$ ) до близких к абсолютному нулю –  $273^{\circ}\text{C}$  в зависимости от функционального назначения агрегатов и применяемых рабочих веществ подразделяется в настоящее время на две области: умеренного холода или холодильной техники ( $T=273-120\text{ K}$ ) и глубокого холода или криогенной техники ( $T\leq 120\text{ K}$ ).

В 1969 г. Парижское совещание по холоду приняло положение, по которому криогенными («крио» в переводе с греческого означает «холод»; «криогенный»-производящий холод) считают температуры ниже  $120\text{ K}$ .

В дальнейшем для удобства изложения некоторые значения температур и физических параметров округляются.

### 1.1 Жизненно необходимая потребность

Наиболее низкая температура, зафиксированная в естественных условиях на земном шаре, составляет  $\sim 90^{\circ}\text{C}$ . Однако еще раньше в XVIII веке была сформулирована концепция абсолютного нуля температуры, который столетием позднее был определен в  $-273^{\circ}\text{C}$ . При такой температуре, как полагали, наступает состояние «полного покоя». Мерой температуры, как известно, является кинетическая энергия газовых молекул. Поэтому для ожижения газов нужно было научиться уменьшать кинетическую энергию.

Человек прежде всего покорил огонь, научился готовить пищу на костре, обогревать жилище, затем поставил себе на службу естественный холод. Замораживание – один из древних методов хранения пищевых продуктов. Его

возникновение связано с настойчивыми поисками практических мер сохранения продуктов питания в течение длительного времени.

Таблица 1 - Некоторые исторические данные об использовании естественного охлаждения.

Место и время	Характер пользования холода
Палеолит	Для хранения скоропортящихся продуктов люди использовали пещеры. Археологи находят в пещерах разложившиеся останки мамонтов и носорогов.
Древний Египет	Для хранения напитков использовались пористые сосуды. Значительная поверхность и интенсивность испарения через поры, а также плохая теплопроводность стенок способствовали сохранению холода.
Более 2 тыс лет назад: <b>Александр Македонский</b>	Для замораживания фруктовых соков с вершин гор доставлялись снег и лед.
Китай, XIII в.	<b>Марко Поло</b> привез рецепт китайского десертного блюда – мороженого. 400 лет его держали в тайне. Оно было доступно долгое время только итальянским и французским королям.
1626 г. Англия	Знаменитый философ и натуралист <b>Ф. Бэкон</b> проводил опыты с замораживанием птицы: набивал курицу снегом. По словам экспериментатора, опыт «удался очень хорошо». И сегодня, укладывая в морозильное отделение холодильника свежее мясо или птицу, мы практически используем метод, применявшимся еще <b>Ф. Бэконом</b> .
1658 г. Италия	В сочинении <b>Пьетро Гассенди</b> утверждается, что атомы холода - острые. Проникая в жидкость, они скрепляют ее.
1794 г, С-Петербург, Россия	Издана книга «Старинная русская хозяйка истряпуха», содержащая, в частности, рецепты мороженого.
1802 г, Вашингтон, США	<b>Торговец Томас Мур</b> сделал переносной ящик со льдом для перевозки масла. Через год он же взял патент на следующее изобретение: кухонный шкаф с теплоизоляцией для хранения продуктов с отделением для льда (зимние заготовки на реках), с поддоном и трубой для слива воды. По современной терминологии такой холодильный шкаф работал по открытой холодильной схеме.
XIX век	В середине века лед становится предметом торговли. Особенно много его доставляется в Индию, страны Южной Америки, на Ближний Восток.
Ранее, сейчас и далее в местностях с достаточно длинной зимой (со средней температурой порядка $-10^{\circ}\text{C}$ и ниже).	Несмотря на то, что бытовые холодильники имеются в каждом доме, для хранения больших количеств овощей и фруктов население повсеместно использует, как и ранее, погреба. Если погреб достаточно глубок (более 3,0-3,5 м от уровня земли) и хорошо теплоизолирован снаружи от солнечных лучей (земляной накат или строение над ним), то в таком погребе даже летом сохраняется температура порядка $+8-10^{\circ}\text{C}$ (283 К).

## 1.2 Области применения современной техники низких температур

### Холодильная и криогенная техника

- Бытовые и промышленные холодильники.
- Бытовые и промышленные кондиционеры.
- Химическая промышленность.
- Тепловые и атомные электростанции.
- Сжиженный пропан-бутан и природный газ - дешевое топливо для автомобилей и самолетов.
- Летние и закрытые катки с искусственным льдом.
- Сублимационная сушка вымораживанием с использованием глубокого вакуума, при которой сохраняются основные питательные вещества продуктов, их аромат и внешний вид.
- Очистка неба от плотной облачности - обработка с самолета «сухим льдом» - двуокисью углерода.
- Очистка загрязненных вод. Талая вода.
- Производство шампанского.
- Очистка промышленных газовых выбросов.
- Опреснение соленой воды.
- Холодильные испытательные камеры.
- Криобиология и криомедицина
- Криоэлектротехника
- Криоэлектроника
- Разнообразное торговое холодильное оборудование.
- Низкотемпературная экстракция биологически активных липидных фракций из криосублимированного растительного сырья с помощью хладоновых растворителей.

### Газовый состав земной атмосферы

Воздух – смесь газов, которая составляет атмосферу Земли, простирающуюся до высоты 1000-1200 км. До высоты ок. 11 км состав атмосферы остается неизменным. Этот слой называется тропосферой. В нем разыгрывается большинство метеорологических процессов, определяющих погоду. Здесь происходит интенсивная циркуляция воздуха, возникают ветры, бури и ураганы, велика турбулентность. В тропосфере сосредоточены почти весь находящийся в атмосфере водяной пар и почти вся воздушная пыль, а потому именно здесь по большей части происходит образование облаков.

Основным сырьем для криогенной техники являются газы, - содержащиеся в атмосферном воздухе.

Газовый состав атмосферного воздуха.

Газ	Концентрация		Т <sub>кипения</sub> z=760мм рт. ст., К
	Объемная	массовая	
Кислород	20,94	23,139	90,18
Азот	78,084	75,521	77,36
Аргон	0,934	1,288	87,27
Неон	$1,818 \cdot 10^{-3}$	$1,267 \cdot 10^{-3}$	27,09

Гелий	$5,239 \cdot 10^{-4}$	$0,724 \cdot 10^{-4}$	4,21
Криптон	$1,14 \cdot 10^{-4}$	$3,29 \cdot 10^{-4}$	119,8
Ксенон	$0,86 \cdot 10^{-5}$	$0,39 \cdot 10^{-4}$	165,05
Углекислый газ	0,03	0,046	*
Метан	$1,52 \cdot 10^{-4}$	$8,4 \cdot 10^{-5}$	112
Водород	$5 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-5}$	20,39
Закись азота	$5 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-5}$	184,5
Озон	$3 \cdot 10^{-7} - 3 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-7} - 5 \cdot 10^{-6}$	153,2
Родон	$6 \cdot 10^{-18}$	$4,5 \cdot 10^{-17}$	211,4

\* Температуры кипения нет, так как он переходит из газообразной фазы сразу в твердую, минуя жидкую

### Кислород

- Metallургическая промышленность потребляет более половины получаемого кислорода.
- Окислитель для космической техники.
- Медицина: мощное лечебное средство.
- Системы жизнеобеспечения в разных областях.
- Автогенная сварка и резка.
- Огненное бурение.
- Производство ацетилена, целлюлозы, метилового спирта, аммиака, азотной и серной кислоты.
- Газификация твердого топлива.
- Выплавка никеля, меди, цинка, свинца, циркония и других цветных металлов.
- Переработка нефти.
- Извлечение золота из руд.
- Обогащение воздуха, направляемого в камеру сгорания МГД - генераторов.

### Азот

- Синтез аммиака из азота и водорода. Аммиак используется в холодильной технике для производства удобрений, кислот, красителей, полимеров, соды и многих других веществ.
- Производство взрывчатых веществ.
- Изготовление полиэтилена, этилена, пропилена, полиформальдегида, а также много другой химической продукции.
- Стационарные и мобильные хранилища с азотными системами охлаждения и инертной средой.
- Современные криобиологические технологии переработки растительного сырья: фруктов, овощей, цветов; с полным сохранением натуральных свойств.
- Криоохранение: банки для хранения крови, костного мозга, материалов для трансплантации органов человеческого организма.
- Криомедицина: криохирургия и экстремальная криотерапия, криосауны.
- Искусственное осеменение в животноводстве.



- Приборы, использующие инфракрасное излучение: тепловизор и др.
- Охлаждение высокотемпературных сверхпроводников(ВТСП) и устройств из них.
- Крионасосы для вымораживания почти всех газообразных компонентов воздуха для создания глубокого вакуума.
- Создание криоледяных платформ в открытом море или на слабых грунтах для бурения с целью добычи нефти газа, строительство метро.
- Охлаждение «саркофага» над разрушенным атомным реактором Чернобыля.
- Теплоизоляция сверхпроводящих устройств с жидким гелием.
- Напрессовка различных деталей. Вал перед насаживанием на него втулки погружается в жидкий азот.
- механическая обработка вязких материалов: медь, титан, резина и др.
- Упрочнение деталей, выполненных из некоторых сталей и инструмента, кухонных ножей методом низкотемпературной закалки.
- Использование на борту ракет для продувки различных систем и перекачивания окислителя из емкости в камеру сгорания.

## Водород

Жидкий водород и имеет ряд свойств, исключительно полезных для использования в качестве ракетного и авиационного топлива: высокая теплота сгорания, огромный холодоресурс и высокая экологическая чистота. Будучи сжиженным, этим газ позволяет существенно улучшать летно – технические характеристики ракет и самолетов, увеличивая скорость и дальность полетов.

- Космические ракеты: американская лунная ракета «Сатурн - 5»; советская «Энергия» для вывода на орбиту в 1988 г. советского челнока «Буран».

- Космические американские челноки «Спейс Шатл». Челнок выполнялся по схеме планера. Его длина 37,2 м, высота 17 м, размах крыльев 23,8 м. Экипаж 7 космонавтов. В грузовом отсеке длиной 18,3 м и диаметром 4,5 м размещается полезный груз массой до 29,5 т. Орбитальная ступень рассчитана на использование 100 раз.

Каждый твердотопливный стартовый ускоритель имел длину 45,5 м и массу 590 т. Топливный бак высотой 47 м и диаметром 8,4 м заполнялся на 5/6 жидким водородом и на 1/6 жидким кислородом - всего 713 т горючего и окислителя.

Общая масса «Шатла» при старте 2040 т, масса топлива 1700 т. Стартовал на Земле как ракета. Тяга трех главных жидкостных реактивных двигателей свыше 600 т, твердотопливных стартовых ускорителей – свыше 2600 т. Через 8 мин на высоте 113 км отключались жидкостные реактивные двигатели и сбрасывался топливный бак.

Орбитальная ступень может подняться на высоту до 960 км и находится в полете до 30 суток. Скорость движения около 8 км/с. Космонавт при необходимости может удалиться от аппарата на 100 м без страховочного фола, его индивидуальная система жизнеобеспечения действует в течение 6 часов.

Воздушно-космический аппарат приземлялся как планер на посадочную полосу длиной несколько километров, машина без двигателя садилась на скорости 350 км/ч.

- Авиация на водородном топливе: экспериментальная машина ТУ-155 с водородным двигателем НК-88. Бак с жидким водородом размещен в хвостовой части пассажирского салона. Машина может летать и на сжиженном природном газе – его теплотворная способность на треть превышает авиационный керосин.

- Американский проект «Локхид»: 234 пассажира, скорость в 2,7 выше скорости звука, расстояние 7800 км. Длина машины 100 м, размах крыльев 32 м, высота 12 м. Баки с жидким водородом размещаются в передней и задней части фюзеляжа, в центре - двухпалубный пассажирский салон.

Более 20 лет английские фирмы «Бритиш Эйр-Спейс» и «Ролс-Ройс» проектируют аэрокосмический корабль «Хотол»-гибрид самолета и ракеты: размах крыла 20 м, длина 63 м, стартовая масса 200 т, топливо 48 т жидкого водорода, полезный груз 7-11 т. До высоты 25-30 км «Хотол» обеспечивает себя кислородом. Высота орбиты до 300 км, где «Хотол» становится чистой ракетой. Планер может выдерживать 120 полетов, двигатель -60.

- Самолетостроительная компания Airbus разрабатывает пассажирский самолет А350Н с вертикальным взлетом. Как новый тип самолета А350Н проработан более экологичным для окружающей среды с использованием криогенных водородных технологий. Длина самолета 71 м, а размах крыльев – 50 м.

- Автомобильная промышленность. На стадии опытной эксплуатации. Одна из главных проблем безопасное хранение водорода на автомобиле. Возможный варианты: гидриды в составе некоторых металлов. Безопасно, но масса водорода составляет несколько процентов от массы гидрида металла.

- Водородная энергетика и связанные с ней новые технологические процессы.

- Научные исследования : пузырьковые камеры. Охлаждение ИК - приборов, сырье для получения тяжелой воды и т.д.

## **Гелий**

Гелий рассеян в природе, добывается в ограниченном количестве, дорог. Поэтому перспективен в слаботочной сверхпроводимости и в различных приборах для существенного улучшения характеристик.

- Прекрасная защитная среда (гелий инертен) для технологических процессов: производство полупроводников, получение титана, сверхчистых сплавов, сварки особо ответственных конструкций.
- Медицинский томограф со сверхпроводящим магнитизм, охлаждаемым жидким гелием.
- Разнообразные научные исследования. Адронный коллайдер.
- Получение сверхнизких температур до нескольких десятых долей К.
- Области использования гелия весьма разнообразны, если будет обеспечено производство его в достаточном количестве при приемлемой стоимости.

## **2. Низкотемпературные системы: современные представления о принципах действия техники низких температур**

Для правильной оценки вклада ученых и инженеров XVIII-XIX столетий в создание и развитие основополагающих принципов энергетики, в частности, низкотемпературной техники, целесообразно популярно изложить современные представления о структуре и организации рабочего процесса холодильных и криогенных установок.

Ведь многие результаты наших предшественников, несмотря на кажущиеся иногда с современных высот человеческого знания «незначительность» и «элементарность», были прорывами в неизвестные области науки и техники. Даже «отработка» тех направлений, которые не приводили к положительным результатам, служили одной цели: научно-техническому прогрессу.

Из школьного курса физики известно, что вещество в зависимости от значений температуры и давления может находиться в трех агрегатных состояниях: газообразном, жидком и твердом, - причем часто одновременно в самых разнообразных сочетаниях. Наиболее яркий пример – весеннее «мирное сосуществование» водяных паров (в составе воздуха), воды и льда в окружающей нас среде при  $T = 0^{\circ} \text{C}$  (273 К). Или в процессе приготовления пищи: вода + водяной пар при варке.

Во многих отраслях техники давно уже стало привычным использование одновременно существующих фазовых состояний вещества: металлургия (твердое тело + жидкость), химическая и нефтяная промышленность (жидкость + газ), парогенераторостроение, турбиностроение, авиация, космонавтика (жидкость + газ + твердое тело) и др.

На рисунке 2.1 показана классическая  $P - T$  диаграмма, дающая наглядное графическое представление о возможных многофазных состояниях вещества.

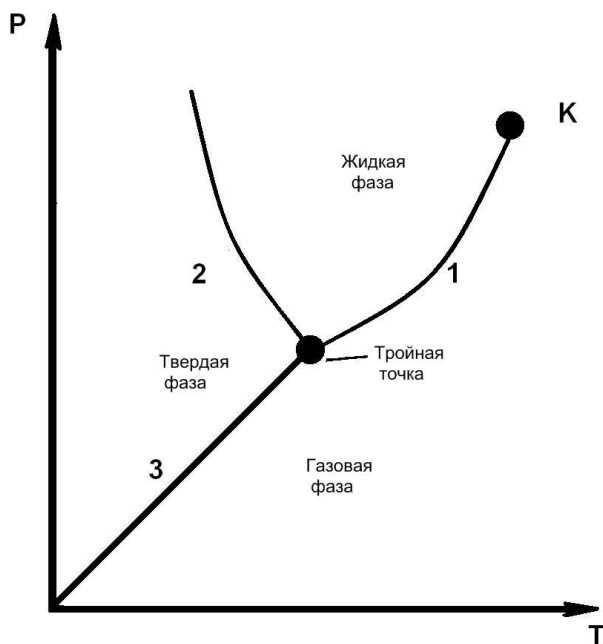
### **2.1 Графическое изображение низкотемпературных циклов**

Низкотемпературные установки работают по обратным тепловым термодинамическим циклам (круговым процессам), которые состоят из ограниченного количества типовых элементарных процессов, входящих в различные циклические комбинации, особенно, для криогенных устройств.

В таких случаях значительно удобнее и нагляднее изображать процессы и сам цикл в  $T - S$  диаграмме, в которой тройная точка и кривая фазового перехода жидкость-газ разворачиваются в линию и область насыщения соответственно (рисунок 2.2).

Теплоэнергетические установки предназначены для преобразования природных энергоносителей (природный газ, уголь, продукты нефтепереработки – мазут, бензин, керосин, дизельное топливо) в различные формы энергии: механическую (тепловозы, пароходы, автомобили, самолеты, ракеты) и, чаще всего, в самую компактную и экологически чистую форму-электрическую.

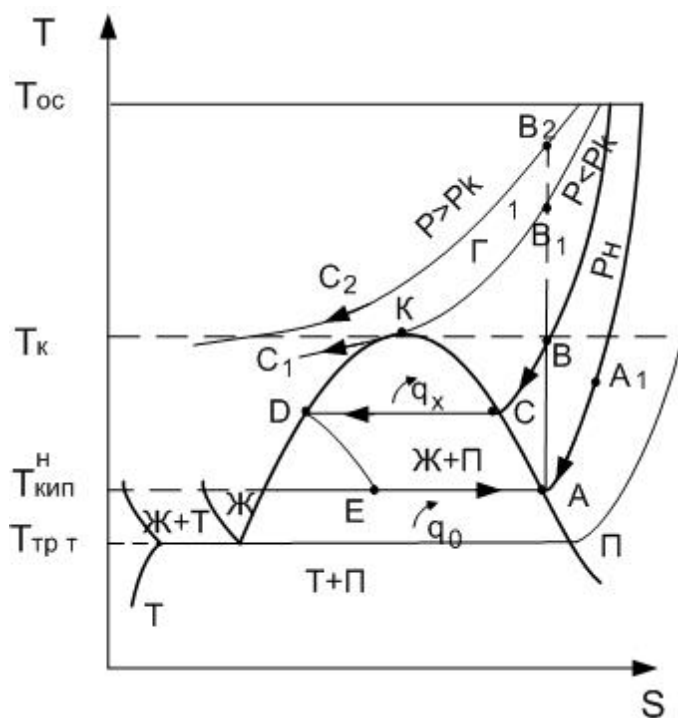
Для получения охлаждения при температурах ниже 273 К ( $0^{\circ} \text{C}$ ) необходимо затратить энергию (для передачи тепловой энергии с заданного низкого температурного уровня в окружающую среду). Поэтому первый и второй элементарные процессы низкотемпературного цикла – сжатие и охлаждение газа при температуре окружающей среды.



Для сжижения газа при низких температурах необходимы еще процессы предварительного охлаждения до заданного температурного уровня и последующего расширения рабочего тела.

1- кривая перехода между жидкой и газообразной фазами; 2 – кривая перехода между жидкой и твердой фазами; 3 – кривая перехода между твердой и газообразной фазами; К – критическая точка.

Рисунок 2.1 – Фазовая диаграмма криогенных веществ (за исключением гелия).



Т – температура, Р – давление, Г – газ, П – пар, Ж – жидкость, Т – твердая фаза. Индексы: к – критический, кипн – кипение при нормальном давлении, н – нормальный, ос – окружающая среда, тр – тройная точка.  $q_0$ ,  $q_x$  – тепловые потоки от объекта охлаждения и в окружающую среду соответственно.

Рисунок 2.2 - Типичные процессы при  $T < 273$  К.

## 2.2 Физические свойства рабочих тел

В таблице 2.1 приведены физические свойства некоторых веществ для умеренных температур и всех известных веществ при криогенных температурах. Газы расположены по мере убывания температуры кипения при нормальном давлении  $T_{кип}^{\circ} K$ . Установки, в которых обратный поток газа находится при нормальном давлении, менее металлоемки, проще в технологическом исполнении и эксплуатации. Иногда используется и процессы вакуумирования для получения специальных параметров, но такие установки более сложные в изготовлении и дороже.

Как правило, большинство низкотемпературных установок работают в диапазоне температур  $\Delta T = T_{кр} - T_{кип}$ , т. е. в области насыщения. Как видно из таблицы 2, диапазон рабочих температур  $\Delta T = T_{кр} - T_{кип}$  немонотонно, но уменьшается, с понижением температурного уровня работы установки.

При температурах 273-120 К диапазон температур составляет  $\Delta T = 170-114 K$  что позволяет, например, в бытовых холодильниках использовать паровой компрессионный цикл (А,В,С,D,Е,А рисунок 2.2), работающий в области насыщения.

При криогенных температурах  $\Delta T = T_{кр} - T_{кип}$  области насыщения монотонно уменьшается от 65 К для кислорода и 49 К для азота до 13 К для водорода и 1,0 К для гелия.

Таблица 2.1 – Характерные температуры холодильных и криогенных сред.

Вещество	Химическая формула	Кем и когда открыт	$T_{кип}, K$ при $P_n$	$T_{кр}, K$	$\Delta T = T_{кр} - T_{кип}$	$T_{тр}, K$
1	2	3	4	5	6	7
Двуокись азота <sup>3</sup>	NO <sub>2</sub>	-	294	431	137	-
Двуокись серы <sup>2</sup>	SO <sub>2</sub>	-	263	431	168	-
Аммиак <sup>1</sup>	NH <sub>3</sub>	-	240	406	166	-
Хлор <sup>3</sup>	cl <sub>2</sub>	Шееле К.В.1774	239	417	178	172
Пропилен	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	-	225	367	142	-
Сероводород <sup>3</sup>	H <sub>2</sub> S	-	213	374	162	-
Двуокись углерода <sup>3,4</sup>	CO <sub>2</sub>	Кавендиш Г.1766	194	430	-	-
Этилен <sup>3</sup>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	-	169	283	114	-
Ксенон <sup>5</sup>	Xe	Рамзай У.А Траверс М.А 1898	165	290	135	161
Криптон <sup>5</sup>	K <sub>2</sub>	Рамзай У. Траверс М. 1898	120	209	89	116
Метан*	CH <sub>4</sub>	-	112	191	79	-
Кислород*	O <sub>2</sub>	Пристли Дж. 1774	90	155	65	54

Таблица 2.1 - Продолжение

1	2	3	4	5	6	7
Аргон <sup>5</sup>	A <sub>2</sub>	Релей Д. Рамзай У. 1894	87	151	64	84
Фтор <sup>5</sup>	F <sub>2</sub>	Муассон А. 1886	85	144	59	53
Окись углерода <sup>*</sup>	CO	-	82	133	51	-
Воздух <sup>*</sup>	-	Кавендиш Г. Состав 1776	79/82	133	54/51	64/60
Азот <sup>*</sup>	N <sub>2</sub>	Рутерфорд Д. 1972	77	126	49	63
Неон <sup>5</sup>	Ne	Рамзай У. Траверс М. 1898	27	44	17	25
Водород <sup>*</sup>	H <sub>2</sub>	Кавендиш Г. 1766	20	33	13	14
Гелий <sup>5</sup>	He	Жансен Ж. Локьер Д. Н. 1868	4,2	5,2	1,0	λ-mg

Индексы: 1-Ван Марум, 2 - Монж и Клуэ; 3-Фарадей (1823); 4-Фарадей (1843); 5- в 1843 г. неизвестны; \*-непокорившиеся газы; А- Англия; ф- Франция; Шв- Швеция; Шт- Шотландия; - нет данных.

### 2.3 Формирование структурных схем криогенных установок

Для создания криогенных систем используются значительно более сложные структурные схемы. Тем не менее, даже такие каскадные структурные схемы являются комбинациями компрессионных, основных и дополнительных криогенных ступеней или модулей.

Компрессионные модули (КМП, рисунок 2.3) предназначены для повышения давления газа и отвода тепла  $q_x$  сжатия (по сути дела для затрат на охлаждения) в окружающую среду.

Основные модули (ОКМ, рисунок 2.4) – производство полезного охлаждения  $q_0$  на заданном температурном уровне  $T_0$ .

Дополнительные модули (ДКМ, рисунок 2.5) – предварительное охлаждение на промежуточном температурном уровне для формирования каскадных систем.

Из рисунков 2.3-2.6 видно, что все модули состоят из ограниченного набора элементов.

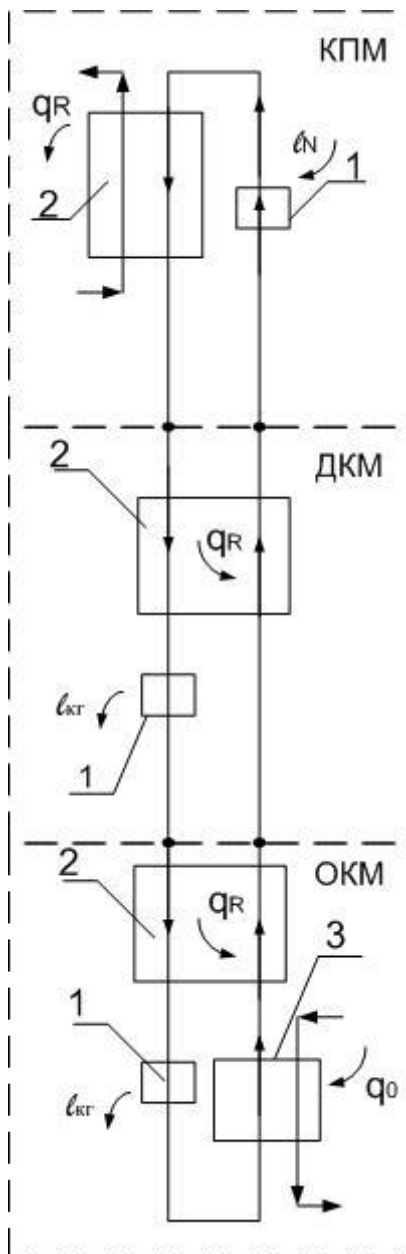
Во-первых, силовых агрегатов: компрессоров, криогенераторов (детандеров или дроссельных вентилей для обмена механической формой энергии с окружающей средой или преодоления сил межмолекулярного взаимодействия – в случае дросселя).

Во-вторых, противоточных теплообменников: холодильника и полезного охлаждения, -для теплообмена с окружающей средой на разных температурных уровнях.

В – третьих, противоточных теплообменников рекуперативного и регенеративного типов. Особенностью криогенных установок является необходимость получения полезного охлаждения на заданном температурном уровне в узком диапазоне температур. В ожижителях с дроссельным вентилем в качестве криогенератора практически постоянная температура криожидкости фиксируется поддержанием давления газа. В газовых циклах диапазон изменения температуры газа значительно больше, но заданный температурный уровень также фиксирован. Для уменьшения энергетических затрат в криосистемах осуществляется, так называемый

принцип регенерации: использование обратного потока газа низкого давления с низкотемпературным запасом  $T_{\text{окр.среды}} - T_0$  для предварительного охлаждения прямого потока газа высокого давления.

Теперь, после ознакомления читателя с основными принципами построения структурных схем криогенных установок, можно приступить к описанию интересных фактов из истории создания и развития низкотемпературной техники.



1- компрессор; 2- холодильник.

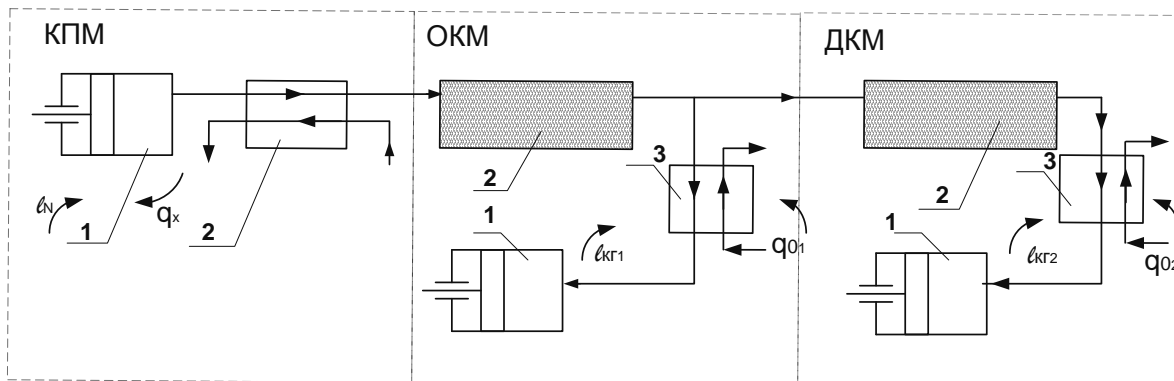
Рисунок 2.3 – компрессорный модуль.

1 – криогенератор;  
2 – противоточный регенеративный теплообменник

Рисунок 2.4 – дополнительный криогенный модуль.

1 – криогенератор;  
2 – противоточный регенеративный теплообменник  
3 – теплообменник полезного охлаждения

Рисунок 2.5 – Основной криогенный модуль.



1 – криогенератор; 2- теплообменник регенеративного типа; 3 – теплообменник

Рисунок 2.6 – Основной и дополнительный криогенные модули (в случае каскадных криогенных газовых машин) полезного охлаждения.

### 3 Первые опыты в области низких температур

Первые размышления, предвидения и, наконец, опыты в этой холодильной области представлены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Первые опыты в области низких температур.

Дата	Опыты, размышления, предвидения
1	2
1701	В небольшой статье «О шкале степеней тепла и холода» <b>И. Ньютон</b> составил температурную таблицу, в которой первая температурная область лежала между температурой таяния снега, принятой Ньютоном за нуль, до температуры человеческого тела.
1726	<b>Джонатан Свифт</b> , «Путешествие Гулливера» (академия Лагадо: ... сгущали воздух в густое, плотное вещество, извлекая из него селитру – натриевую соль азотной кислоты - , и процеживая его водянистые частицы ...). Воздух в то время считался совершенным газом.*)
1752	<b>М. Ломоносов</b> сдвигает первую температурную область в сторону более низких температур: «... первая и нижняя температурная область начинается от самого низкого градуса теплоты или – что то же от наибольшего градуса стужи, который пока еще никем не отмечен и не показан...» <ul style="list-style-type: none"> <li>• ... Смешением поваренной соли со снегом или толченым льдом физики получают материю, называемую по производимому ею действию холодильной, так как вода, поставленная в нее в каком – либо сосуде, превращается в лед...</li> <li>• ... Селитра, в теплой же воде разбавленная, дает столь сильную стужу, что она в пристойном сосуде среди лета замерзает...</li> <li>• ... По необходимости должна существовать наибольшая и последняя степень холода, которая должна состоять в полном</li> </ul>



	прекращении вращательного движения частиц...
Вторая половина XVIII в.	<b>А. Лавуазье</b> «Если бы могли положить Землю в некую весьма холодную область, то все наши реки и океаны превратились бы в горы. Воздух перестал бы быть невидимым и превратился бы в жидкость.»
1760	<b>Д. Ф. Чинья</b> «О холоде вследствие испарения»
1792 ~ 250° К Р изменение давления	<b>Ван Марум</b> проверял справедливость закона Бойля-Мариотта для аммиака. В запаянной стеклянной трубе аммиак сжимался при помощи ртути. При давлении 0,7 Мн/м <sup>2</sup> появилась прозрачная жидкость – жидкий аммиак.
Несколько позже 263° К R охлаждение	<b>Монж и Клуэ</b> получили жидкую двуокись серы при нормальном давлении, но с охлаждением смесью поваренной соли со льдом.
1823 Р изменение давления	<b>Фарадей</b> : В запаянной стеклянной трубе при нагреве хлоргидрата с одного конца на другом, холодном, появилась жидкость – жидкий хлор. Таким образом удалось перевести в жидкое состояние : аммиак, сернистый водород, сернистую кислоту, закись азота, циан, двуокись серы, углекислый газ и др.
1843 P+R изменение давления + охлаждения	Фарадей использовал для сжижения газов не только давление, но и холод. Для охлаждения использовалась смесь спирта или эфира со льдом углекислоты: при откачке $T_{смеси}=163^{\circ}$ К. Таким образом были сжижены: этилен, фосфористый и мышьяковый водород, переведены в твердое состояние закись азота, углекислый газ.

\*) примечание авторов.

Ранее отмечалось, что для получения искусственного охлаждения используется комбинация процессов изменения давления (Р) и температуры (охлаждение или нагрев -R).

Первые результаты по конденсации газов в жидкое состояние (таблица 3.1) были получены при отдельном использовании холодообразующих процессов: Р и R.

Из рисунка 2.2 видно, что простым увеличением давления газа (процесс АВ) конденсации не получить, так как мы уходим от области насыщения. Поэтому в тех опытах, например с аммиаком, где использовались как будто бы только повышение давления, в неявном виде существовал и процесс охлаждения (холодный конец трубки). В этом случае реализуется процесс ABC → D, который обеспечивает конденсацию газа в жидкость.

Если же иметь какую либо охлаждающую среду, то процесс можно осуществить при постоянном давлении (процесс A<sub>1</sub>, AD<sub>1</sub>).

Эффект конденсации газа в жидкость тем легче осуществить, чем больше площадь области насыщения и чем ближе она расположена к температуре окружающей среды 273° К.

Вклад **Фарадея** в развитие низкотемпературной техники настолько значителен, что на этом нужно остановиться подробнее.

**Майкл Фарадей** (1791-1867) родился в семье кузнеца, с 12 лет ученик-переплетчик в книжной лавке, в 22 года – лаборант Королевского института (Лондон); в 33 года – член Королевского общества (академик); в 39 лет- почетный член С.Петербургской Академии наук. Выдающиеся открытия в области электромагнетизма и электрохимии. Достижения в ожижении газов также значительны. Член Лондонского

королевского общества сэра **Гэмфри Дэви**: «... я сделал несколько важных открытий для науки, но из них самое большое, что я открыл **М. Фарадея** ...».

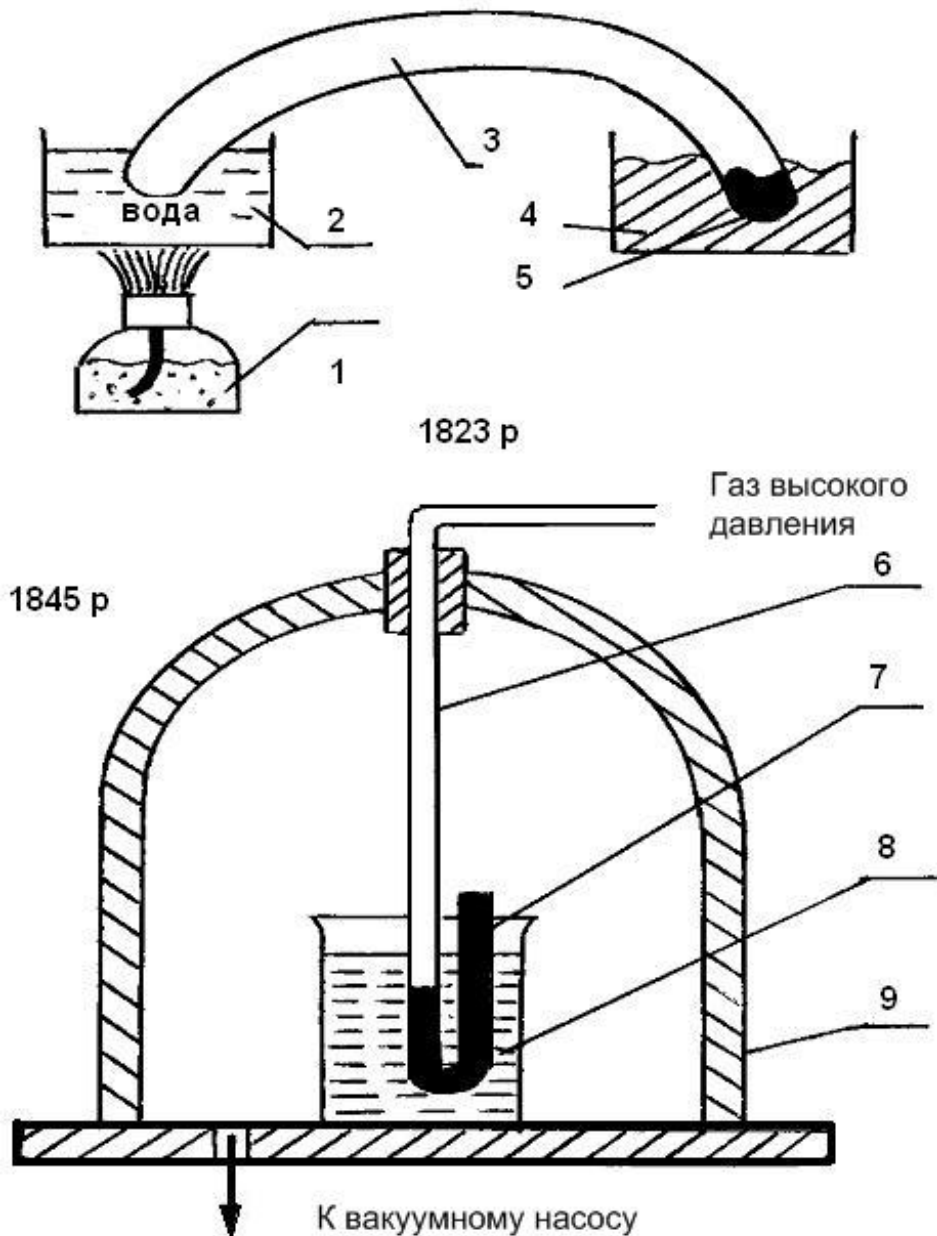
В 1823 г. Фарадей сжижил хлор. В запаянной стеклянной трубке (рисунок 3.1) на теплом конце, нагреваемом с помощью «водяной бани» находились кристаллы хлоргидрата. При нагревании появился желто-зеленый газ. В ограниченном объеме повысилось давление, и на холодном конце был получен жидкий хлор (ABC → D, рисунок 2.2).

В результате этих небезопасных опытов Фарадею удалось перевести в жидкое состояние сернистый водород, сернистую кислоту, закись азота, аммиак, циан, двуокись серы, углекислый газ (при  $P=3,6 \text{ Мн/м}^2$ ) и другие вещества.

Через 20 лет **Фарадей** вернулся к опытам по сжижению газов: в усовершенствованной установке использовались специальные охлаждающие смеси (смесь спирта и эфира со льдом углекислоты), а также сжатие газа до 1,6-4,9 МПа, который направляется в U - образную трубку, расположенную под вакуумным колпаком (вакуум 25 мм рт. ст.)

При откачке паров охлаждающей смеси вакуумным насосом ее температура быстро понижалась до  $163^\circ \text{ К}$ . **Фарадею** удалось оживать этилен, фосфористый и мышьяковистый водород, получить в твердом состоянии закись азота, углекислый газ.

Но пять известных в то время газов оставались «непокоренными»: метан, окись углерода, азот, кислород, водород. Для этого нехватало в то время технических средств (глубокого охлаждения), а главное, понимания некоторых принципиальных вопросов (критическое состояние, специфика области насыщения). **Фарадей** не стал заниматься попытками оживания этих «постоянных» газов методом проб и ошибок. Все таки, главным делом его жизни были электромагнетизм и оптика.



1- горелка; 2- «водяная баня»; 3 – запаянная трубка с реактивом; 4 – охлаждающая смесь; 5 – ожиженный газ; 6 – трубка с ожиженным газом; 7 – ожиженный газ; 8 - охлаждающая смесь; 9 – стеклянный колпак.

Рисунок 3.1- К опытам Фарадея.

Для полноты картины необходимо отметить попытки ожижить газы путем создания «в чистом» виде высокого давления без комбинации с охлаждением.

1850 г.: **Бертело** сжал кислород до 78 МПа и ...ничего. В 1854 г. венский врач Иоганн Натеррер (1821-1901) сумел сжать воздух до 294 МПа, плотность его стала больше, чем у воды, но безрезультатно - жидкость не появилась. И, наконец, в 1870 Эмиль Амага (1841-1915) получил давление 300 МПа, но эффект оставался отрицательным. Становилось ясным, что «постоянные газы» не взять «кавалерийским наскоком» (процесс  $AV_1 \rightarrow V_2$ , рисунок 2.2).

### 3.2 Тепловые машины, успехи термодинамики и молекулярной физики

Становилось ясным, что для дальнейшего развития техники низких температур не хватает знаний. Наиболее развитой областью техники были тепловые машины, ибо природа оказалась на тепло более щедрой, чем на холод.

1765 г. Создание паровой машины: **Джеймс Уат** (1736-1819) изготавливал математические и механические инструменты в университете Глазго. Методически экспериментально изучал паровую машину, отдельные варианты которой создавались различными изобретателями и ранее. Но Уат ввел такие усовершенствования: конденсатор, цилиндр двойного действия, центробежный регулятор ввода пара, золотник, паровую рубашку вокруг цилиндра, индикатор давления, которые являются неизменными элементами современного теплового двигателя. Так что можно считать, что Уатт не усовершенствовал, а фактически изобрел паровую машину.

Повышение эффективности работы тепловых двигателей требовало развитие соответствующей теории, которая разрабатывается с начала XVIII века.

Одним из отцов термодинамики был английский физик **Бенджамин Томсон** (1753-1814): основатель Лондонского королевского института. Некоторое время - военный министр Баварии, после чего – граф Румфорд. При сверлении пушечных стволов работа переходит в тепло (наблюдение Томсона).

В 1798 г. В Мюнхене Румфорд рассверливал тупым сверлом орудийный ствол и с помощью термометра, вставленного в отверстие ствола, измерял температуру металла, равную вначале  $16,7^0$  С. После 300 оборотов сверла образовалось 837 гран стружек и температура повысилась до  $54,4^0$  С. Опустив ствол в воду с температурой  $15,6^0$  С, Румфорд добился того, что через два с половиной часа работы сверла вода закипела.

Другим пионером термодинамики был немецкий врач **Юлиус Роберт Майер** (1814-1878): наблюдения – во время бури океан греется (энергия волн). Работы в области первого начала термодинамики: полная энергия замкнутой системы при всех превращениях остается постоянной.

**Сади Карно** (1796-1832), лейтенант французского генерального штаба. В 1824 г. опубликовал работу «Размышление о движущей силе огня и о машинах способных развивать эту силу». Сформулировал второе начало термодинамики: не существует устройства, в результате действия которого производилась бы работа только за счет охлаждения одного тела без каких либо изменений в других телах.

В 1834 г. **Бенуа Клапейрон** (1799-1864) ввел уравнение состояния газа, устанавливающее простую связь между давлением, объемом и температурой и объединяющее законы Бойля - Мариотта и Гей - Люссака.

**Джеймс Джоуль** (1818-1889): экспериментальное определение в 1843 г. механического эквивалента теплоты в связи с исследованиями теплового действия тела.

**Рудольф Клаузиус** (1822-1888): работы в области второго начала термодинамики. Ввел термин «энтропия» (поворот, превращение по гречески) как меру

необратимости энергии – 1865г. В изолированной системе, не получающей энергии извне, энтропия всегда возрастает.

«...Теплота не может переходить сама собой от более холодного тела к более теплему. Поэтому для понижения температуры тела в холодильных машинах тепло можно перенести на более высокий температурный уровень при затрате работы...» (процесс компенсации).

**Людвиг Больцман** (1844-1906): энтропия-степень неупорядоченности системы. Реальные процессы всегда идут с возрастанием энтропии, потому что хаос вероятнее порядка.

**Вальтер Нерст** (1864-1941): член Лондонского королевского общества, Берлинской академии наук, иностранный корреспондент Российской АН, почетный член АН СССР, лауреат Нобелевской премии. Автор третьего начала термодинамики – при абсолютном нуле температур энтропия химически однородного тела должна быть равна нулю -1906 г.

Работы по термодинамике заложили теоретические основы принципов работы тепловых и низкотемпературных (работающих по обратным тепловым циклам) машин.

Но для ожижения «постоянных» газов этого было недостаточно. Необходимо было открытие: критическое состояние вещества, характеризующееся критическими температурой  $T_{кр}$  и давлением  $P_{кр}$ .

В 1860 г. **Д. Менделеев** (1834-1907): «...существует абсолютная температура кипения, выше которой вещество находится только в газообразном состоянии...»... «абсолютной температурой кипения должно считать ту температуру: 1 при которой сцепление жидких частиц = 0; 2 скрытая теплота выпаривания = 0; 3 при которой жидкость переходит в пар, несмотря ни на давление, ни на объем...»

В 1869г. **Т. Эндрьюс** (1813-1885): ввел термин «критической точки» с соответствующей температурой и давлением, выше которой фазовый переход газ-жидкость невозможен.

**Д. Менделеев, 1870:** «...понятие это мало распространялась, пока Эндрьюс (1869) не выяснил дело с другой стороны, именно исходя из газов.

Он нашел, что углекислый газ при температуре высшей, чем  $31^{\circ}\text{C}$  не сжижается ни при каких давлениях, при низких же температурах может ожижаться. Температуру эту он назвал критической. Очевидно, что она тождественна с абсолютной температурой кипения...»

«... Несгущаемость некоторых газов, как например, кислород, азот, водород, может быть обусловлена только тем, что опыты были поставлены при температурах более высоких, чем температуры абсолютного кипения ...»

Итак, дорога к получению криогенных жидкостей была открыта. Но энтузиастов ожидал тернистый путь. Об этом в следующих главах.

## 4. Ожиженные газы.

Кислород и азот являются основными составляющими воздуха. Температуры их кипения при нормальном давлении отличаются только на 13 К. Основное их получение неразрывно связано с ожижением воздуха и последующем разделением на основные части.

### 4.1 Кислород

Чсть открытия кислорода принадлежит английскому химику-любителю **Джозефу Пристли** (1733-1804) в будущем почетному члену С. Петербургской Академии наук. 1 августа 1774 г. он взял линзу диаметром 30,5 см и сконцентрировал солнечные лучи на красном порошке окисла ртути, помещенной под стеклянным колпаком. Отсюда образующийся газ попадал в сосуд с ртутью и скапливался над ней. В атмосфере этого газа происходило интенсивное горение материалов, он был необходим для жизни биологических объектов: человека, животных.

Французский химик **А. Лавуазье** (1743-1794) в том же 1774 г. повторил опыт Д. Пристли.

Шведский аптекарь и химик **Карл Вильгельм Шееле** (1742-1786) получил кислород различными способами еще в 1772 г., но опубликовал эти результаты позже, в 1774 г..

Становление современной терминологии: дефлогистированный воздух (Пристли); райский воздух (Шееле); Лавуазье-жизненный газ, хороший воздух и, наконец, кислород.

### 4.2 Азот

В 1770 г. **К. Шееле** впервые отделил «дурной воздух» от сгоревшего воздуха. Описание неизвестного элемента дал в 1772 г. шотландский врач, ботаник, химик **Даниэль Рутерфорд**. Д. Пристли, 1772 г. : воздух состоит из кислорода и «флогистированного воздуха».

**Генри Кавендиш** выделил этот элемент в 1772 г., назвав его «удушливым воздухом», «медицинским воздухом», но результаты не были опубликованы.

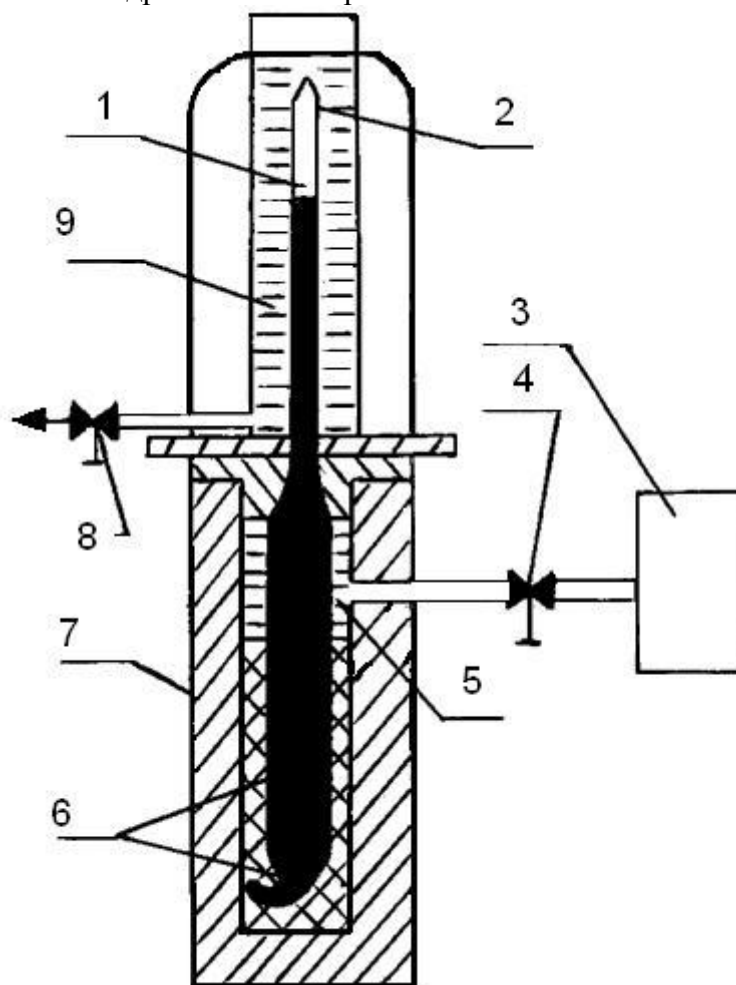
В 1790 г. французский химик **Шатталь** предложил назвать новый элемент Nitrogenium (рождающий селитру); отсюда символ N.

Термин «Азот» предложил Лавуазье – «безжизненный» (греческий – «зое»- жизнь; «а»- отрицание).

### 4.3 Ожижение кислорода

Получить кратковременный эффект сжижения кислорода удалось в декабре 1877 г. Луи Кальете и Раулю Пикте. **Л. Кальете** (1832-1913) родился в Шатильене на Сене в семье крупного промышленника. После окончания горного института управляет чугунолитейными заводами своего отца. За научные труды по доменному процессу избирается в Парижскую академию наук. Свой аппарат (рисунок 4.1) Кальете создал для попыток ожижения газа при повышении давления.

Газ находился в капиллярной трубке 1, где сжимался ртутью 6, передающей давление воды, создаваемое гидравлическим прессом 3.



1- капиллярная трубка с испытываемым газом; 2- сжиженный газ; 3 - гидравлический пресс для создания давления ртути; 4 – кран для сброса давления воды; 5 – вода; 6 – ртуть; 7 – толстостенный сосуд; 8 – кран для слива воды из рубашки вокруг трубки; 9 – водяная рубашка.

Рисунок 4.1 – Аппарат Кальете.

Проводя один из опытов с ацетиленом, Кальете то ли случайно открыл кран 4, то ли прорвало уплотнение. Давление воды резко упало, ацетилен внезапно расширился. В трубке 2 образовалось белое облако, которое тут же рассеялось. При повторении опыта-результат тот же.

Вывод Кальете: при внезапном расширении газа совершается работа против сил давления атмосферы, внутренняя энергия (и энтропия\*) уменьшается, вследствие этого газ интенсивно охлаждается и оживает.

В декабре 1877 г. были поставлены опыты с  $\text{CO}$  и  $\text{O}_2$ , при этом вода вокруг трубки была заменена сернистой кислотой, так что начальная температура газа, сжатого до  $20\text{-}30 \text{ Мн/м}^2$ , составляла  $-29^\circ \text{C}$ . В этих условиях при внезапном расширении в трубке образовывался туман и замечались струйки жидкости на стенках. Подобные же опыты были проведены с азотом, воздухом, метаном и водородом. Таким образом,

экспериментальным путем удалось обнаружить переход этих газов в жидкое состояние. Через 4 года Кальете окружил капиллярную трубку с исследуемым газом жидким этиленом, обеспечив тем самым температуру  $-102,5^{\circ}\text{C}$ , и переход газа в жидкое состояние сделался вполне отчетливым.

Несколькими днями позже появилось сообщение об ожижении кислорода **Раулем Пикте** (1836-1929). Газообразный кислород получался нагреванием бертолетовой соли и давление его могло достигать  $20\text{ Мн/м}^2$ . Охлаждение сжатого кислорода производилось двухкаскадной установкой, при этом в каждом каскаде осуществлялся непрерывный круговой процесс (хладоагенты  $\text{SO}_2$  и  $\text{CO}_2$ ).

Собрать небольшое количество кислорода, азота, воздуха и окиси углерода впервые удалось в Кракове (1883 г.) польским исследователям **С. Вроблевскому** (1845-1888) и **З. Ольшевскому** (1883). В своей основе их опыты продолжали развитие метода Кальете сначала с использованием для начального охлаждения кипящего этилена ( $-102,5^{\circ}\text{C}$ ), а затем – жидкого кислорода. Используя жидкий кислород для охлаждения газа, находящегося в охлажденном резервуаре, исследователи добились ожижения азота, воздуха и окиси углерода. Несмотря на успех опытов, подобным методом добиться ожижения водорода не удалось.

#### **4.4 Разработка установок для получения жидкого воздуха, кислорода и азота в необходимых для практики количествах.**

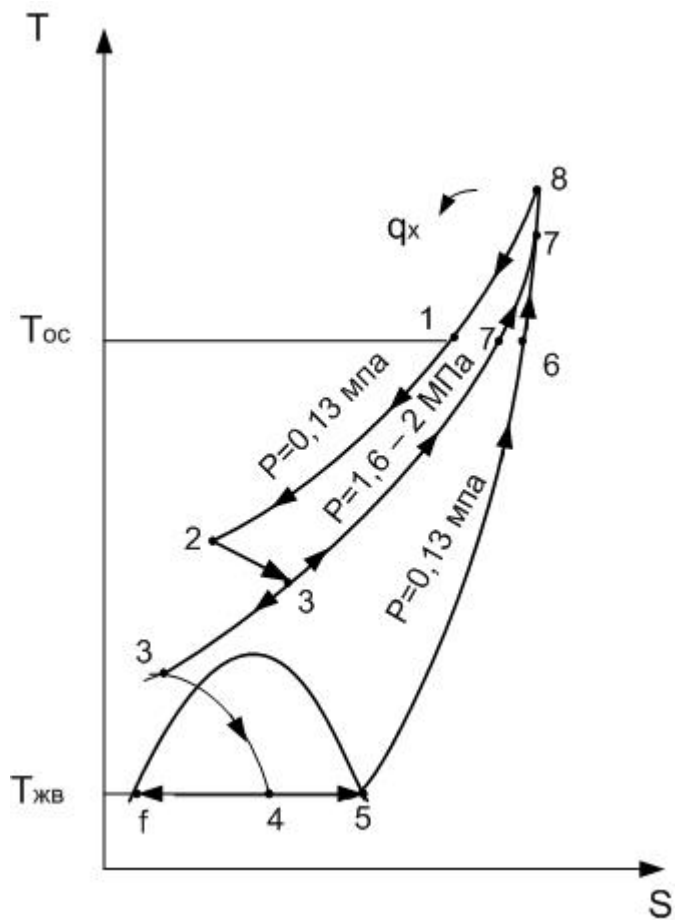
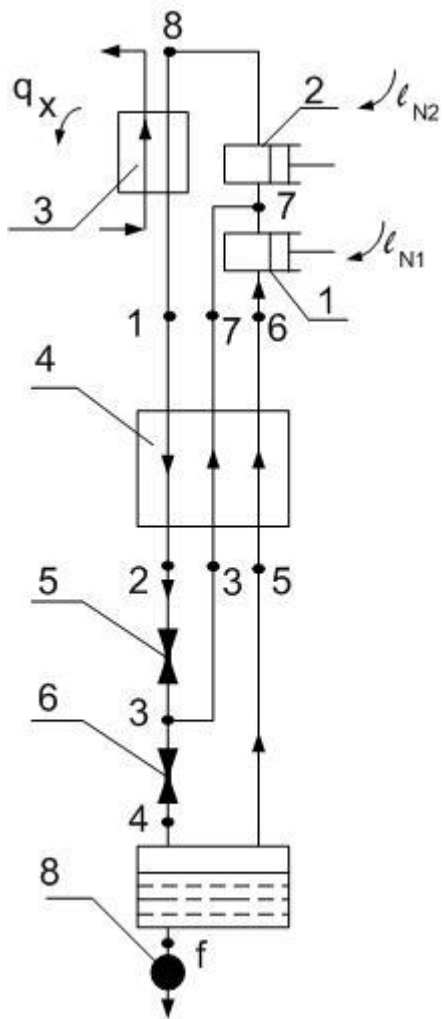
1895 г. знаменателен практическим использованием эффекта Джоуля-Томсона в сочетании с теплообменником для ожижения воздуха. В схеме **К. Линде** (1842-1934) (рисунок 4.2) использован якорный теплообменник (труба в трубе) и расширение воздуха осуществлено в двух дроссельных вентилях. Сначала верхним дроссельным вентилем давление понижается от 20 до  $1,6 - 2\text{ Мн/м}^2$ . Образующаяся жидкость собирается в сосуде Дьюара. Сушка и очистка воздуха от  $\text{CO}_2$  не предусмотрены, и установка работает кратковременно, а полученный жидкий воздух фильтруется от различных примесей обычными способом.

В лабораторном ожижителе **Хэмпсона** (рисунок 4.3) был реализован тот же принцип, расширение воздуха осуществлялось с  $20\text{ Мн/м}^2$  до  $0,13 - 0,15\text{ Мн/м}^2$  в одном дроссельном вентиле, а в качестве теплообменного аппарата использован змеевиковый теплообменник.

В 1892 г. в результате опытов Дьюара была установлена различная испаряемость составных частей воздуха, и в 1900 г. сделано предложение применить для разделения воздуха метод ректификации. Разница между температурами кипения кислорода и воздуха составляло  $13^{\circ}\text{K}$ .

\*) примечание автора

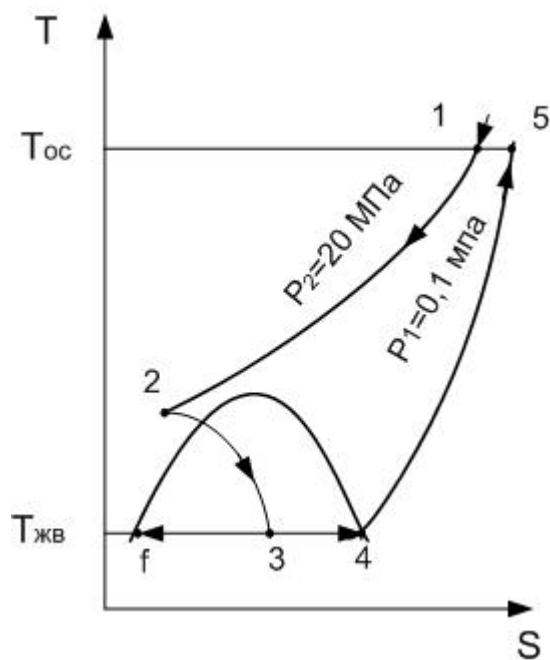
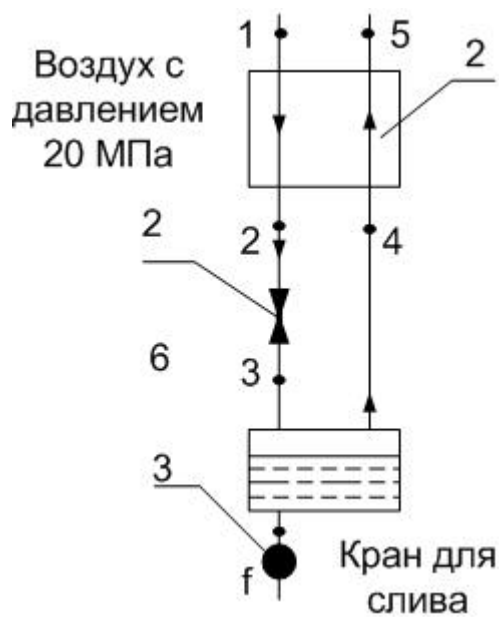
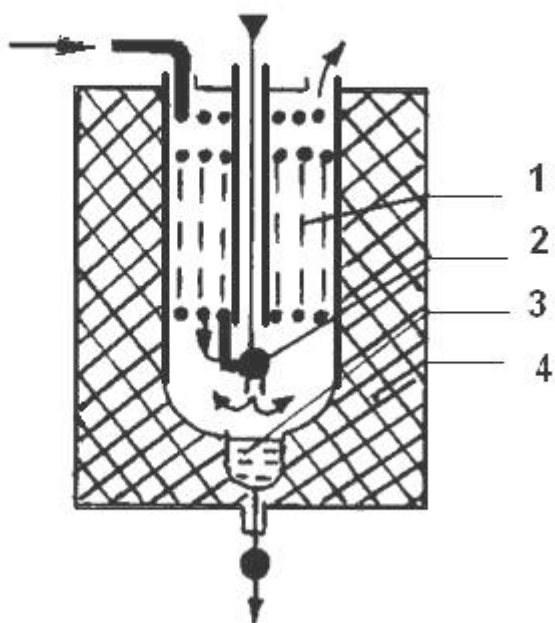




1,2 – двухступенчатый компрессор; 3 – водяной холодильник; 4 – якорный теплообменник (труба в трубе) в слое изоляции; 5 – дроссельный вентиль для понижения давления до 1,6 – 2,0 МПа; 6 – дроссельный вентиль для понижения давления до 0,13 МПа; 7 – сосуд с жидким воздухом; 8 – кран для слива жидкого воздуха.

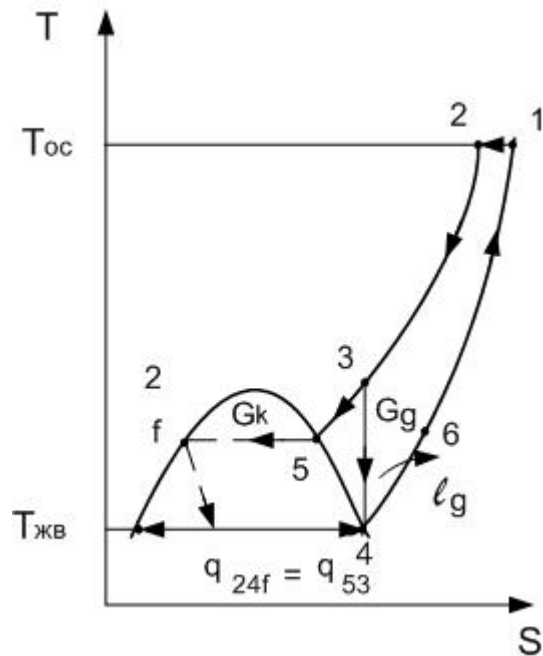
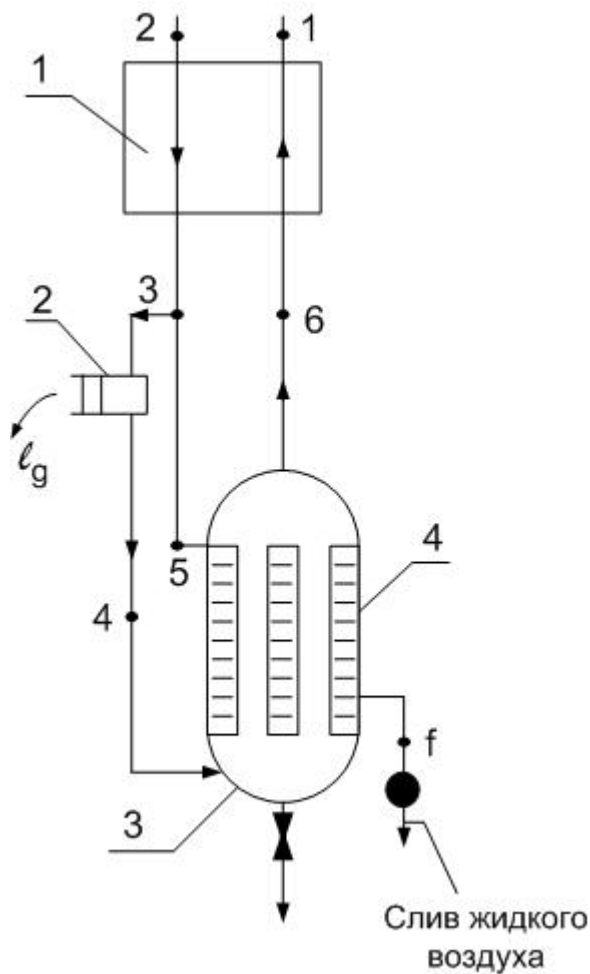
Рисунок 4.2 – Схема установки К. Линде для ожижения воздуха (1895 г.) и процесс в T-S диаграмме.

Воздух с  
давлением 20  
Мпа



1 – Змеековый теплообменник; 2- дроссельный вентиль; 3 – жидкий воздух; 4 - изоляция (овечья шерсть).

Рисунок 4.3 – Схема, структурная схема и рабочий процесс в T-S диаграмме лабораторного ожижителя Хэмпсона (1895 г.)



1 – теплообменник; 2 – поршневой детандер; 3 – охладитель; 4- жидкий воздух.

Рисунок 4.4 – Ожижение воздуха и рабочий процесс в T –S диаграмме по Ж. Клоду (1902 г.).

Скрытая теплота испарения воздуха убирается за счет разности расходов газообразного воздуха  $G_g > G_k$ ,

$$G_g/G_k = (i_5 - i_3) / [r_v + (i_2 - i_4)].$$

Индексы: g – детандер; к- конденсация; в - воздух, ос – окружающая среда.

Разделение воздуха методами глубокого охлаждения непрерывно совершенствовалось. Развитие шло как по линии разработки новых методов разделения и разделительной аппаратуры, так и в направлении создания экономичных холодильных циклов, разработки методов попутного извлечения аргона, криптона и ксенона, совершенствования машинного оборудования, теплообменных аппаратов, изоляционных материалов и технологических приемов. Решающее значение имели следующие основные работы.

В 1895 г. К. Линде впервые осуществил частичное разделение воздуха, заставив испаряться охлажденный воздух в сосуде, куда он периодически подавался из сборника. В этих условиях жидкость постепенно обогащалась кислородом. Несколько позднее были предложены для этих целей аппараты Хэмпсона (1896 г.) и Пикте (1899

г.). Следующий шаг был сделан в 1902 г. К. Линде и Ж. Клодом, которые осуществили при температурах жидкого воздуха в изолированных аппаратах процессы ректификации (К. Линде) и дефлегмации (Ж. Клод). Схема ректификационной колонны К. Линде почти ничем не отличается от современной колонны однократной ректификации. Разработанный Ж. Клодом (Рисунок 4.4) принцип дефлегмации был использован им в 1903 -1907 г. г. для увеличения коэффициента извлечения кислорода в колонне К. Линде за счет подачи в верхнюю часть колонны жидкости, обогащенной азотом (вместо воздуха у К. Линде). Наконец, в 1907 г. появляется колонна двукратной ректификации, разработанная К. Линде.

Петр Леонидович **Капица** (1894-1984): родился в Кронштадте, в семье генерала, после реального училища поступил в С.-Петербургский политехнический институт, где его научным руководителем стал А. Ф. Иоффе, будущий академик. С конца десятых годов XX столетия, до 1934 г. Капица стажирется в Кавендишской лаборатории Кембриджа под руководством Эрнеста Резерфорда, пройдя физический практикум не за два положенных года, а за две недели.

В 1934 г. при очередном визите в Советский Союз академик Капица не был выпущен обратно. По предложению руководства страны он возглавил созданный им Институт физических проблем, расположенный на Ленинских горах Москвы. Для нового института закуплено на 30 тыс фунтов стерлингов оборудование Капицы в Кавендишской лаборатории.

В 1934 г. Капица разработал гелиевый поршневой детандер (расширительную машину), работающий на уровне  $10^{\circ}$  К (об ожигении гелия смотри ниже). На базе гелиевого детандера была создана целая серия ожигителей гелия, в которых впервые удалось обойтись без жидкого водорода (рисунок 4.5). Идея Капицы получила дальнейшее развитие в работах Коллинза.

В 1937 Капица открыл явление сверхтекучести гелия , на базе которой в дальнейшем были разработаны рефрижераторы растворения  $He^3 - He^4$ .

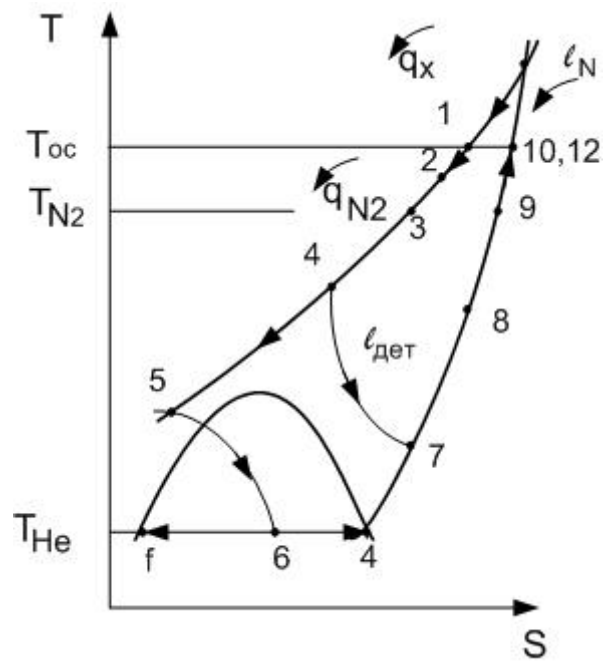
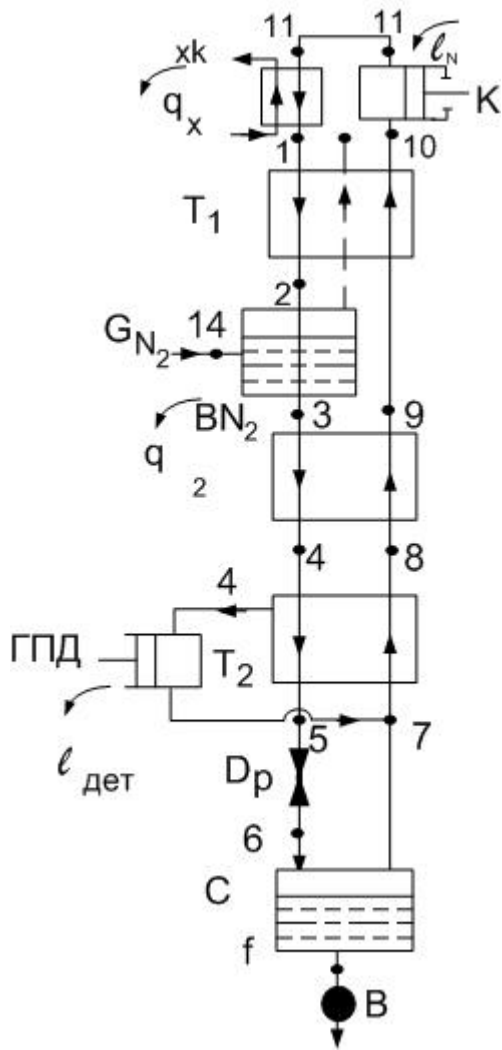
С 1939 по 1945 годы Капица разработал и довел до промышленной эксплуатации турбокислородную установку ТК-2000 большой холодопроизводительности; за эти успехи в 1945 г. ему было присвоено звание Героя Социалистического Труда.

Эта установка разработана на базе цикла Капицы, представленного на рисунке 4.6.

Сравнение процессов циклов в T-S диаграмме схемы Ж. Клода (рисунок 4.4) и схемы С. Капицы (рисунок 4.6) показывает, что последняя является существенным творческим развитием идей Ж. Клода (процесс 3-4) в новых условиях: использование турбодетандера большой производительности и работы системы при небольших давлениях (до 0,6 МПа), что позволяет сделать ее простой и экономичной.

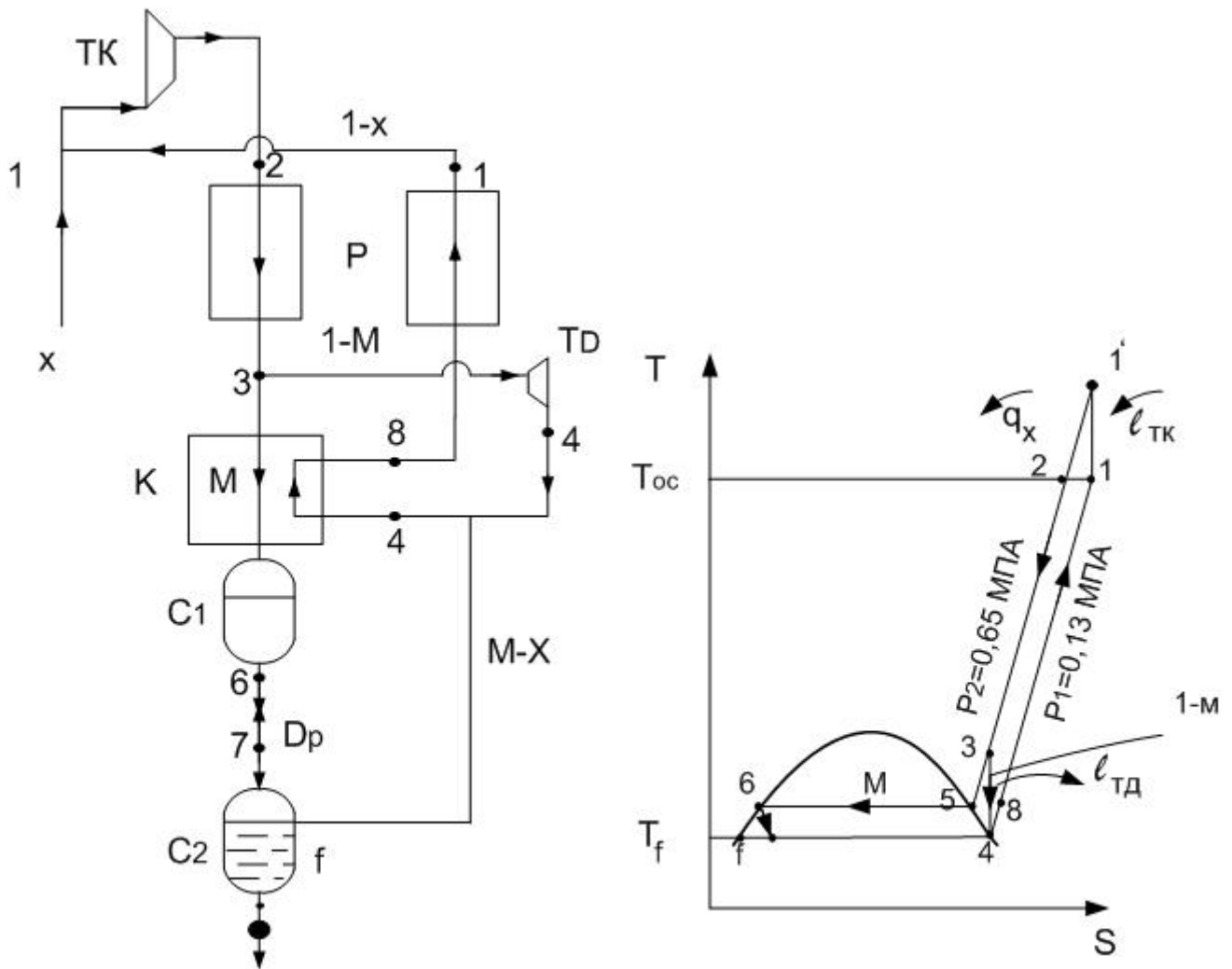
Воздух сжимается в турбокомпрессоре ТК до давления  $P_2 = 0,65$  МПа, после холодильника и влагоотделителя поступает в один из регенераторов Р. После регенератора очищенный от двуокиси углерода и охлажденный воздух делится на две части.

Около 94 % воздуха (1-М) направляется в турбодетандер ТД, в котором расширяется до давления  $P_1 = 0,13$  МПа. Вторая, меньшая часть воздуха М охлаждается и конденсируется в теплообменнике –ожигителе К (процесс 3-5-6) и собирается в сборнике С1. Расширенный воздух из турбодетандера поступает в теплообменник – конденсатор, а затем в один из регенераторов.



к – компрессор; хк – холодильник;  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$ , - теплообменники;  $BN_2$  – ванна с жидким азотом; ГПД - гелиевый поршневой детандер;  $D_p$  - дроссельный вентиль; С – сборник криожидкости; В – вентиль. Индексы: ос – окружающая среда; f – криожидкость.

Рисунок 4.5 – Гелиевый ожижитель Капицы (1934).



TK – турбокомпрессор (холодильник и влагоотделитель не показаны); P – регенераторы; TD – турбодетандер; K - теплообменник – охладитель; D<sub>p</sub> – дроссель; C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub> – сборники криожидкости. Индексы: x – холодильник; ос – окружающая среда; f – криожидкость.

Рисунок 4.6 – Схема цикла Капицы (1939) и изображение процессов в T – S диаграмме.

Для уменьшения потерь холода при сливе жидкости установлен дроссельный вентиль D<sub>p</sub>, в котором давление жидкого воздуха понижается от P<sub>2</sub> до P<sub>1</sub> (процесс 6-7). Жидкость в количестве x отводится из сборника C<sub>2</sub>, а образовавшийся при дросселировании пар в количестве M-x присоединяется к потоку после турбодетандера.

Особенностью и преимуществом цикла является возможность использования турбомашин, регенераторов и пластинчатых теплообменников для охлаждения воздуха. Эти идеи использовались для разработки крупных установок для получения кислорода и азота.

## 4.5 Ожижение водорода

Водород известен из китайских хроник давно: название складывалось из иероглифов, означающих «огонь» и «газ». В Европе первооткрывателем водорода стал англичанин Генри Кавендиш. В 1766 г. он опубликовал статью о «горючем воспламеняемом воздухе», который можно получить при реакции металла с кислотами (например, цинка с серной кислотой). Новый газ не поддерживает горения, жизни, но в смеси с воздухом может взорваться.

**Генри Кавендиш** (1731-1810): родился в богатой семье лорда, основоположник «пневматической химии», первооткрыватель водорода в Европе, подтвердил закон всемирного тяготения, определил гравитационную постоянную, «взвесил» Землю, рассчитав ее среднюю плотность, выяснил состав воздуха, открыл углекислый газ, вел исследование теплоты и электричества. Любопытно, что он не был профессиональным химиком.

А. Лавуазье 24 июня 1783 г. в присутствии нескольких ученых поставил свой знаменитый опыт: сжигание «горючего воздуха» в кислороде с образованием воды. Затем Лавуазье разложил воду и вновь получил первоначальные компоненты: кислород и «горючий воздух». Термин «водород» вместо «горючий воздух» ввел французский химик Гитон де Морво.

Водород покорился выдающемуся шотландскому ученому-химику Джеймсу Дьюару.

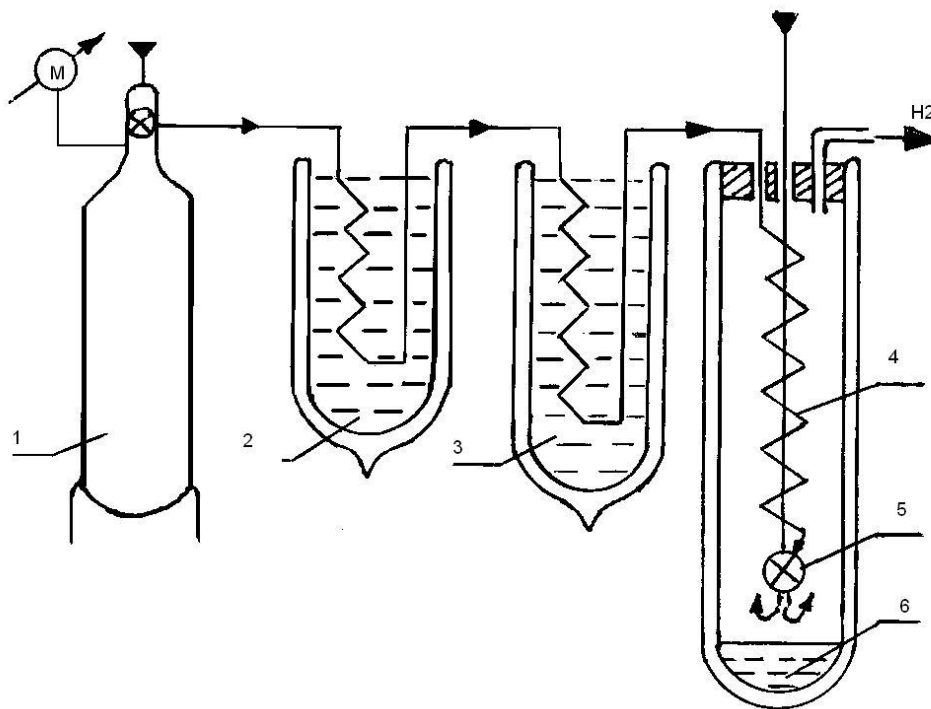
**Джеймс Дьюар** (1842-1923): родился в Шотландии в многодетной семье владельца небольшой гостиницы. Окончил Эдинбургский университет. Работал в Кембридже. С 1877 г. и до конца жизни профессор химии в Лондонском королевском институте.

Джеймс Дьюар – ученый одиночка- весьма колоритная личность. Его отличал гибкий и глубокий ум, артистичность, ораторское искусство, блестящее тончайшее мастерство в постановке опытов и .. властолюбие, вспыльчивость, язвительность, неуживчивость. Только леди Роза Дьюар до конца своих дней преклонялась перед мужем. После смерти она опубликовала все его труда.

1892 г. – рождение сосуда для хранения криогенных жидкостей, который вместе с другими открытиями вписал имя Джеймса Дьюара золотыми буквами в историю криогенной техники. Дьюар (в быту термос) – сосуд с двойными стенками, между которыми откачан воздух.

В 1893 г. на публичной лекции Д. Дьюар удивил слушателей. В сосуд с двойными стенками был залит жидкий воздух. Как только ученый сломал стеклянный выступ в том месте, где производилась откачка воздуха, исчез вакуум между внешним и внутренним сосудами, жидкий воздух закипел и быстро испарился. Внутренний сосуд имел толщину стенки всего 0,33 мм, сосуды соединялись между собой тонкой перемычкой.

10 мая 1898 г. стало триумфом Д. Дьюара – он получил первые 20 см<sup>3</sup> жидкого водорода, предварительно охлаждая сжатый до 20 МПа водород вначале твердой углекислотой, а затем жидким воздухом, испаряющимся при пониженном давлении, а вслед за этим расширяя его в дроссельном вентиле. Схема прибора Дьюара приведена на рисунке 4.7.



1 – баллон с водородом; 2 – сосуд Дьюара с углекислотой под вакуумом (твердая); 3 – Сосуд Дьюара с жидким воздухом под вакуумом; 4 – теплообменник; 5 - дроссельный вентиль; 6 – жидкий водород.

Рисунок 4.7 – Схема установки Дж. Дьюара для ожижения водорода (1898 г.)

Дьюар не сумел определить температуру жидкого водорода, так как ее нечем было измерить. Но на одной из своих известных лекций он показал, насколько она низка. Как только Дьюар опустил в водород две запаянные пробирки с кислородом и воздухом – оба газа мгновенно превратились в твердые тела.

Позднее, в 1900 г. Дьюару удалось получить твердый водород, создав температуру –  $259,2^{\circ}\text{C}$  при вакуумировании жидкого водорода.

В этом опыте для улучшения теплоизоляции сосуд с жидким водородом был помещен в сосуд с жидким воздухом, пары водорода откачивались. Когда давление понизилось до 667 Па, в жидком водороде появилась пена, затем прозрачная твердая масса. До абсолютного нуля оставалось всего 14 градусов.

Джеймс Дьюар был уверен: сжижение водорода – последняя ступень на пути к абсолютному нулю. Но все его попытки сжигать гелий окончились безрезультатно.

#### 4.6 Ожижение гелия

Открытие гелия в 1868 г. независимо было сделано двумя учеными:

- 19 августа француз **Жюль Жансен**, работая в Индии, открыл в спектре солнечной короны неизвестную желтую линию нового элемента;
- 20 октября аналогичное наблюдение провел английский астроном **Джозеф Норман Локьер**, который назвал новый газ гелиосом – солнечным. Так как письма ученых об открытии гелия пришли в Парижскую академию наук в один и тот же день, была в честь этого события выбита модель.



В 1881 г. гелий был открыт итальянским ученым Пальмиери и на земле, в вулканических газах, но это сообщение почти никто не принял всерьез. Лишь в 1895 г. английский физик и химик, в будущем лауреат Нобелевской премии **Уильям Рамзай** выделил гелий из радиоактивного минерала клевента. Гелий-газ без цвета и запаха; позже гелий найден в спектрах звезд, в грунте луны, в метеоритах. В ничтожных количествах он есть повсюду на нашей планете: в земной коре, в океане, в атмосфере, в нефти и газе.

**Камерлинг-Оннес** (1853 -1926) родился в Гронингене на севере Голландии. 29-ти лет в Лейденском университете он возглавил группу физиков, работающих в области низких температур. Через несколько лет ученый организовал криогенную лабораторию, оснащенную по последнему слову техники. В 1901 г. Камерлинг-Оннес создает Лейденскую школу инструментальщиков.

Оннеса отличали энергия, основательность, дальновидность, великолепные организаторские способности, доброжелательное отношение к людям, сочетающееся с высокой требовательностью.

Главной целью Камерлинг-Оннеса стал штурм абсолютного нуля.

В 1892-1894 г.г. в Лейденской лаборатории заработала ожижительная установка большой производительности и высоким КПД, которая более 30 лет снабжала ученых достаточным количеством кислорода, азота и воздуха.

Через 8 лет после ожижения водорода Д. Дьюаром Оннес мог сжижать водород в нужных количествах.

10 июля 1908 г.- знаменательная дата в истории криогенной техники. В Лейдене заработала сложнейшая, по тем временам, каскадная ожижительная установка с круговыми процессами в каждом каскаде. В первом каскаде хлорметил создавал диапазон температур от 248 К до 188 К; во втором с этиленом от 171 К до 108 К; в третьем с кислородом 90 К до 56 К. В четвертом каскаде производилось ожижение воздуха (до 50 л в день), а в пятом – ожижение водорода и создавался диапазон температур от 20 К до 13 К. Позднее, в 1915 г., был введен цикл с неоном. Таким образом, могла воспроизводиться любая низкая температура до 13-14 К.

К началу эксперимента было заготовлено 75 л жидкого воздуха и 20 л жидкого водорода. Газообразный гелий, проходя через последовательные каскады, понижал свою температуру. Шел 16 тый час опыта, кончался запас жидкого водорода. Жидкого гелия все не было. Но когда осветили криостат, то увидели: в нем кипел жидкий гелий – 60 см<sup>3</sup>. 4,2° К. Покорился последний природный газ. Камерлинг Оннес сделал неудачную попытку получить твердый гелий: испаряя жидкость при понижении давления. Позже стало ясно: до абсолютного нуля температур оставался всего несколько градусов.

В 1913 году **Х.Камерлинг-Оннес** был удостоен Нобелевской премии по физике «за исследования свойств вещества при низких температурах, которые привели к получению жидкого гелия».

#### 4.7 Гелий – уникальная криогенная жидкость.

1937 год: П. Л. Капица при исследовании жидкого гелия – II открыл явление его сверхтекучести. Нобелевская премия. Л. Д. Ландау разработал теорию фазовых переходов второго рода - без выделения или поглощения тепла, объясняющую явление сверхтекучести.

Гелий имеет два устойчивых наиболее распространенных изотопа: He<sup>4</sup> и He<sup>3</sup>. Обычный газообразный гелий содержит 1,3 10<sup>-4</sup> % He<sup>3</sup> поэтому, когда говорят о гелии, то имеют в виду He<sup>4</sup>.

Жидкий  $\text{He}^4$  имеет нормальную точку кипения 4,214 К и плотность в этой точке  $124,8 \text{ кг/м}^3$ , что составляет  $1/8$  плотность воды. Жидкий гелий не затвердевает при нормальном давлении 101,3 КПа.

Фактически жидкий гелий не затвердевает под давлением собственных паров, даже при снижении температуры до абсолютного нуля. Как показано на рисунке, для его затвердевания даже вблизи абсолютного нуля необходимо сжатие до давления 2529,8 КПа.

Жидкий  $\text{He}^4$  не имеет ни цвета, ни запаха, показатель преломления близок к показателю преломления газообразного  $\text{He}^4$  ( $n=1,02$  для жидкого  $\text{He}^4$ ). Теплота испарения жидкого  $\text{He}^4$  в точке нормального кипения составляет 20,90 кДж/кг, что составляет примерно  $1/110$  теплоты испарения воды.

Фазовая диаграмма  $\text{He}^4$  (рисунок 4.9) отличается по форме от диаграммы других веществ: отсутствует тройная точка равновесия твердое тело – жидкость – пар, характерная для остальных. Существуют две различные жидкие фазы: жидкий  $\text{He}^4$  – **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**: температура 2,171 К и давление 5,073 КПа.

Зависимость изменения удельной теплоемкости  $\text{He}^4$  от температуры (рисунок 4.8) имеет также необычный для жидкостей характер. В лямбда – точке теплоемкость неограниченно увеличивается при снижении температуры и переходе через эту точку. Форма зависимости теплоемкости от температуры напоминает греческую букву лямбда. Первоначально предполагалось, что переход от гелия I к гелию II является фазовым переходом первого рода; позднее работы показали, что переход имеет более сложный характер.

Теплопроводность гелия – I уменьшается с понижением температуры, что аналогично поведению теплопроводности газов.

Еще более необычна теплопередача в жидком гелии при вакуумировании сосуда. При откачке паров их давление над поверхностью жидкости снижается, происходит интенсивное кипение жидкости, что приводит к уменьшению ее температуры.

Как только температура жидкости достигает лямбда - точки и происходит переход к гелию – II, процесс парообразования неожиданно останавливается. Жидкость становится прозрачной и спокойной, хотя испарение с поверхности происходит достаточно быстро. Теплопроводность жидкого гелия – II настолько высока, что паровые пузырьки не успевают образовываться в массе жидкости в виду интенсивного теплоотвода к ее поверхности. Жидкий гелий –I имеет молекулярную теплопроводность  $24 \text{ мВт/(м}\cdot\text{К)}$  при 3,3 К, в то время, как кажущаяся эффективная теплопроводность жидкого гелия –II составляет  $85 \text{ кВт/(м}\cdot\text{К)}$  – много больше, чем для чистой меди при комнатной температуре.

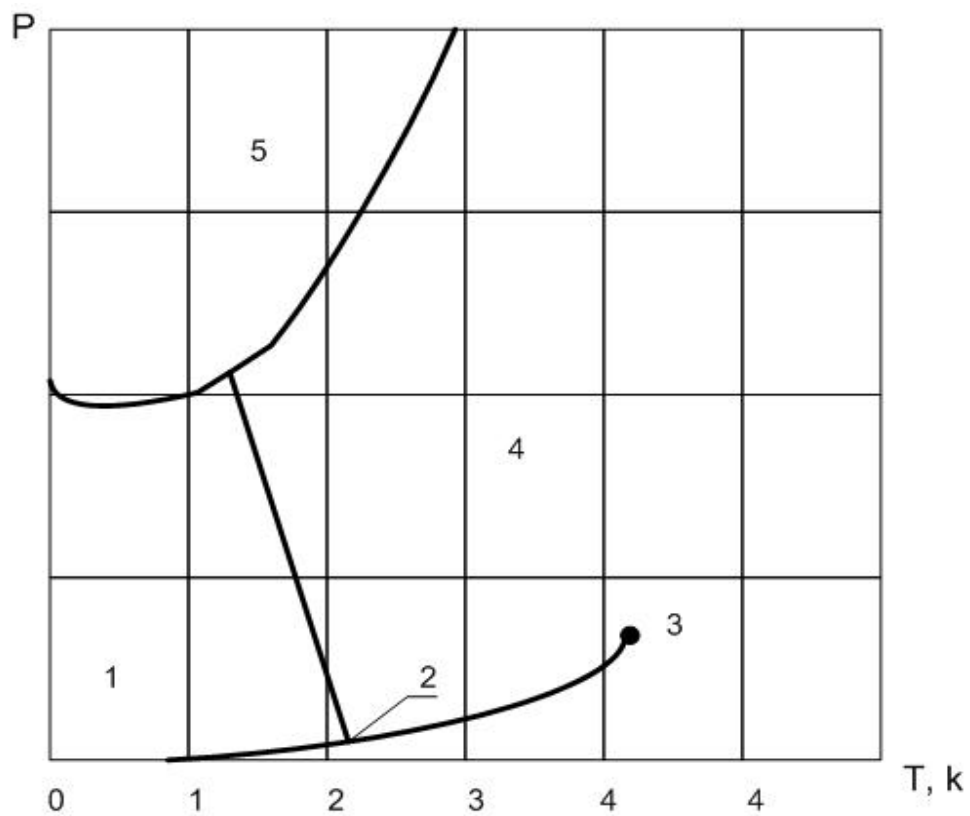
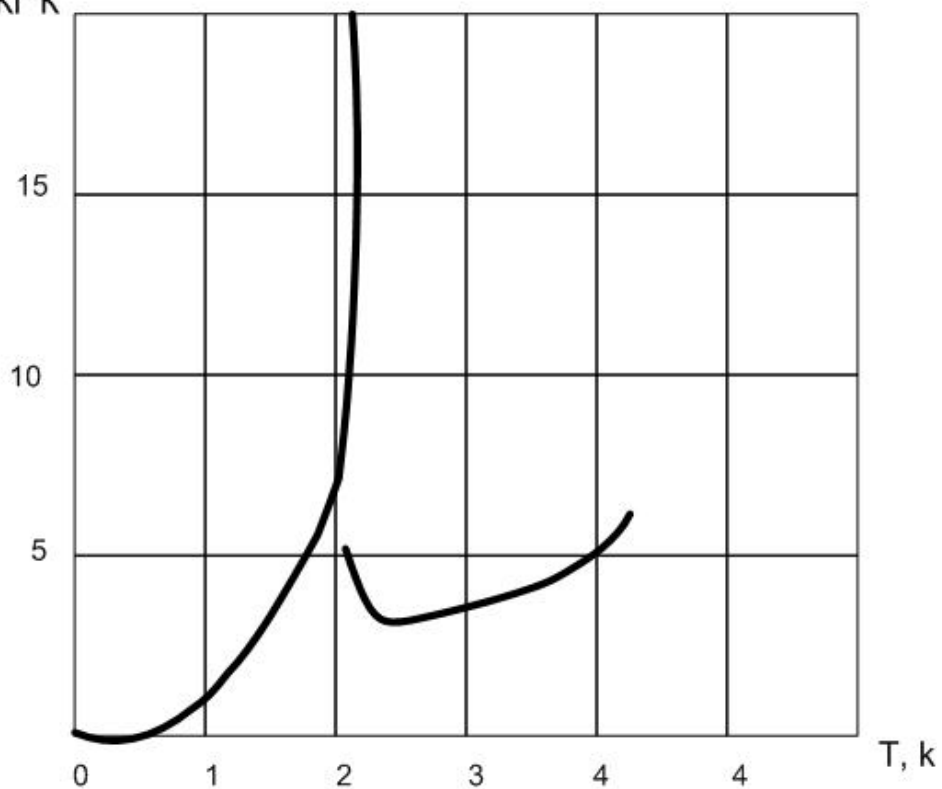


Рисунок 4.8 – Изменение удельной теплоемкости и насыщенной жидкости  $\text{He}^4$ .

$\frac{c_{Дж}}{C, \text{Кг}^* \text{К}}$



1 – жидкий  $\text{He} - \text{II}$ ; 2 -  $\lambda$  - точка; 3 – критическая точка; 4 – жидкий  $\text{He} - \text{I}$ ; 5 – твердое состояние.

Рисунок 4.9 – Фазовая диаграмма для гелия – 4.

Одно из необычных свойств жидкого гелия – II – сверхтекучесть; в определенных условиях он ведет себя так, как если бы имел нулевую вязкость.

По теоретической модели Ландау жидкий гелий – II состоит из двух различных жидкостей: нормальной (n) и сверхтекучей (s), которая обладает нулевой энтропией и может двигаться через другие жидкости и некоторые преграды с нулевым трением (таблица 4.1).

Таблица 4.1 – Изменение массовой доли ( $\rho_n/\rho$ ) нормальной жидкости в жидком гелии – II по двухжидкостной модели.

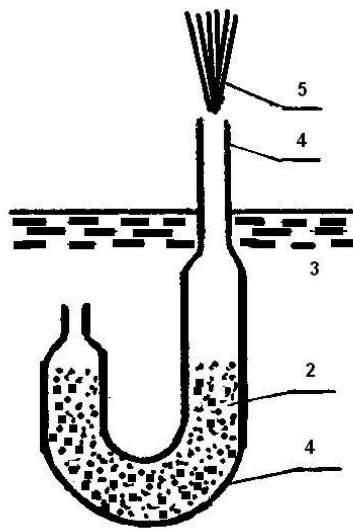
Т,К	Массовая доля нормальной жидкости	Массовая доля сверхтекучей жидкости	Т,К	Массовая доля нормальной жидкости	Массовая доля сверхтекучей жидкости
0	0,000	1,000	1,4	0,0754	0,9246
0,6	$0,427 \cdot 10^{-4}$	0,999957	1,5	0,11	0,890
0,7	$2,52 \cdot 10^{-4}$	0,9999748	1,6	0,17	0,83
0,8	$9,66 \cdot 10^{-4}$	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	2,1	0,74	0,26
1,3	0,0478	0,9522	2,171	1,00	0,00

При абсолютном нуле жидкость состоит из 100% s – компоненты, в  $\lambda$  - точке жидкость состоит из 100% n – компоненты.

Теплопередача к жидкому гелию – II увеличивает локальную температуру в окрестности точки подвода тепла, что повышает концентрацию n – компоненты и снижает концентрацию s – компоненты по всему объему жидкости.

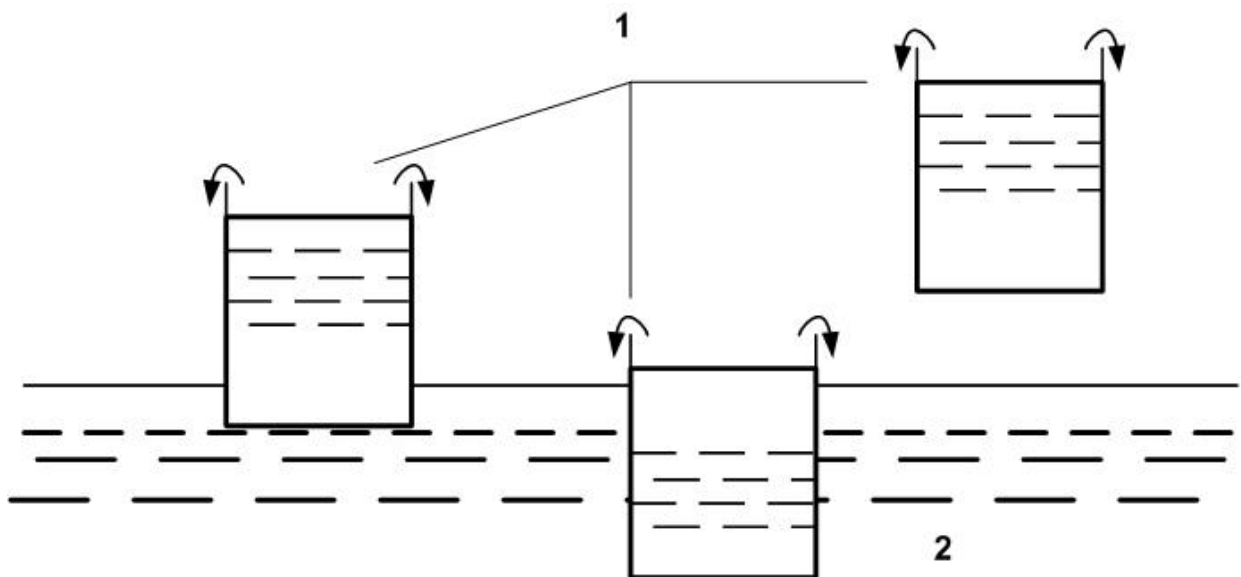
Сверхтекучая жидкость не имеет трения, она может двигаться очень быстро. Поэтому высокая «эффективная» теплопроводность гелия –II на самом деле обусловлена не молекулярной теплопроводностью жидкости, а интенсивным процессом конвекции.

Этот механизм передачи объясняет также так называемый эффект фонтанирования, который наблюдается в жидком гелии – II. Когда тепло подводится к порошку в приборе показанном на рисунке 4.10, 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 очень быстро проникнуть 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.



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

Рисунок 4.10 – Эффект фонтанирования в жидком гелии – II.



1 – ползущая пленка сверхтекучих молекул; 2 – жидкий He – II.

Рисунок 4.11 – Ползущая пленка жидкого He – II.

Другая особенность, связанная со сверхтекучим жидким гелием, - перетекание пленки, как показано на рисунке 4.11. Если стакан наполнить жидким гелием - II из большого 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 погрузить, например, на половину в жидкость в большом сосуде, такая пленка жидкости будет ползти по внешним стенкам стакана до тех пор, пока уровень жидкости в стакане не сравняется с уровнем жидкости в большом сосуде.

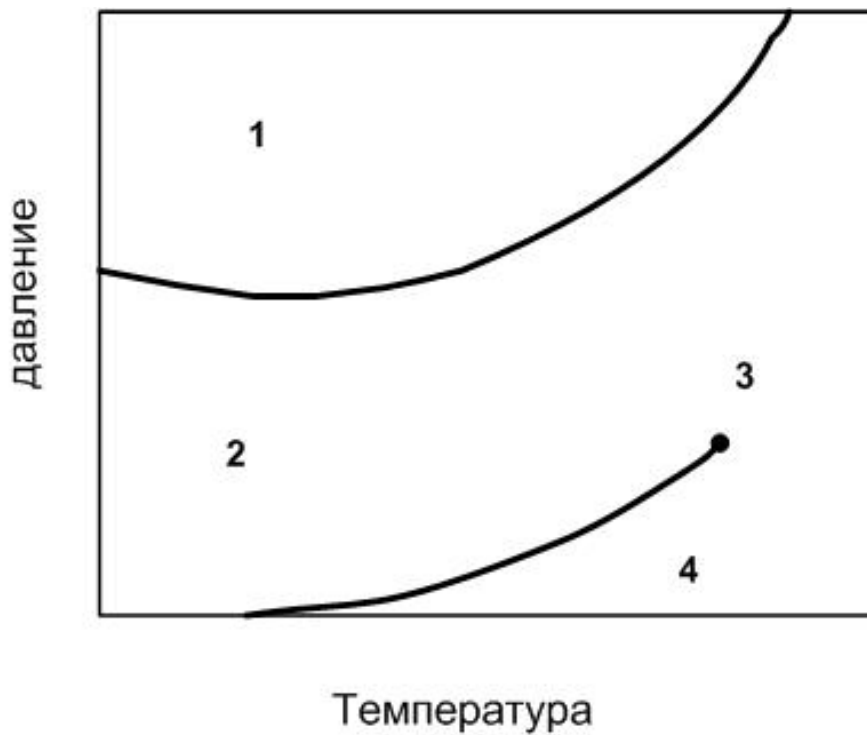
Второй звук – еще один феномен, существующий в жидком гелии – II. Второй звук похож на обычный звук тем, что он обладает определенной скоростью (которая отличается от скорости обычного или первого звука), может образовывать стоячие волны, волны второго звука могут отражаться. Второй звук отличается от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

### Гелий - 3

Жидкий  $\text{He}^3$  – прозрачная бесцветная жидкость, имеющая нормальную точку кипения 3,19°K и плотность в этой точке 58,9 кг/м<sup>3</sup>. Теплота парообразования жидкого  $\text{He}^3$  в нормальной точке кипения (всего 8,49 кДж/кг) так мала, что на ранних этапах были сомнения в том, удастся ли оживить  $\text{He}^3$  при атмосферном давлении. Как и жидкий  $\text{He}^4$ ,  $\text{He}^3$  остается жидким при равновесном давлении паров вплоть до абсолютного нуля (рисунок 4.12). Для перехода в твердую фазу  $\text{He}^3$  необходимо сжать до давления 290,3 КПа при  $T=0,32$  К – это минимальная точка на кривой затвердения, показанная на рисунке. Свойства жидкого  $\text{He}^3$  значительно отличаются от свойств жидкого  $\text{He}^4$  при низких температурах из-за квантовых эффектов, возникающих из-за разницы масс и вследствие того, что  $\text{He}^3$  имеет нечетное число частиц в ядре, в то время, как  $\text{He}^4$  – четное. Жидкий  $\text{He}^3$  претерпевает ряд сверхтекучих переходов различного типа примерно при 3,5 К.

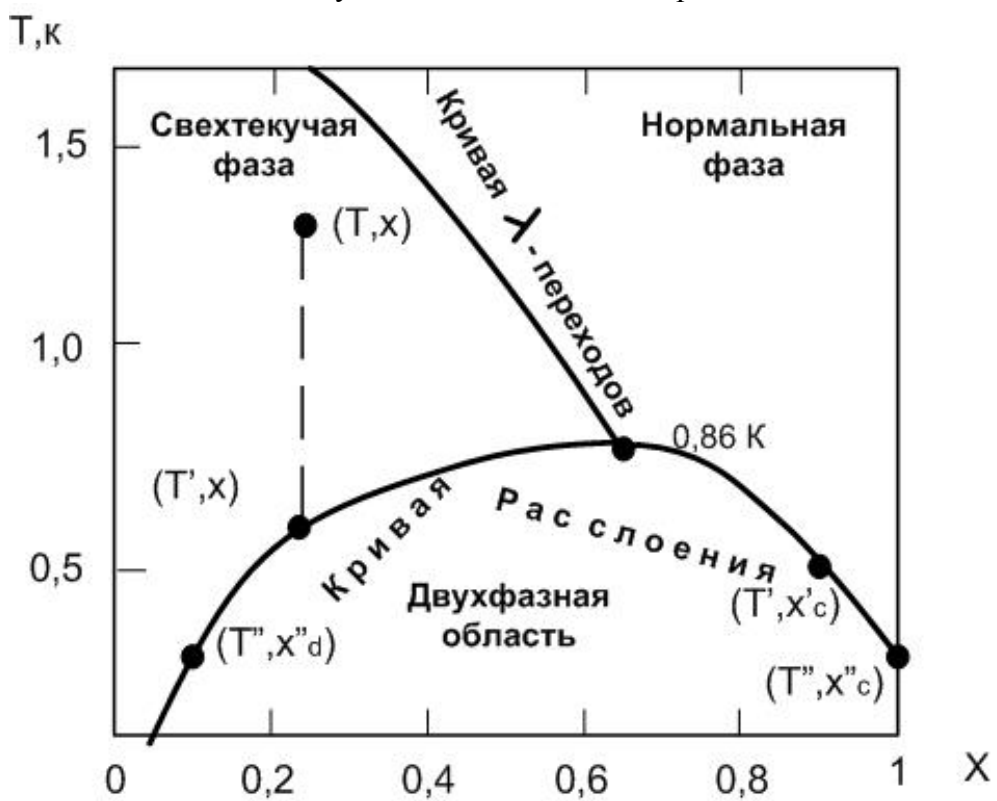
### Смесь жидких $\text{He}^3$ и $\text{He}^4$

На рисунке 4.13 изображена фазовая диаграмма смеси жидких  $\text{He}^3$  и  $\text{He}^4$  при давлении насыщенных паров в координатах ( $T, x$ ), где  $T$ - температура,  $x=n_3/(n_3+n_4)$  - концентрация  $\text{He}^3$ . Выше кривой расслоения жидкость находится в сверхтекучей либо в нормальной фазе в зависимости от расположения (слева или справа) от  $\lambda$ - кривой точки ( $T, x$ ). На кривой расслоения жидкость спонтанно разделяется на две компоненты, одна из которых более богата  $\text{He}^3$ , другая –  $\text{He}^4$ . Вследствие того, что плотность фазы, обогащенной  $\text{He}^3$ , меньше, эта фаза всплывает над фазой, обогащенной  $\text{He}^4$ .



1 – твердое состояние; 2 – жидкость ; 3 – критическая точка; 4 – пар

Рисунок 4.12 – Фазовая диаграмма  $\text{He}^3$ .



$x = n_3 / (n_3 + n_4)$  – концентрация  $\text{He}^3$  . Температура 0,86 К соответствует трикритическая точка.

Рисунок 4.13 – фазовая диаграмма жидких смесей  $\text{He}^3$  и  $\text{He}^4$ .

Начнем движение по фазовой диаграмме из точки  $(T, x)$ , находящейся в области существования одной сверхтекучей фазы, в сторону понижения температуры, поддерживая постоянной величину  $x$ . При достижении точки  $(T', x)$ , на кривой расслоения начнут образовываться две фазы. При дальнейшем охлаждении от температуры  $T'$  до температуры  $T''$  концентрация  $He^3$  возрастает в верхней фазе в то время, как нижняя фаза обогащается  $He^4$ . Точка, представляющая нижнюю фазу, движется вдоль левой ветви кривой расслоения и точке  $(T'', x_d)$ . Соотношение между температурой и концентрацией в верхней фазе определяется правой ветвью кривой расслоения, и при охлаждении точка, соответствующая верхней фазе, движется от точки  $(T', x'_c)$  к точке  $(T'', x_c)$ . Поскольку та часть рефрижератора растворения, где происходит разделение фаз обычно находится при температуре 0,1 К, из рисунка 4.15 видно, что  $x_c \approx 1$  (точнее,  $x_c = 0,99997$  при температуре 0,1 К) в верхней, насыщенной  $He^3$ , фазе и  $x_D$  медленно меняется с температурой от 0,064 при 0 К до 0,070 при 0,1 К в нижней, разбавленной фазе.

Для практической работы рефрижератора растворения крайне важно, что значение равновесной концентрации  $He^3$  в разбавленной фазе даже при абсолютном нуле оказывается величиной конечной и довольно высокой. Эксперименты показали, что  $x_D(0)$  изменяется от 0,064 до 0,068. Обычно используется значение  $x_D(0)=0,064$ .

### Принцип действия рефрижератора растворения

Основные узлы рефрижератора, работающего в непрерывном режиме, показаны на рисунке 4.14. Разделение фаз происходит в камере растворения, здесь же достигается эффект охлаждения, причиной которого является переход атомов  $He^3$  из верхней фазы, представляющей собою почти чистый  $He^3$ , через фазовую границу в нижнюю, разбавленную фазу.

Такой процесс в некотором смысле аналогичен обычному испарению, при этом верхняя фаза соответствует жидкости, а низкая фаза – пару. Непрерывный переход атомов  $He^3$  из концентрированной фазы в разбавленную фазу происходит при циркуляции  $He^3$  в системе, осуществляемой с помощью насоса, работающего при комнатной температуре.

Входящий газообразный  $He^3$  вначале предварительно охлаждается и оживает в конденсаторе 3, присоединенном к ванне  $He^4$  с температурой  $T_4 \approx 1,1$  К. Для обеспечения конденсации давление  $He^3$  поддерживается достаточно высоким, что достигается установкой дросселя 4. Затем жидкий  $He^3$  проходит через теплообменник камеры испарения 12, имеющей температуру  $T_s \approx 0,7$  К, через непрерывный 6 и многоступенчатый 7 и наконец попадает в камеру растворения 8. После прохождения фазовой границы 9 атомы  $He^3$ , движущиеся под воздействием градиента осмотического давления, проходят через теплообменники и далее через колонну, заполненную разбавленной сверхтекучей фазой, к камере испарения 12, из которой пары удаляются откачкой. Если в трубке откачки 10 установить диафрагму 11 с отверстием подходящего размера для уменьшения потока сверхтекучей пленки  $He^4$ , то можно добиться, чтобы 90 % откачиваемого газа составлял  $He^3$ , поскольку атомы  $He^4$  даже при температуре камеры испарения относительно инертны, небольшим количеством  $He^4$  в циркулирующем газе при качественном рассмотрении можно пренебречь. Внешний нагрев камеры испарения требуется для поддержания в ней достаточно высокой температуры, обеспечивающей нужную скорость циркуляции газа.

Действие рефрижератора растворения, работающего в непрерывном режиме, можно кратко описать следующим образом. После того, как температура ванны жидкого  $He^4$  снизится до 1,0 – 1,2 К, начинается конденсация газовой смеси  $He^3/He^4$ . Для экономии  $He^3$  достаточно, чтобы высота слоя конденсированной фазы в камере растворения составила 1-2 мм над слоем разбавленной фазы.



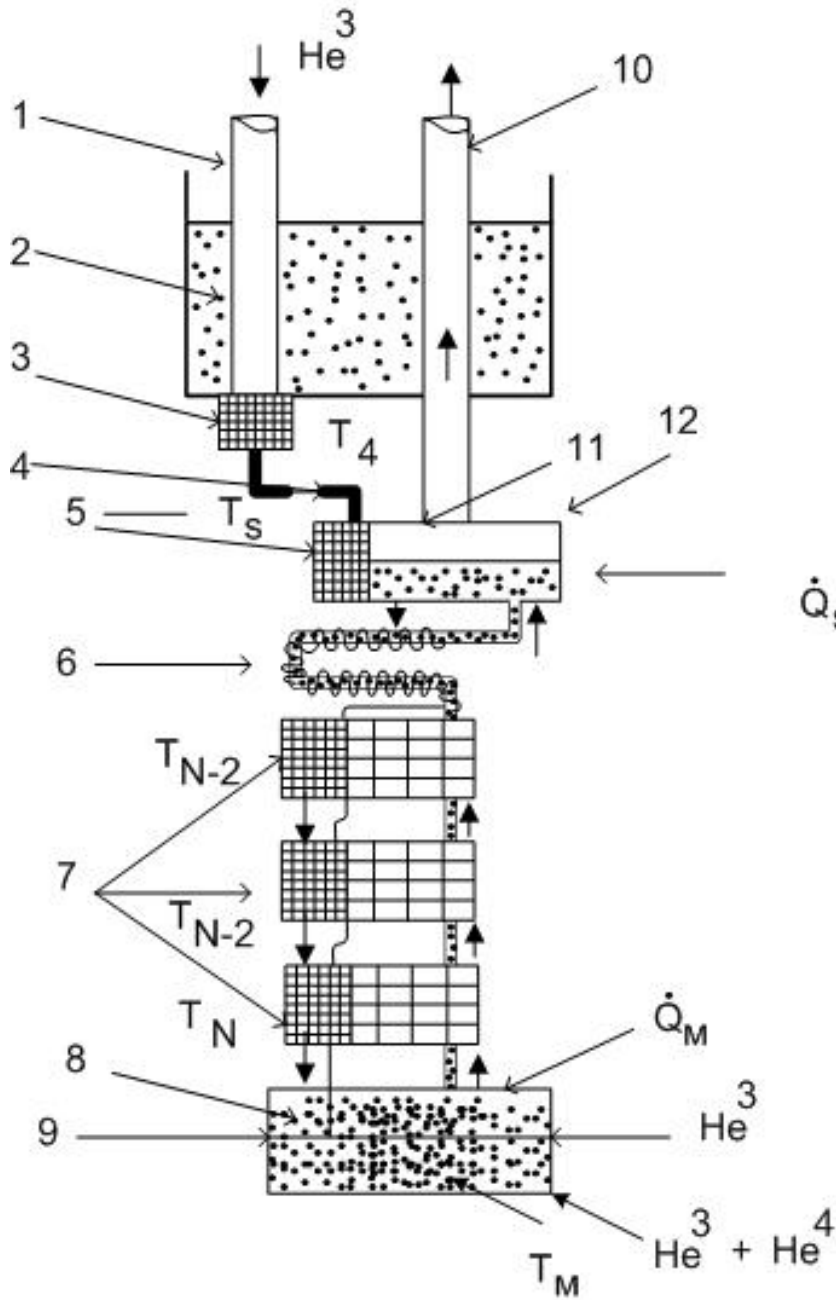


Рисунок 4.14 – Основные узлы рефрижератора растворения, работающего в непрерывном режиме.

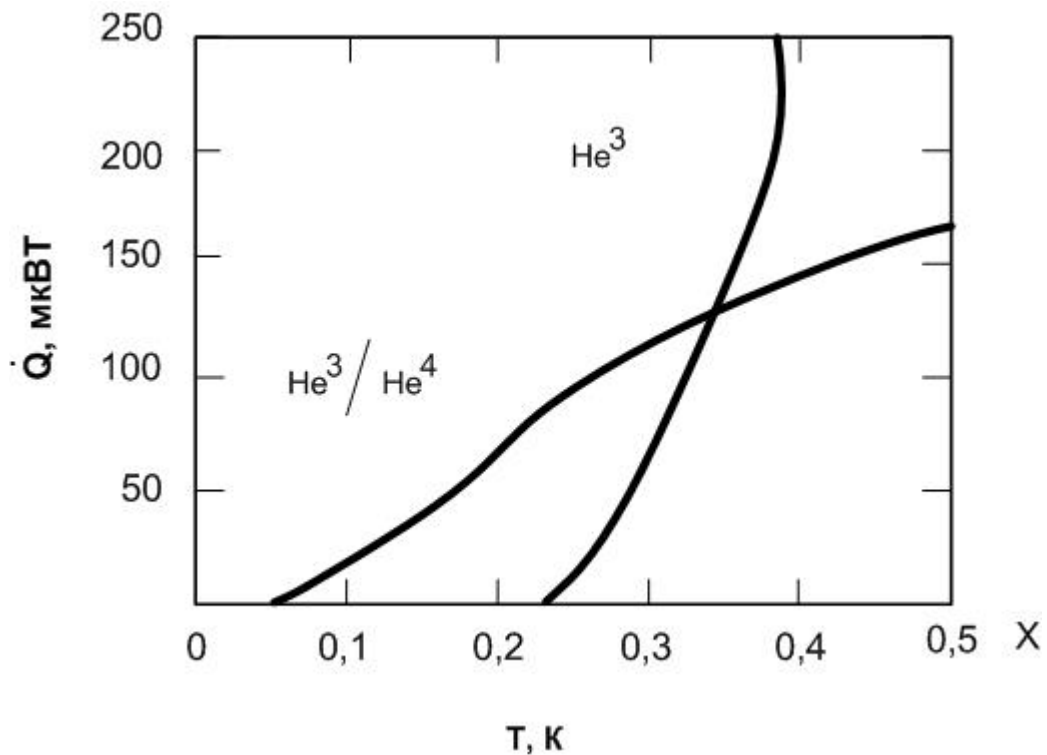


Рисунок 4.15 – Зависимость холодопроизводительности от температуры для криостата с откачкой  $\text{He}^3$  и рефрижератора растворения  $\text{He}^3$  в  $\text{He}^4$ .

Циркуляция газа в начале процесса осуществляется с помощью ротационного насоса. После снижения давления в камере испарения при охлаждении установки включается диффузионный насос.

Рефрижератор охлаждается до температуры 0,7-0,9 К, при этом камера растворения будет самой теплой частью, а камера испарения самой холодной. После того как произошло разделение фаз, на что показывает резкое понижение температуры  $T_m$  в камере растворения, температурный градиент в рефрижераторе изменяет знак.

Затем включается внешний нагреватель в камере испарения для увеличения скорости циркуляции газа. Различные части установки охлаждаются до их равновесных температур за время, которое необходимо, чтобы запущенное в рефрижератор количество  $\text{He}^3/\text{He}^4$  совершило полный цикл.

### Оценка эффективности

Холодопроизводительность рефрижератора растворения оценивается при следующих предположениях.

- Рефрижератор работает в установившемся режиме, температуры камер растворения и испарения равны соответственно  $T_m$  и  $T_s$ .
- Режим работы непрерывный.
- Циркулирующий газ – чистый  $\text{He}^3$ .
- Тепло трения пренебрежимо мало.

$$\dot{Q}_m = n_3 [H_{3D}(T_m) - H_3(T_N)] = n_3 (96T_m^2 - 12T_N^2) \text{ Дж / моль} \cdot \text{К}^2$$

где  $n_3$  - молекулярная скорость циркуляции  $\text{He}^3$  в системе,  
 $H_3$  – относительная энтальпия, Дж/моль $\text{К}^2$

При  $\dot{Q}_{N1}=0$   $T_N/T_M = 2,8$ .

Таким образом, теплообменники должны быть высокого качества, чтобы обеспечить как можно более низкую температуру  $T_N$ .

Для рефрижератора растворения, работающего в одnorазовом режиме, в котором отсутствует входящий поток  $He^3$  (при  $x_D=0,064$ )

$$\dot{Q}_M = 84 \cdot \dot{n}_3 \cdot T_M^2$$

При значении  $x_D = 0,068$

$$\dot{Q}_M = 79 \cdot \dot{n}_3 \cdot T_M^2$$

Необходимо отметить, что  $\dot{n}_3$  не является функцией  $T_M$ , так как  $x_D$  не зависит от температуры при  $T < 40$  мК. В рефрижераторе растворения число атомов  $He^3$ , откачиваемых в единицу времени, не зависит от величины  $T_M$ , но холодопроизводительность, приходящаяся на один атом  $He^3$ , уменьшается пропорционально  $T_M^2$ . В рефрижераторе с откачкой паров  $He^3$  число откачиваемых молекул паровой фазы пропорционально давлению паров  $P_{v3}$  и уменьшается экспоненциально с температурой

$$P_{v3} = \exp[-I_3(T)/RT],$$

где  $I_3(T)$  – скрытая теплота парообразования, отнесенная к одному молю;

$R$  – газовая постоянная.

Холодопроизводительность, приходящаяся на одну частицу, остается постоянной, равной  $I_3/N_0$  (рисунок 4.15).

#### 4.8 К абсолютному нулю

1922 год: Х. Камерлинг – Оннес при откачке паров над кипящим гелием получил температуру 0,83 К.

1926 год: молодой преподаватель из Канады **Уильям Джиок** и физик-теоретик **Петер Дебай** – в будущем лауреаты Нобелевской премии – независимо друг от друга предложили новый способ получения сверхнизких температур – адиабатное размагничивание парамагнитной соли. Первые успешные опыты были проведены в 1933 году – 0,27 К.

1951 год: **Г. Лондон** сформулировал принцип действия рефрижератора растворения, основанный на взаимодействии  $He^3$  и  $He^4$ .

1956 год: адиабатное размагничивание атомных ядер (медь) – 0,00002 К.

1965 год: охлаждение по методу академика **И. Я. Померанчука**, используя фазовые переходы в жидком гелии. Стационарный отжим – 0,002 К.

1965 год : стационарная работа рефрижератора растворения, разработанного **Негановым, Борисовым и Либургом** в ОИЯИ (Дубна) – 0,02 – 0,01 К.

Еще в 1802 г. французский физик и химик **Жозеф Гей Люсак** открыл закон теплового расширения идеального газа: при постоянном давлении объем массы газа

независимо от его природы уменьшается пропорционально снижению температуры  
 $V=V_0(1+\alpha t)$ .

Тогда температуру определили неточно, поэтому Гей-Люсак принимал коэффициент  $\alpha$  в своей формуле равным  $1/266$ . Позже Д. Менделеев пользовался точным значением  $1/273$ .

Таким образом, из формулы Гей-Люсака следует, что каждый раз при снижении температуры газа на 1 градус его объем уменьшается на  $1/273$  от его объема при  $0^\circ\text{C}$ . Так Гей-Люсак «нащупал» таинственный абсолютный нуль.

1980 год : Токийский университет, двухкаскадное ядерное размагничивание –  $27 \cdot 10^{-6}$  К.

Более подробные сведения о получении сверхнизких температур читатель может получить из специальной литературы, например, О. В. Лоунасмаа. Принципы и методы получения температур ниже 1 К. Мир. Москва, 1977.

Таблица 4.2 – Хронология развития низкотемпературной техники.

Год	Событие
1	2
1877	Кальете и Пикте ожижили кислород
1883	Вроблевский и Ольшевский полностью ожижили азот и кислород в лаборатории Краковского университета
1884	Вроблевский получил жидкий водород в виде тумана
1892	Дьюар разработал сосуд с вакуумной изоляцией для хранения криожидкостей.
1895	Линде был выдан патент на ожижение воздуха в Германии
1895	Хэмсон разработал лабораторный ожижитель воздуха
1898	Дьюар получил жидкий водород в виде сплошной жидкости в Королевском институте в Лондоне. Эффект Джоуля-Томпсона, предварительное охлаждение жидкости воздухом, кипящим под вакуумом.
1900	Дьюар получил твердый водород, вакуумируя жидкий водород
1902	Клод разработал систему ожижения воздуха с использованием расширительной машины (детандера)
1907	Клод получил неон как побочный продукт воздухоожижительной установки
1908	Камерлинг – Оннес получил жидкий гелий.
1910	Линде разработал двухколонную воздуходелительную установку.
1911	Камерлинг – Оннес открыл сверхпроводимость
1917	Первая установка ожижения природного газа для производства гелия
1933	В. Мейснер и Р. Оксенфельд, немецкие физики обнаружили явление выталкивания магнитного поля из массивного сверхпроводника (Эффект Мейснера)
1934	Капица разработал гелиевый ожижитель, в котором вместо водорода использовалась разработанная им же гелиевая поршневая машина (детандер)
1937	Капица открыл сверхтекучесть жидкого гелия.
1937	Впервые использована в промышленных масштабах вакуумно-порошковая изоляция для перевозки жидкого кислорода.
1939	Капица разработал установку большой производительности для получения кислорода на базе турбодетандера.
1947	Разработан криостат Коллинза

Таблица 4.2 - Продолжение

1	2
1957	Старт ракето-носителя «Спутник», имеющая на борту 245 т топлива, из них свыше 150 т жидкого кислорода с искусственным спутником на борту
1957	Бардин, Купер, Шриффер (Bardeen J, Cooper L, Schriffier J) создают микротерию сверхпроводимости (БКШ)
1958	Разработана многослойная эффективная криоизоляция
1960	Пущена первая промышленная установка большой производительности для получения жидкого водорода
1961	Огневые испытания двигателя ракеты «Сатурн», работающего на жидком водороде.
1962	Брайан Джозефсон – открытие стационарного и нестационарного эффектов Джозефсона, лежащих в основе современной криоэлектроники
1966	Разработан рефрижератор для смеси $He^3$ и $He^4$
1969	Сконструирован сверхпроводящий электродвигатель постоянного тока мощностью 0,24 Мвт
1973	Достигнут переход к состоянию сверхпроводимости при $T = 24,3$ K( $Nb_3Ge$ )
1976	Прошла опытную эксплуатацию мобильная азотная система для перевозки фруктов, разработанная в ОКТБ ФТИНТ НАН Украины.
1986	Дж. Беднорц, К. Мюллер обнаружили в керамике лантан-барий-медь-кислород сверхпроводящий переход при температуре 35 К
1987	Пол Чу, американский физик китайского происхождения обнаружил в керамике лантан-стронций -медь-кислород сверхпроводящий переход при температуре 98 К.
1993	В соединении $HgBa_2Ca_2Cu_3O_8$ достигнута температура сверхпроводящий перехода $T_c=133$ К при атмосферном давлении и $T_c = 164$ К при давлении $\approx 10^5$ атм
1996	Созданы весьма сложные микроволновые устройства на основе ВТСП для радиофизических подсистем дистанционного зондирования и систем связи с очень высокими техническими характеристиками

Таблица 4.3 - Хронология искусственно полученных низких температур на пути к абсолютному нулю

Год	Температура	При каких условиях и кем получены
1	2	3
До 1740	Около 252 К	Смесь льда и поваренной соли, эффект охлаждения описан и объяснен М. В. Ломоносовым
Около 1800	Около 223 К	Смесь льда и хлористого кальция
1840-1845	Около 163 К	Смесь твердой углекислоты и спирта или эфира под колоколом вакуум-насоса. М. Фарадей
1877	Около 90 К	Путем однократного адиабатного расширения сжатого и предварительно охлажденного газа (кислорода), температуры сохранялись несколько секунд. Л. Кальете и Р. Пикте. В опытах Р. Пикте был использован каскадный цикл для предварительного охлаждения сжатого до $20$ Мн/м <sup>2</sup> кислорода
1878	Около 77 К	Тем же методом и те же авторы, как и в 1877 г., расширяя окись углерода и азот, получили мгновенные температуры, близкие к температуре насыщения

Таблица 4.3 - Продолжение

1	2	3
1883-1885	77,3 К	Получены устойчивые температуры жидкого воздуха, кислорода, азота путем однократного адиабатного расширения сжатого и предварительно охлажденного газа (кипящим под вакуумом этиленом). Э.Ольшевский и С. Вроблевский.
1884-1890	Около 55 К	Вакуумированием жидкого азота и кислорода, Э.Ольшевский и С. Вроблевский.
1898	20,3 К	Используя эффект Джоуля-Томсона в сочетании с теплообменным аппаратом и применив предварительное охлаждение жидким воздухом, кипящим под вакуумом, Дж. Дьюар ожижил водород
1900	Около 14 К	Вакуумированием жидкого водорода, Дж. Дьюар
1905-1906	Около 2 К	Методом однократного адиабатного расширения сжатого и предварительно охлажденного гелия в течение 1 с наблюдались признаки насыщения, Ольшевский и Камерлинг-Оннес
1908	4,22 К	Устойчивые температуры жидкого гелия получены путем использования эффекта Джоуля – Томсона и предварительного водородного охлаждения, Камерлинг-Оннес.
1908	1,72 К	Вакуумирование жидкого гелия (10 торр), Камерлинг-Оннес
1909	1,38 К	Вакуумирование жидкого гелия (2,2 торр), Камерлинг-Оннес
1910	1,04 К	Вакуумирование жидкого гелия (0,2 торр), Камерлинг-Оннес
1919	1,0 К	Вакуумирование жидкого гелия (0,19 торр), Камерлинг-Оннес
1922	0,83 К	Вакуумирование жидкого гелия при помощи насоса Лэнгмюра (0,013 торр)
1932	0,71 К	Вакуумирование жидкого гелия при помощи батареи мощных масляных диффузорных насосов, Кизом
1933	0,27 К	Методом однократного адиабатного размагничивания парамагнетиков (сульфата гадолиния), Джиок и Мак-Дугалл (кратковременно существующие температуры)
1935	0,0044 К	Тем же методом, как и в 1933 г., Де Газ (кратковременно существующие температуры)
1940-1950	0,00114 К	Тем же методом, как и в 1933 г. (кратковременно существующие температуры)
1954	0,2-0,3 К	Температуры в стационарном режиме достигнуты с помощью магнитной холодильной машины, построенной Доунтом, Барнесом и Хиром
1956	0,00002 К	Методом однократного адиабатного размагничивания ядра меди, Н. Кюрти, Ф. Симон, Робинсон, Спор (кратковременно существующие температуры)

Таблица 4.3 Продолжение

1	2	3
1963	$1,2 \cdot 10^{-6}$ К	Тем же методом, Кюрти с сотрудниками (кратковременно существующие температуры )
1965	0,02-0,01 К	Температуры в стационарном режиме получены методом растворения $He^3$ в жидком $He^4$ Б. С. Негановым, Н. Борисовым и Либургом в ОИЯИ (Дубна). Метод предложен в 1951 г. Лондоном
1965	0,002 К	Температура в стационарном режиме получены по методу акад. Померанчука (предложен в 1950 г.) Ю. Ануфриевым в ИФП АН СССР(Москва)
1980	$27 \cdot 10^{-6}$ К	Токийский университет, методом двухкаскадного ядерного размагничивания.

## 5. СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ

В 1911 году голландский физик Х. Камерлинг-Оннес открыл явление сверхпроводимости. Он проводил измерения электрического сопротивления ртути при низких температурах. Оннес хотел выяснить, сколь малым может стать сопротивление вещества электрическому току, если максимально очистить вещество от примесей и максимально снизить «тепловой шум», т.е. уменьшить температуру.

Результат этого исследования оказался неожиданным: при температуре ниже  $4,15 \text{ K}^{\perp}$  сопротивление почти мгновенно исчезло. График такого поведения сопротивления в зависимости от температуры приведен на рис.5. 1.

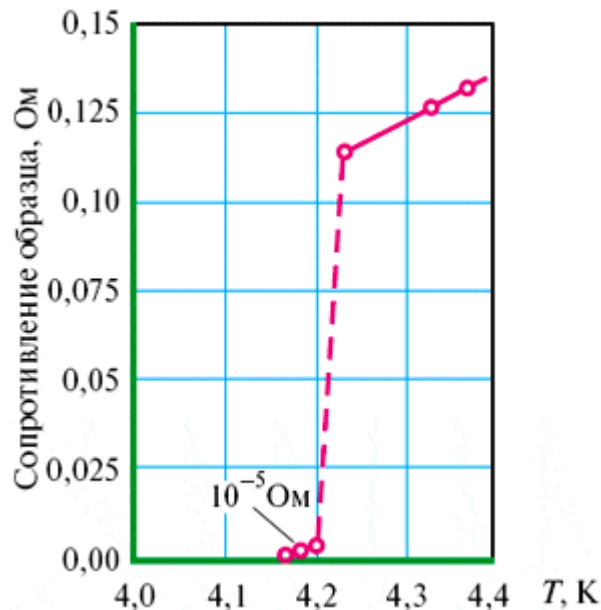


Рисунок 5.1. Рисунок скопирован с одной из первых работ Оннеса, посвященной сверхпроводимости. По современным данным, график надо сдвинуть на  $0,05 \text{ K}$  – у Оннеса была неточная шкала температур

Электрический ток — это движение заряженных частиц. Уже в то время было известно, что электрический ток в твердых телах — это поток электронов. Они заряжены отрицательно и намного легче, чем атомы, из которых состоит всякое вещество.

Каждый атом в свою очередь состоит из положительно заряженного ядра и электронов, взаимодействующих с ним и между собой по закону Кулона. Каждый атомный электрон занимает определенную «орбиту». Чем ближе «орбита» к ядру, тем сильнее электрон притягивается к нему, тем большая энергия требуется, чтобы оторвать такой электрон от ядра. Наоборот, самые внешние от ядра электроны наиболее легко отрываются от него, хотя и для этого нужно затратить энергию.

Внешние электроны называются валентными. В веществах, именуемых металлами, они действительно отрываются от атомов, когда те объединяются в твердое тело, и образуют газ почти свободных электронов. Это простая, красивая и часто оказывающаяся правильной физическая картина: кусок вещества представляет собой как бы сосуд, в котором находится «газ» электронов (рис.5. 2).



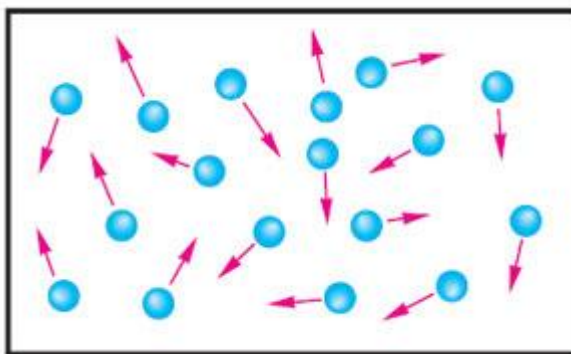


Рисунок 5.2. Газ электронов. Кружки со стрелками символизируют хаотическое движение частиц

Если мы создали электрическое поле — приложили к исследуемому кусочку вещества напряжение, в электронном газе возникнет ветер как бы под действием разности давлений. Этот ветер и есть электрический ток.

Отнюдь не все вещества хорошо проводят электрический ток. В диэлектриках валентные электроны остаются «привязанными» к своим атомам и не так-то просто заставить их двигаться через весь образец.

Через диэлектрики ток не течет, но и в металлах электроны движутся не вполне свободно. Они наталкиваются на атомные «остовы», от которых «оторвались», и рассеиваются на них. При этом возникает трение или, как говорят, электрический ток испытывает сопротивление<sup>2</sup>. При сверхпроводимости сопротивление исчезает, становится равным нулю, т.е. движение электронов происходит без трения.

### 5.1.1 Критическая температура

Сверхпроводимость возникает скачком при понижении температуры. Температура  $T_c$ , при достижении которой происходит скачок, называется критической. Внимательное исследование показывает, что такой переход наблюдается в некотором интервале температур (рис.5.3). Трение движущихся электронов исчезает независимо от «чистоты» образца, но чем образец «чище», тем резче скачок сопротивления, его ширина в самых «чистых» образцах меньше сотой доли градуса. В этом случае говорят о «хороших» образцах или сверхпроводниках; в «плохих» образцах ширина перехода может достигать десятков градусов. (Это, конечно, относится к так называемым высокотемпературным сверхпроводникам, у которых  $T_c$  достигает сотен кельвинов.)

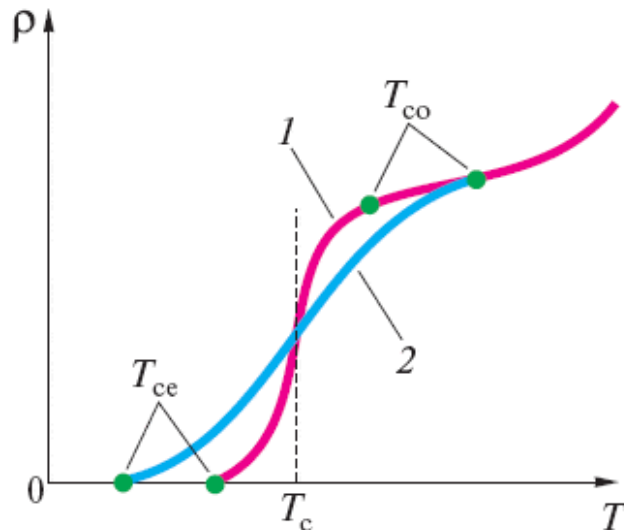


Рисунок 5.3. Вид «сверхпроводящего перехода». Зависимость сопротивления от температуры для образца 1 (более «чистого») и 2 (более «грязного»). Критическая температура  $T_c$  обозначает середину перехода, когда сопротивление падает наполовину по сравнению с нормальным состоянием. Начало падения —  $T_{co}$ , конец —  $T_{ce}$

Критическая температура своя для каждого вещества. Эта температура и год обнаружения сверхпроводимости (точнее, год опубликования статьи об этом) указаны на рис. 5.4 для нескольких чистых элементов. У ниобия самая высокая (при атмосферном давлении) критическая температура из всех элементов Периодической таблицы Д. И. Менделеева, хотя и она не превышает 10 К.

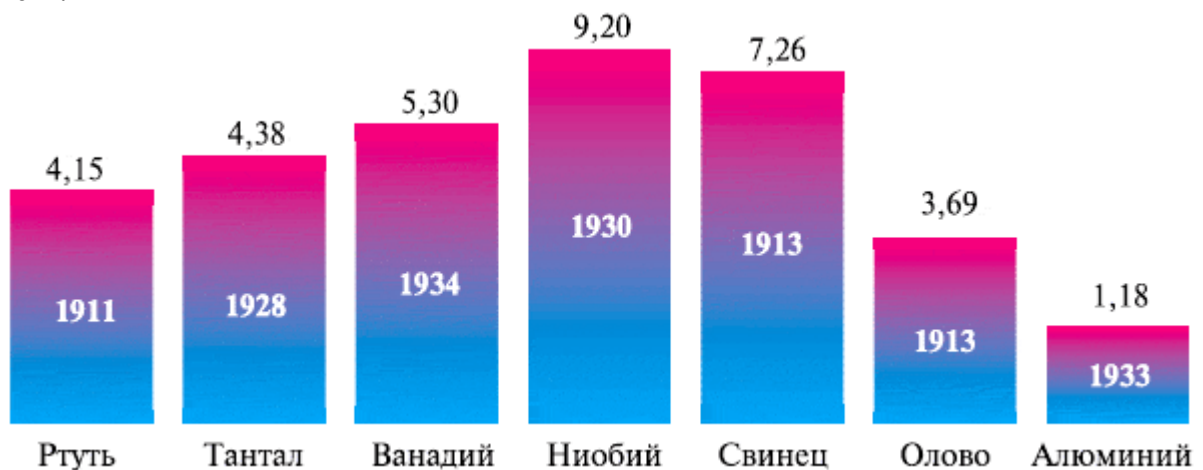


Рисунок 5.4. Металлы, их температура сверхпроводящего перехода,  $T_c$ , К, год опубликования обнаружения сверхпроводимости

Еще Оннес не только обнаружил сверхпроводимость ртути, олова и свинца, но и нашел первые сверхпроводящие сплавы — сплавы ртути с золотом и оловом. С тех пор эта работа продолжалась, «на сверхпроводимость» проверялись всё новые соединения и постепенно класс сверхпроводников расширялся.

### 5.1.2 Эффект Мейснера

О его наблюдении сообщили немецкие физики В. Мейснер и Р. Оксенфельд в 1933 году.

До сих пор мы называли сверхпроводимостью исчезновение электрического сопротивления. Однако сверхпроводимость — нечто более сложное, чем просто отсутствие сопротивления. Это еще и определенная реакция на внешнее магнитное поле. Эффект Мейснера заключается в том, что постоянное не слишком сильное магнитное поле выталкивается из сверхпроводящего образца. В толще сверхпроводника магнитное поле ослабляется до нуля, сверхпроводимость и магнетизм можно назвать как бы противоположными свойствами.

При поиске новых сверхпроводников проверяются оба главных свойства сверхпроводимости:

- в сверхпроводнике обращается в нуль электрическое сопротивление;
- из сверхпроводника выталкивается магнитное поле.

В некоторых случаях в «грязных» сверхпроводниках падение сопротивления с температурой может быть гораздо более растянутым, чем это изображено на рис.5. 1 для ртути. Для доказательства существования сверхпроводимости необходимо наблюдать проявления по меньшей мере обоих главных ее свойств. Весьма эффектный опыт, демонстрирующий присутствие эффекта Мейснера, представлен на рис. 5.5: постоянный магнит парит над сверхпроводящей чашечкой. Впервые такой опыт осуществил советский физик В. К. Аркадьев в 1945 году.



Рисунок 5.5. Постоянный магнит длиной несколько сантиметров парит на расстоянии чуть больше 1 см над дном сверхпроводящей чашечки, поставленной на три медные ножки. Ножки стоят в жидком гелии, а чашечка находится в парах гелия для поддержания сверхпроводящего состояния

В сверхпроводнике возникают выталкивающие магнитное поле токи, их магнитное поле отталкивает постоянный магнит и компенсирует его вес. Существенны и стенки чашечки, которые отталкивают магнит к центру. Над плоским дном положение магнита неустойчиво, от случайных толчков он уйдет в сторону. Такой парящий магнит напоминает древние легенды о левитации.

Итак, любой контур из сверхпроводника должен сохранять текущий сквозь него поток магнитного поля. (Магнитный поток через контур есть просто произведение напряженности магнитного поля на площадь контура.)

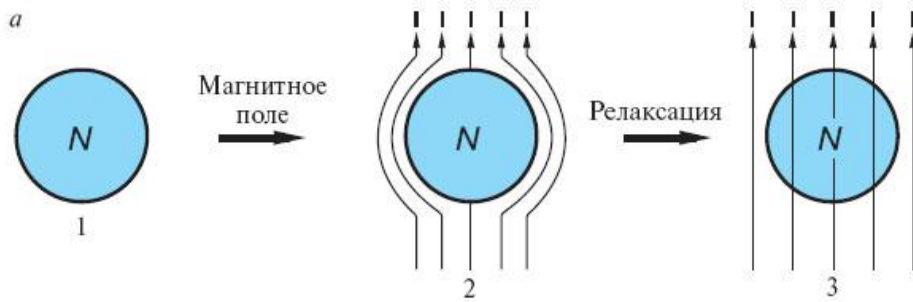
### 5.1.3 Идеальный диамагнетизм

Выталкивание магнитного поля столь же удивительно, как и отсутствие сопротивления. Дело в том, что постоянное магнитное поле обычно проникает всюду. Ему не препятствует экранирующий электрическое поле заземленный металл. В большинстве случаев граница тела для магнитного поля — это не стенка, сдерживающая его «течение», а как бы небольшая ступенька на дне бассейна, меняющая глубину и незначительно влияющая на это «течение». Напряженность магнитного поля в веществе меняется на сотые или тысячные доли процента по сравнению с его силой вовне (за исключением таких магнитных веществ, как железо и другие ферромагнетики, где к внешнему присоединяется большое внутреннее магнитное поле). Во всех прочих веществах магнитное поле либо чуть-чуть усиливается — и такие вещества называются парамагнетиками, либо чуть-чуть ослабляется — такие вещества получили название диамагнетиков.

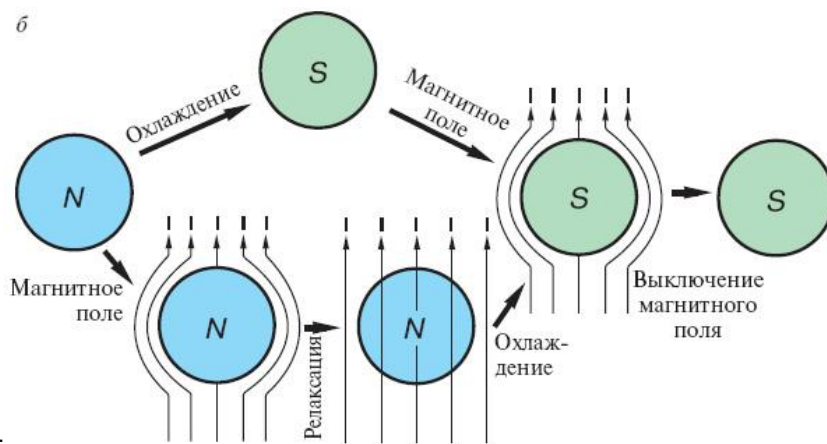
В сверхпроводниках магнитное поле ослабляется до нуля, они являются *идеальными диамагнетиками*.

Только экран из непрерывно поддерживаемых токов может «не пропустить» магнитное поле. Сверхпроводник сам создает на своей поверхности такой экран и поддерживает его сколь угодно долго. Поэтому эффект Мейснера, или идеальный диамагнетизм сверхпроводника, не менее удивителен, чем его идеальная проводимость.

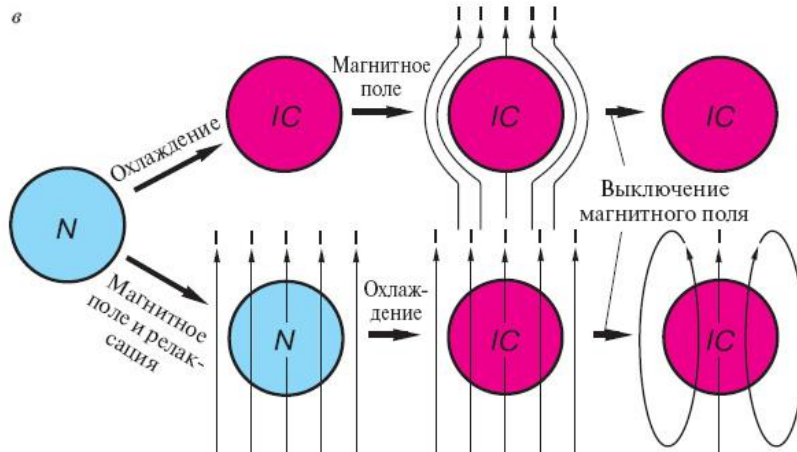
На рис. 5.6 условно изображено, что происходит с металлическим шариком при изменении температуры  $T$  и наложении магнитного поля  $H$  (силовые линии магнитного поля обозначены стрелками, пронизывающими или обтекающими образец). Металл в нормальном состоянии маркируется голубым цветом, если металл переходит в сверхпроводящее состояние, цвет меняется на зеленый. Для сравнения на рис. 5.6, в показано, как вел бы себя идеальный проводник (обозначен буквами ИС) — металл без эффекта Мейснера с нулевым сопротивлением (если бы он существовал). Это состояние обозначено красным цветом.



*a* — нормальный проводник, обладающий отличным от нуля сопротивлением при любой температуре (1), внесен в магнитное поле. В соответствии с законом электромагнитной индукции возникают токи, которые сопротивляются проникновению магнитного поля в металл (2). Однако если сопротивление отлично от нуля, они быстро затухают. Магнитное поле пронизывает образец нормального металла и практически однородно (3)



*б* — из нормального состояния при температуре выше  $T_c$  есть два пути: Первый: при понижении температуры образец переходит в сверхпроводящее состояние, затем можно наложить магнитное поле, которое выталкивается из образца. Второй: сначала наложить магнитное поле, которое проникнет в образец, а затем понизить температуру, тогда при переходе поле вытолкнется. Выключение магнитного поля дает ту же картинку;



*в* — если бы не было эффекта Мейснера, проводник без сопротивления вел бы себя по-другому. При переходе в состояние без сопротивления в магнитном поле он бы сохранял магнитное поле и удерживал бы его даже при снятии внешнего магнитного поля. Размагнитить такой магнит можно было бы, только повышая температуру. Такое поведение, однако, на опыте не наблюдается

Рисунок 5.6. Эффект Мейснера.

### 5.1.4 Немного истории.

Ниже будет подробнее рассказано об удивительных свойствах сверхпроводников, а этот раздел завершается перечислением наиболее важных работ, выполненных физиками за время изучения сверхпроводимости.

Прежде всего это уже упомянутые открытия Х. Камерлинг-Оннеса (1911) и В. Мейснера и Р. Оксенфельда (1933). Первое теоретическое объяснение поведения сверхпроводника в магнитном поле предложено в Англии (1935) эмигрировавшими из Германии немецкими физиками Ф. Лондоном и Г. Лондоном. В 1950 году Л. Д. Ландау и Гинзбург В.Л. написали работу, в которой построили более общую теорию сверхпроводимости. Это описание оказалось удобным и используется до сих пор, оно называется теорией Гинзбурга—Ландау или  $\psi$ -теорией сверхпроводимости.

Механизм явления сверхпроводимости был раскрыт в 1957 году американскими физиками Дж. Бардином, Л. Купером и Дж. Шриффером. По заглавным буквам их фамилий эта теория называется теорией БКШ, а сам механизм (для него существенно парное поведение электронов) часто называют «куперовское спаривание», поскольку его идею придумал Л. Купер. Для развития физики сверхпроводимости большую роль сыграло установление существования сверхпроводников двух типов — I и II родов. Ртуть и ряд других сверхпроводников — это сверхпроводники I рода. Сверхпроводники II рода — это по большей части сплавы двух и большего количества элементов. Большую роль при открытии сверхпроводимости II рода сыграли работы Л. В. Шубникова с сотрудниками в Харькове в 1930-е гг. и А. А. Абрикосова в 1950-е гг.

Кроме того, большое влияние оказали открытия и исследования в 1950-х гг. соединений с относительно высокими критическими температурами, способных выдерживать весьма высокие магнитные поля и пропускать в сверхпроводящем состоянии токи большой плотности. Пожалуй, кульминацией этих исследований стали опыты Дж. Кюнцлера с сотрудниками (1960). Они продемонстрировали, что проволока из  $Nb_3Sn$  при  $T = 4,2$  К в поле 88 000 Э (более сильного поля просто не было в их распоряжении) пропускает ток плотностью 100 тыс. А/см<sup>2</sup>. Открытые в то время сверхпроводники до сих пор работают в технических устройствах. Подобные материалы выделяют сейчас в особый класс сверхпроводников, который получил название «жесткие сверхпроводники».

В 1962 году английский физик Б. Джозефсон теоретически предсказал совершенно необычные явления, которые должны происходить на контактах сверхпроводников. Эти предсказания затем были полностью подтверждены харьковскими физиками И.О. Янсоном, В.М. Свистуновым, И.М. Дмитренко, а сами явления получили название слабой сверхпроводимости или эффектом Джозефсона и быстро нашли практическое применение.

Наконец, статья (1986) работающих в Цюрихе физиков, швейцарца А. Мюллера и немца Г. Беднорца, Эти успехи получили самое широкое общественное признание. Вот лишь один из признаков такого успеха: многие из упомянутых дальше исследователей удостоены Нобелевских премий по физике. Приведем их список в хронологическом порядке:

*Хайке Камерлинг-Оннес* был удостоен Нобелевской премии по физике в 1913 году «за исследования свойств вещества при низких температурах, которые привели к получению жидкого гелия».

*Лев Давидович Ландау* был удостоен Нобелевской премии по физике в 1962 году «за пионерские теории конденсированной материи, в особенности жидкого гелия».

*Джон Бардин, Леон Н. Купер, Дж. Роберт Шриффер* разделили в 1972 году Нобелевскую премию по физике «за создание теории сверхпроводимости, обычно называемой БКШ теорией».

*Брайан Д. Джозефсон* был удостоен Нобелевской премии по физике в 1973 году «за теоретические предсказания свойств сверхпроводящего тока, проходящего через

туннельный барьер, в частности явлений, общеизвестных ныне под названием «эффектов Джозефсона» (Б. Джозефсон получил половину премии, вторую половину за другую работу получили Лео Эсаки и Айвар Джайевер<sup>1</sup>).

*Петр Леонидович Капица* был удостоен Нобелевской премии по физике в 1978 году «за фундаментальные изобретения и открытия в области физики низких температур» (вторая половина премии была присуждена за другую работу Арно А. Пензиасу и Роберту В. Вильсону).

*Георг Беднорц и Алекс Мюллер* получили Нобелевскую премию по физике в 1987 году «за важный прорыв в открытии сверхпроводимости в керамических материалах».

*Алексей Алексеевич Абрикосов, Виталий Лазаревич Гинзбург и Энтони Легетт* получили Нобелевскую премию по физике за 2003 году «за пионерский вклад в теорию сверхпроводников и сверхтекучих жидкостей».

Этот ряд достижений явно не закончен. Явление сверхпроводимости носит фундаментальный характер и во многом еще недостаточно исследовано.

### **5.1.5 Как убедиться в том, что сопротивление сверхпроводника действительно равно нулю?**

Легко нарисовать график (см. рис. 5.1 и 5.3), на котором кривая «уперлась» в ось абсцисс, труднее обрести уверенность в том, что сопротивление действительно равно нулю, а не просто очень маленькое. Измеряя сопротивление, физик использует прибор, обладающий определенной чувствительностью и рассчитанный на ту величину, которую он предполагает получить. Если измеряемая величина вдруг уменьшается даже в 10 раз, а то и в 100, стрелка прибора перестает двигаться. Именно поэтому так негладко выглядит зависимость сопротивления от температуры, которую впервые получил Оннес. Ему понадобилось около года, чтобы убедиться, что сопротивление сверхпроводящего вещества меньше чувствительности самого точного на то время прибора. Однако и это не доказывает, что сопротивление строго равно нулю. Но такого чисто экспериментального доказательства и не может быть. Физическую величину можно считать равной нулю, если ее возможное отклонение от математического значения «нуль» так мало, что его невозможно установить никакими измерениями.

В свое время еще Оннес поставил такой опыт: поместил в сосуд с жидким гелием, который служил охладителем, кольцо из сверхпроводника, в котором циркулировал ток (рис. 5.7). Если бы сверхпроводник имел отличное от нуля сопротивление, ток в кольце уменьшался бы и тогда изменялось бы магнитное поле, которое создает такой кольцевой ток. Магнитное поле можно регистрировать вне сосуда с жидким гелием. За его изменением следили просто по стрелке компаса. За те несколько часов, которые были в распоряжении Оннеса, пока не испарился жидкий гелий, никакого изменения магнитного поля не было обнаружено. Впоследствии этот опыт многократно повторялся. В 1950-е гг. за магнитным полем подобного кольца следили около полутора лет и также не обнаружили никакого изменения. Таким образом, точность утверждения о нуле сопротивления стала поистине фантастической. Если даже считать, что в пределах этой точности у сверхпроводника есть какое-то небольшое сопротивление, то и тогда уменьшение тока в небольшой катушке можно будет заметить лишь через миллионы лет.

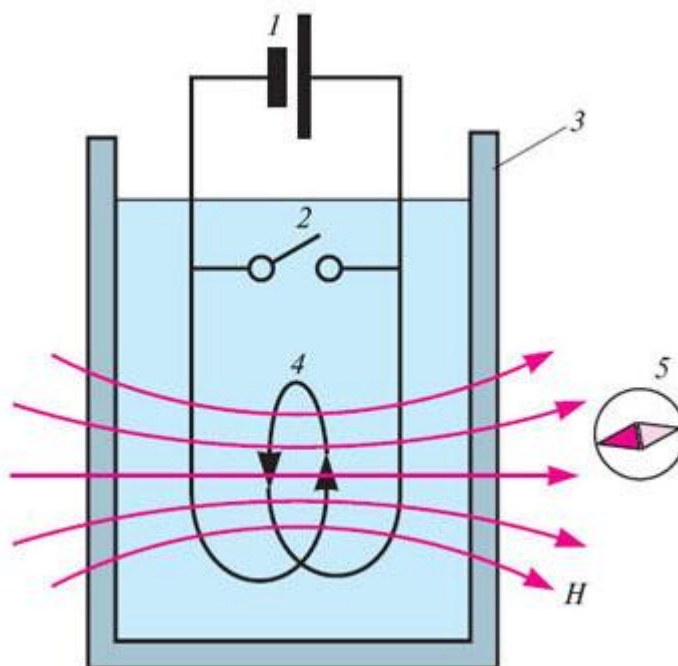


Рисунок 5.7. Принципиальная схема опыта Оннеса:

1 — источник тока; 2 — выключатель, замыкающийся, чтобы ток циркулировал в сверхпроводящем контуре внутри сосуда 3 с жидким гелием; 4 — сверхпроводящее кольцо, которое создает магнитное поле  $H$  (на рисунке обозначены его силовые линии); 5 — магнитная стрелка, с помощью которой отслеживаются изменения магнитного поля

### 5.2.1 Как происходит сверхпроводящий переход в магнитном поле

Описывая фазовый переход в сверхпроводящее состояние, мы говорим, что он происходит без затраты энергии, так как заключается лишь в изменении порядка движения электронов.

Если магнитное поле не равно нулю, это уже не так. Переход в магнитном поле требует затраты энергии на выталкивание магнитного поля из образца. Энергии для этого требуется ровно столько, сколько ее было запасено магнитным полем во всем объеме металла. Опыт показывает, что возможности сверхпроводника в этом смысле ограничены. Если напряженность магнитного поля оказывается больше некоторого значения, то при охлаждении металла оно не вытесняется и сверхпроводимость не возникает. Магнитное поле такой напряженности называется критическим для данного материала (обозначается  $H_c$ ) и зависит от температуры чаще всего так, как изображено на рис. 5.8, где эта зависимость показана сплошной линией, разделяющей график на две части — зеленую и белую



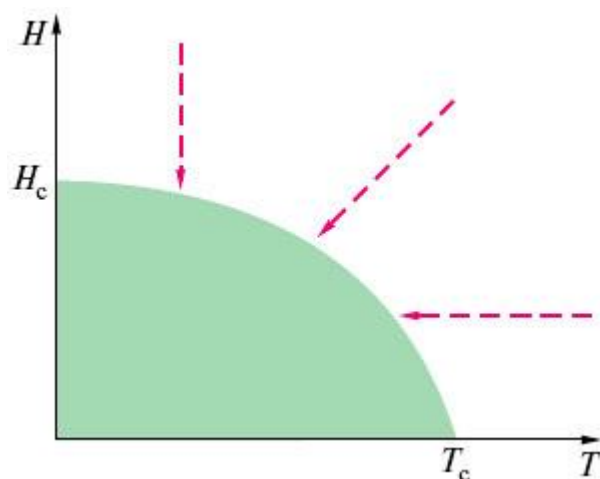


Рисунок 5.8. Фазовая диаграмма перехода нормальный металл — сверхпроводник. Штриховыми стрелками показаны возможные пути фазового перехода при изменении температуры и/или напряженности магнитного поля

Для того чтобы получить сверхпроводящее состояние, надо перейти в область, окрашенную зеленым цветом. Это можно сделать, либо уменьшая напряженность магнитного поля при постоянной температуре  $T$ , пока мы не перейдем критическое значение  $H_c(T)$ , либо понижая температуру при постоянном поле  $H$ , пока мы не перейдем критическое значение  $T_c(H)$ . Конечно, возможны и комбинированные варианты, любая «траектория» на плоскости  $(T-H)$ . Критическая температура при наличии магнитного поля меньше, чем в его отсутствие.

График на рис. 5.8 называется фазовой диаграммой, а сплошная линия — это линия фазовых переходов, разделяющая области обеих фаз. Вся эта линия отвечает фазовым переходам I рода, за исключением одной точки: в нулевом магнитном поле происходит фазовый переход II рода. Во всей области сверхпроводимости (зеленой) магнитное поле в толще сверхпроводника равно нулю, работает эффект Мейснера. Указанные величины  $H$  относятся к внешнему полю.

Для каждого материала имеются характерные значения критической температуры  $T_c$  в нулевом поле и критической напряженности магнитного поля  $H_c$  при нулевой температуре. Это координаты концов линии переходов на диаграмме. Именно о них мы и будем говорить в дальнейшем и их называть критической температурой и критическим магнитным полем. Приведем критические значения температуры и поля (при  $T \rightarrow 0$ ) некоторых сверхпроводников:

Таблица 5.1

Сверхпроводник	$T_c$ , К	$H_c$ , Э
Ртуть	4,15	410
Свинец	7,2	803
Ниобий	9,2	1970
Алюминий	1,18	100
Ванадий	5,3	1370

Несколько цифр для сравнения: типичная напряженность магнитного поля Земли 0,5 Э, а текущий по проводам в наших квартирах ток 1 А создает в изоляции провода магнитное поле напряженностью около 2 Э. Впрочем, конечно, создаются сейчас и гораздо большие поля — в электродвигателях, турбинах, специальных электромагнитах; рекордно достижимые в настоящее время напряженности постоянного магнитного поля составляют сотни тысяч эрстед. Ясно, что для промышленных применений нужны

сверхпроводники с гораздо большими критическими полями, чем указанные выше в таблице. Как правило, чем больше критическая температура  $T_c$ , тем больше критическая напряженность  $H_c$  магнитного поля. Поиск сверхпроводников со всё большими значениями  $T_c$  и  $H_c$  не прекращается.

### 5.2.2 Критический ток

Есть и еще один критический параметр, который ограничивает существование сверхпроводимости. Это критический ток. Но поскольку критический ток зависит от размеров образца, лучше говорить о критической плотности тока, т.е. о токе, который способен пропустить сверхпроводник через единичное поперечное сечение. Эту величину обозначают  $j_c$  и измеряют в  $A/m^2$  (в системе СИ), а также в  $A/cm^2$  и других единицах.

Из фазовой диаграммы (Рис.5.8) видно, что: чем больше напряженность внешнего магнитного поля, тем меньше температура, при которой наступает сверхпроводимость, а если напряженность поля  $H$  превысит  $H_c$ , то сверхпроводимости не будет вообще. Но пусть даже внешнее магнитное поле отсутствует. Если по сверхпроводнику пропускается ток, то этот ток будет создавать свое магнитное поле, которое столь же разрушающе будет действовать на сверхпроводимость. Таким образом, критическим должен становиться ток, который создает критическое магнитное поле. Это действительно оказывается так на опыте.

До сих пор упоминались два типа токов, которые могут течь в сверхпроводниках. **Во-первых**, это замкнутый экранирующий ток, который течет по поверхности образца и обеспечивает эффект Мейснера. Конечно, экранирующий ток течет только тогда, когда есть внешнее магнитное поле, которое «нужно» не впустить в сверхпроводник.

**Во-вторых**, через сверхпроводящий образец, включенный в электрическую цепь, может течь транспортный ток, который не зависит от внешнего магнитного поля. Оба эти тока имеют разное «назначение», хотя по сути и то, и другое электрический ток. Магнитное поле любого тока одинаково влияет на сверхпроводимость.

Если ток течет в толще сверхпроводника, то и магнитное поле тока должно создаваться там же. Но одно из главных свойств сверхпроводимости — эффект Мейснера — как раз и состоит в том, что магнитное поле вытесняется из объема сверхпроводника. Значит, и транспортный ток должен выталкиваться на поверхность.

Все токи в сверхпроводниках I рода поверхностные, они текут в тонком слое вблизи границы сверхпроводника с нормальной фазой. По тонким стенкам сверхпроводящей трубки будет течь точно такой же ток, что и по сплошному цилиндру.

### 5.2.3 Глубина проникновения магнитного поля в сверхпроводник

Рассмотрим поверхность сверхпроводника, на которой происходят такие важные явления (рис. 5.9). Вдоль границы протекает сверхпроводящий ток, который экранирует магнитное поле и не пускает его в глубь материала (на рисунке — влево). Этот ток течет в некотором приповерхностном слое. Если утончать этот слой, то плотность тока будет возрастать, что в конце концов приведет к разрушению материала. Но раз экранирующий ток распространяется на определенную толщину, то и магнитное поле проникает на такое же расстояние в глубь сверхпроводника и его напряженность уменьшается вглубь постепенно. На рис. 5.9 показано, как ведут себя напряженность внешнего магнитного поля и плотность тока в зависимости от расстояния в глубь сверхпроводника от плоской границы. Обе эти величины экспоненциально убывают, распространяясь на глубину, которую обычно обозначают  $\lambda_L$  и называют лондоновской глубиной проникновения (в честь братьев Лондонов).

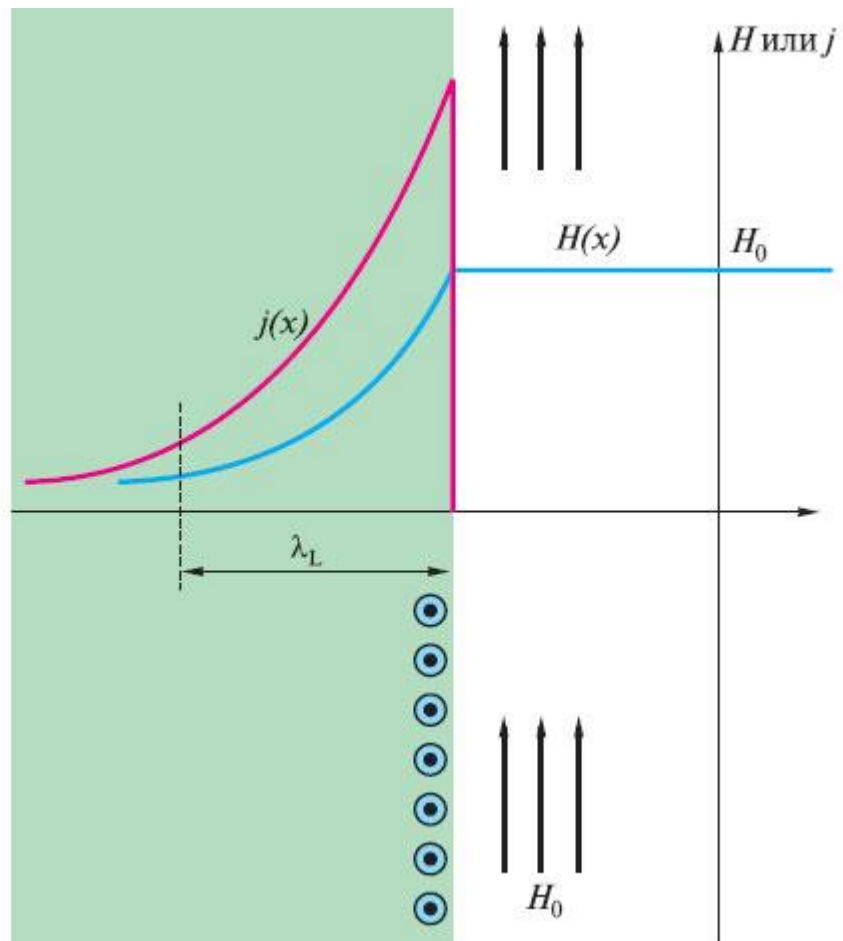


Рисунок 5.9. Граница раздела сверхпроводника (слева, зеленым цветом) и магнитного поля (справа, стрелками обозначены силовые линии магнитного поля). Кружки с точками внутри обозначают текущий по поверхности сверхпроводящий ток, направленный на нас. Поле спадает плавно (по экспоненте), глубиной его расстояния, на котором напряженность падает в  $e$  раз (где  $e \approx 2,72$  — основание натурального логарифма). Красная линия — зависимость плотности тока от расстояния поперек плоской границы сверхпроводника проникновения условно считается

Глубина проникновения  $\lambda_L$  оказывается различной для разных сверхпроводников. Она зависит от свойств материала. Ее значения для некоторых сверхпроводников (в анстремах) приведены в следующей таблице 5.2:

Таблица 5.2

Олово	$\lambda_L=51$ нм	Ртуть	$\lambda_L=41$ нм
Алюминий	$\lambda_L=50$ нм	Ниобий	$\lambda_L=47$ нм
Свинец	$\lambda_L=39$ нм	Таллий	$\lambda_L=92$ нм

Данные значения  $\lambda_L$  относятся к нулевой температуре и отражают проникновение магнитного поля как бы при «максимальной» сверхпроводимости, когда все электроны становятся «сверхпроводящими», а «нормальная» электронная жидкость совсем исчезает. С ростом температуры от нуля до критической  $\lambda_L$  возрастает. Исчезновение сверхпроводимости при нагревании можно представить как процесс всё большего

проникновения магнитного поля, пока наконец при критической температуре оно не захватит весь образец (см. рис.5.10).

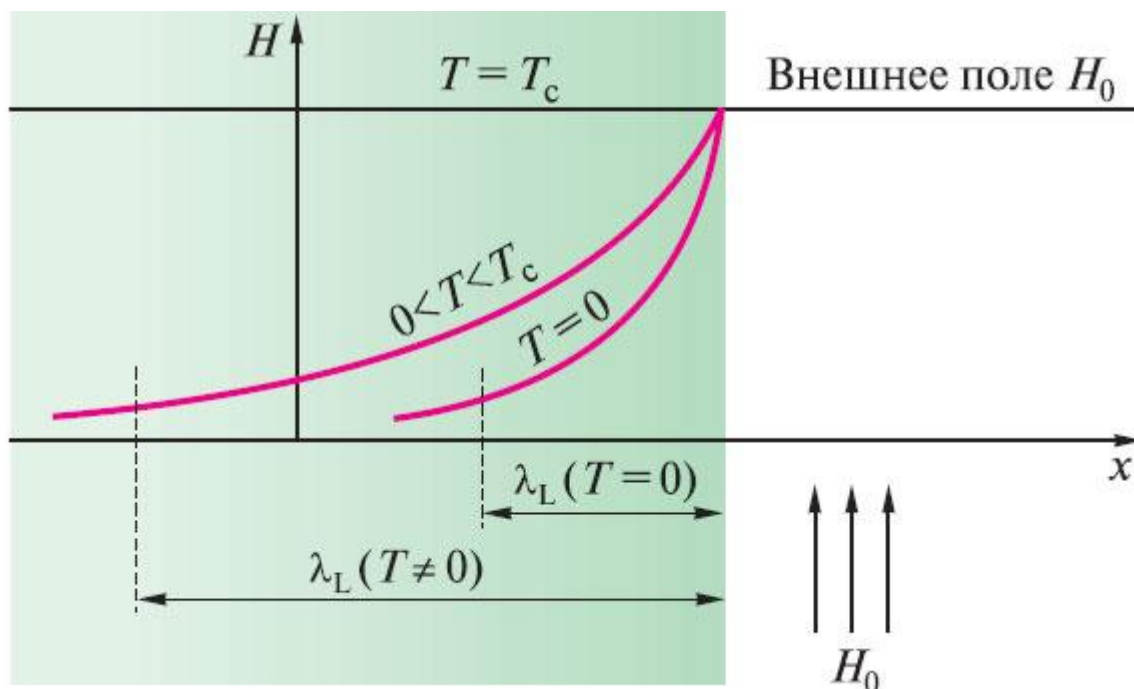


Рисунок 5.10. Чем выше температура, тем глубже проникает в сверхпроводник магнитное поле

Численные значения глубины проникновения магнитного поля даны в ангстремах (Å). Это атомная единица длины:  $1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ см} = 0,1 \text{ нм}$ . Обычно расстояния между атомами в кристаллах составляют несколько ангстрем, причем изменение этих расстояний даже на одну сотую ангстрема существенно влияет на свойства кристалла.

Глубина проникновения оказывается гораздо больше, чем эти атомные расстояния. Область проникновения магнитного поля и сверхпроводящего тока распространяется на сотни и тысячи атомных слоев. Если она будет «слишком» тонкой, «не успеют» сформироваться сверхпроводящие свойства. Ведь сверхпроводимость — это свойство системы атомов, а не отдельных атомов.

### 5.3.1 Сверхпроводники II рода

Существует целый класс сверхпроводников, у которых магнитные свойства более сложные. Это в основном сплавы, а из чистых элементов — ниобий. Они получили название сверхпроводников II рода. Первоначально изучавшиеся сверхпроводники, такие, как ртуть, свинец, алюминий, назвали сверхпроводниками I рода.

Чем различаются эти два рода сверхпроводимости?

*Сверхпроводники I рода* вытесняют магнитное поле и способны «бороться» против него, пока его напряженность не достигла критического значения  $H_c$ . Выше этого предела вещество переходит в нормальное состояние. В промежуточном состоянии образец как бы впускает в себя магнитное поле, однако с точки зрения физики точнее сказать, что образец просто разбивается на «большие» соседствующие куски — нормальные и сверхпроводящие. Через нормальные «протекает» магнитное поле напряженностью  $H_c$ , а в сверхпроводящих, как и положено, магнитное поле равно нулю.

*Сверхпроводники II рода* также вытесняют магнитное поле, но только очень слабое. При повышении напряженности магнитного поля сверхпроводник II рода «находит возможность» впустить поле внутрь, одновременно сохраняя сверхпроводимость. Это происходит при напряженности поля, намного меньшей  $H_c$ : в сверхпроводнике самопроизвольно зарождаются вихревые токи.

Вихревое состояние сверхпроводников II рода теоретически предсказал советский физик А. А. Абрикосов в работе, опубликованной в 1957 году.

Токовые вихри можно уподобить длинным соленоидам с толстой обмоткой (рис. 5.11), только ток в них течет не по проводам, а прямо в толще сверхпроводника, не растекаясь в стороны и не меняя своей силы со временем, — ведь это сверхпроводящий ток. Как и в любой катушке индуктивности из провода, в таком вихре создается магнитное поле, т.е. в толще сверхпроводника формируется нормальный канал, вбирающий в себя струйку потока магнитного поля. Диаметр этого вихревого канала строго задан, он не зависит от внешнего магнитного поля и меняется от сверхпроводника к сверхпроводнику, а численно составляет около  $10^{-7}$  см — гораздо меньше, чем обычные размеры областей промежуточного состояния сверхпроводников I рода.

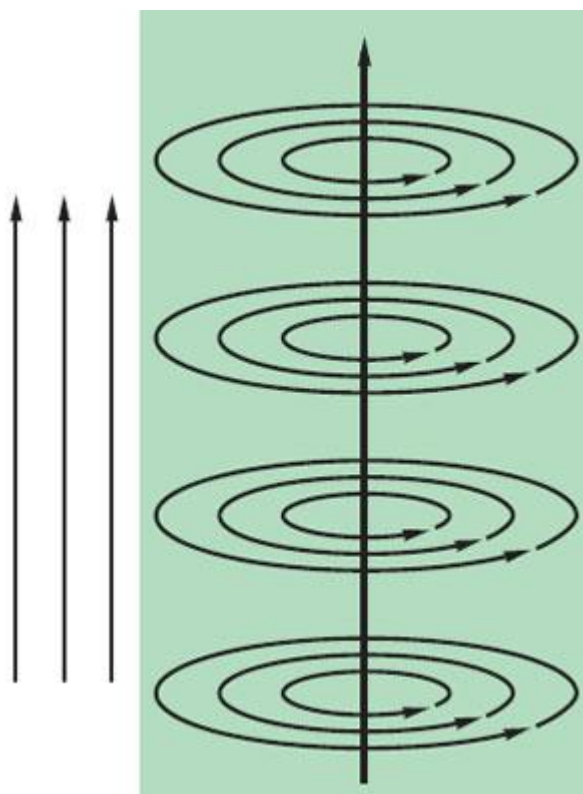


Рисунок 5.11. Схематическое изображение вихря в сверхпроводнике II рода. Вихрь параллелен внешнему магнитному полю. Силовые линии поля снаружи проводника и в центре вихря обозначены прямыми стрелками, а вихревые токи — замкнутыми круговыми стрелками

### 5.3.2 Вихри

Вихри в сверхпроводниках — очень красивое и не очень обычное явление, и пока их не обнаружили экспериментально, в существование вихрей верили очень немногие.

В сверхпроводнике II рода ось вихря ориентирована параллельно внешнему магнитному полю. Вихри появляются тогда, когда включается поле, и «входить» или «выходить» из образца могут только через «боковую» поверхность. Вихри можно уподобить дыркам в сыре, по ним магнитное поле проникает в толщу сверхпроводника.

Условно можно сказать, что каждый вихрь захватывает и вносит внутрь сверхпроводника «одну» силовую линию магнитного поля. Если повышать напряженность внешнего магнитного поля, то размеры каждого вихря и поток магнитного поля, который они проводят, не увеличиваются. Просто возрастает количество вихрей и уменьшается расстояние между ними.

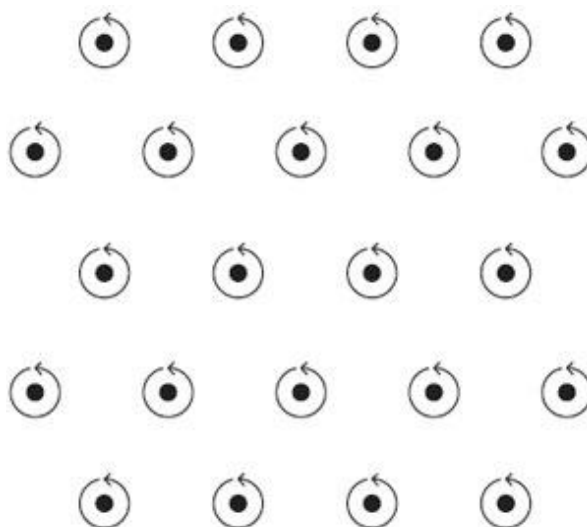


Рисунок 5.12. *а* Так выглядит треугольная решетка вихрей, если смотреть в направлении магнитного поля. Каждый кружок со стрелкой условно изображает вихревой ток, а точка в середине кружка — направленную к нам силовую линию магнитного поля. Каждые три соседних вихря образуют правильный треугольник

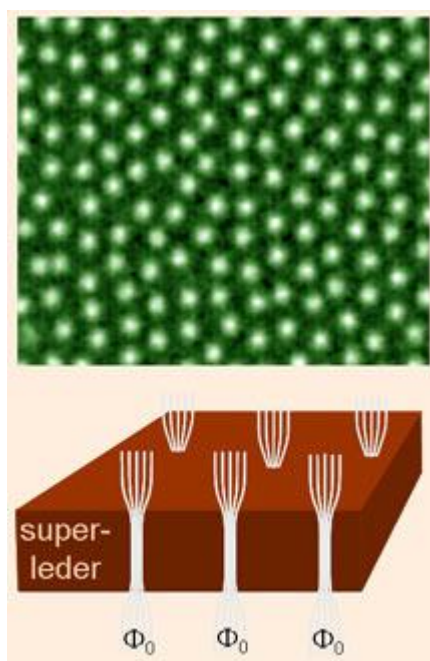


Рисунок 5.12. *б* Магнитооптический снимок (из доклада *Алексей Алексеевич Абрикосов, Виталий Лазаревич Гинзбург и Энтони Легетт* при вручении Нобелевской премии по физике в 2003 году «за пионерский вклад в теорию сверхпроводников и сверхтекучих жидкостей».)

Вихри «небезразличны» друг другу: текущие в них токи создают взаимные помехи, поэтому параллельные вихри отталкиваются. Они стараются держаться подалеже друг от друга, но когда их много, то отталкивание идет со всех сторон.

Подобно атомам кристалла, вихри образуют правильную решетку. Если смотреть в направлении магнитного поля, как бы с торца цилиндров вихрей, то, как правило, получается картина треугольной решетки, условно изображенная на рис. 5.12. Ее удалось наблюдать экспериментально приблизительно теми же способами, что и промежуточное состояние сверхпроводников I рода, но, конечно, с помощью микроскопа.

Вихри возникают, если напряженность внешнего магнитного поля достигает некоторого нового для нас критического значения, называемого нижним критическим полем  $H_{c1}$ . В момент, когда напряженность поля достигла значения  $H_{c1}$ , в сверхпроводник проникли первые вихри. При дальнейшем повышении напряженности количество вихрей увеличивается, а расстояние между ними уменьшается, т.е. магнитное поле как бы сжимает решетку вихрей до тех пор, пока она не разрушится; тогда вихри сольются и произойдет переход в нормальное состояние. Только в этот момент исчезает сверхпроводимость. Это происходит при достижении верхнего критического поля  $H_{c2}$ .

Вот так сверхпроводник II рода ухитряется «примирять» сверхпроводимость и магнитное поле. Конечно, вне вихрей магнитное поле равно нулю, а сердцевина вихря находится в нормальном состоянии. Но можно рассчитать некоторое среднее поле: внутри сверхпроводника I рода оно будет в точности равно нулю, а в сверхпроводнике II рода — нет (рис. 5.13). Можно сказать, что  $H_{c1}$  гораздо меньше  $H_c$ , зато  $H_{c2}$  гораздо больше  $H_c$ , и это чрезвычайно важно для практического применения сверхпроводимости.

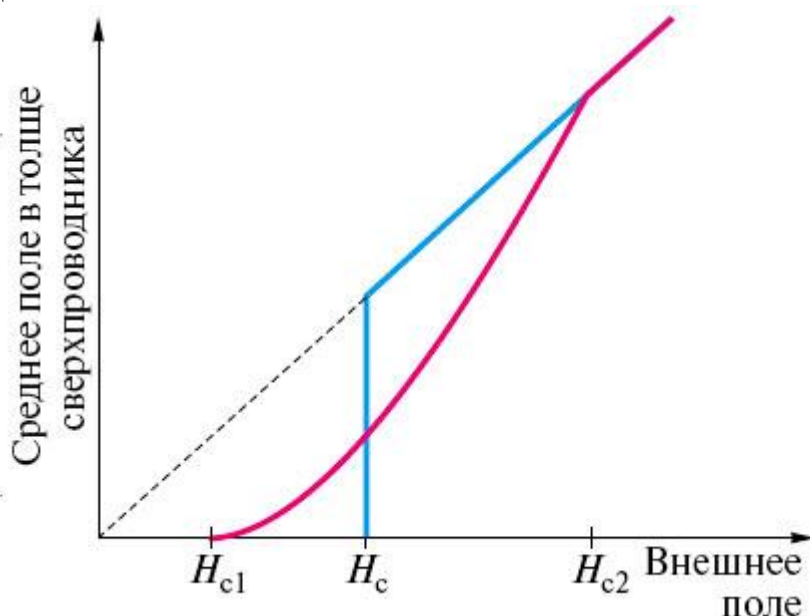


Рисунок 5.13. Для сравнения на одном графике условно изображена зависимость среднего поля в толще сверхпроводника от внешнего магнитного поля для сверхпроводника I рода (синяя линия) и для сверхпроводника II рода (красная линия)

Сверхпроводимость II рода значительно труднее разрушить магнитным полем, поскольку велико поле  $H_{c2}$ . Из таблицы видно, какие гигантские поля способны выдерживать некоторые сплавы (из которых сейчас изготавливают сверхпроводящие провода) без разрушения сверхпроводимости.

Таблица 5.3

Вещество	$T_c$ , К	$H_{c2}$ , Э, при 4,2 К
NbTi	8-10	90 000 – 130 000
V <sub>3</sub> Ga	14,5	220 000
Nb <sub>3</sub> Sn	18	230 000
V <sub>3</sub> Si	17	230 000
Nb <sub>3</sub> Ga	20,3	340 000
Nb <sub>3</sub> Al <sub>0,7</sub> Ge <sub>0,3</sub>	20,7	370 000
Nb <sub>3</sub> Ge	24	400 000

В этой таблице перечислены весьма известные в истории исследования сверхпроводимости II рода вещества. Так, Nb<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub> и Nb<sub>3</sub>Sn важны для изготовителей сверхпроводящих проводов, Nb<sub>3</sub>Al<sub>0,7</sub>Ge<sub>0,3</sub> — первый «водородный» сверхпроводник (т.е. его критическая температура выше температуры кипения жидкого водорода), Nb<sub>3</sub>Ge — «чемпион» по критической температуре до 1986 года, до открытия высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП). У ВТСП-материалов верхние критические поля еще больше. Например, у керамики Bi–Sr–Ca–Cu–O поле  $H_{c2}$  при температуре 4,2 К превышает  $2 \cdot 10^6$  Э! Если вам нужны высокие магнитные поля, то без таких материалов их не получить.

### 5.3.3 Движение вихрей

Вихрь как целое может передвигаться в толще сверхпроводника. Ведь это вихревой ток, который взаимодействует с другим током или магнитным полем. Оказывается, что движение такого вихря происходит с трением, и это очень неприятное обстоятельство.

Если пропускать по сверхпроводнику какой-либо ток — транспортный ток, он начнет взаимодействовать с вихрями и двигать их. На трение вихрей при их движении будет затрачиваться энергия. Но это означает, что возникло электрическое сопротивление и перестало «работать» одно из главных свойств сверхпроводимости.

Получается, что критическая плотность тока сверхпроводников II рода определяется не количеством сверхпроводящих электронов и не количеством вихрей, а их способностью к движению. Ток без сопротивления течет только тогда, когда вихри удается как-то закрепить.

Это возможно, поскольку вихри «цепляются» за дефекты кристаллической решетки металла. Конечно, сила их взаимодействия с дефектами зависит от вида дефекта. Вихрь просто «не заметит» единичный дефектный атом: атом слишком мал для него. Удержать на себе вихри способны лишь «протяженные» дефекты — искажения кристаллической решетки, включающие мириады атомов. Тогда транспортный ток будет обтекать вихри без сопротивления.

Вот такой парадокс: чтобы увеличить проводимость нормального металла, металлурги стараются сделать его как можно чище и совершенней. А для того чтобы сверхпроводник был способен нести как можно больший ток без сопротивления, надо его специальным образом «портить».



### 5.4.1 Техника сверхпроводимости.

Знакомство с удивительными свойствами сверхпроводящих материалов сразу вызывает мысль о необходимости их применения в технике. Этой задачей стали заниматься еще в 1920-х гг. Очень заманчиво не тратить энергию на потери в проводах. Стоит только напомнить, что в современных воздушных линиях электропередачи теряется до 10% передаваемой энергии и еще больше потери энергии на преобразование тока.

Однако не так-то просто заменить все провода на сверхпроводящие. Первая и очевидная трудность — нужны низкие температуры. Подбираться к абсолютному нулю температур непросто и недешево. Многие стоящие на этом пути трудности уже преодолены. Скажем, затраты на собственно охлаждение не очень велики. Более существенным препятствием является сложность соответствующей аппаратуры, для создания и обслуживания которой требуются «высокая» технология и высокая квалификация.

Все работающие сверхпроводящие устройства должны быть тщательно изолированы от внешней среды. Гелий — дорогой и редкий материал, поэтому для уменьшения его потерь применяется дополнительное внешнее охлаждение жидким азотом. Такое двойное охлаждение сильно усложняет аппарат. Уже отсюда ясно, почему столь большое внимание уделялось повышению критической температуры сверхпроводимости и почему столь большой отклик вызвали во второй половине 1980-х гг. открытия ВТСП-материалов<sup>1</sup>. Об открытии ВТСП мы расскажем дальше, а сейчас кратко опишем уже существующие сверхпроводящие устройства.

Реализовать идею линии электропередачи без потерь пока не удалось. В настоящее время технически сложно создать столь протяженное и равномерно охлаждаемое устройство. Пока работают лишь компактные сверхпроводящие устройства, которые удобно охлаждать и защищать. Первые такие устройства появились в 1960-х гг. после того, как были открыты материалы, пригодные для изготовления проводов. По большому счету, два главных вида применений сверхпроводимости в технике — магниты с обмоткой из сверхпроводящего провода и СКВИДы.

### 5.4.2 Магниты

С постоянными (природными) магнитами человечество познакомилось достаточно давно, однако для большинства практических применений они непригодны. Напряженность их магнитного поля не очень велика и к тому же может изменяться во времени из-за воздействия внешних условий. Поэтому вот уже в течение многих лет для получения магнитных полей используются электромагниты. (Самые первые модели электромагнитов относятся к 1820-м гг.) Электромагнит обычно состоит из сердечника и намотанного на него провода, по которому течет ток. Создаваемое при этом магнитное поле пропорционально силе тока и количеству витков.

Создание магнитов со всё большими напряженностями магнитного поля сопровождалось увеличением силы тока и потерь энергии на джоулеву теплоту. Уже в 1930-е гг. для создаваемых крупных магнитов потребовалось водяное охлаждение, а получение напряженностей в десятки тысяч эрстед затруднительно без использования сверхпроводимости.

Сейчас в мире серийно производятся многие виды сверхпроводящих магнитов. Еще более велико разнообразие магнитов, которые изготавливаются для специальных, часто уникальных установок научного и промышленного назначения. Несколько «простых» магнитов приведены на рисунке 5.14.

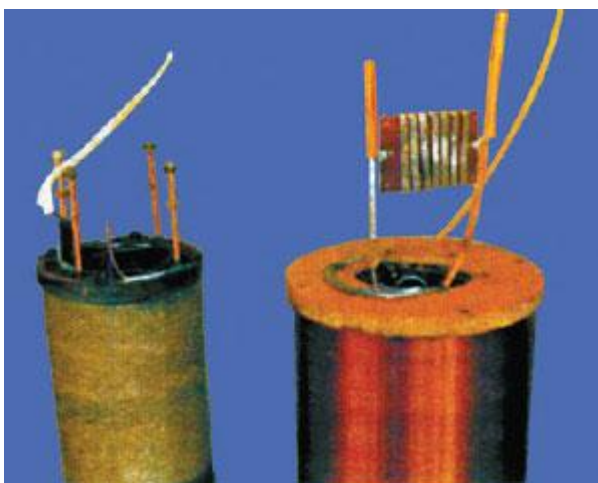


Рисунок 5.14 Лабораторные сверхпроводящие соленоиды

Путь к созданию сверхпроводящих магнитов был достаточно сложным. Первоначально главным препятствием выступали низкие критические поля сверхпроводников I рода. С открытием сверхпроводников II рода начались практические попытки создания сверхпроводящих магнитов. При этом инженеры столкнулись с различного рода неустойчивостями сверхпроводящих магнитных систем. Вот картина одной из них.

Сверхпроводящий магнит располагается в сосуде с жидким гелием. Через специальный канал в сосуд вводятся провода, по которым получает питание обмотка магнита. По этому же каналу выходят пары испаряющегося гелия и в стационарных условиях подается жидкий гелий для компенсации испарения. Оказалось, что этого недостаточно, чтобы поддерживать магнит в рабочем состоянии. В 1960-е гг. случались аварии: резко увеличивалось тепловыделение, бурно испарялся жидкий гелий вместе с клочками обмотки и изоляции. После такой аварии магнит не годился к эксплуатации — его обмотка (находившаяся в жидком гелии!) была расплавлена.

Плотность тока в магните близка к критической. По случайной причине в какой-то очень небольшой зоне обмотки сверхпроводник может перейти в нормальное состояние. Этот кусочек провода уже обладает сопротивлением (и довольно значительным по сравнению, например, с медью). На сопротивлении начинает выделяться теплота, и нормальный кусочек провода становится интенсивным нагревателем. Выделение теплоты приводит к переходу в нормальное состояние соседних участков провода, сопротивление и потери еще больше увеличиваются, и процесс может развиваться лавинообразно. Запасенная энергия магнита превращается в теплоту и не только испаряет весь жидкий гелий, но и разрушает обмотку.

Для стабилизации сверхпроводящих магнитов были созданы условия для саморассасывания случайно возникающих нормальных зон. Для этого сверхпроводник покрывается слоем хорошего нормального металла, обычно меди, теплопроводность которой гораздо больше, а удельное сопротивление гораздо меньше, чем у сверхпроводящего материала в нормальном состоянии. Медь шунтирует участки, на которых произошел переход в нормальное состояние, а также способствует быстрому отводу теплоты от зародыша нормальной фазы.

Впрочем, в сверхпроводящих устройствах разного назначения применяются провода различной конструкции, и на этом стоит остановиться поподробнее.

### 5.4.3 Сверхпроводящие НТСП-провода

Сверхпроводящие провода разительно отличаются от тех, что применяются в электрических бытовых устройствах.

Высокие магнитные поля способны выдерживать лишь сверхпроводники II рода. Они «впускают» в себя магнитное поле в виде вихрей. Но движение этих же вихрей обуславливает появление электрического сопротивления, и большое критическое поле «компенсируется» малой критической плотностью тока. В практических условиях избежать движения вихрей весьма непросто: при изменениях тока меняется магнитное поле, значит, часть вихрей должна «покинуть» материал или, наоборот, «войти» в него. Механические напряжения проводов также вызывают движения вихрей.

Потребовались длительные усилия для создания материалов, структура которых препятствует движению вихрей. Для этого были созданы специальные сложные технологии, включающие множество этапов повторных плавок и волочений, отжига иковки, химической обработки и т.д. Фактически создана специальная область металлургии и материаловедения.

К материалам для сверхпроводящих НТСП-проводов относятся в первую очередь сплавы ниобия Nb с титаном Ti. Это наиболее часто используемый материал, провода из него производятся в ряде стран серийно (рис. 5.15). Более высокими характеристиками обладает соединение Nb<sub>3</sub>Sn. Оно выдерживает поле напряженностью до 100 000 Э одновременно с плотностью транспортного тока до 10<sup>3</sup> А/мм<sup>2</sup>! Напомним, что бытовой провод сечением 1 мм<sup>2</sup> предназначен для токов, не превышающих 1–2 А во избежание расплавления.

Соединение Nb<sub>3</sub>Sn также используется для конструирования проводов, хотя такие провода делать гораздо сложнее, чем ниобий титановые. Ранее уже говорилось, что «хорошими» сверхпроводящими свойствами обладают, как правило, металлы с «плохими» нормальными свойствами. Например, сверхпроводники в нормальной фазе гораздо хуже проводят теплоту и ток, чем, скажем, чистая медь. Кроме того, большинство сверхпроводников, в том числе Nb<sub>3</sub>Sn, хрупкие. Обычные провода легко изгибать и даже плести из них кружевные узоры. Со сверхпроводящим материалом надо обращаться гораздо аккуратнее; пожалуй, среди НТСП-проводов единственным приятным исключением являются ниобий титановые сплавы, которые обладают достаточной для изготовления проводов пластичностью. И они пока наиболее часто используются на практике.

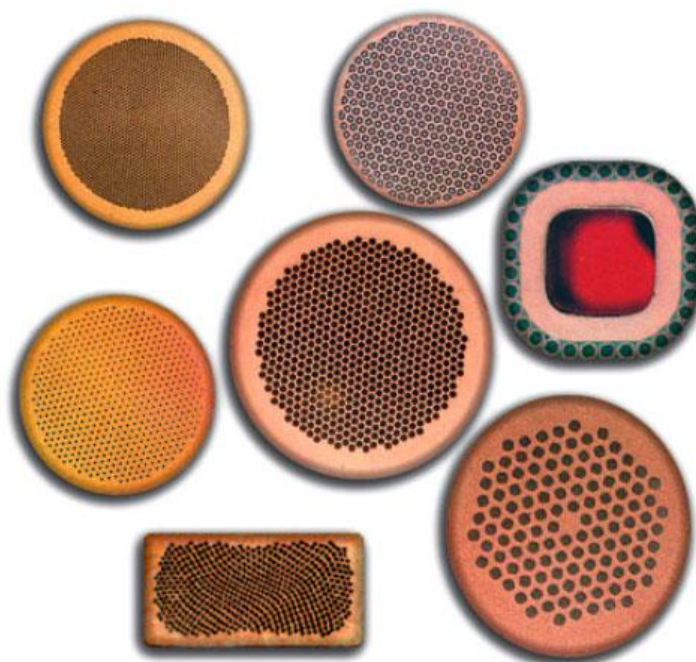


Рисунок 5.15 Сечения промышленных сверхпроводящих проводов на различных этапах их «сборки»

Трудно даже перечислить все проблемы, возникающие при конструировании сверхпроводящих проводов. Решая их, конструктор должен совместить противоречивые требования. Так, для обеспечения стабильности желательно добавлять в провод побольше меди. Но тогда увеличивается его масса и уменьшается средняя плотность тока. Низкое удельное сопротивление меди способствует подавлению неустойчивостей, но зато увеличивает потери в переменном магнитном поле. (А в любом устройстве это поле будет меняться как минимум в моменты включения и выключения.)

Сверхпроводящие жилки провода, которые должны иметь диаметр менее 0,1 мм, располагаются в медной матрице. Жилки обязательно нужно скручивать относительно продольной оси провода. На рисунке 5.15 видны не просто сечения различных проводов, а разные фазы «сборки» сверхпроводящего провода. Пучок тоненьких сверхпроводящих жилок покрывается медью и скручивается, затем эта операция продлевается с полученными более толстыми жилками и т.д. Общее число собственно сверхпроводящих ниточек в сечении провода достигает десятков и сотен тысяч!

В крупных устройствах стабилизирующего влияния меди недостаточно и провод по всей длине дополнительно охлаждают жидким гелием, для чего в медной матрице оставляют специальные каналы.

Так что сверхпроводящий провод — весьма сложная и дорогая конструкция. Впрочем, такие утверждения всегда относительны. Килограмм сверхпроводящего материала для провода во много раз дороже килограмма меди. Но если сравнить стоимость проводов, рассчитанных на равную силу тока, то сверхпроводящий провод окажется дешевле медного.

#### 5.4.4 Сверхпроводящие ВТСП-провода

В начале XXI века начинается переход к производству и использованию сверхпроводящих ВТСП-проводов. Эти провода представляют собой ленты в отличие от более привычных проводов круглого сечения. ВТСП-провода переходят в сверхпроводящее состояние при температурах выше азотной, но имеют при азотной

температуре сравнительно малые критические токи. В целом ВТСП-провода характеризуются довольно резкой зависимостью критического тока и напряженности магнитного поля от температуры и при температурах около 20 К имеют критическую плотность тока, которая превосходит параметры обычных низкотемпературных проводов ( $\text{NbTi}$  и  $\text{Nb}_3\text{Sn}$ ). Возможность работать при 20–25 К обуславливает гигантский прогресс, поскольку позволяет использовать в прикладных устройствах, например, таких, как томографы, менее мощные и более дешевые охлаждающие устройства.

Среди ВТСП-проводов выделяют провода двух поколений. Провода 1-го поколения — это провода на основе серебряной матрицы с микроканалами, в которых находится сверхпроводящая керамика, как правило,  $\text{Bi-Sr-Ca-Cu-O}$ . Такие провода доступны на рынке с 2000 года и имеют длины до 1,5 км. Недостатки их — наличие больших теплопритоков и механическая хрупкость. Конструкция проводов 2-го поколения решает эту проблему. Эти провода представляют собой многослойную структуру, которая конденсируется на ленту из нержавеющей стали. Важную роль играет слой  $\text{MgO}$ , который конденсируется непосредственно на нержавеющую ленту под углом 30–40°. Косое напыление создает на поверхности  $\text{MgO}$  одинаково направленные борозды. Эти борозды служат для ориентации кристаллов ВТСП-керамики, которая конденсируется непосредственно на  $\text{MgO}$ .

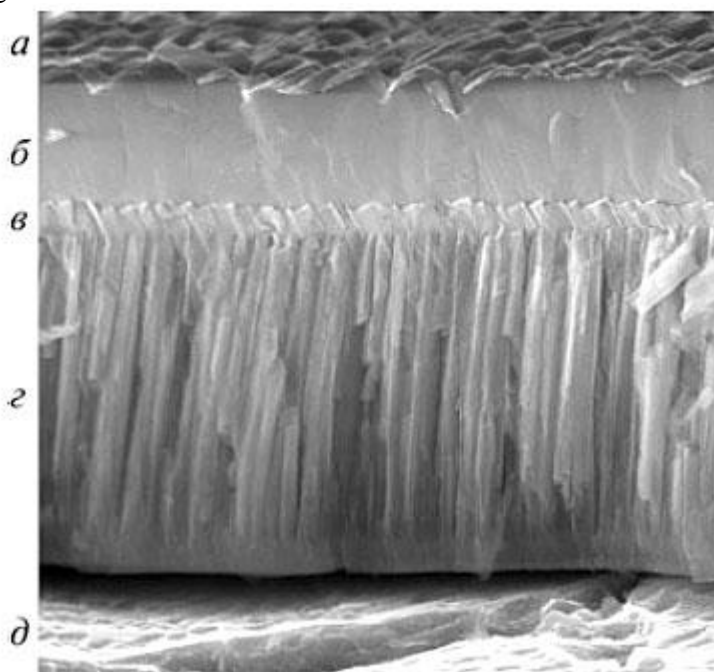


Рисунок 5.16 Структура ВТСП-провода 2-го поколения: *a* — защитный слой  $\text{Cu}$ ; *b* — керамика  $\text{Y-Ba-Cu-O}$ ; *c* — ориентированный слой  $\text{MgO}$ ; *z* — неориентированный слой  $\text{MgO}$ ; *d* — лента из нержавеющей стали

В качестве ВТСП-керамики используется  $\text{Y-Ba-Cu-O}$  или близкие к ней по структуре керамики. Слой ВТСП-пленки имеет толщину менее 2 мкм. Структура ВТСП-провода 2-го поколения показана на рис. 5.16. Новые сверхпроводящие провода разрабатываются очень быстрыми темпами, и в ближайшее время возможно появление новых композитных материалов с уникальными свойствами для технических применений. В целом эта область находится на пороге нового технического бума, который будет связан с разработкой и применением двигателей на основе новых сверхпроводящих проводов с использованием безжидкостного охлаждения систем при помощи охладителей. Кроме того, активно разрабатываются накопители энергии, токоограничители и другие технические устройства для больших энергетических систем.

### 5.4.5 Применения сверхпроводящих магнитов 1

Сильные магнитные поля необходимы прежде всего при проведении исследований. И здесь сверхпроводящие магниты применяются активно. Некоторые установки без них невозможно создать в принципе. На рис. 5.17 приведен снимок этапов сборки сверхпроводящих магнитов для установки «Токамак-15». Она предназначена для получения и исследования плазмы при высоких температурах и плотностях. Установки семейства «Токамак» представляют собой тор (или, попросту говоря, «бублик»), внутри которого магнитное поле должно удерживать высокотемпературную плотную плазму. Магнитное поле очень сложной конфигурации создается сверхпроводящей магнитной системой, состоящей из большого количества обмоток нескольких видов. Один из элементов системы виден на рис.5.18. Вот несколько параметров, характеризующих размеры и сложность системы: большой радиус тора составляет почти два с половиной метра, токи в обмотках достигают 3700 А, а радиальная сила, которая будет действовать на одну катушку в рабочем состоянии, достигает 10 т.

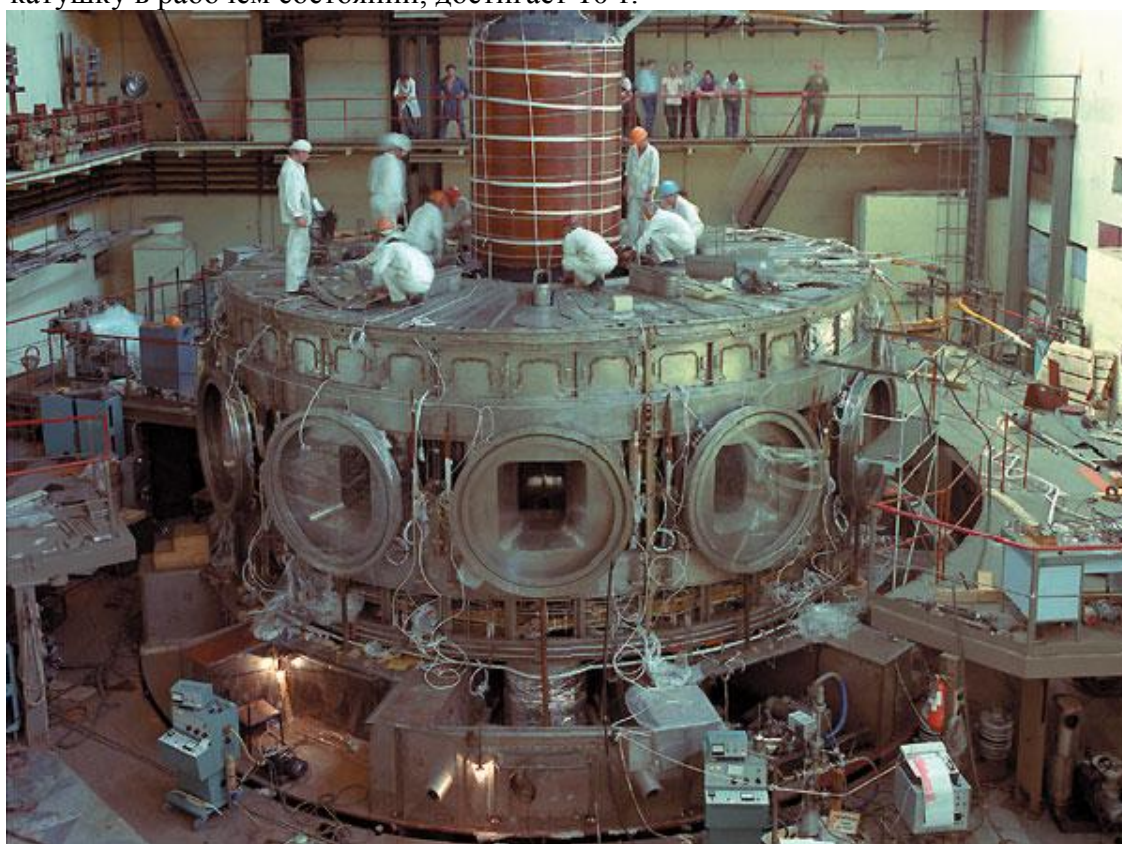


Рисунок 5.17 Момент сборки установки «Токамак-15» (1988 год, Институт атомной энергии им. И. В. Курчатова). Существенной частью установки является создающая тороидальное магнитное поле сверхпроводящая магнитная система

Конструирование подобных плазменных установок немислимо без сверхпроводящих магнитов, из которых построены и магнитные системы новых ускорителей элементарных частиц. Создание таких систем характеризует сложность задач, которые научились решать. Установка «Токамак» стала основой международного проекта экспериментального термоядерного реактора ИТЭР. Общая стоимость разработки проекта составила около 2 млрд долл. США В 2005 году было определено место его строительства — местечко Кадараш во Франции, недалеко от Марселя. Сейчас находится на стадии строительства.

Схематически реактор в разрезе изображен на рис. 5.18. Сверхпроводящие магниты, создающие поля напряженностью до 60 000 Э, являются одной из ключевых частей устройства. Для их работы необходим криостат, в полости которого смонтирован собственно токамак. Криостат имеет форму вертикально стоящего герметизированного цилиндра с полусферическими торцами. Межстенное пространство шириной 200 мм может откачиваться либо заполняться гелием. Объем криостата около 30 000 м<sup>3</sup>; суммарная площадь стенок около 700 000 м<sup>2</sup>.

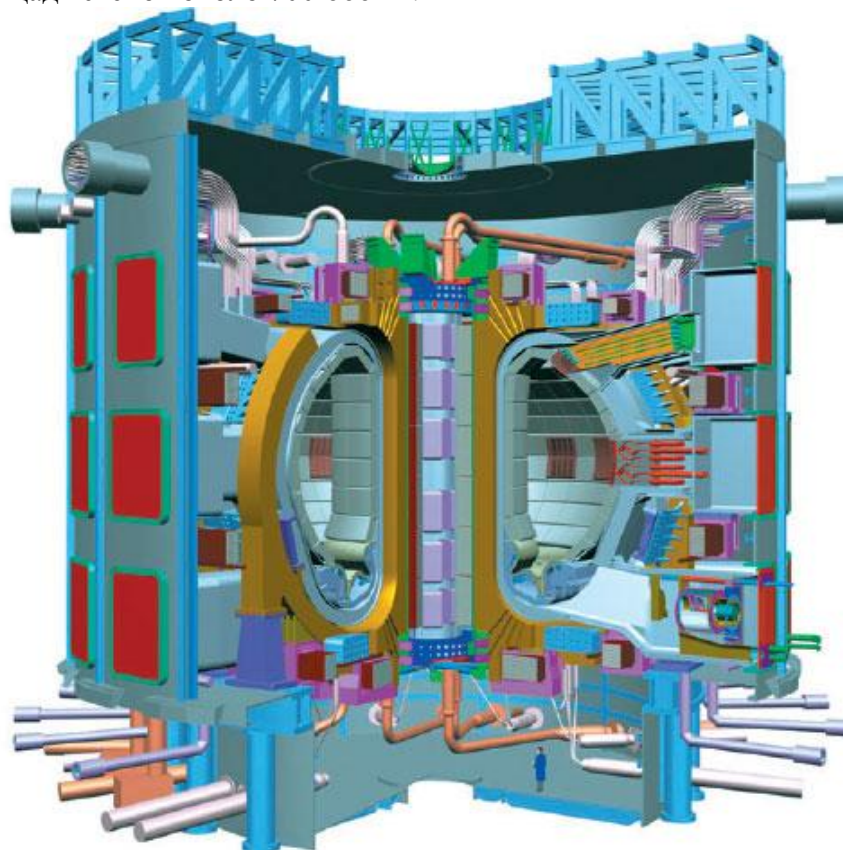


Рисунок 5.18 Схема реактора ИТЭР. Реактор состоит из вакуумной камеры, сверхпроводящих магнитов для создания тороидального и полоидального полей, криостата, blankets, в котором должно проходить воспроизводство трития, системы дополнительного нагрева, системы подпитки реактора топливом, системы очистки плазмы от «шлаков» (дивертор), системы ограничения размеров плазмы (порт-лимитер) и др. Съем теплоты будет осуществляться водой. Внешние габариты реактора: диаметр 40 м, высота 40 м

Комплекс реактора ИТЭР будет размещен на территории 0,7 × 1,2 км. Помимо здания собственно реактора на этой территории должно быть сооружено еще около 30 зданий — для криогенной фабрики, очистки и подготовки топлива (трития), мощной системы электропитания, системы управления и сбора информации и многие другие. Полная проектная термоядерная мощность реактора должна составить 500 МВт.

#### 5.4.6 Применения сверхпроводящих магнитов 2

Сверхпроводящие магниты используются в *ЯМР-томографах* (ЯМР — ядерный магнитный резонанс). Это — медицинский прибор, использующий свойство ядер некоторых веществ (например, водорода) давать резонансный отклик на слабое электромагнитное излучение, причем частота резонанса пропорциональна напряженности магнитного поля. Анализ (компьютерный) отклика ядер в разных частях организма

позволяет получать послойное контрастное изображение любых тканей, даже мягких, что очень сложно достичь другими методами. Можно надеяться, что в перспективе ЯМР-томограф позволит осуществлять и биохимический анализ.

В рабочей полости прибора сверхпроводящий магнит создает магнитное поле напряженностью 15–20 тысяч эрстед. Для получения хорошего изображения однородность поля в полости должна быть не хуже 0,1%. По сравнению с рентгеноскопией ЯМР-томография не только более мощное диагностическое средство, но и безопасное: многолетние исследования пока не выявили каких-либо отрицательных последствий кратковременного пребывания человека в сильном магнитном поле.

Идея использования ЯМР-томографии в медицине была высказана в 1971 году. Промышленный выпуск приборов начался в 1982 году. Уже в конце 1985 года в мире насчитывалось около 300 томографов медицинского назначения. В начале XXI века без томографа не обходится ни один приличный диагностический центр. Это и большое технологическое достижение: эксплуатирующие томографы специалисты медики не очень задумываются о сложности примененных решений. Скажем, в нормальных условиях долив жидкого гелия требуется раз в три года.

Весьма заманчивы перспективы применения сверхпроводящих магнитов в *энергетике*. Сверхпроводящее электрооборудование позволит резко увеличить электрические и магнитные нагрузки в элементах устройств, благодаря чему резко сократятся их размеры. Плотность тока в сверхпроводящих проводах в сотни раз превышает плотность тока в обычных проводах. Напряженность магнитного поля можно будет довести до 10-30 тысяч эрстед, что на порядок больше, чем в обычных машинах. Так как размеры электротехнических устройств обратно пропорциональны произведению допустимой плотности тока на индукцию магнитного поля, то ясно, что применение сверхпроводников уменьшит размеры и массу электрооборудования во много раз. В ряде стран разрабатываются электронакопительные системы на сверхпроводящих магнитах (Superconducting Magnetic Energy Storage-SMES) для регулирования пиковых нагрузок в больших электросетях, токоограничители и выключатели для коммутации мощных электроэнергетических сетей. В настоящее время электронакопительные системы на сверхпроводящих магнитах используются для обеспечения безопасности электроснабжения отдельных предприятий. По-видимому, в ближайшие годы такая технология будет применена для системы энергоснабжения крупного города. Применения сверхпроводящих магнитов весьма разнообразны. Наиболее вероятно, что в ближайшем будущем именно сверхпроводящие устройства станут основными источниками магнитных полей в технике. Сегодня наступает время совершенно иного класса сверхпроводящих устройств, реально существующих и активно используемых, — СКВИДов(SGUID). Для этого надо вернуться к физике сверхпроводимости.

### 5.5.1 Эффекты Джозефсона

Эти эффекты возникают при наличии контакта двух сверхпроводников. Их существование предсказал в 1962 году английский физик Б. Джозефсон.

Что такое контакт? Мы щелкаем тумблером выключателя — замыкаем контакт, по цепи течет ток, и в комнате зажигается свет. Для этого потребовался «хороший контакт», соприкосновение двух проводников. Даже тонкая пленка диэлектрика создает огромное сопротивление и препятствует протеканию тока. Отсутствие контакта точно так же мешает протеканию и сверхпроводящего тока, причем препятствием в этом случае служит не только диэлектрик, но и несверхпроводящий металл.

Однако физика сверхпроводящего контакта сложнее. Проведем простой мысленный опыт: возьмем два куска сверхпроводника. Движение электронов в одном и движение в другом никак не связаны между собой, даже если это один и тот же материал.



Теперь будем сближать эти два куска. Из несвязанных частей в конце концов составится единое целое! И в нём движение всех электронных пар взаимосвязано. Состояние контакта сказывается на всех электронах, а не только на оказавшихся вблизи. Когда же и как происходит переход от полного отсутствия связи двух кусков к их полному единству?

Сверхпроводящие электроны характеризуются некоторым масштабом длины  $\xi$ - (длина когерентности) Количество сверхпроводящих электронов не может возрасти или убывать «слишком резко» от одного участка сверхпроводника к другому. Но это означает, что граница сверхпроводника не может резко ограничивать влияние сверхпроводимости. Действительно, оказывается, что это влияние распространяется на длину порядка  $\xi$  за границу сверхпроводника .

Если нанести на сверхпроводник тонкую пленку нормального металла толщиной меньше  $\xi$ , то эта пленка тоже обретает сверхпроводящие свойства. Такое явление называется эффектом близости. Эффекты Джозефсона возникают тогда, когда два куска сверхпроводника разделены тонкой пленкой нормального металла или диэлектрика — достаточно тонкой, чтобы они еще чувствовали сверхпроводимость друг друга, и достаточной толстой, чтобы всё же разделить их. Именно о такой ситуации говорят, как о контакте двух сверхпроводников, а взаимное влияние сверхпроводников друг на друга, когда оно возникает, называется слабой сверхпроводимостью.

Сам контакт иначе называется слабым звеном сверхпроводящей цепи. Слабое звено можно создать отнюдь не только с помощью разделяющей два сверхпроводника пленки. Некоторые применяющиеся на практике виды слабых звеньев показаны на рис. 5.19.

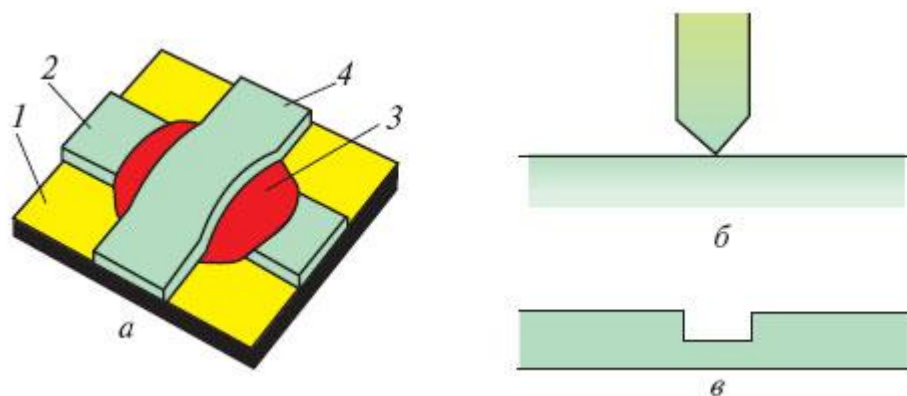


Рисунок 5.19 Рисунки *а*, *б*, *в* схематически показывают возможности создания слабых сверхпроводящих звеньев (это только примеры, в технике используется значительно большее число вариантов): *а* — на подложку 1 конденсируется полоска сверхпроводника 2, затем прослойка диэлектрика 3 и, наконец, сверху полоска сверхпроводника 4. Показанные на рисунке слои образуют джозефсоновский контакт.

Реально это может быть только часть сконденсированного на той же подложке более сложного устройства; *б* — в разрезе показан точечный контакт одного сверхпроводника с другим, который тоже образует слабое звено; *в* — можно также сделать канавку в пленке сверхпроводника. На рисунке показан поперечный разрез такой пленки с канавкой. Существенно, чтобы поперечные размеры канавки были порядка  $\xi$

В каждом из сверхпроводников, находящихся в контакте, движение электронов упорядочено, куперовские пары движутся в фазе. Эти фазы для обоих сверхпроводников, вообще говоря, различны — их различие обуславливает движение пар электронов через контакт. При описании эффектов Джозефсона полезно вспомнить явление интерференции в оптике. Это аналогичные явления — только на контакте сверхпроводников интерферируют не световые волны, а электронные, именно о разности их фаз идет речь. (Напомним, что по законам квантовой механики не только волну следует представлять как частицу, но и частицу, в данном случае электрон, — как волну.)

Стационарный эффект Джозефсона заключается в том, что через контакт самопроизвольно течет сверхпроводящий ток, естественно, без приложения какого-либо напряжения. Этот ток определяется разностью фаз обоих сверхпроводников. Он довольно слабый, но вполне ощутимый, для обычно применяемых контактов составляет порядка единиц миллиамперов.

Нестационарный эффект Джозефсона возникает, если к контакту приложить постоянное напряжение  $U$  или попробовать пропускать через него ток, больший некоторого критического. (Обратим внимание на то, что критический ток слабого звена гораздо меньше критического тока сверхпроводника. Это разные величины. Поэтому, кстати, в цепях, рассчитанных на большие токи, слабых звеньев быть не должно и контакты необходимо выполнять с большой тщательностью.) Тогда контакт обретает активное сопротивление и индуктивность, а ток течет через него переменный. В отличие от обычного закона Ома напряжение  $U$  определяет не амплитуду тока, а его частоту. При напряжениях порядка милливольт частоты составляют сотни и тысячи гигагерц ( $1 \text{ ГГц} = 10^9 \text{ Гц}$ ). Эта область частот называется областью СВЧ — сверхвысоких частот.

Джозефсоновский контакт двух сверхпроводников не только преобразует постоянное напряжение в переменный ток, но и работает как колебательный контур — излучает электромагнитные волны в диапазоне СВЧ.

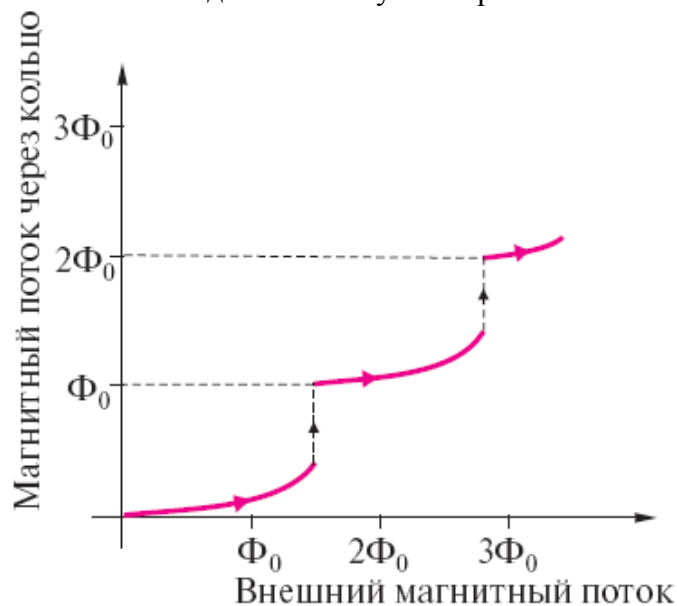
Неудивительно, что столь своеобразные явления быстро нашли применение.

### 5.5.2 Применение слабой сверхпроводимости — СКВИДы

СКВИД — прибор, название которого представляет собой сокращение длинного наименования «сверхпроводящее квантовое интерференционное устройство» на английском языке. «Сердце» СКВИДа представляет собой сверхпроводящее кольцо с четырьмя выводами, которые служат для подачи тока и съема напряжения. В кольце есть одно или два слабых звена. Кольцо с одним слабым звеном и кольцо с двумя слабыми звеньями — два разных вида СКВИДа, различающиеся по устройству и режиму работы. Для их работы существенны два явления — стационарный эффект Джозефсона и явление сохранения и квантования магнитного потока в сверхпроводящем кольце. Дело в том, что на СКВИД подается магнитное поле — внешнее или специально создаваемое в устройстве. Если бы кольцо не содержало слабых звеньев, то оно бы жестко сохраняло величину  $\Phi$  магнитного потока, протекающего через него, причем эта величина кратна кванту потока  $\Phi_0$ , т.е.  $\Phi = n\Phi_0$ , где  $n$  — целое число.

Сверхпроводящее кольцо со слабым звеном ведет себя в поле следующим образом. Если увеличивать внешний поток, то магнитный поток  $\Phi$  через кольцо тоже немного увеличивается (рис. 5.20) — сверхпроводящий ток кольца не может полностью экранировать внешнее поле. Затем настает момент, когда этот сверхпроводящий ток превышает критический ток слабого звена, оно переходит в нормальное состояние, один квант потока проникает внутрь кольца (на рисунке это момент скачка), экранирующий ток резко падает, слабое звено вновь переходит в сверхпроводящее состояние, и кольцо снова

начинает сопротивляться дальнейшему нарастанию внешнего магнитного



поля.

Рисунок 5.20 Так увеличивается магнитный поток через сверхпроводящее кольцо со слабым звеном при увеличении внешнего магнитного поля. Внешним мы называем поток, который проходил бы через кольцо, если бы сверхпроводимости не было

При другом возможном в СКВИДах режиме на внешние контакты подается постоянный ток и со СКВИДа можно снимать отличное от нуля напряжение, которое, однако, зависит еще и от магнитного поля, в котором находится СКВИД. Эта зависимость позволяет на основе СКВИДов создавать сверхточные измерители напряженности магнитного поля. При этом СКВИД измеряет не абсолютное значение напряженности поля, а его отличие от эталонного, или разницу значений в двух близких точках, или изменение напряженности поля во времени. Большое поле, конечно, разрушит Сквид, поэтому чаще всего Сквид помещают в экранирующий сверхпроводящий «стакан». (Это название должно указывать только на форму экрана, а не на реальные размеры устройства, которое, скорее, напоминает тонкую палочку. Размеры самих СКВИДов — порядка десятков и сотен микрон.) Измеряемые изменения магнитного поля передаются к СКВИДУ посредством специальных приемных витков и катушек.

Основанные на СКВИДах датчики магнитного поля широко применяются в геофизике для измерения колебаний магнитного поля Земли и в некоторых других областях. С использованием СКВИДов созданы пиковольтметры, измерители магнитной восприимчивости и другие точные приборы. С помощью СКВИДов в медицинских исследованиях ведутся записи магнитных сигналов от органов человеческого тела — в дополнение к электрическим исследованиям (электрокардиограммы или электроэнцефалограммы). Для съемки магнитных сигналов не нужен непосредственный контакт с телом. Более того, возможна регистрация сигналов, гораздо более слабых или исходящих от небольших участков тела. За годы экспериментов научились получать магнитограммы практически от всех органов человеческого тела, причем удается регистрировать сигналы с напряженностью  $5 \cdot 10^{-7}$  Э, и это не предел! Напомним, что напряженность магнитного поля Земли в миллион раз больше.

Таким способом удастся получить магнитограмму плода беременной женщины. Это существенно, поскольку раннее обнаружение отклонений в ритме сердца и назначение лечения могут уменьшить возникающее повреждение мозга ребенка и устранить его умственную отсталость. А электрокардиограмму плода на фоне электрической активности органов матери получить очень трудно или вообще невозможно. С физической точки зрения этот метод уже разработан, однако

распространенным диагностическим методом не стал прежде всего потому, что не всегда надежна расшифровка магнитограммы.

На основе СКВИДов и контактов Джозефсона созданы и иные измерительные приборы — чувствительные вольтметры, низкотемпературные термометры (для диапазона температур  $10^{-6}$ – $10^{+1}$  К), детекторы электромагнитного излучения и многие другие. С помощью эффекта Джозефсона в 1970-е гг. был установлен новый, более точный эталон вольта, удалось также приблизительно в 10 раз уточнить значения некоторых фундаментальных физических постоянных. Магнитный контроль с применением СКВИДов, как показывают эксперименты, может регистрировать возникновение пластической деформации, предшествующей образованию трещин.

### 5.6.1 Перспективы сверхпроводимости

На протяжении последних десятилетий изучение явления сверхпроводимости попадало и на периферию общественного сознания, и в самый центр его внимания. Скажем, до 1986 года мало кто верил в получение новых интересных результатов в области сверхпроводимости. Большинство людей просто не слышали об этом явлении. Другие, более эффектные технические применения физических открытий, например атомная бомба, лазеры, полупроводниковая электроника, заслоняли сверхпроводимость. Открытие высокотемпературной сверхпроводимости (ВТСП) резко изменило ситуацию.

Новый период начался в октябре 1986 года после публикации статьи Г. Беднорца и А. Мюллера о возможном наблюдении сверхпроводимости при температуре более 30 К. Авторы были очень осторожны в выражениях: сообщения о повышении критической температуры появлялись и раньше, но пока ни разу не подтверждались. На этот раз результат был не только подтвержден, но и быстро «улучшен». В начале 1987 года уже в ряде лабораторий установили, что в соединении четырех химических элементов — лантана, стронция, меди и кислорода La–Sr–Cu–O — существует достаточно резкий сверхпроводящий переход с  $T_c = 36$  К. Уже этого было достаточно, чтобы мир физики пришел в возбуждение. В начале марта 1987 года было опубликовано сообщение о сверхпроводимости в соединении элементов иттрия, бария, меди и кислорода Y–Ba–Cu–O, о сверхпроводимости при температуре (92К), превышающей температуру кипения жидкого азота  $T_b = 77,4$  К. Обнаружена «азотная» сверхпроводимость, которая совсем недавно казалась недостижимой мечтой!

Сделанные открытия были не единичны и не случайны. К тому времени были обнаружены не просто новые соединения, а новые классы высокотемпературных сверхпроводников. Уже к лету 1987 года удалось получить хорошие сверхпроводящие образцы с резким переходом при температуре, превышающей 90 К. На 1 января 2006 года рекорд критической температуры при нормальном давлении составляет 138 К (соединение Hg–Ba–Ca–Cu–O(F), керамика с частичным замещением кислорода фтором, 2003 год). При повышении давления до 400 кбар достигнут результат в 166 К в том же соединении<sup>2</sup>.

Конечно, приятно сказать, что сделано выдающееся открытие и этому все рады. Но дело обстоит не совсем так. С тех пор как в 1973 году была получена температура  $T_c = 24$  К для соединения Nb<sub>3</sub>Ge, этот параметр до 1986 года не удавалось увеличить ни на один градус. За последующие с 1986-го полтора года максимальная температура подскочила в несколько раз. Впрочем, во второй половине XX века в физике были сделаны существенно более фундаментальные открытия, которые не вызывали и доли такого общественного резонанса. Назовем для примера открытие новых элементарных частиц, открытие пульсаров. В простом увеличении критической температуры еще ничего принципиально нового нет. (Полученные результаты не сводятся к одной температуре, но до широкого круга доходят почти только сообщения о повышении  $T_c$ .)

Главная причина – применение ВТСП материалов в другом: возможность охлаждать сверхпроводники жидким азотом вместо жидкого гелия сулит существенный

экономический эффект. Стоимость жидкого гелия примерно на три порядка превышает стоимость жидкого азота. Более того, для охлаждения одинаковых масс требуется на порядок меньшее количество азота (у него теплота парообразования значительно выше, чем у гелия). Добавим также значительное упрощение и удешевление всей криогенной аппаратуры. И это не предел. А главное, исследования продолжаются, и никто не доказал, что температуру нельзя поднять еще выше. Периодически появляются (не до конца проверенные) сообщения о наблюдении указывающих на сверхпроводимость эффектов при самых разных — вплоть до комнатной — температурах.

Открытие ВТСП — событие не менее «экономическое», чем физическое. Неудивительно, что одним из первых результатов применения сверхпроводников было увеличение объема продаж на рынке «обычной» или низкотемпературной сверхпроводящей техники.

ВТСП-материалы оказались не очень удобными для применений, провода и устройства из новых материалов поступают на рынок значительно более медленно, чем казалось в конце 1980-х гг. Однако самым важным, является другое — убежденность в том, что эти устройства будут таким же обыденным элементом техники, как и многое уже вошедшее в наш быт. Сверхпроводимость позволяет резко уменьшить потери при электропередаче — и это обязательно будет сделано. Сверхпроводимость позволяет резко уменьшить потери при преобразовании электроэнергии — и в начале XXI века сверхпроводящие трансформаторы продаются как стандартные устройства. С середины 1990-х гг. начали применяться на практике накопители энергии на основе сверхпроводящих соленоидов SMES — устройства, позволяющие сгладить колебания нагрузки и последствия кратковременных отключений в электрических сетях.

В Японии и в странах Европейского Союза ведутся разработки опытных образцов железной дороги со сверхпроводящей магнитной подвеской. Идея была высказана довольно давно, просто до 1986 года никто не брался за ее осуществление. Суть ее в том, чтобы поезд двигался без колес. По-видимому, такой способ движения может обеспечить более высокие скорости движения, чем теперь. Держать же вагон над дорогой и двигать его вперед должно магнитное поле, которое создают установленные в дне вагона сверхпроводящие магниты. Железнодорожный путь представляет собой полосу из уложенных перпендикулярно движению металлических стержней, в которых наводится управляемая с помощью компьютера волна тока, бегущая под вагоном и перед ним. Взаимодействие тока с магнитным полем одновременно тянет вагон вперед и поддерживает просвет между дном вагона и дорогой.

Первое испытание опытного поезда, использующего уже ВТСП-магниты, состоялось в Японии 7 декабря 2005 года. Поезд развил скорость более 500 км/ч (рекорд скорости поезда с магнитной левитацией (MAGLEV) на 01.01.06 составляет 581 км/ч), просвет составил около 10 см. Это достижение характерно именно для Японии, где в течение длительного времени ведутся разработки всех технологий для сверхскоростных железных дорог. По-видимому, использование для сверхскоростных железных дорог принципа магнитной подвески и сверхпроводящих магнитов более перспективно, чем применение реактивных двигателей и воздушных подушек. Есть надежда, что вновь создаваемые устройства будут давать минимум шума и теплового и химического загрязнения воздуха.

В области исследования фундаментальных свойств сверхпроводимости — достижение *комнатно-температурной сверхпроводимости* (КТСП). Да, сейчас никто не знает, как это сделать. Но неизвестно и существование принципиальных ограничений. Скажем, до сих пор неясно, какой вклад в увеличение критической температуры могут внести иные, чем электрон фононный, механизмы спаривания электронов. Очевидно, впрочем, что само направление исследований должно быть иным. Последние годы физики искали новые сверхпроводники среди природных соединений. Сегодня работы ведутся в области создания искусственных веществ — носителей нужных свойств и качеств -

нанотехнологии.. А в будущем все рекорды природных веществ по прочности, упругости, стойкости к любого рода воздействиям будут побиты. Тоже, надеемся, будет касаться и рекорда критической температуры

## 6. Современные системы ожижения газов.

### 6.1 Общие характеристики циклов

Удельная холодопроизводительность дроссельного цикла без предварительного охлаждения.

$$q_0 = i_1 - i_2,$$

где  $i_1$  и  $i_2$  – энтальпии газа низкого и высокого давления при  $T_{0c}$ .

Если часть газа расширяется в детандере, то

$$q_0 = (i_1 - i_2) + (1 - M)h_s,$$

где  $h_s$  – адиабатный теплоперепад в детандере.

При расширении всего количества рабочего газа в детандере  $M=0$  и

$$q_0 = (i_1 - i_2) + h_s.$$

$l_0$  – удельный расход энергии (для получения полезной холодопроизводительности  $q_0$  или ожиженного газа в количестве  $x$ ).

Холодильный коэффициент  $\varepsilon$  является мерой эффективности охлаждения на единицу затраченной работы

$$\varepsilon = q_0 / l_0$$

Отношение холодильных коэффициентов реального и идеального циклов называют относительным термодинамическим КПД

$$\eta_t = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_u}$$

или

$$\eta_t = \frac{l_u}{l}$$

### 6.2 Идеальные циклы

Для изотермического термостатирования или фазового перехода при  $T_0 = \text{const}$  идеальным циклом является обратный цикл Карно (рисунок 6.1):

$$l = q_x - q_0,$$

$$\varepsilon_c = \frac{T_0}{T_{0c} - T_0}$$

При изобарном охлаждении идеальными являются циклы, представленные на рисунке 6.3

Минимальная работа, необходимая для получения  $l_u = T_{0c}(S_5 - S_4) - (i_5 - i_4)$  холодильного эффекта, равна

Идеальный цикл для ожижения газа изображен на рисунке 6.2. Ожижаемый газ сжимается обратимо и изотермически от состояния окружающей среды (точка 1) до некоторого высокого давления (точка 2). Значение этого высокого давления выбирается таким образом, чтобы газ превратился в насыщенную жидкость после процесса изэнтропного расширения в детандере (точка f). Давление вещества в точках f и 1 принято одинаковым.

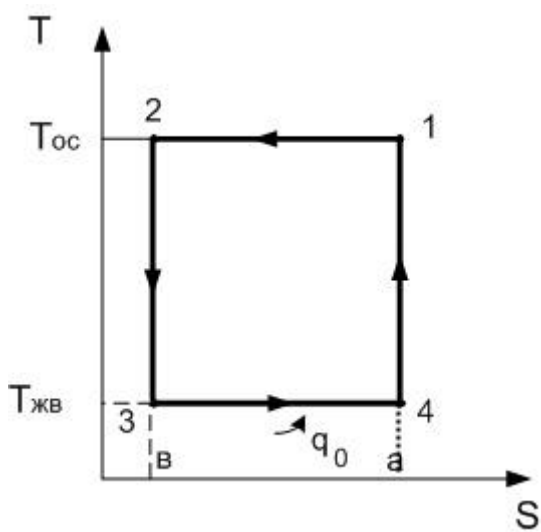


Рисунок 6.1 – Обратный цикл Карно.

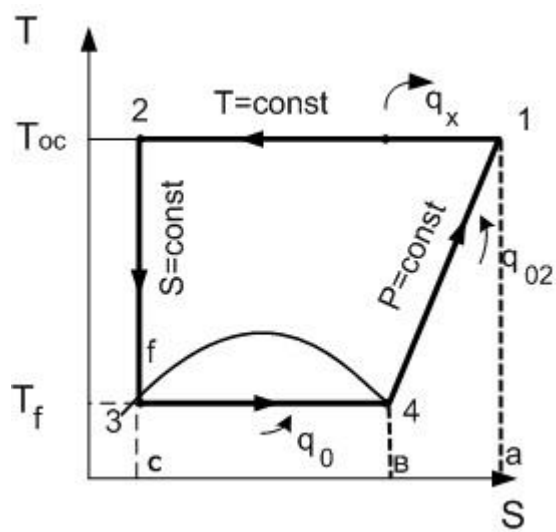


Рисунок 6.2 – Идеальный цикл для ожижения газа.

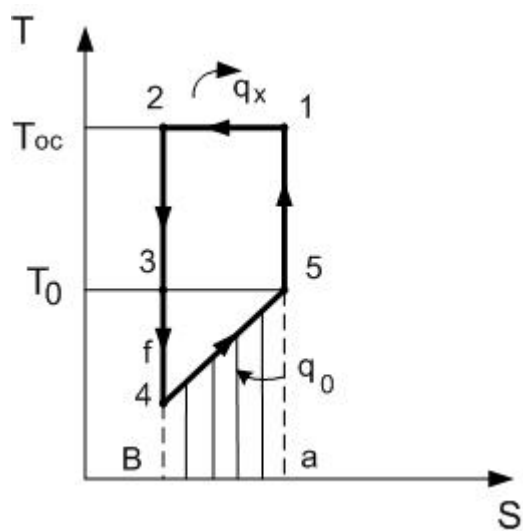
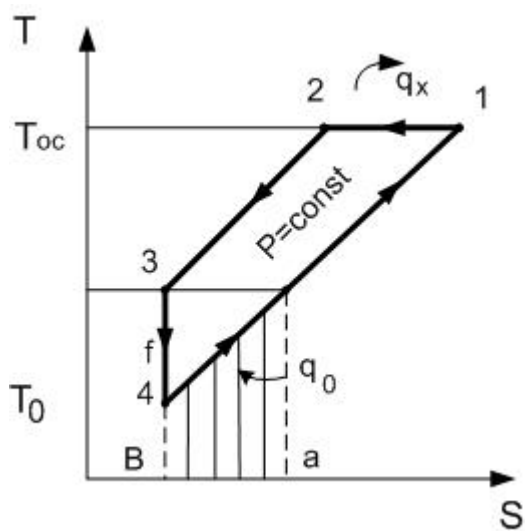


Рисунок 6.3 – Идеальные циклы для изобарного охлаждения.



Работа в цикле

$$l = q_x - q_0,$$

где

$$q_x = T_{0c} (S_5 - S_4)$$

$$q_0 = (i_1 - i_f)$$

Минимальная работа ожижения газа (таблица 7).

$$l_u = T_{0c} (S_1 - S_2) - (i_1 - i_f)$$

Величина  $q_0$  - холодопроизводительность цикла при переменном уровне температур от  $T_{0c}$  до  $T_f$ .

Холодильный коэффициент идеального цикла

$$\varepsilon_u = \frac{i_1 - i_f}{T_0 (S_1 - S_2) - (i_1 - i_f)}$$

Холодопроизводительность реального цикла

$$q_0 = x(i_1 - i_f)$$

Таблица 6.1 – Минимальная работа ожижения  $l_u$  1 кг различных газов при  $T_{0c}=300$  К и  $P_{0c}=0,1$  МПа.

Таблица 6.1

Наименование газа	$l_u$	
	кДж/кг	кВт·ч/кг
Гелий	6850	1,9
Водород	11900	3,31
Воздух	738	0,205
Кислород	637	0,177

Термический КПД

$$\eta_t = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_u} = \frac{x[T_{0c}(S_1 - S_2) - (i_1 - i_f)]}{l}$$

### 6.3 Получение низких температур

Основными способами получения низких температур в системах ожижения газов являются дросселирование и адиабатное расширение.

#### Эффект Джоуля-Томсона

В большинстве криогенных систем для получения низких температур используется дроссельный вентиль или вентиль Джоуля - Томсона. Процесс расширения газа в дроссельном вентиле протекает при постоянной энтальпии (рисунок 27). Существует так называемая точка инверсии (изменение знака дроссель – эффекта). Правее этой точки эффект дросселирования положительный, т. е. при уменьшении давления газа происходит понижения его температуры. Левее этой точки – увеличение температуры. Геометрическое место точек инверсии называется кривой инверсии. Для каждого газа существует так называемая  $T_{(инв)в}$  (температура инверсии верхняя), выше которой эффект дросселирования при любых давлениях отрицателен (таблица 6.2).

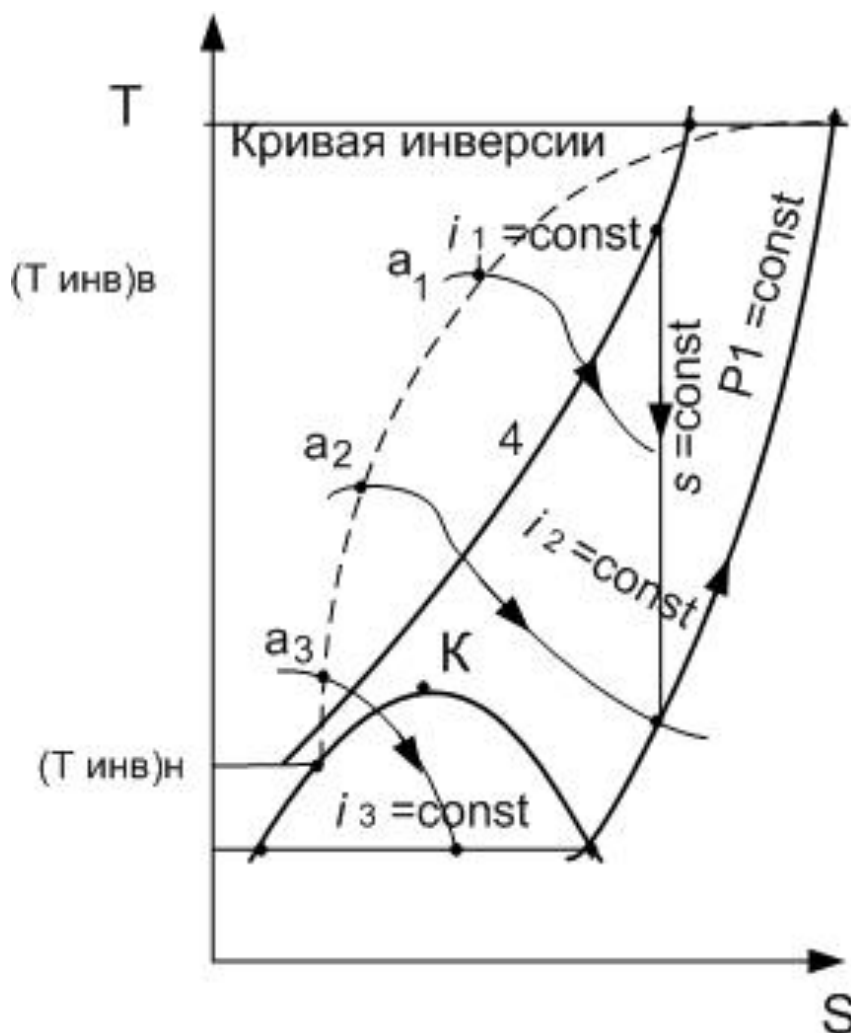
Таблица 6.2 – Максимальная температура инверсии ( $T_{инв})_в$ )

Газ	$(T_{инв})_в, K$	Газ	$(T_{инв})_в, K$
Гелий – 4	45	Оксид углерода	652
Водород	205	Аргон	794
Неон	250	Кислород	939
Азот	621	Диоксид углерода	1500
Воздух	603	Аммиак	1994

Нижняя температура инверсии ( $T_{инв})_н$  находится на пограничной кривой в области жидкости.

**Дросселирование** – расширение газа от давления  $P_2$  до давления  $P_1$  без совершения внешней работы; при дросселировании совершается работа по преодолению сил межмолекулярного взаимодействия в газах.

$$\alpha_i = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_i$$



$(T_{инв})_в, (T_{инв})_н$  – температура инверсии верхняя и нижняя соответственно;  $a_1, a_2, a_3$  – точки изменения знака для отдельных изоэнтальп,  $k$  – критическая точка.

Рисунок 6.4 – Процессы дросселирования и детандирования в  $T - S$  диаграмме.

## Расширение газа в детандере

Наиболее эффективным способом понижения температуры является расширение газа в детандере: обратимое адиабатное (изоэнтропное) расширение газа с совершением внешней работы (линия  $S = \text{const}$  на рисунке 6.4).

$$\alpha_s = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s$$

$$\alpha_s = \alpha_i + \frac{V}{C_p}$$

Эффект расширения газа в детандере всегда положителен.

## Процесс выхлопа

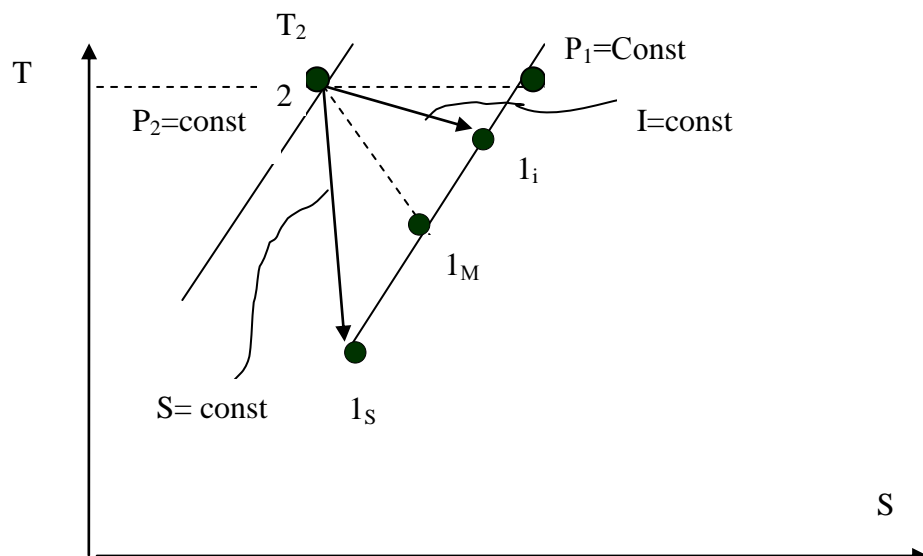
В некоторых криогенных системах используется процесс выхлопа: необратимое адиабатное расширение газа с совершением внешней работы от давления  $P_2$  до  $P_1$ . (рисунк 6.5)

Понижение температуры газа происходит при истечении его из полости и преодолении сил сопротивления окружающей среды.

$$\alpha_{\text{вых}} = \left(\frac{dT}{dp}\right)_{\text{вых}} = \text{const} = (\alpha_s)_2 = \frac{T_2}{P_2} \cdot \frac{k-1}{k},$$

где  $k$  – показатель адиабаты,  $C_p/C_v$ ;

$P_2, T_2$  - начальные давление и температура.



I – дросселирование, M- выхлоп, S – детандирование.

Рисунок 6.5 – Сравнение процессов понижения температуры.

## 6.4 Системы ожижения газов

### Простая система Линде – Хэмпсона.

Исторически система Линде – Хэмпсона была второй, используемой для ожижения газов (после каскадной системы). Схема и цикл в T-S диаграмме показаны на рисунке 6.6.

Газ сжимается и охлаждается при температуре окружающей среды (процесс 1-2). Затем газ высокого давления охлаждается в теплообменнике Т газом низкого давления до температуры  $T_3$ . Расширение газа в дросселе  $D_p$  по эзоэнтальпе (процесс 3-4) от давления  $P_2$  до  $P_1$ .

В точке 4 часть газа в ожиженном состоянии выводится из системы (г. f), остальная часть поступает на охлаждение прямого потока высокого давления. Простая система Линде – Хэмпсона не работает для таких газов, как гелий, водород и неон.

В этом случае система не может быть запущена, так как максимальная температура инверсии для указанных газов ниже комнатной температуры, поэтому их расширение в дросселе приводит к нагреванию и холодильный эффект в установке невозможен.

В дальнейшем часть установки компрессор-холодильник, как правило, не показана, т. к. она аналогична для многих систем.

### Криогенный газовый цикл

Основной криогенный модуль с использованием в качестве генератора холода детандера представлен на рисунке 6.7. Процесс расширения газа в детандере происходит по линии 3-4.

Охлаждение полезной нагрузки происходит в теплообменнике Т<sub>0</sub> при переменной температуре. В этой схеме гарантируется поддержание температурного уровня работы Т<sub>0</sub>.

### Основной криогенный модуль с использованием процесса выхлопа

На этом принципе действия основана система ожижения гелия Симона. Она производит жидкий гелий в периодическом процессе (рисунок 6.8).

Последовательность процессов в установке такова.

#### Процесс 1-2

Газообразный гелий заполняет толстостенный сосуд с давлением от 10 до 15 МПа при температуре окружающей среды.

#### Процесс 2-3

Жидкий азот вводится в закрытую ванну. В этом процессе весь криоблок охлаждается до температуры жидкого азота (77 К).

В это время вакуумное пространство заполнено газообразным гелием при атмосферном давлении, служащим теплообменной средой между внутренним контейнером и ванной с жидким азотом. В конце процесса пространство между двумя сосудами вакуумируются, обеспечивая теплоизоляцию внутреннего сосуда. Входной гелиевый клапан остается открытым для подачи газообразного гелия в толстостенный сосуд с целью поддержания постоянного давления.

#### Процесс 3 -4

В верхнюю часть внутреннего сосуда заливается жидкий водород. Происходит охлаждение до температуры жидкого водорода (20,4 К).

#### Процесс 4-5

Давление над жидким водородом снижается примерно до 0,23 КПа. При таком давлении жидкий водород закипает и постепенно его температура понижается. Водород затвердевает. В конце процесса его температура составляет около 10 К, как и внутреннего сосуда вместе с газообразным гелием. В конце процесса весь твердый водород сублимирует. Толстостенный сосуд теплоизолируется при температуре 10 К.

### **Процесс 5-6**

Давление газообразного гелия снижается до атмосферного: выхлоп (истечение) в окружающую среду (внешнюю газовую систему). Истекающий газ вытекает из контейнера, совершая работу против сил внешней системы и охлаждает находящийся гелий в контейнере и ожидает его.

Теплоемкость металла при таких температурах не имеет существенного значения. В конце процесса обычно толстостенный сосуд заполняется жидким гелием на 75 -100 %.

### **Система Линде двух давлений (с двойным дросселированием)**

Для снижения полных затрат работы простая система Линдэ-Хэмпсона может быть модернизирована введением двухступенчатого дросселирования газа, хотя это и снижает выход криожидкости.

Газ сжимается до промежуточного, а затем до высокого давления (рисунок 6.9).

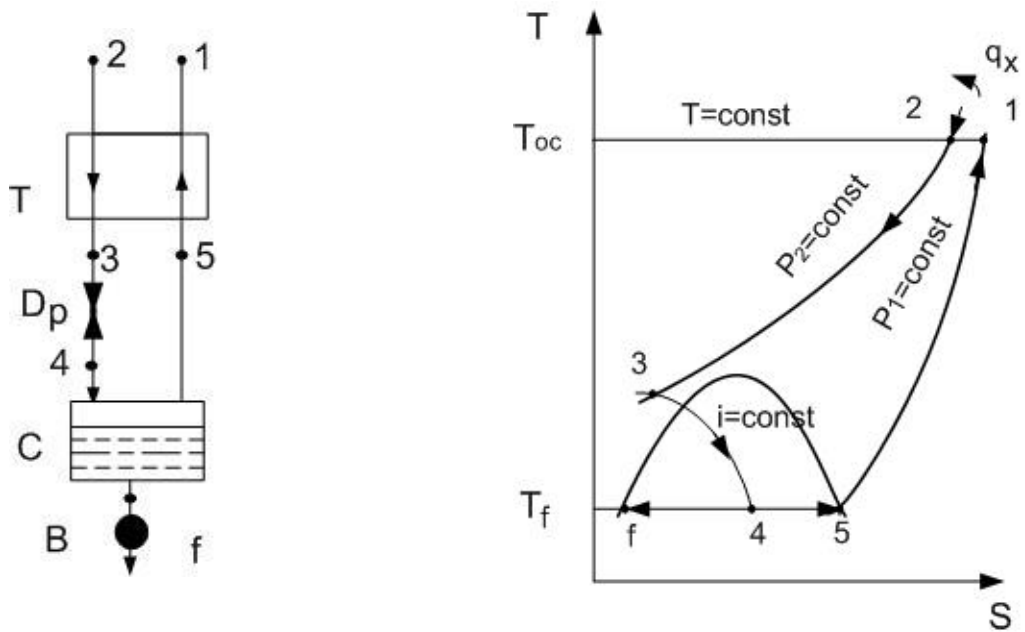
Газ высокого давления проходит через трехпоточный теплообменник Т и расширяется до промежуточного давления в дроссельном вентиле  $Dp_1$  (точка 5), где часть газа сжижается.

В сборнике жидкости  $C_1$  происходит разделение фаз. Пар возвращается во второй компрессор через трехпоточный теплообменник, а жидкость расширяется во втором дроссельном вентиле  $Dp_2$  до нижнего давления цикла.

### **Система Линда-Хэмпсона с предварительным охлаждением**

Эффективность простой системы Линда-Хэмпсона может быть увеличена введением дополнительного криогенного модуля – ступени предварительного охлаждения (рисунок 6.10).

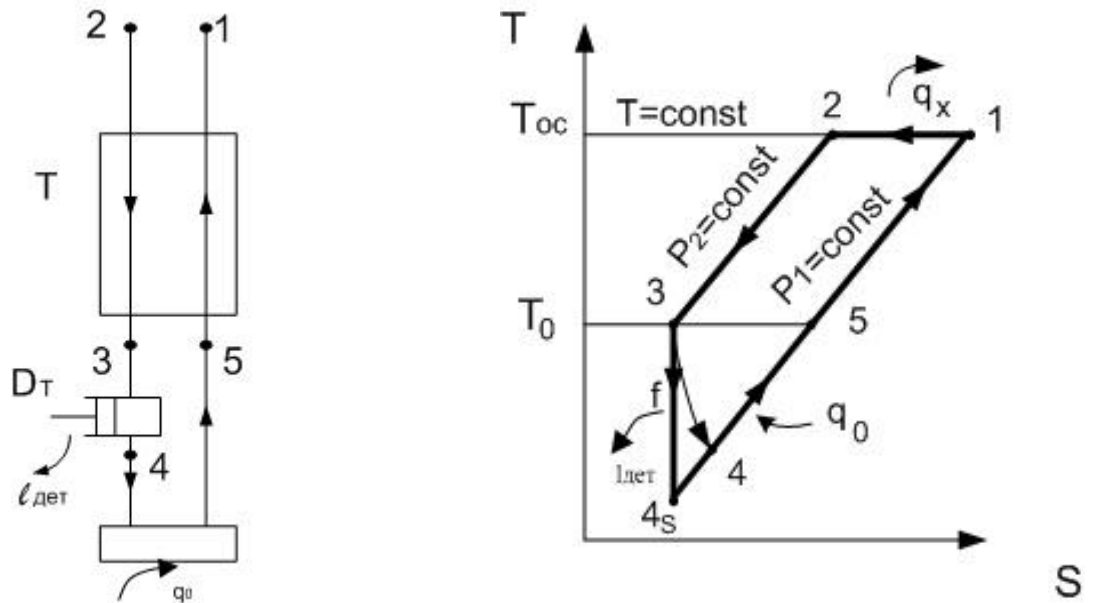
Для охлаждения основного потока газа используется отдельная система охлаждения (дополнительная) на таких хладагентах, как углекислый газ, аммиак, хладоны, жидкий азот. Криогенная температура вспомогательного хладагента (кроме азота) должна быть выше  $T_{OC}$ , для того чтобы он мог быть сконденсирован при температуре окружающей среды.



T теплообменник;  $D_p$  дроссельный вентиль; C – сборник криожидкости; B – вентиль.

Индексы: oc – окружающая среда; f- жидкость.

Рисунок 6.6 – Основной дроссельный модуль (простая система Линде - Хэмпсона)



T –теплообменник; DT – детандер; 1- работа; TO – теплообменник охлаждения полезной нагрузки; q – тепловой поток.

Индексы: oc – окружающая среда; x – холодильник; o – рабочий температурный уровень.

Рисунок 6.7 – Основной детандерный модуль (криогенный газовый цикл).

1-выход гелия низкого давления; 2 - вход гелия высокого давления; 3 –клапаны; 4- откачка паров водорода; 5 – к вакуум насосу; 6 – жидкий азот; 7 - вакуумная рубашка; 8 – жидкий водород; 9 – толстостенный сосуд для жидкого гелия; 10 - сосуд Дюара.

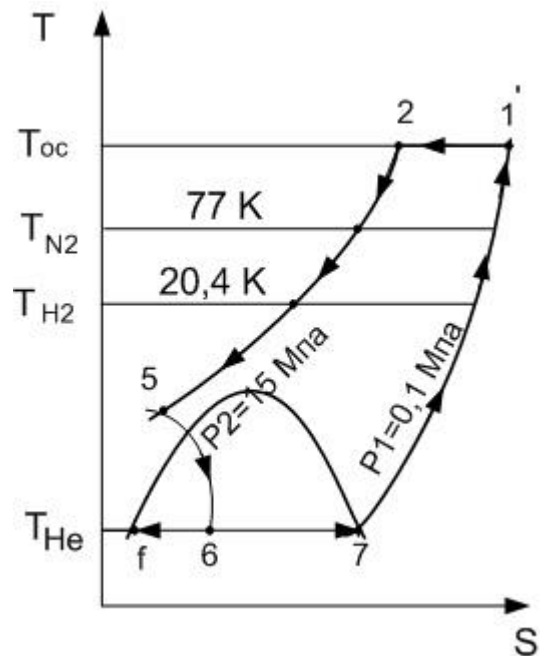
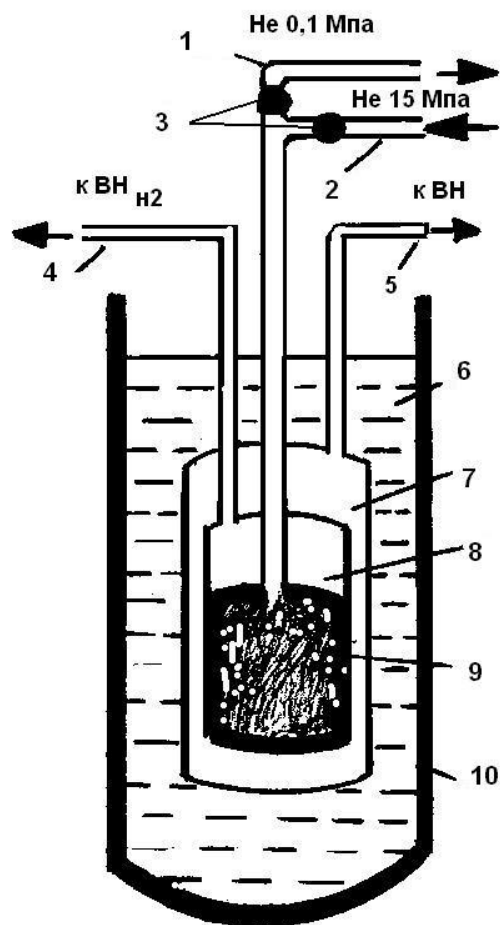


Рисунок 6.8 – Система ожижения гелия Симона.

### Система Клода

С термодинамической точки зрения расширение газа в дросселе является необратимым процессом. В системе (рисунок 6.11) Клода используется ступень предварительного охлаждения (ДКМ) детандерного типа. Газ первоначально сжимается до давления примерно 4 МПа, проходит через первый теплообменник. Затем около 60-80% основного потока направляется в детандер, расширяется и соединяется с обратным потоком за вторым теплообменником. Ожижаемый поток движется дальше через второй и третий теплообменники и затем дросселируется через дроссельный вентиль Др в сборник жидкости С. Холодный газ из сборника С возвращается в обратный поток низкого давления. Криожидкость выводится из системы через вентиль В.

### Система Гейландта

Для системы Клода с давлением прямого потока примерно 20 МПа с долей детандерируемого потока около 0,60 оптимальное значение температуры газа перед детандером близко к температуре окружающей среды. Поэтому первый теплообменник (рисунок 6.12) может быть исключен. Эта система широко используется в установках высокого давления для ожижения воздуха. Газ поступает при комнатной температуре, а выходит с температурой примерно 150 К, для смазки могут использоваться обычные смазочные вещества. В данной установке детандер и дроссель вносят примерно одинаковый вклад в получение низких температур. В системе Клода детандер играет более существенную роль.

## Система Капицы

Капица модернизировал базовую систему Клода (рисунок 4.4), отказавшись от третьего или низкотемпературного теплообменника. Вместо поршневого детандера (рисунок 4.6) в систему введены турбокомпрессор и турбодетандер. Первый или высокотемпературный теплообменник представляет собой по сути набор регенераторов с клапанами, в которых объединяются процессы предварительного охлаждения и очистки.

Входящий теплый газ высокого давления охлаждается в одном регенераторе с одновременным охлаждением примесей на насадке, в то время холодный газ нагревается в другом регенераторе и выносит примеси, осажденные в нем ранее. Через некоторое время клапаны переключают потоки высокого и низкого давления с одного регенератора на другой. Система Капицы работает при невысоком давлении порядка 700 КПа.

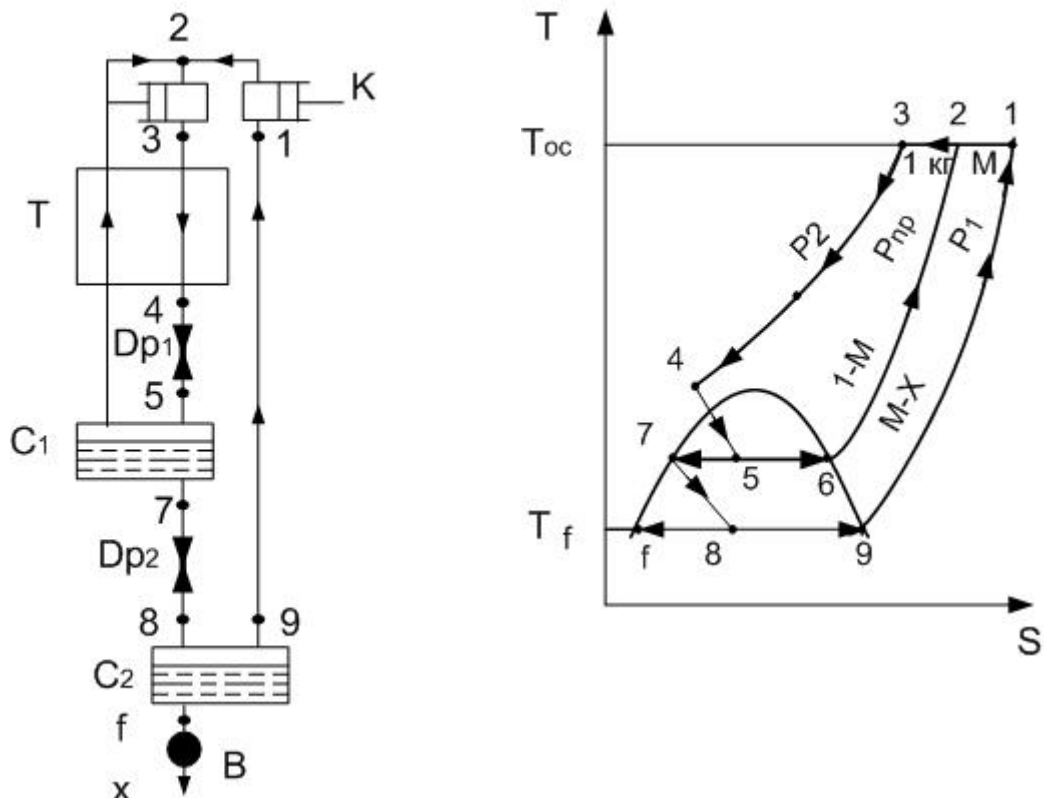
## Некоторые другие системы ожижения. Каскадная система

Эта система – развитие установки с предварительным охлаждением, в котором одна дополнительная система охлаждается другой дополнительной системой.

Первый вариант каскадной системы для ожижения воздуха предложен Кеезомом в 1933 г. В этой системе используется аммиак для ожижения этилена при 1925 КПа, этилен – для метана при 2530 КПа. В завершение метан используется для ожижения азота при 1885 КПа.

Другой приемлемой каскадной комбинацией является ряд хладонов (хладон -22, -113 и -14), используемых для ожижения азота, воздуха или кислорода.

Каскадные системы имеют ряд технических и технологических трудностей.

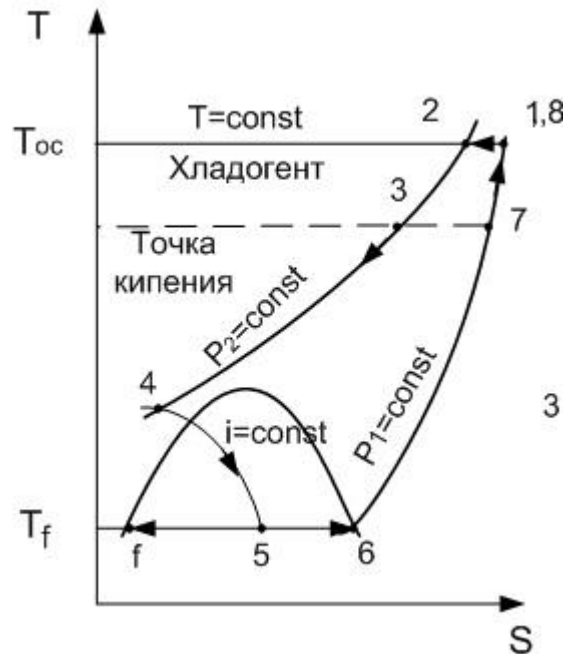
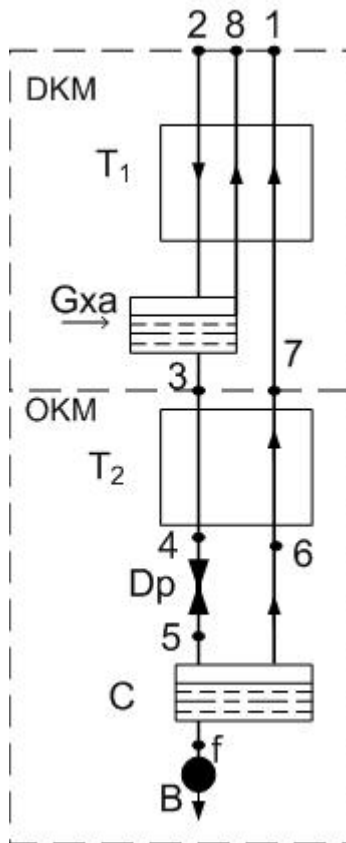


К – двухступенчатый компрессор; Т – теплообменник; Dp<sub>1</sub> Dp<sub>2</sub> – дроссельные вентили; C<sub>1</sub> C<sub>2</sub> – сборники криожидкостей; В – вентиль.

Индексы: ос – окружающая среда; f – криожидкость.

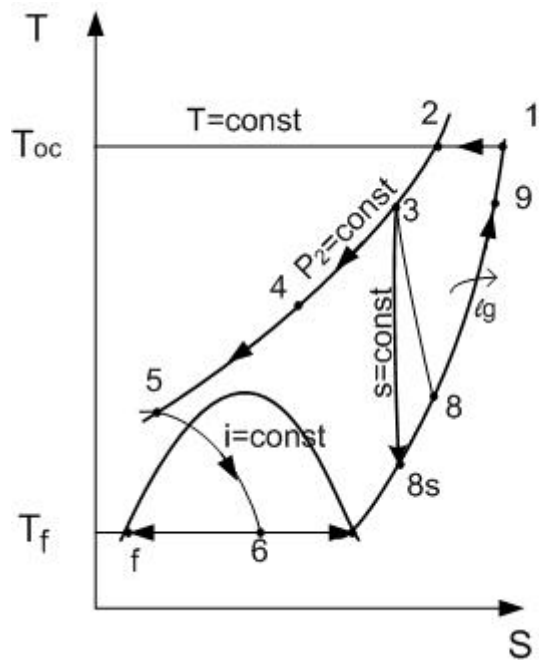
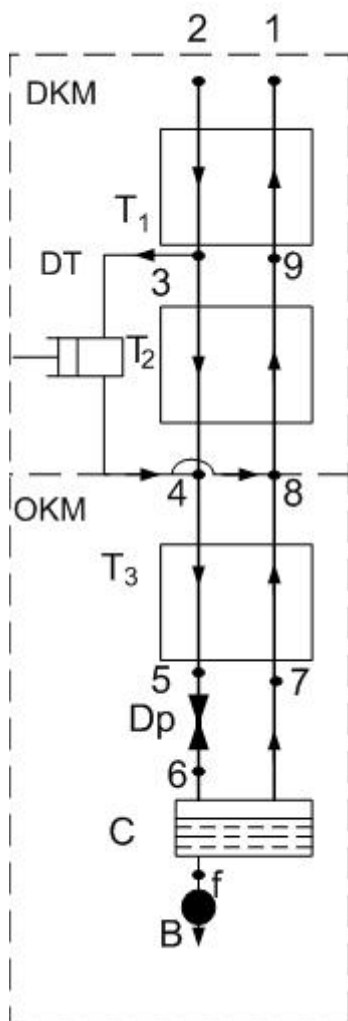
Рисунок 6.9 – Система Линде двух давлений (с двойным дросселированием).





ОКМ – основной дроссельный модуль; ДКМ – дополнительный модуль с внешним хладагентом;  $T_1$   $T_2$  – теплообменники; ВХА – ванна с хладагентом;  $D_p$  - дроссельный вентиль; С – сборник криожидкости; В – вентиль.  
 Индексы: ОС – окружающая среда; f – криожидкость.

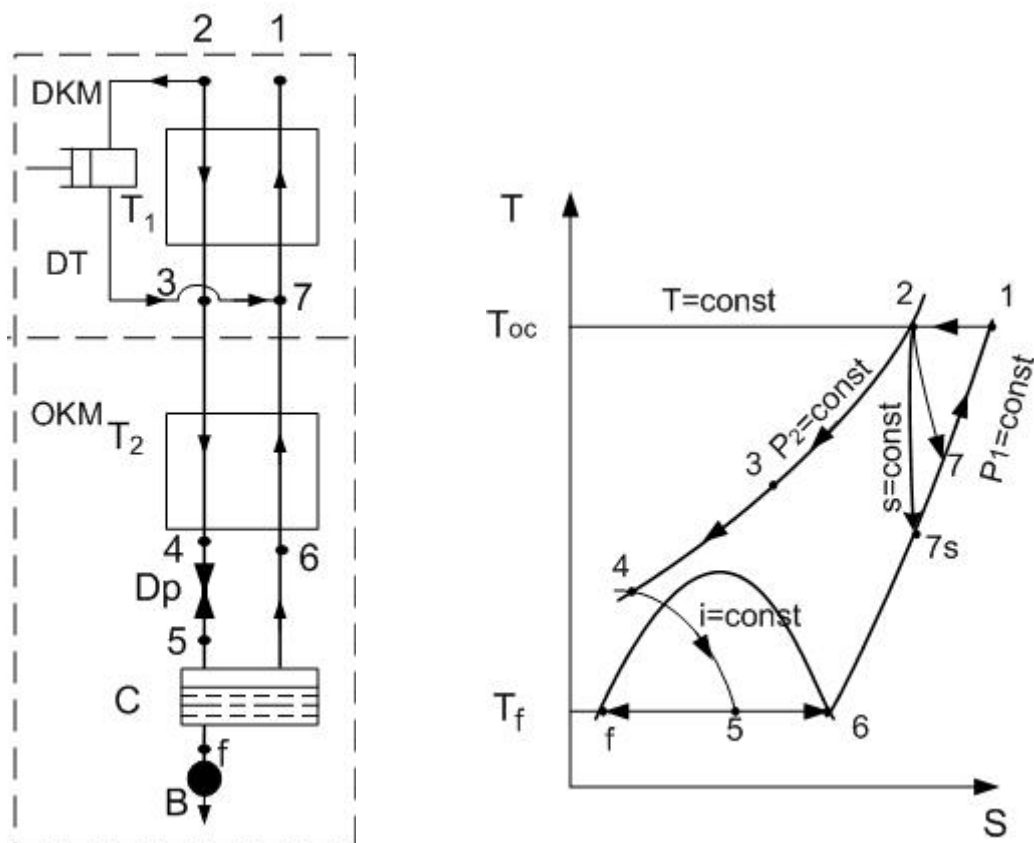
Рисунок 6.10 – Система Линде – Хэмпсона с предварительным охлаждением (многоступенчатая).



ОКМ – основной дроссельный модуль; DKM – дополнительный детандерный модуль;  $T_1, T_2, T_3$  теплообменники;  $D_p$  – дроссельный вентиль; C – сборник криожидкости; B – вентиль.

Индексы: ос – окружающая среда; f – криожидкость.

Рисунок 6.11 Система Клода (многоступенчатая).



ОКМ – основной дроссельный модуль; ДКМ – дополнительный детандерный модуль;  $T_1$ ,  $T_2$ , - теплообменники;  $D_T$  – детандер;  $D_p$  – дроссельный вентиль; С – сборник криожидкости; В - вентиль.

Индексы: ос - окружающая среда; f – криожидкость.

Рисунок 6.12 – Система Гейландта (многоступенчатая).

### Детандерные системы ожижения

Существует множество технических усовершенствований для увеличения эффективности базовой системы Клода. Например, установка с двумя уровнями давления, аналогичные системе Линде с двойным дросселированием. В этой системе до высокого давления сжимается только газ, идущий на дроссель. Газ, циркулирующий через детандер, сжимается до некоторого промежуточного давления, поэтому затраты энергии на единицу ожижаемого газа снижаются.

### Система ожижения природного газа (ОПГ)

Многие установки ОПГ работают по модернизированной каскадной схеме. Природный газ состоит из нескольких компонентов, конденсирующихся на разных температурных уровнях. Используется каскадная система на смешанном хладагенте (КСХ).

Природный газ обычно поступает в установку КСХ при давлении от 3,9 до 5,3 МПа. Если давление достаточно высокое, то дожимающей компрессор не используется. Газовая смесь в охлаждающем цикле сжимается и частично конденсируется в охладителе за компрессором. Поток поступает в сепаратор фаз, после которого жидкая фаза,

обогащенная пропаном, расширяется в дросселе и смешивается с обратным газовым потоком для охлаждения в первом трехпоточном теплообменнике.

Пар из фазового сепаратора частично ожижается в трехпоточном теплообменнике и проходит во второй сепаратор фаз, из которого жидкость, обогащенная этаном, расширяется в дросселе и направляется во второй трехпоточном теплообменнике.

Пар из второго сепаратора и поток природного газа частично конденсируются в концевом трехпоточном теплообменнике. Здесь поток хладагента в основном состоит из метана, поток расширяется в дросселе и возвращается в систему для охлаждения основного потока в трехпоточном теплообменнике. Жидкий природный газ дросселируется до давления хранения в сборник жидкости.

## **6.5 Особенности ожижения неона, водорода и гелия.**

### **Неон и водород**

Для ожижения неона и водорода используются следующие системы с предварительным охлаждением.

- Система Линде – Хэмпсона с предварительным охлаждением жидким азотом. В принципе по температурным характеристикам могут использоваться: фтор, кислород, воздух, метан, аргон и азот. Но первые четыре взрывоопасны, аргон дорог, намного дороже жидкого азота.
- Система Клода может использоваться такой, как показана на рисунке 34, но для повышения эффективности установки целесообразно включать предохлаждение жидким азотом перед дополнительным криогенным модулем детандерного типа.
- В системе ожижения неона или водорода может быть использована вспомогательная система с гелиевым рефрижератором.

Гелиевый рефрижератор представляет собой модернизированный цикл Клода. В котором газ не ожижается, но имеет температуру ниже жидкого водорода. Гелий сжимается, предварительно охлаждается в азотной ванне и расширяется в детандере для получения низкой температуры.

В гелиевой системе используются сравнительно низкие давления. Для водородного контура обычно используется давление от 300 до 800 КПа.

### **Орто-пара-переход водорода в ожижителе**

Водород может существовать в двух различных модификациях: пара и орто, различаются различной ориентацией атомов.

Концентрация ортоводорода в равновесном водороде зависит от температуры. При комнатной температуре 75 % орто - и 25 % парамодификций. При температуре кипения водорода при нормальном давлении равновесный водород почти полностью состоит из пароводорода.

Скорость прохождения водорода по системе каналов ожижителя достаточно велика, так что естественный орто-паропереход (конверсия) не успевает произойти. Но конверсия неизбежно начинается при длительном хранении жидкого водорода. Теплота конверсии больше, чем теплота испарения пара-водорода и если не принять специальных мер, то водород испарится.

Для ускорения процесса конверсии в ожижительной системе используются катализаторы: гидроокись железа, оксид хрома на алюминиевых гранулах, активированный уголь и силикогель, никелевый катализатор. Наиболее активным является гидроокись железа. Конверсию осуществляют либо на азотном, либо на водородном уровне, либо комбинированно.

## Гелий

Для ожижения гелия могут быть использованы разнообразные системы.

- Как и в случае ожижения неона и водорода, для ожижения гелия может быть использована система Линде-Хэмпсона с предварительным охлаждением жидким азотом и жидким водородом.
- Система Капицы (рисунок 4.5), в которой используется азотная ванна и гелевый поршневой детандер, заменяющий водородную ванну.
- Система Симона (рисунок 6.8)
- Гелиевая система ожижения Коллинза (1947). Этот ожижитель является развитием системы Клода (рисунок 6.11). В зависимости от входного давления гелия может использоваться от двух до пяти детандеров. Время охлаждения ожижителя Коллинза снижается от 4 до 2 часов при использовании предварительного охлаждения жидким азотом, который к этом уже увеличивает ожижительную эффективность системы (выход жидкости можно увеличить почти втрое).

## 7 Криогенные рефрижераторные системы

### 7.1 Системы со стационарными теплофизическими процессами на рабочем режиме

Весь материал, изложенный в главе 5, справедлив и для рефрижераторных систем. Структурная схема ожижителя в этом случае лишь слегка модернизируется: криожидкость из цикла не отводится, а полностью используется для охлаждения полезной тепловой нагрузки, - и система работает в рефрижераторном режиме. Все типы ожижителей, описанные в главе 5, могут быть использованы для различных вариантов рефрижераторов.

### 7.2 Системы с нестационарными теплофизическими процессами на рабочем режиме

В русской и украинской криогенной практике установилось более краткое название рефрижераторов этого типа- криогенные газовые машины – в дальнейшем КГМ.

Особенности термогазодинамики КГМ.

1. Все КГМ работают в пульсационном режиме: цикл КГМ состоит из процессов наполнения (повышение давления газа) и опорожнения (уменьшения давления) криогенных ступеней. Пульсации давления создаются компрессионными ступенями и соответствующей организацией цикла. Эта особенность присуща всем КГМ, независимо от количество тактов в цикле (название по аналогии с тепловыми двигателям): двух, четырех или шести.
2. При пульсационном взаимодействии газовых потоков с теплообменными поверхностями возникают новые термогазодинамические эффекты: поверхностный теплоперенос в различных элементах машины; теплоперенос при возвратно – поступательном движения поршня и др.

Принципы формирования структурных схем одно и многоступенчатых КГМ кратко описаны в главе 2 (рисунок 2.6).

В данной главе особенности рабочего процесса различных КГМ целесообразно изложить более подробно.

### Классификация наиболее широко применяемых криогенных газовых машин

Классификация криогенных газовых машин, нашедших наиболее широкое применение в различных областях науки и техники, представлена на рисунке 7.1.

В качестве компрессионных ступеней (модулей) используются:

$W_i$  – электромеханический компрессор с внутренним сжатием рабочего тела, т. е. изменение давления газа в компрессоре происходит одновременно с криогенной ступенью.

$W_e$  - электромеханический компрессор с внешним (по отношению к криогенной ступени) сжатием рабочего тела. При таком способе сжатия имеются ресиверы (баллоны) высокого и низкого давления (РВД, РНД), клапаны впуска и выпуска (КВП, КВЫП), может быть компрессор с холодильником.

$T_k$  – термокомпрессор, который использует высокотемпературный источник тепла для создания пульсаций давления газа в КГМ.

Криогенные ступени.

$V_p$  – детандерование, т. е. расширение газа в холодной полости  $V_e$  с отдачей работы расширения  $I_{дет}$  в окружающую среду посредством механических элементов приводного механизма.

$V_d$  – расширение газа в холодной полости  $V_e$  с отдачей работы расширения в окружающую среду посредством свободно движущихся вытеснителя и газа в теплых частях машины.

$F_v$  - процесс выхлопа, т. е. истечение потока газа из холодной полости  $V_e$  с совершением работы по преодолению сил сопротивления газа в теплых частях машины.

$F_T$  - процесс выхлопа, т. е. истечение потока газа из трубки, расположенной между рабочим температурным уровнем и окружающей средой.

Известные типы криогенных газовых машин представляют различные сочетания компрессионных и криогенных ступеней. Рассмотрим наиболее применяемые.

### **КГМ Стирлинга $W_i - V_p$**

Синонимы: КГМ, работающая по обратному циклу Стирлинга, рефрижератор Филиппса, холодильный цикл Стирлинга.

Холодильный цикл Стирлинга и схема его реализации в поршневой машине показана на рисунке 7.2.

Цикл Стирлинга был разработан шотландским священником Робертом Стирлингом в 1816 г. для теплового двигателя, работающего на горячем воздухе.

В 1834 г. Джон Хершел предложил использовать этот цикл для холодильной машины (в обратном варианте).

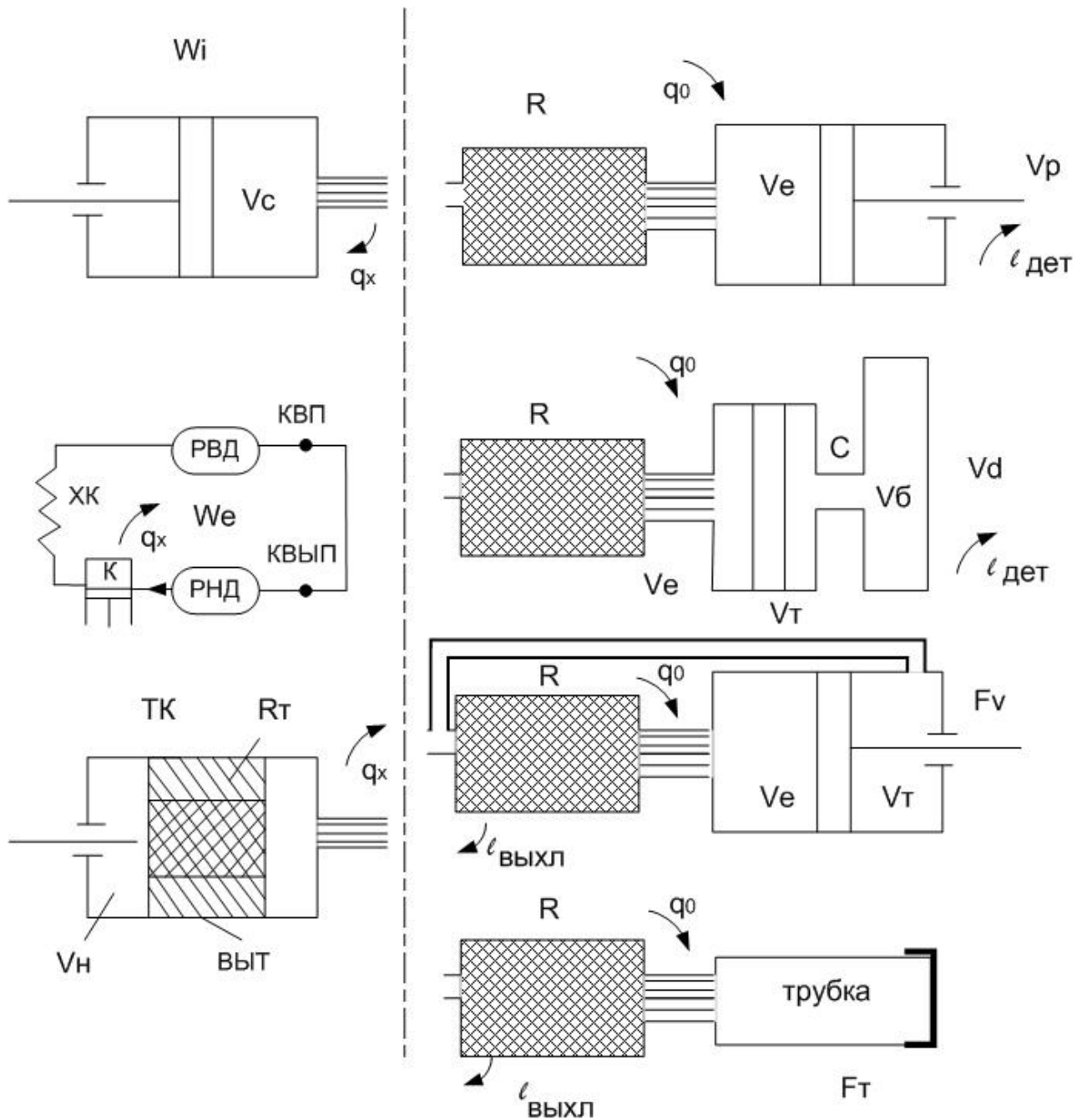
Первая КГМ Стирлинга была сконструирована Александром Кирком в 1864 г.

Рефрижератор Филиппса разработан компанией «Филиппс Эйнходен», Нидерланды. Он успешно использовался для ожижения воздуха с расходом 5,5 л/час в системе разделения газовых смесей, в микрокриогенных КГМ ( $q_0 \approx 5-20$  Вт) для охлаждения элементов электроники, в КГМ большой мощности ( $q_0 = 9$  кВт). Термодинамический КПД примерно 0,30 при  $T_0 = 79$  К.

Термодинамический цикл Стирлинга состоит из двух изотерм и двух изобар (рисунок 7.2).

Последовательность процессов цикла

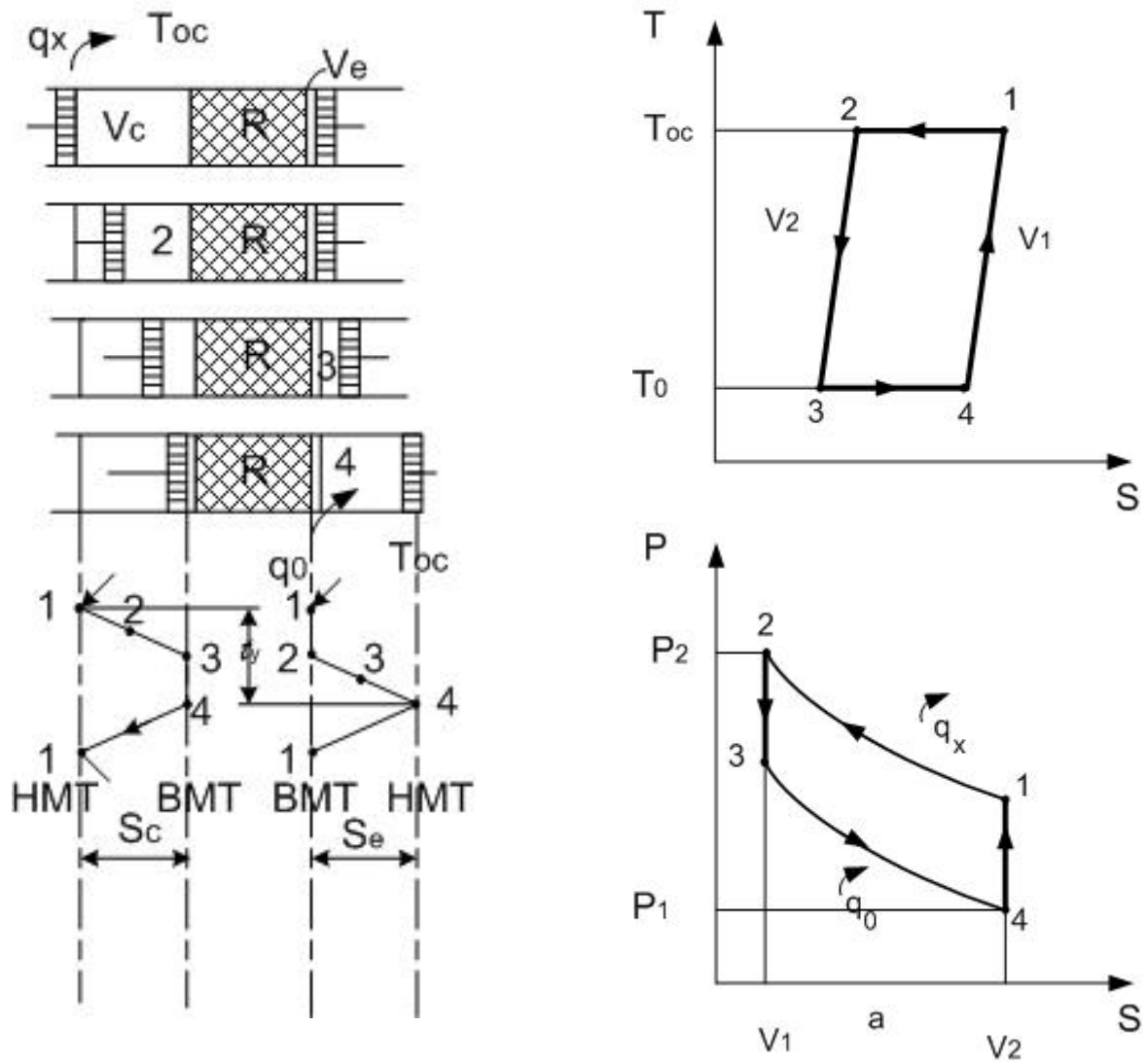
- 1- 2 при  $V_{e\min}$  перемещением поршня компрессора от НМТ до среднего положения газ сжимается. Тепло сжатия  $q_x$  отводится в окружающую среду.
- 2 – 3 - при синхронном перемещении поршня компрессора и детандера (движение слева направо) газ перекачивается из компрессорной полости  $V_c$  через регенератор (где охлаждается) в полость  $V_e$ .
- 3-4 при  $V_{c\min}$  увеличение объема  $V_e$  при движении детандерного поршня к НМТ приводит к понижению давления и температуры газа.
- 4-1 - синхронное перемещение поршней детандера и компрессора справа налево приводит к перетеканию газа из холодной полости в теплую через регенератор (холодный газ охлаждает насадку регенератора).
- Цикл Стирлинга реализуется в поршневой машине с гармоническим движением поршней.



R – регенератор; V – полости; KVП, KVЫП – клапаны выпуска и впуска; C – сопло; ВbT – вытеснитель; Tр- трубка.  
 Индексы: т – теплый; б – буферная; дет – детандер; х – холодильник; о – полезное охлаждение.

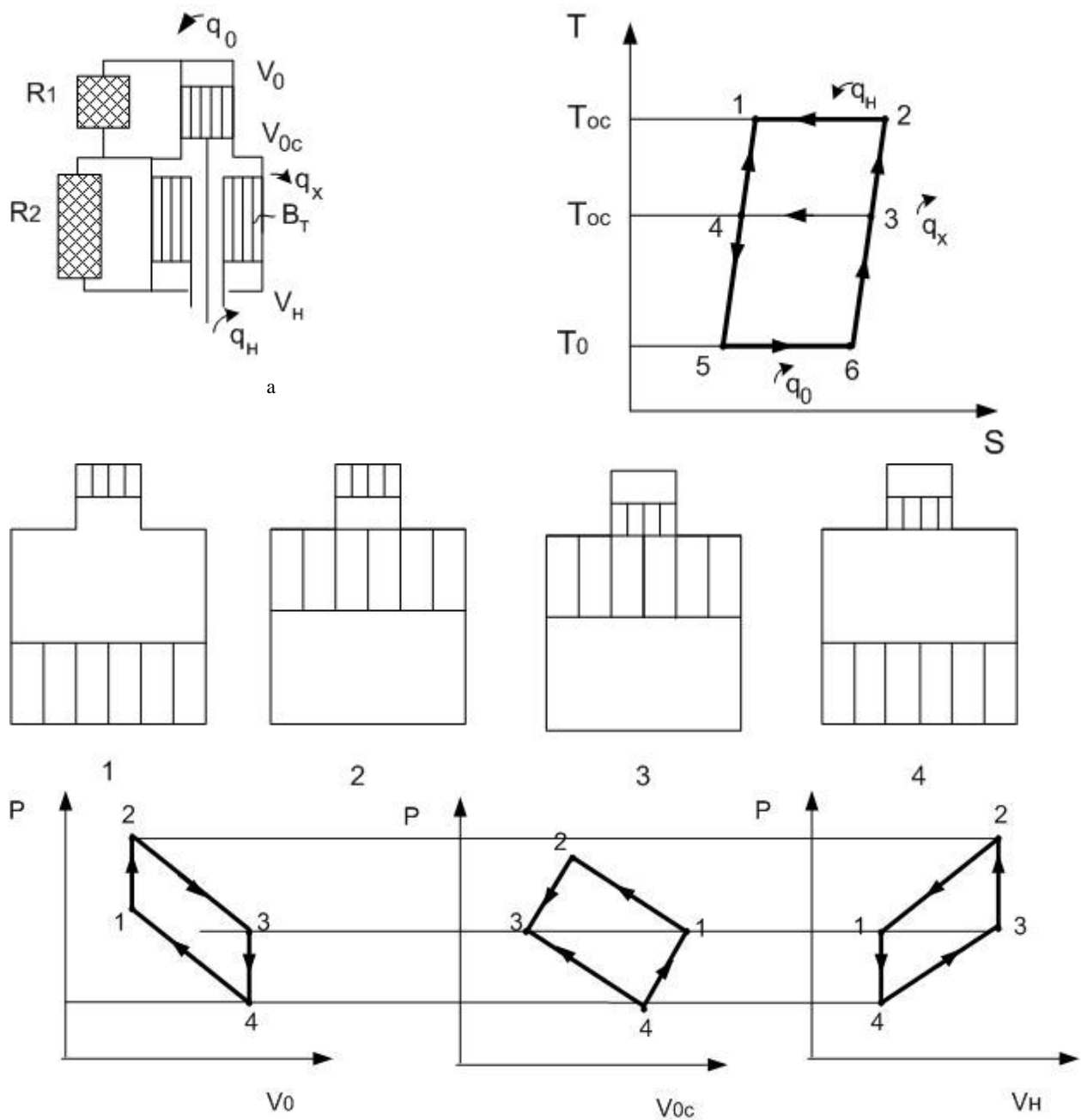
Рисунок 7.1 – Компрессионные ( $W_i, W_e, T_k$ ) и криогенные ( $V_p, V_d, F_v, F_t$ ) ступени.





а, б – P-V и T-S-диаграммы; в - схема машин с двумя поршнями, регенератором, холодильником и теплообменником полезного охлаждения.

Рисунок 7.2 – Холодильный цикл Стирлинга и схема его реализации в поршневой машине  $W_i - V_p$ .



а - схема машины; б – TS диаграмма; в – фазы цикла; г- PV – диаграммы полостей.

Рисунок 7.3 – КГМ Вюлемье – Такониса ТК –  $V_p$ .

### КГМ Вюльемье –Такониса ТК-V<sub>p</sub>

Рефрижератор Вюлемье, впервые запатентованный Рудольфом Вюлемье в 1918 г., аналогичен рефрижератору Стирлинга за исключением того, что используется не электромеханический, а термокомпрессор. Один из вариантов этой машины был запатентован Таконисом в 1951 г. Машина, в которой вся совокупность процессов осуществляется за один цикл, показанная на рисунке 7.3, создана в 1963 г. фирмой «Артур Д. Литтл» (США).

В цилиндре двух диаметров расположены два вытеснителя. Рабочий объем машины остается постоянным. Давление газа в течение цикла изменяется за счет теплообмена с источником тепла высокого потенциала  $q_n$ .

Последовательность процессов цикла :

- 1-2 – при неподвижном холодном вытеснителе происходит переталкивание рабочего газа через регенератор  $R_2$  из средней полости  $V_{oc}$  в теплую  $V_n$ . Вследствие подвода тепла к газу давление увеличивается.
- 2-3 – при неподвижном теплом вытеснителе рабочее тело переталкивается через холодный регенератор  $R_1$  из полости  $V_{oc}$  в полость  $V_0$ . Одновременно отводится тепло от полезной нагрузки. Суммарное воздействие процессов теплообмена в различных элементах машины приводит к уменьшению давления газа.
- 3-4 – происходит переталкивание рабочего тела из полости  $V_n$  в среднюю полость  $V_{oc}$  при неподвижном холодном вытеснителе сопровождающееся уменьшением давления.
- 4-1 – рабочее тело перетекает из холодной полости  $V_0$  в среднюю полость  $V_{oc}$  при перемещении холодного вытеснителя и неподвижном теплом вытеснителе.

Цикл Вюлемье-Такониса также реализуется в машине с гармоническим движением вытеснителей. Экспериментальный вариант машины исследован М. Ю. Боярским в 1971 г. в МЭИ.

### КГМ Мак – Магона $W_e - V_p$

Синонимы: детандер со встроенным регенератором, экспансионный рефрижератор. Структурная схема машины, основные диаграммы холодной полости показаны на рисунке 7.4.

Структура цикла аналогична поршневому детандеру, внесение регенератора в мертвый объем поршневого детандера позволило создать автономный рефрижератор.

Последовательность процессов:

- 6-1 – Впуск газа; повышение давления и температуры газа в полости  $V_e$  (а также во всей криогенной ступени). Впускной клапан открыт.
- 1-2 – Наполнение холодной полости газом высокого давления при перемещении поршня. Впускной клапан открыт.
- 2-3 – Расширение. Первый холодопроизводительный процесс (детандирование): при закрытых клапанах впуска и выпуска движение поршня детандерной полости приводит к уменьшению давления и температуры газа в холодной полости  $V_e$ .
- 3-4 – Выпуск. При открытом выпускном клапане происходит реализация второго холодопроизводящего процесса: выхлопа, и дальнейшего понижения давления и температуры газа в холодной полости  $V_e$ .

- 4-5 – Выталкивание. Газ из холодной полости выталкивается при движении поршня через охлаждаемый регенератор в теплые полости низкого давления через открытый выпускной клапан.
- 5-6 - Обратное сжатие. При закрытых клапанах производится некоторое поджатие газа в мертвом объеме холодной полости  $V_e$  с целью уменьшения потерь давления при впуске газа.

Одноступенчатая машина работает на уровне температур 80-100°K. Созданы экспериментальные варианты машины в ФИАН СССР В. Д. Чернецким в 1972 г.

### **КГМ Сольвея, $W_e - V_d$**

Рефрижератор Сольвея был изобретен в Германии в 1887 г. и планировался для ожижения воздуха в системе с детандером. В прототипе аппарата Сольвея достигалась температура 178°K и система не использовалась в криогенной области температур. Только в 1971 г. Лонгсворт Р. описал модифицированный цикл Сольвея.

КГМ Сольвея (рисунок 7.5): структурная схема, структура цикла, последовательность процессов, - во многом аналогична КГМ Мак-Магона. Только механический кривошипно-шатунный механизм гармонического привода поршней заменен пневматическим приводом вытеснителя .

С целью организации движения вытеснителя по заданным законам в систему включена буферная полость  $V_6 \approx (4-8) V_T$  ; буферная полость соединяется с теплой полостью через сопло. В буферной полости поддерживается среднее давление газа  $P_{cp} \approx 1/2(P_2+P_1)$ . Скорость и направление движения вытеснителя определяется дисбалансом газовых сил, действующих на вытеснитель со стороны холодной  $V_e$  и теплой  $V_T$  полостей.

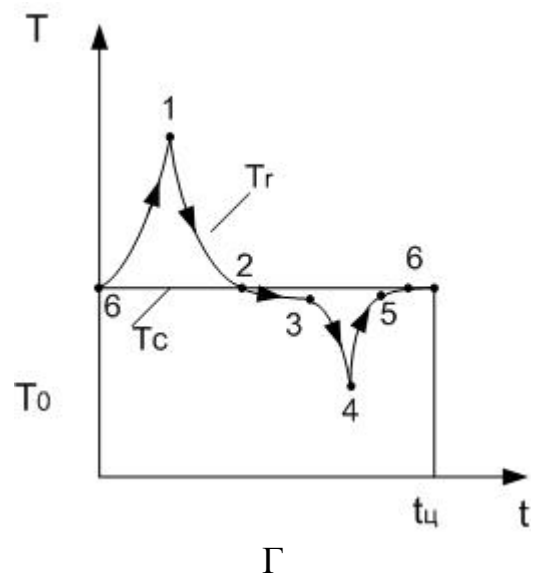
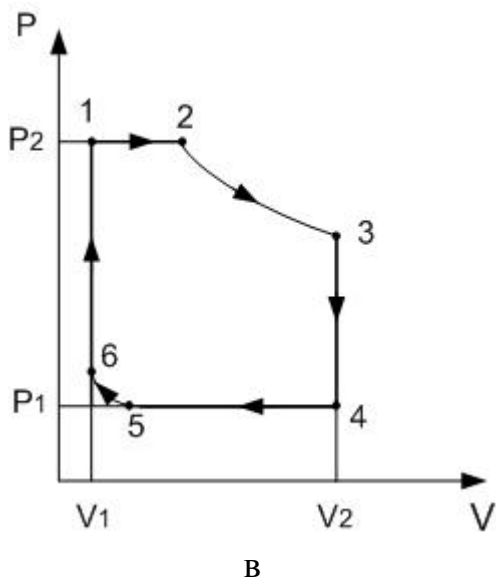
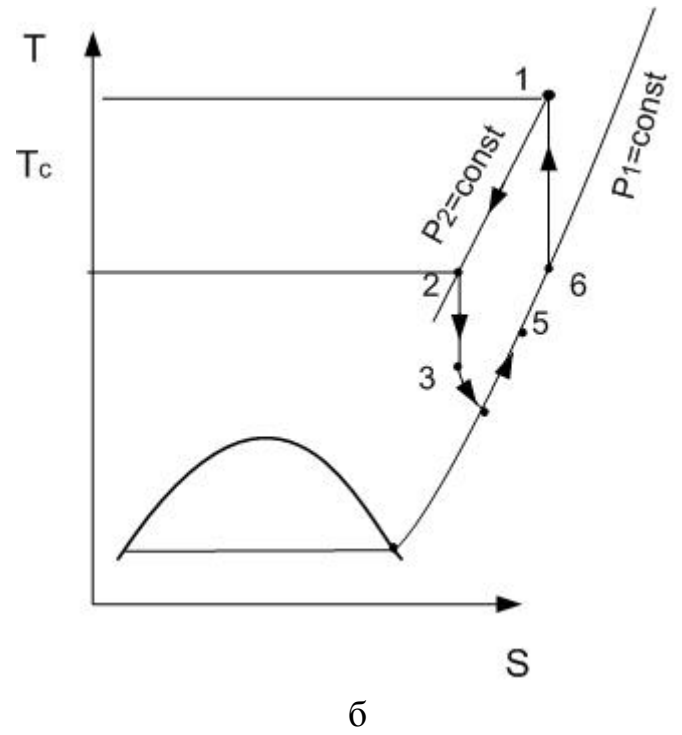
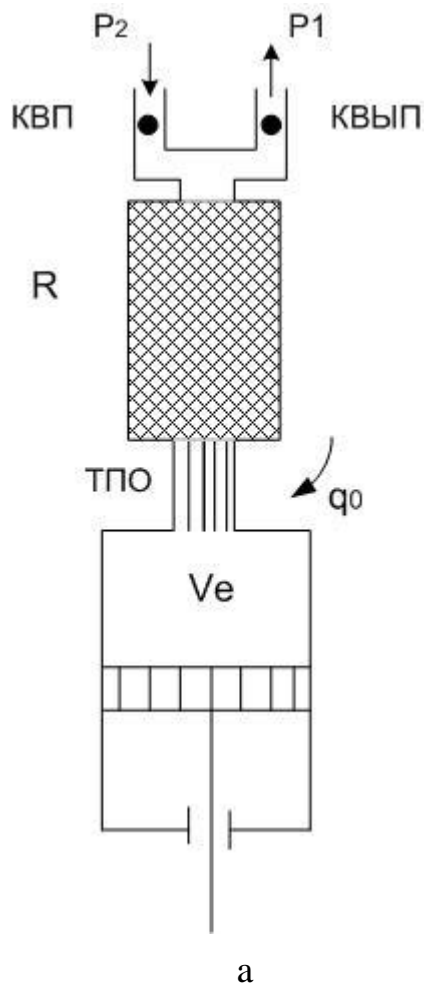
Последовательность процессов цикла Сольвея аналогична КГМ Мак-Магона (рисунки 7.4, 7.5).

Отличия наблюдаются только в тех случаях, когда специфику вносит пневматический привод вытеснителя.

1. Процесс выпуска газа 6-1 в цикле Сольвея продолжается только до тех пор, пока давление газа в холодной полости  $P_e$  меньше  $P_{cp}$ .
2. После того, как давление газа  $P_e$  становится больше  $P_{cp}$ , начинается процесс наполнения холодной полости, который в отличие от цикла Мак-Магона протекает при переменном, увеличивающемся давлении газа.
3. Процесс выпуска 3-4 протекает до тех пор, пока давление газа в холодной полости  $P_e$  не станет меньше  $P_{cp}$ .
4. Процесс выталкивания газа 4-5 начинается, когда  $P_e < P_{cp}$  и протекает с переменным, уменьшающимся давлением газа. Таким образом, конфигурации P-V диаграмм КГМ Мак-Магона и Сольвея различаются, T- S и температурные диаграммы аналогичны.

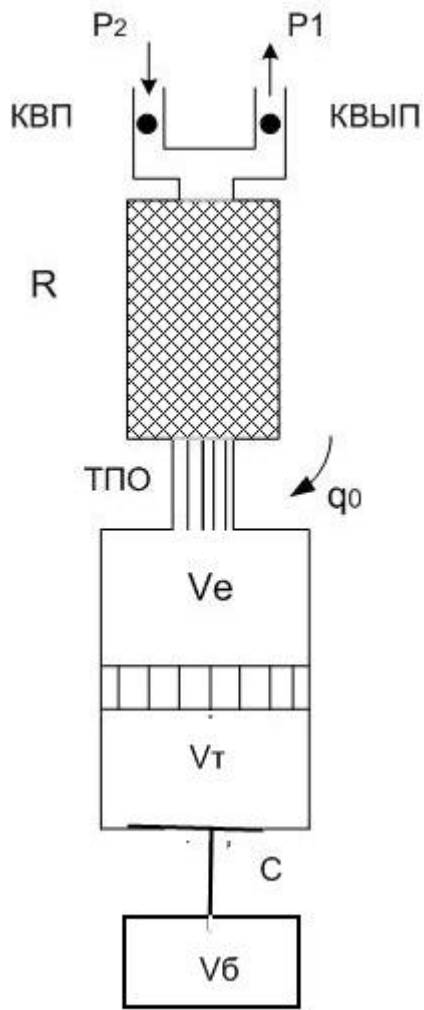
### **КГМ Гиффорда - Мак-Магона, $W_e - F_v$**

Криогенная газовая машина, работающая по циклу Гиффорда - Мак-Магона, является модификацией КГМ Мак-Магона (рисунки 7.4 и 7.6)

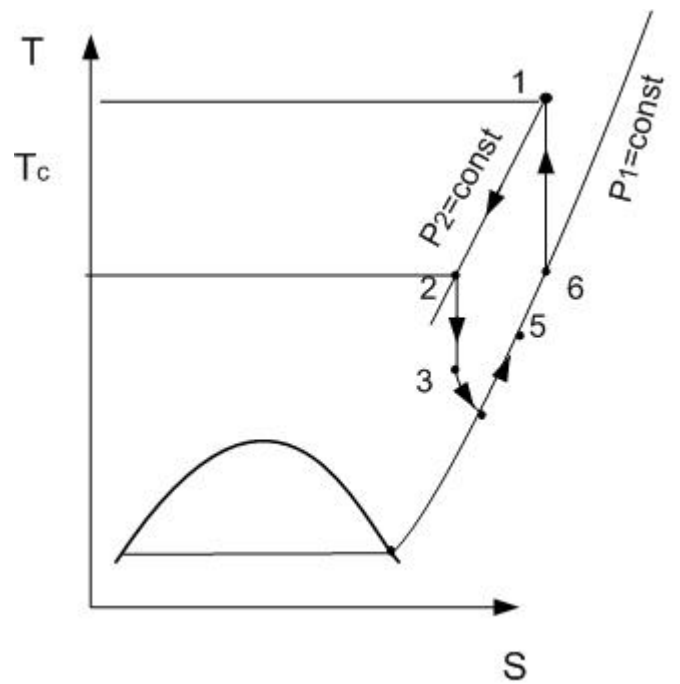


а – структурная схема; б, в, г - рабочий процесс холодильной полости  $V_e$  в T-S, P-V и T(t) диаграммах.

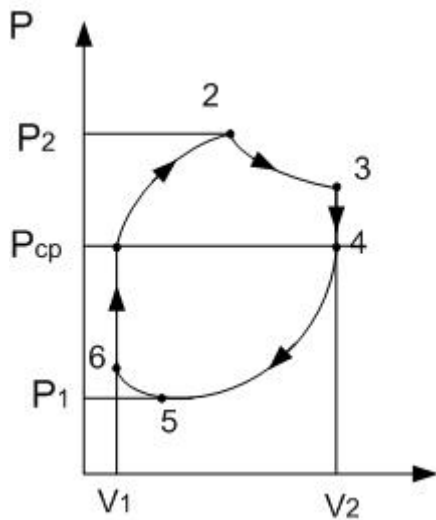
Рисунок 7.4 – КГМ Мак Магона (детандер со встроенным регератором).  $W_e - V_p$ .



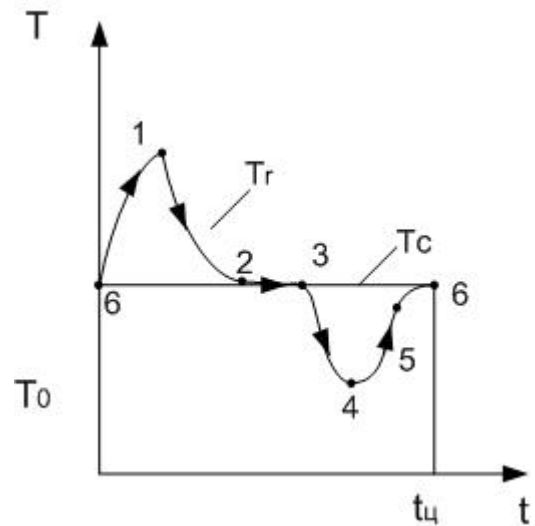
а



б



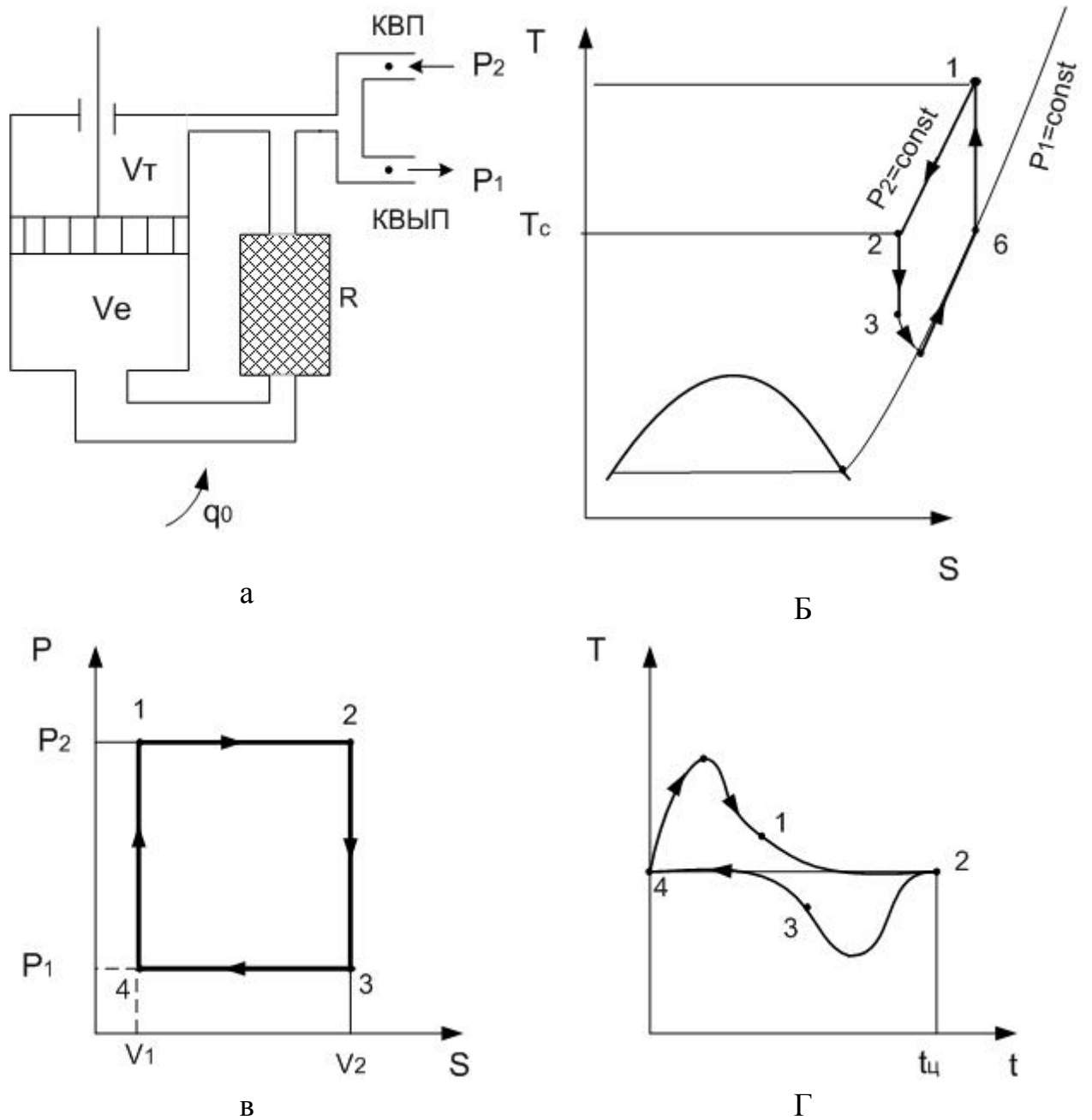
в



г

а – структурная схема; б, в, г рабочий процесс холодильной полости  $V_e$  в T-S, P-V и T(t) диаграммах.

Рисунок 7.5 – КГМ Сольвея.  $W_e - V_d$ .



а – Структурная схема, б, в, г – рабочий процесс холодной полости  $V_1$  в  $T-S$ ,  $P-V$  и  $T(t)$  диаграммах.

Рисунок 7.6 – КГМ Гиффорда Мак Магона  $W_e-F_v$ .

- Из цикла исключены процессы обратного сжатия 5-6 и расширения 2-3. Отсутствие процесса обратного сжатия 5-6 оказывает малое влияние на показатели машины. Исключение процесса расширения 2-3 (эффективного процесса детандирования) резко уменьшает термодинамическую эффективность КГМ. По сути дела КГМ Гиффорда Мак-Магона можно интерпретировать как машину Мак-Магона с отсечкой впуска  $\bar{V}_2 = V_2 / V_{on} = 1,0$ , где  $V_{on}$  - описанный объем холодной полости. ( $V_{on} = \frac{\pi d_e^2}{4} S_e$ ,  $d_v$  и  $S_v$  - диаметр и максимальный ход вытеснителя). В этом случае остается один холодопроизводящий процесс – выхлоп, который менее эффективен процесса детандирования, так как в этом случае количество газа в холодной полости уменьшается.
- Указанное выше ухудшение термодинамики цикла связано с модификацией схемы машины: соединение газовым каналом теплой полости (над вытеснителем) с основной газодинамической магистралью. Таким образом, давление газа в теплой и холодной полостях отличается только на величину гидравлического сопротивления в регенераторе, которое в данной машине невелико.
- Цикл КГМ Мак-Магона после модернизации из шеститактного превратился в четырехтактный.
- 4-1 - Впуск газа высокого давления  $P_2$  в холодную полость  $V_e$ , когда ее объем минимален, объем теплой полости  $V_t$  максимален.
- 1-2 - Наполнение холодной полости  $V_e$  газом высокого давления  $P_2$ . Для этого достаточно привести в движение вытеснитель, увеличив объем холодной полости до  $V_{e\ max}$ , а объем теплой полости уменьшив до  $V_{t\ min}$ . Давление  $P_2$  остается при этом во всех элементах машины постоянным, т. к. клапан выпуска остается во время процесса наполнения открытым и производится необходимая для поддержания  $P_2 = const$  подпитка криогенной части машины газом из компрессионной ступени.
- 2-3 - Выхлоп – истечение газа из холодной полости  $V_e$  через регенератор в компрессионную ступень, вследствие чего давление и температура газа в полости  $V_e$  понижаются.
- 3-4 – Выталкивание. При движении вытеснителя к нижней мертвой точке объем холодной полости  $V_e$  уменьшается до минимального. Холодный газ покидает криогенную часть машины.

При желании ознакомиться с принципом действия криогенных газовых машин, не описанных в этой главе, читатель может обратиться к специальной литературе.



## **8. Классификация низкотемпературных систем по принципу действия**

Как уже отмечалось, вещества могут находиться в различных агрегатных состояниях: газообразном, жидком, твердом или в их разнообразных сочетаниях. Эффект понижения температуры вещества может наблюдаться во всевозможных агрегатных состояниях при соответствующих внешних и внутренних параметрах системы.

В этой главе описана классификация низкотемпературных систем по принципу действия. В нее включены наиболее употребительные или перспективные системы искусственного охлаждения. Все описываемые системы разделяются на три группы в зависимости от среды, которая в основном используется для реализации того или иного способа в соответствующем диапазоне температур.

Описываемая классификация не является всеобъемлющей и достаточно условна по разделению на три агрегатных состояния: жидкость, газ, твердое тело. В той или иной степени во всех трех группах могут использоваться и другие фазы. Поэтому можно говорить только о преимущественном использовании того или иного агрегатного состояния.

Описываемые принципы действия (способы охлаждения) могут использоваться как в холодильной, так и в криогенной технике, а также для получения сверхнизких температур.

### **8.1 Газ**

#### **8.1.1 Компрессионные системы**

Компрессионные системы используются во всем диапазоне температур 273 – 4,2К. Используется механическая или электрическая энергия. Достаточно подробно они описаны в предыдущих главах.

##### **Дросселирование**

Внешнеадиабатное расширение газа от постоянного давления  $P_1$  до давления  $P_2$  без совершения внешней работы называется дросселированием. Работа затрачивается «внутренняя», т. е. для преодоления сил межмолекулярного взаимодействия.

##### **Детандирование**

Обратимое адиабатное (изоэтропное) расширение газа с совершением внешней работы называется детандированием.

##### **Выхлоп**

Необратимое адиабатное расширение газа с совершением внешней работы называется процессом выхлопа, т. е. быстрое опорожнение какой-либо полости.

## 8.1.2 Сорбционные системы

Принцип работы сорбционных систем основан на повышении давления рабочего тела при последовательном осуществлении термохимических реакций поглощения (сорбции) рабочего агента соответствующим сорбентом с отводом тепла, а затем выделения (десорбции) рабочего агента из сорбента, сопровождаемого поглощением тепла.

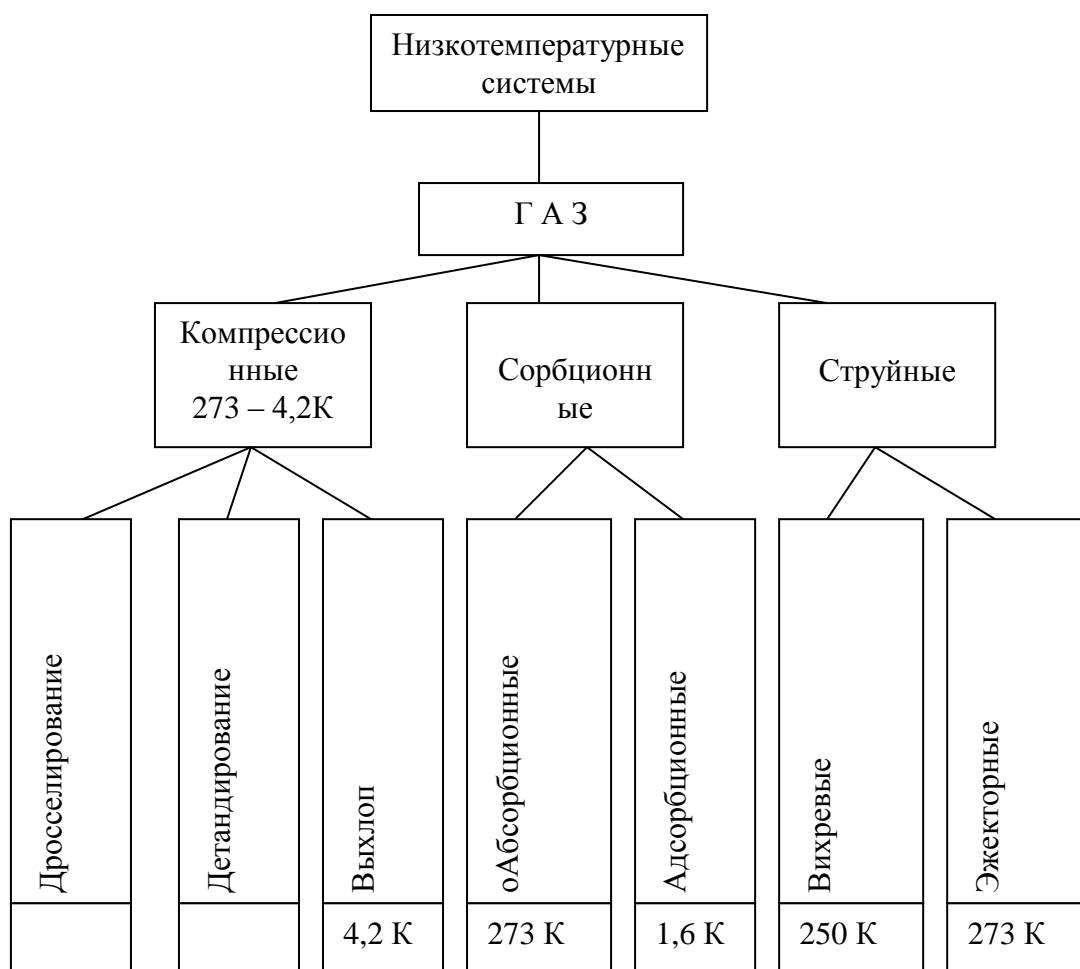


Рисунок 8.1 – Классификация низкотемпературных систем по принципу действия: газообразная среда.

В таких системах используются свойства ряда пар веществ изменять температуру при адиабатном смешении (экзо – и эндотермическое смешение). В изотермических условиях тепло или выделится, или поглощается.

Выполняются функции, аналогичные процессам всасывания и нагнетания в механических или термомеханических компрессорах. Сорбционный способ сжатия называется термохимическим.

## **Абсорбционные системы**

В абсорбционных системах сорбция осуществляется в массе абсорбента (бромистый литий  $\text{LiBr}$ , рабочий агент – вода  $\text{H}_2\text{O}$ ) через границу раздела жидкой и паровой фаз. Используются для охлаждения воздуха от 273 до 283 К.

## **Адсорбционные системы**

В адсорбционных системах процесс сорбции происходит на развитой поверхности сорбента, находящегося, как правило, в твердом состоянии. Этот метод предложен Симоном.

Адсорбентом является активированный уголь, охлаждаемый жидким водородом. Рабочий агент – газообразный гелий. Процесс откачки газообразного гелия из теплоизолированного адсорбента (активированного угля) приводит к понижению его температуры. Если начальная температура составляет 10-14 К, то конечная температура может быть понижена до 4 К. При снижении давления гелия до 9 мм Hg температура уменьшается до 1,6 К.

### **8.1.3 Струйные системы**

Струйные системы основаны на использовании кинетической энергии потока пара или газа для повышения давления рабочего агента. Струя пара или газа, выходящая с большой скоростью из сопла, создает эжектирующий эффект, в результате которого происходит всасывание, а потом сжатие рабочего тела.

Струйные установки могут быть закрытыми термодинамическими системами и открытыми, т. е. работать по замкнутому или разомкнутому циклу.

### **Эжекторные или парозежекторные системы**

Парозежекторные системы работают по замкнутому термодинамическому циклу, благодаря простоте устройства и безвредности рабочего агента (водяной пар) получили широкое применение в системах кондиционирования воздуха, охлаждения технологической воды и растворов на предприятиях.

### **Вихревые системы (вихревые трубы)**

Эффект охлаждения и нагревания газа в вихревых трубах был обнаружен Ранком в 1934 г., а затем изучен Хильшем. Вихревая труба представляет собой простейший аппарат без движущихся частей (рисунок 8.2). Сжатый газ при давлении  $P_c$  и температуре  $T_c$ , обычно равной или близкой к температуре окружающей среды  $T_{oc}$ , вводится внутрь цилиндрической трубы 1 через сопло 2 по касательной к внутренней поверхности трубы. Поступающий в трубу поток газа, совершающий вращательное движение по отношению к оси трубы, перемещается по периферии трубы от соплового сечения С-С к «горячему» торцу трубы Г-Г.

Через кольцевую щель 4 выходного торца Г-Г трубы часть периферийного потока газа выводится из нее при температуре торможения  $T_r > T_c$ . Остальной газовый поток поворачивает и проходит по центральной части трубы противоток к периферийному потоку газа и выводится из нее через диаграмму 3 и «холодный» торец трубы Х-Х с температурой  $T_x < T_c$ . Давление обоих потоков газа на выходе из трубы ниже давления  $P_c$ , т.е.  $P_x < P_c$  и  $P_r < P_c$ .

Таким образом, в трубе движутся противотоком два вращающихся в одном направлении потока газа с разными законами распределения угловых скоростей и разными термодинамическими температурами.

При перемещении периферийного потока от сечения С-С к сечению Г-Г происходит торможение потока, его термодинамическая температура растет, а тангенциальная скорость снижается.

Центральный поток газа, движущийся противотоком к периферийному, формируется из частиц газа, переходящих из периферийного потока. Температура центрального потока и его угловая скорость наиболее высокие в сечении Г-Г и наиболее низкие у диафрагмы 3.

В процессе непосредственного взаимодействия центрального и периферийного потоков газа происходит выравнивание их термодинамических температур и угловых скоростей. При этом тепло и кинетическая энергия передаются от центрального потока к периферийному. В результате температура торможения периферийного потока возрастает, а центрального - снижается.

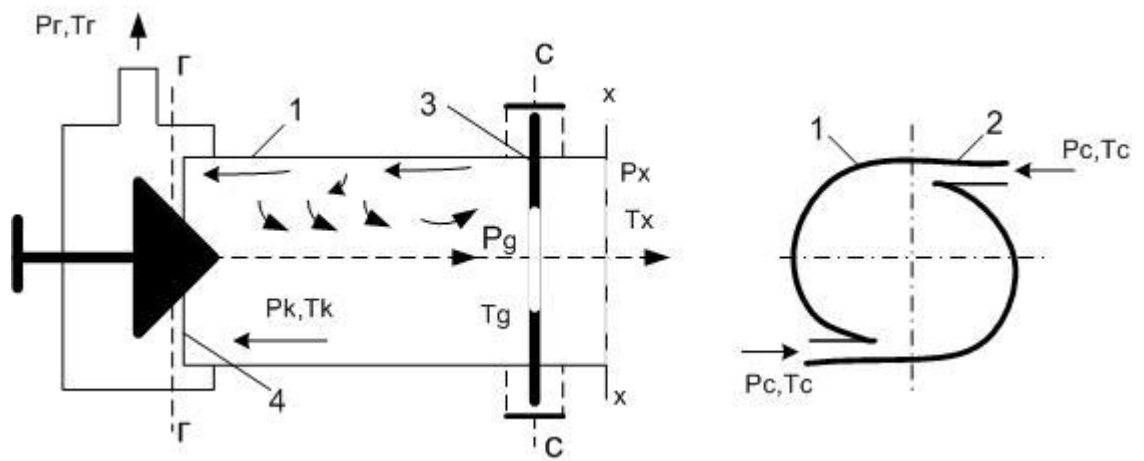
На рисунке 8.3 показана схема идеальной вихревой трубы и процесс ее работы в TS – диаграмме. Установка состоит из компрессора КМ и детандера ДТ, находящихся на общем валу. Подводимый к установке поток газа с параметрами  $P_c$ ,  $T_c$  разделяется на две части. Одна часть с относительным расходом  $\mu$  расширяется в детандере до  $P_x$  и  $T_x$  (процесс 1-2).

Работа, полученная в детандере, целиком используется в компрессоре КМ для изоэнтропийного сжатия другой части газа ( $1-\mu$ ) от  $P_c$  и  $T_c$  до  $P_r$  и  $T_r$  (процесс 1-3). Поскольку в верхней трубе  $P_c < P_r$ , в схеме, имитирующей трубу, установлен дроссель ДР для снижения давления газа от  $P_b$  до  $P_r$ . Процесс дросселирования идеального газа протекает изотермически (процесс 3-4), поэтому  $T_b = T_r$ .

На рисунке 8.4 показан процесс работы действительной вихревой трубы, изображенной на рисунке 8.2. Действительный процесс существенно отличается от идеального. К соплу 2 вихревой трубы подводится поток сжатого газа с давлением  $P_c$  и температурой  $T_c$  (точка 1). Из активной части трубы, ограниченной кольцевой щелью 4 и диафрагмой 3, газ выводится в виде двух потоков: холодного с давлением  $P_x$  и температурой  $T_x$  (процесс 1-2-3-4) и горячего с давлением  $P_r$  и температурой  $T_r$  (процесс 1-5-6).

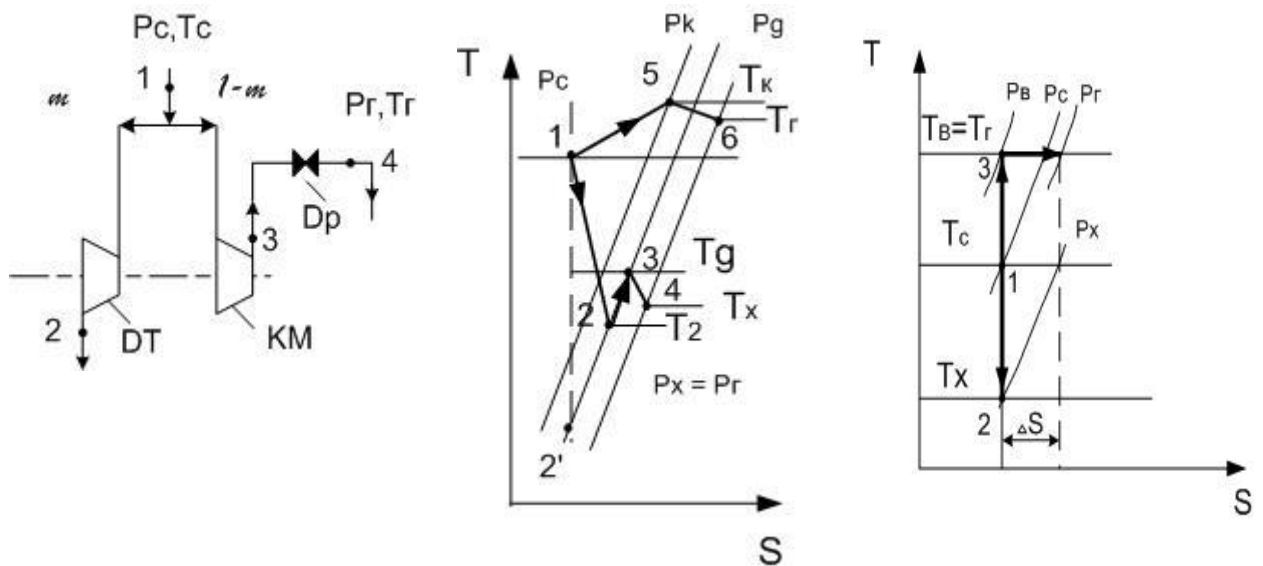
Основные отличия действительного процесса от идеального заключаются в следующем:

- процесс расширения холодного потока газа происходит не изоэнтропно (кривая 1-2'), а по необратимой политропе 1-2;
- в конце процесса расширения в трубе (точка 2) кинетическая энергия потока не равна нулю и в процессе дальнейшего преобразования переходит в тепло, поэтому  $T_x > T_2$ ;
- горячему потоку передается меньше энергии, чем в идеальной трубе; следовательно  $T_r < T_k$ .



1 – цилиндрическая труба; 2 – сопло; 3 – диафрагма; 4 – кольцевая щель;  
 г – горячий; х – холодный; к – клапан; P – давление; T – температура.

Рисунок 8.2 - Схема вихревой трубы.



KM – компрессор; DT – детандер;  
 Dp – дроссель

Рисунок 8.4 – процесс работы вихревой трубы в T – S диаграмме

Рисунок 8.3 – Схема идеальной вихревой Трубы и процесс работы в T-S диаграмме.

## 8.2 Жидкая фаза

В эту группу (рисунок 8.5) входят низкотемпературные системы, в которых в основном участвуют жидкие среды с использованием фазовых переходов жидкость – газ и жидкость – твердое тело.

### Низкотемпературные тепловые трубы

Тепловая труба (рисунок 8.4) представляет собой замкнутую систему, которая обладает теплопередачей, значительно превышающей теплопроводность однородного стержня из любого известного материала, имеющего такие же размеры. Подобный процесс теплопередачи обычно называют эффективной теплопроводностью.

Это свойство достигается за счет испарения жидкости во внутреннем пространстве трубы, последующего переноса пара к другой ее части, конденсации пара и возвращения конденсата в испаритель при помощи капиллярного фитиля, т. к. за счет молярного характера переноса тепла.

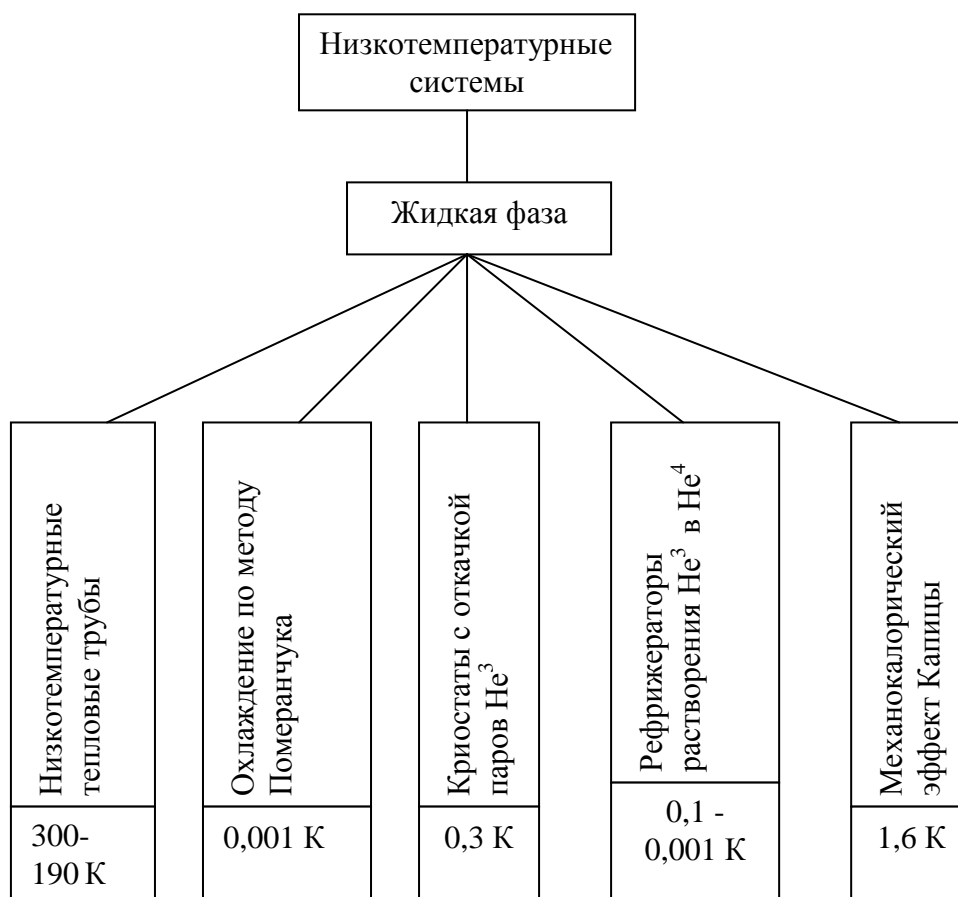


Рисунок 8.5 – Классификация низкотемпературных систем по принципу действия: жидкая фаза.

Труба, показанная на рисунке 8.6, состоит из трубчатого корпуса длиной  $l$  и наружным диаметром  $d_n$ , внутренние стенки которого выложены капиллярно-пористой набивкой. Капиллярный фитиль насыщен смачивающей жидкостью. Центральная часть трубы представляет собой канал для транспортирования пара диаметром  $d_n$ . По всей длине тепловую трубку можно разделить на три зоны : зона испарения  $l_n$ , теплоизолированную транспортную зону длиной  $l_T$  и зону конденсации  $l_k$ .

Тепловые трубы могут работать в широком диапазоне температур от криогенных до температур в несколько тысяч градусов. Верхний предел работы труб ограничивается только термоустойчивостью применяемых материалов и рабочих жидкостей. Можно указать четыре температурные области применения труб:

- Криогенные температура;
- Умеренная температура (230 К -500 К);
- Область температур 700 К - 1500 К;
- Область высоких температур свыше 1500 К.

Характеристики некоторых рабочих веществ приведены в таблице 6.1.

В качестве фитиля могут использоваться латунные сетки или сетки из нержавеющей стали и других материалов.

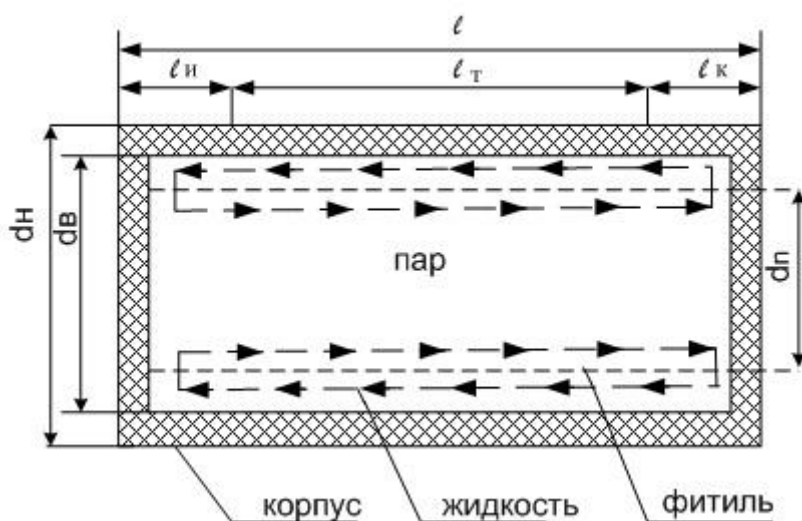


Рисунок 8.6 – Схема низкотемпературной тепловой трубы.

Таблица 8.1 – Теплофизические свойства некоторых рабочих веществ тепловых труб при P= 1 бар.

Рабочее Вещество	T <sub>и</sub> , °C	г, кДж/кг	$\sigma \cdot 10^3$ , н/м	$\mu_{ж} \cdot 10^7$ , н·с/м <sup>2</sup>	$\rho_{ж}$ , кг/м <sup>3</sup>	$\lambda_{ж}$ , Вт/м·К	$\mu_{п} \cdot 10^7$ , н·с/м <sup>2</sup>	$\rho_{п}$ , кг/м <sup>3</sup>	t <sub>пл</sub> , °C	T <sub>кр</sub> , °C
Азот	-196	197,6	8,8	1677	808	0,112	55	4,6	-210	-147
Этан	-78,2	125	16	4500	1587	0,125	157	9,1	-101	19,7
Аммиак	-33,1	1368	32,4	2400	683	0,38	107	0,9	-77,7	132
Фреон-22	-40,8	234	17	3500	1500	0,118	105	7,2	-160	96,0
Фреон-11	23,8	182	18,4	4000	1480	0,087	110	7,2	-111	198
Ацетон	56,5	524	19,1	2400	750	0,163	-	-	-93,2	235
Этилен	78,4	960	17,5	4320	764	0,155	104	1,4	-114	243
Метилен	64,7	1120	18,9	3270	750	0,19	107	1,2	-98	240
Вода	100	2260	72	2880	960	0,7	122	0,6	0	374

### Охлаждение по методу Померанчука

На возможность понижения температуры при адиабатическом сжатии He<sup>3</sup> впервые указал Померанчук. Исследуя поведение энтропии Ферми – жидкости и энтропии спиновой системы твердого He<sup>3</sup>, он показал существование на кривой плавления He<sup>3</sup> минимума, который был впоследствии обнаружен при температуре T<sub>мин</sub>=0,319° К и P<sub>мин</sub>=2,931 МПа (рисунок 8.7). Давление плавления при T=0 составляет примерно 3,44 МПа, так что минимум на кривой довольно глубок.

Померанчук доказал, что при адиабатическом сжатии твердо-жидкостной смеси He<sup>3</sup> вдоль кривой плавления в температурной области ниже температуры минимума на кривой плавления должно происходить охлаждение. Может быть достигнуто предельная температура около 1 мк.

На рисунке 8.8 представлена полная энтропия ядерных спинов  $S_s/R = \ln(2I + i) = \ln 2$ ; T<sub>N</sub> – температура антиферромагнитного перехода в твердом He<sup>3</sup>; T<sub>max</sub> и T<sub>min</sub> – значения температур, соответствующие максимуму и минимуму на кривой плавления. При этих температурах S<sub>s</sub>=S<sub>1</sub>.

Принцип, лежащий в основе охлаждения по методу Померанчука, становится понятным из графика на рисунке 8.9. Предположим, что с помощью соответствующего предварительного охлаждения и сжатия камера с He<sup>3</sup> доведена до состояния, обозначенного точкой X с температурой 25 мк и давлением 3,3 МПа. Точка X находится на кривой плавления, однако до приложения давления в камере находится только жидкий He<sup>3</sup>. Охлаждение методом Померанчука происходит при адиабатичном увеличении давления; при этом точка, описывающая состояние He<sup>3</sup> в камере, будет двигаться в горизонтальном направлении на энтропийной диаграмме (S<sub>1</sub>+S<sub>s</sub>=const) и вдоль кривой плавления на фазовой диаграмме. Во время этого процесса происходит непрерывный переход He<sup>3</sup> из жидкой фазы в твердую. В конце концов в камере будет находиться только твердая фаза (точка У) и произойдет охлаждение. На рисунке 8.10 приведены зависимость холодопроизводительности от температуры методов Померанчука и растворения. В первом случае жидкость превращается в твердую фазу при скорости потока 10 мкмоль/с; во втором случае эта величина соответствует скорости откачки He<sup>3</sup> из камеры растворения.



### Криостаты с откачкой паров $\text{He}^3$

Наиболее простой способ получения температур ниже  $1^\circ\text{K}$  состоит в использовании криостата с жидким  $\text{He}^3$ . Нормальная температура кипения  $\text{He}^3$  составляет  $3,19^\circ\text{K}$ ; критическая температура и давление  $3,32^\circ\text{K}$  и  $116\text{ КПа}$  ( $1,15\text{ атм}$ ), соответственно, скрытая теплота испарения  $21\text{ Дж/моль}$  при температуре  $0,3^\circ\text{K}$ . Молярный объем жидкого  $\text{He}^3$  в области температур ниже  $1^\circ\text{K}$  составляет примерно  $37\text{ см}^3$ . С помощью откачки паров жидкого  $\text{He}^3$  может быть перекрыт интервал от  $0,3$  до  $3,3^\circ\text{K}$ .

### Рефрижератор растворения $\text{He}^3$ в $\text{He}^4$

В 1951 г. Г. Лондон предложил метод получения сверхнизких температур, основанный на использовании теплового эффекта при растворении жидкого  $\text{He}^3$  в  $\text{He}^4$ . Этот процесс аналогичен процессу испарения, причем роль жидкости играет жидкий  $\text{He}^3$ , а роль пара раствор  $\text{He}^3$  в  $\text{He}^4$ . Подробно описание этого метода приведено в четвертой главе.

### Механический эффект Капицы

Жидкий гелий II после прохождения через тонкий капилляр («энтропийный фильтр») обогащается сверхтекучей компонентой и соответственно понижает свою температуру.

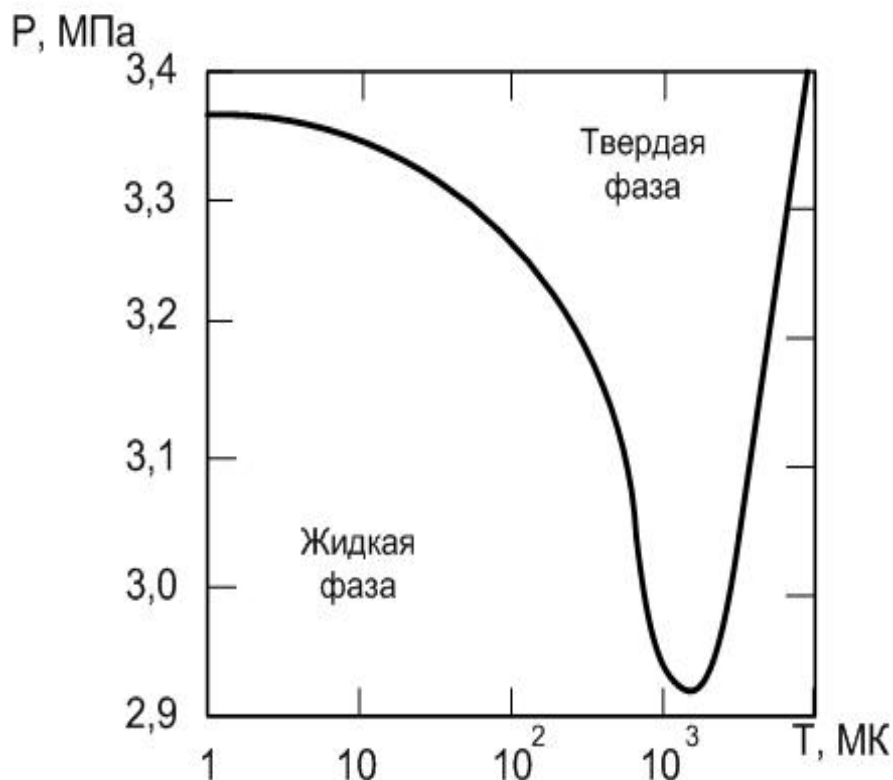


Рисунок 8.7 – Кривая плавления  $\text{He}^3$  в области низких температур

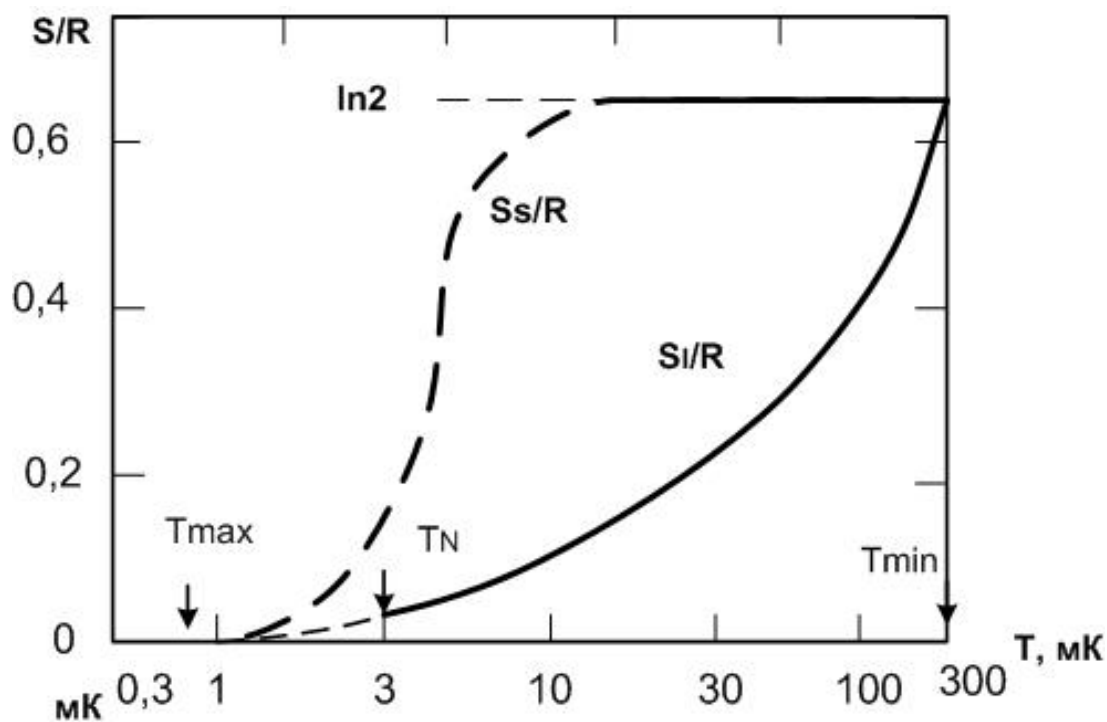


Рисунок 8.8 – Энтропия твердого и жидкого  $He^3$  при изменении состояния вдоль кривой плавления

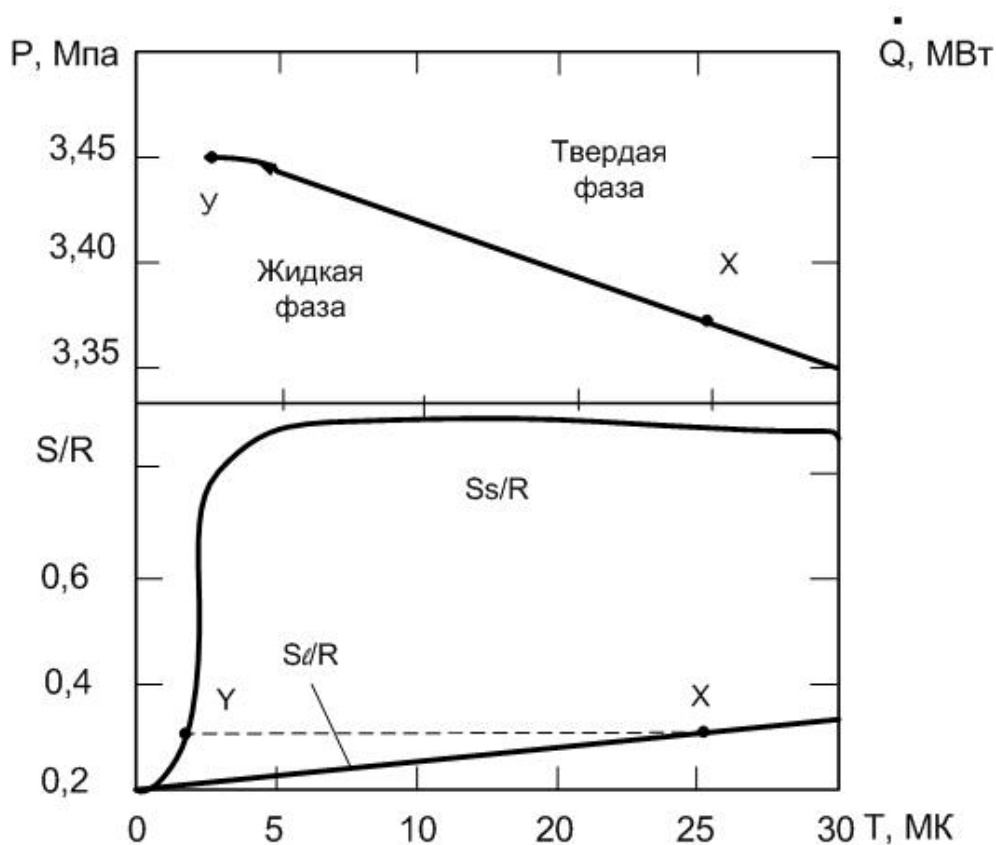


Рисунок 8.9 – Фазовая и энтропийная диаграммы  $He^3$ , поясняющие принцип охлаждения по методу Померанчука.

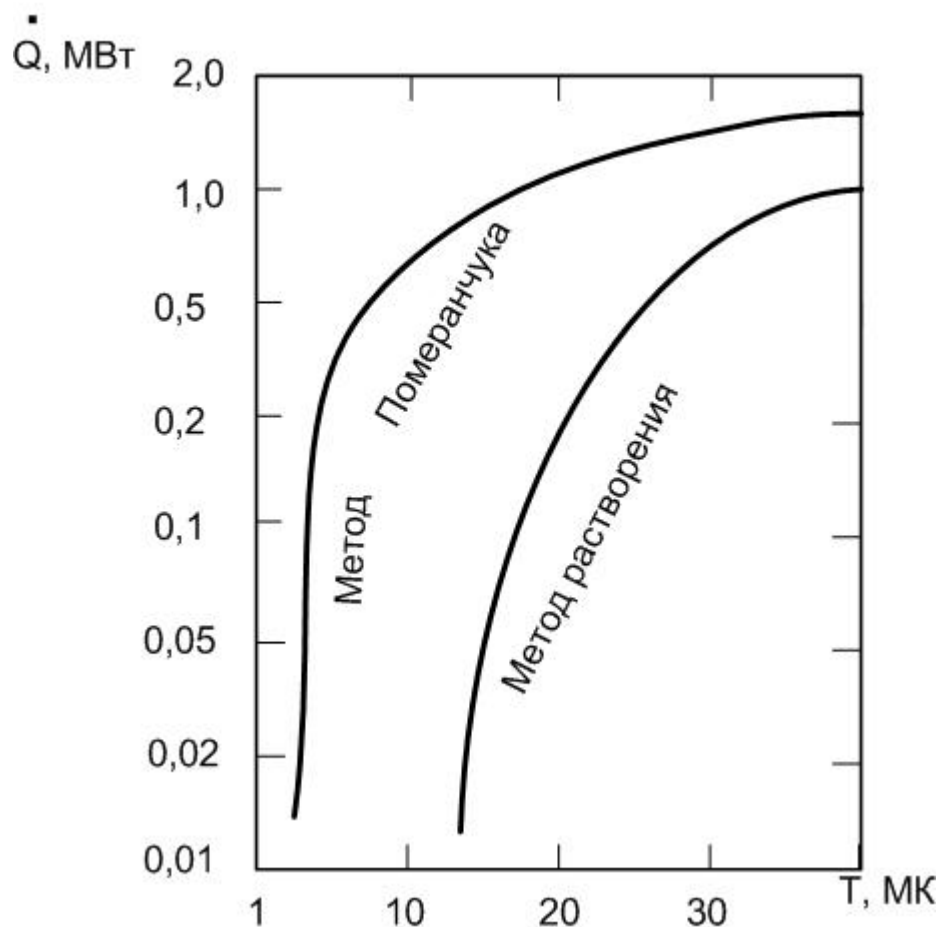


Рисунок 8.10 – Холодопроизводительности рефрижераторов, работающих в одноразовом режиме.

### 8.3 Твердая фаза

Действие всех описанных в разделах 7.1 и 7.2 низкотемпературных систем основано либо на использовании термомеханических принципов (изменение обобщенной силы – давления -7.1), либо фазовых переходов жидкость - газ или твердое тело (7.2). В магнитных или электрических охладителях используются термодинамические системы, в которых обобщенной силой является напряженность или магнитного  $H$ , или электрического  $E$  поля (иногда используется одновременное действие обоих полей).

#### 8.3.1 Воздействие внешнего силового поля

Намагничивание сверхпроводников.

Мендельсоном был предложен способ получения сверхнизких температур путем адиабатного амагничивания сверхпроводящего материала (рисунок 8.12)

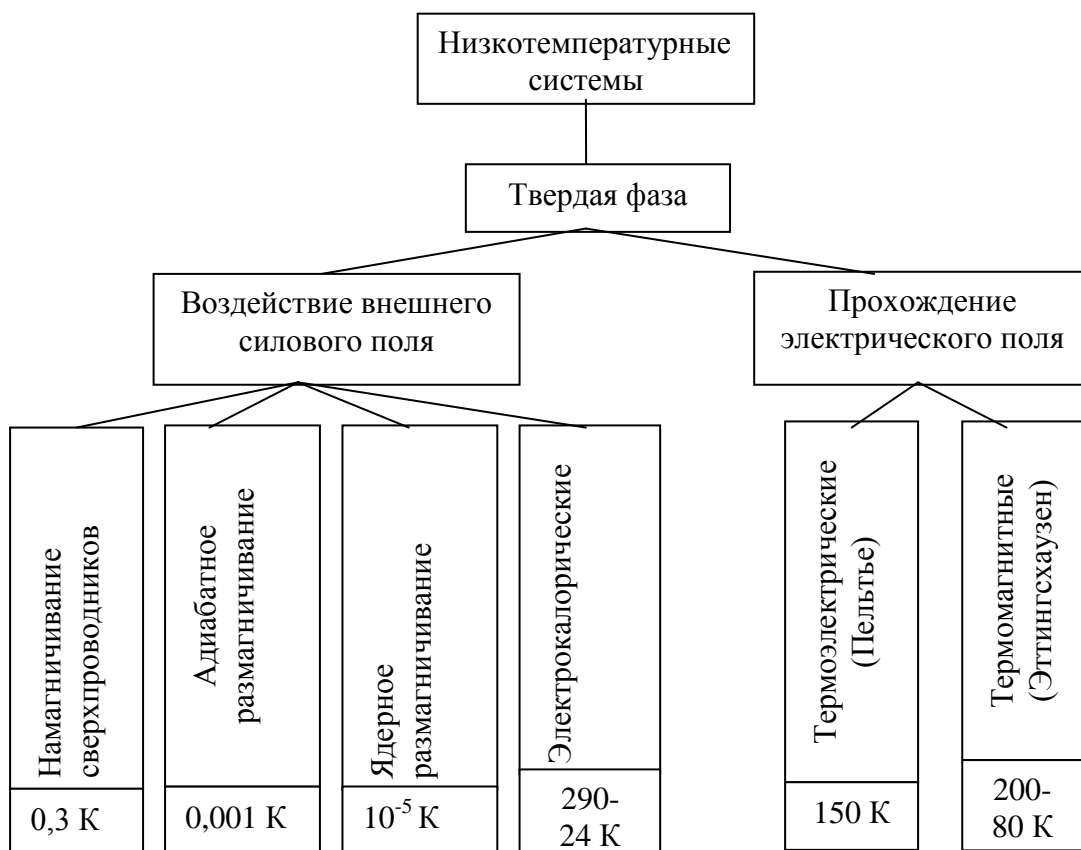


Рисунок 8.11 – Классификация низкотемпературных систем по принципу действия: твердая фаза.

Ряд металлов и сплавов при очень низких температурах переходит в сверхпроводящее состояние ниже некоторой температура перехода  $T_c$ . Обратный переход из сверхпроводящего в нормальное состояние осуществляется путем наложения внешнего магнитного поля.

Основа охлаждения: значения энтропии материала в сверхпроводящем и нормальном состояниях существенно различны. Сверхпроводящее состояние характеризуется высокой упорядоченностью электронной структуры и соответственно меньшим значением энтропии  $S_c$ , чем в нормальном состоянии  $S_n$ .

Начальное сверхпроводящее состояние (точка в рисунке 8.12) создается путем охлаждения образца до температуры  $T_n$ , находящейся ниже температуры перехода  $T_c$ . Изотермический переход в нормальное состояние (точка С) путем наложения магнитного поля приводит к охлаждению до температуры  $T_k$ . Требуемое магнитное поле значительно меньше, чем при адиабатном размагничивании.

Метод наиболее рационален в интервале температур 1-0,3К.

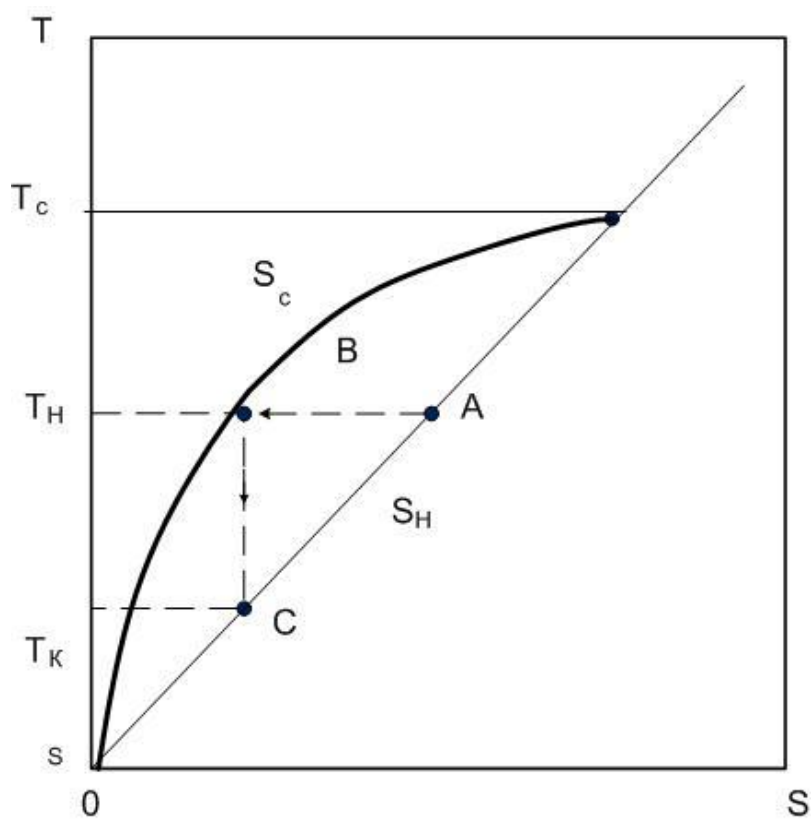


Рисунок 8.12 – Охлаждение намагничиванием сверхпроводников.

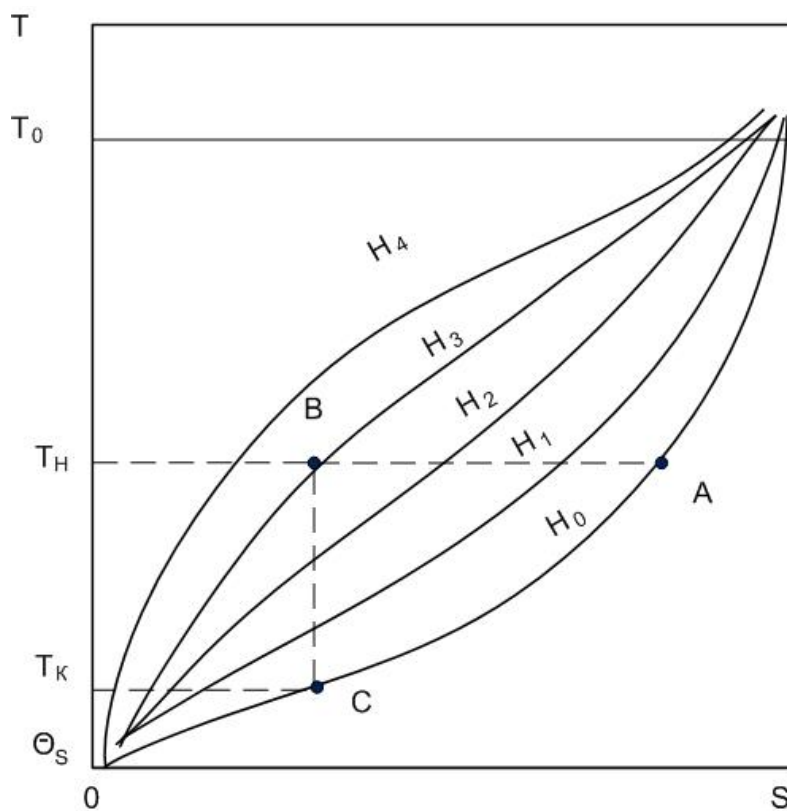


Рисунок 8.13 – Процесс адиабатного размагничивания в T – S диаграмме.

## Адиабатное размагничивание

В 1926 г. Джиок и Дебай независимо друг от друга предложили использовать парамагнетики. Парамагнитное вещество можно рассматривать как систему, состоящую из элементарных магнитных диполей обладающих магнитным моментом, но слабо взаимодействующих между собой.

Вплоть до гелиевых температур диполи расположены хаотически, что обусловлено их тепловым движением и слабым взаимодействием. Однако они могут быть ориентированы, т. е. переведены в упорядоченное состояние путем наложения внешнего магнитного поля.

Магнитное охлаждение состоит из двух этапов (рисунок 8.13): процесса изотермического намагничивания от  $H_0$  до  $H_3$  при постоянной начальной температуре  $T_H$  (процесс А-В) и процесса В-С изоэнтروпийного размагничивания, в результате которого напряженность поля уменьшается от  $H_3$  до  $H_0$ , а температура снижается до  $T_K$ .

При изотермическом намагничивании парамагнитного вещества (процесс А-В) магнитные диполи ориентируются параллельно полю, энтропия уменьшается до  $S_B$ , процесс сопровождается отдачей тепла  $Q = T_M(S_A - S_B)$  в окружающую среду.

Аналогом этого процесса для термомеханической системы является изотермическое сжатие газа. При адиабатном размагничивании (процесс В-С) температура падает до  $T_K$ , обеспечивая тем самым постоянное значение энтропии при снятии магнитного поля. Аналог этого процесса – расширение газа в детандере.

Метод адиабатного размагничивания применяется для получения низких температур в интервале 1-0,001 К. Верхняя граница определяется температурой  $T_0$ , выше которой тепловое движение частиц интенсивно и система не может быть упорядочена воздействием внешнего магнитного поля. Нижняя граница определяется температурой  $\theta_S$ , при которой энергия взаимодействия частиц становится сравнимой с их тепловой энергией; упорядоченное состояние наступает без наложения магнитного поля.

## Ядерное размагничивание

Метод охлаждения, в котором используется адиабатное размагничивание ядерных магнитных моментов вместо электронных, был предложен Гортером, Кюрти и Симоном. Эксперименты по ядерному размагничиванию подразделяются на две категории: охлаждение только системы ядерных спинов; использование системы ядерных спинов для охлаждения либо электронов проводимости того же образца, либо отдельной системы, например спинов для охлаждения либо электронов проводимости того же образца, либо отдельной системы, например  $He^3$ .

Ядерная ступень (рисунок 8.14) намагничивается при увеличении магнитного поля при относительно высоких температурах от 0,1 до 1 К. Затем ступень охлаждается до температуры  $\sim 10$  мК, называемой начальной. В этот период тепло намагничивания отводится к ступени предварительного охлаждения, в качестве которой может быть использовано адиабатное размагничивание парамагнитной соли или камера растворения. Затем ядерная ступень термически изолируется при помощи теплового ключа, после чего производится адиабатное размагничивание в результате которого получается охлаждение. Рабочее вещество медь. Температура  $\sim 10^{-5}$  К.

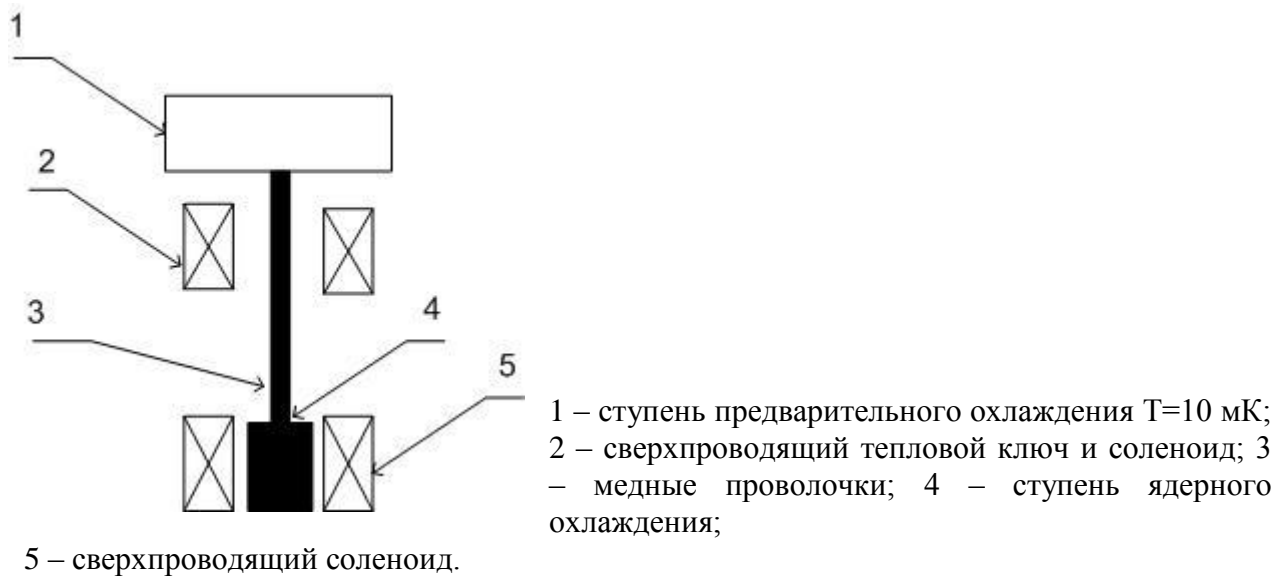
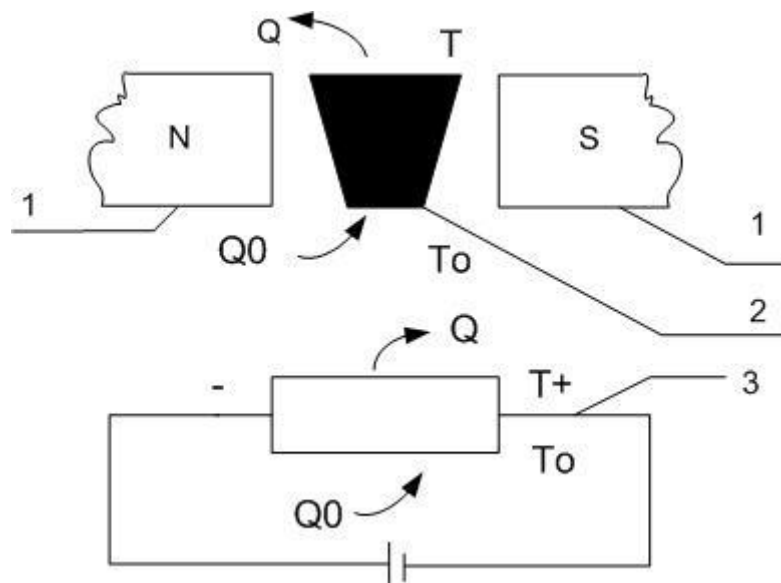


Рисунок 8.14 – Схема криостата для ядерного размагничивания.



1 – магниты; 2 – поперечное сечение полупроводника с экспоненциальной формой боковых граней; 3 – движение электрического тока.

Рисунок 8.15 – Принцип действия электромагнитного охладителя.

### Электрокалорические системы

Эффект понижения температуры имеет место при изменении напряженности электрического поля и соответствующем изменении поляризации диэлектрика.

Установка для электрокалорического охлаждения устроена аналогично приведенной на рисунке 8.14 с использованием тепловых ключей. Диэлектрик помещается между двумя обкладками, на которые периодически подается напряжение в несколько десятков киловольт. При наложении поля происходит поляризация диэлектрика, сопровождающаяся повышением его температуры, при снятии деполаризация и охлаждение.

Принцип действия установки аналогичен адиабатному охлаждению (рисунок 8.13) с той разницей, что вместо кривых  $H=\text{const}$  и диаграмме будут линии  $E=\text{const}$ .

## 8.3.2 Прохождение электрического тока

### Термоэлектрическое охлаждение

В 1821 г. Зеебек открыл эффект, на котором основана работа измерительных термопар: в цепи, составленной из двух проводящих стержней, изготовленных из разного материала, возникает электрический ток благодаря тому, что термо-ЭДС обоих стержней различна.

В 1834 г. французский часовщик Пельтье открыл эффект, противоположный эффекту Зеебека: при пропускании тока через цепь, состоящую из различных проводящих материалов. В местах контакта возникает разность температур – один спай нагревается, другой охлаждается. В металлах этот эффект невелик, намного сильнее он в полупроводниках, в парах из разнообразных полупроводников р-и n – типа.

На этом принципе может быть построена холодильная система. Любопытно, что академик Ленц еще в 1838 г. в Петербурге заморозил воду, используя термопару из висмута и сурьмы.

Термоэлектрические системы используются при температурах 150-170 К.

### Термомагнитное охлаждение

Низкотемпературные системы, использующие термомагнитный эффект Эттингсхаузена, позволяют получить охлаждение в диапазоне температур 200-70 К.

Принцип действия такого охлаждения показан на рисунке 8.15. Между полюсами N и S магнита расположен брусок полупроводникового материала, имеющий форму призмы. К торцам бруска подводится постоянная разность потенциалов, в результате чего в нем появляется ток, направление которого перпендикулярно направлению поля. При этом в материале возникает градиент температур  $\Delta T = T - T_0$  в направлении, перпендикулярном направлению как тока, так и магнитного поля (эффект Эттингсхаузена). При расположении полюсов магнита и направлении тока, показанных на рисунке 8.15, верхняя грань бруска нагревается, а нижняя охлаждается, т. е. возникает тепловой поток от нижней поверхности с температурой  $T_0$  к верхней с более высокой температурой  $T$ .

Эффект Эттингсхаузена в отличие от эффекта Пельтье наиболее сильно проявляется в материале с равными концентрациями электронов и дырок, т.е. в полупроводниках со смешанной проводимостью.

Одним из перспективных материалов для таких систем является сплав висмут-сурьма с содержанием сурьмы около 3%. Этот материал имеет смешанную проводимость и сравнительно с чистым висмутом малую теплопроводность.

Более детальное описание различных способов получения низких температур читатель может получить из специальной литературы, список которой приведен ниже.



## 9 Температура и температурные шкалы

### 9.1 Немного истории

Рассказ о том, как люди научились измерять температуру, необычен и интересен. Температуры были придуманы за много лет до того, как стало ясно, что они, собственно, измеряют.

Определяя величину углов на небе или расстояний на земле, люди ясно представляли, что они делают. Температура же связана с такими весьма неопределенными понятиями, как теплота и холод, которые располагались в сознании человека где-то рядом с запахом и вкусом.

На запах и вкус трудно измерить точно. Тепловые же потоки существуют в природе везде и всегда. Рука, например, опущенная в воду, нагревается или охлаждается до той степени, что и вода. Или печь, нагревающая воздух в комнате. Или металлический стержень, подогреваемый с одного конца, который в итоге нагревается целиком.

О том, что такое тепловые потоки, тепловое равновесие, степень нагрева тепла, существовали разные точки зрения.

Античные ученые и схоласты средневековья сопоставляли с теплом и холодом мало что объясняющие свойства притяжения и отталкивания.

Вероятно, врачи древности были первыми, кому понадобилось сравнительная и при том довольно точная шкала теплоты тела. Они очень давно заметили, что здоровье человека как – то связано с теплотой его тела и что лекарства способны изменить это качество.

### 9.2 Первая «Лекарственная» шкала

Лекарствам присваивалось охлаждающее или согревающее действие, и степень этого действия определялась **градусами** (по латыни - степенями). Однако холод и тепло не были противоположными качествами: тепло измерялось влажностью, а холод – сухостью.

### 9.3 Шкала Галена.

Великий врач древности Гален (II век) считал, что лекарства следует классифицировать по градусам:

Градус тепла, градус холода, градус влажности, градус сухости.

Эти четыре градуса разбивались еще каждый на три части. Лекарства смешивались между собой; смеси поэтому имели разные градусы. «Смесь» означает по латыни **«температура»** (temperatura).

Гален не дал численную связь между концентрациями смесей и их градусами. Задача определения градуса смеси по градусам компонент осталась нерешенной.

Таким образом, от древних врачей осталось, хоть и плохо определенная, 12 – градусная шкала теплового действия лекарств.

О неопределенных «градусах» тепла упоминались и до Галена: ссылаются на Герона Александрийского, который использовал свойство воздуха расширяться при нагревании. Однако настоящая история науки о теплоте началась с Галилея.

## 9.4 Галилей

Никто из современников **Галилео Галилея** (1564 - 1642) не мог сравниться с ним в умении увидеть великие законы в простых явлениях. Он был одним из первых (если не первым), кто написал о механической природе тепла.

Поводом были две кометы, появившиеся над Римом в 1618 году. Возникла большая дискуссия о природе комет. Галилей публикует книгу, названную им «*El saggiatoze*» (весы для взвешивания золота), в которой он подробно излагает свои взгляды на природы физических явлений. В ней он, в частности, говорит о нагревании твердых тел при трении.

Во времена Галилея естествоиспытатели почти ничего не умели измерять. Даже самое простое измерение длины или объема встречало трудности, так как не было никаких общепринятых (стандартных по современной терминологии) эталонов длины. Меры длины для разных местностей были разные.

Измерять время было еще сложнее. Существующие часы: солнечные, водяные, песочные,- не годились для более или менее точного измерения малых интервалов времени. Например, период колебаний люстры в Пизанском соборе Галилей измерял, отсчитывая удары собственного пульса.

Для установления физических закономерностей необходимо производить точные измерения. Поэтому изучение тепловых явлений Галилей начал с измерения температуры тела.

Термометры, которые делал Галилей (около 1597 года), состояли из стеклянного шара, наполненного воздухом; от нижней части шара отходила трубка, частично заполненная водой, которая заканчивалась в сосуде с водой.

Когда воздух в шаре расширялся или сжимался, уровень воды в стеклянной трубке изменялся, что и служило указанием на температуру, например, руки, прикоснувшиеся к шару.

Но высота столбика воды зависела от атмосферного давления, и говорить о точном измерении было невозможно. Тогда в барометре было ничего неизвестно. Только ученик Галилея **Эванджелиста Торричелли** (1608-1647) смог установить связь между высотой столбика ртути и атмосферным давлением. До него сама идея, что воздух может давить на землю, казалось довольно дикой.

Но даже термометр Галилея, измерявший довольно неопределенную величину, позволял сравнивать температуры разных тел в одно и то же время и в одном и том же месте.

Похожий термометр построил врач и анатом **Санкториус** из Падуанского университета для измерения температуры человеческого тела.

Искусство изготовления термометров необычайно развилось в Тоскане, где члены флорентийской академии опытов (открыта в 1657 г., распущена через 10 лет) впервые стали систематически измерять давление, влажность и температуру воздуха. Термометры были запаяны, их заполняли не водой, а спиртом (впервые Торричелли), и ими можно было измерять даже тогда, когда вода замерзала. Флорентийские мастера были очень искусны. Они изготавливали стеклянные термометры, нанося на них деления расплавленной эмалью, так что ими можно было измерять температуру с точностью примерно 1° (по нашей шкале) и были очень красивы, почти произведения искусства.

В 1636 г. Каспар Энс опубликовал книгу «Математический чудотворец», в которой описана 8 – градусная температурная шкала и впервые появилось слово «термометр».

История термометра многим обязана одному из удивительных людей XVII века **Отто фон Герике** (1602-1686), бургомистру Магдебурга, который оставил хорошую память в науке.

Термометр Герике состоял из латунного шара, наполненного воздухом, и изогнутой в форме буквы U трубки со спиртом. В термометре температуру указывал деревянный

человечек, который с помощью шнура и блока был связан с латунной запаянной коробочкой, плавающей в открытом конце термометра.

Герике надо было знать температуру воздуха в каких – либо абсолютных единицах для сравнения показаний в разных местах. Для этой цели в середине шкалы стояла точка, около которой указатель останавливается при первых заморозках – это было начало шкалы.

На возможность выбора в качестве опорной точки термометра точку кипения воды указал **Христиан Гюйгенс** (1629 - 1695) в 1655 г.

## **12 – градусная шкала Ньютона**

Нуль он поместил в точке замерзания воды, а  $12^{\circ}$  отвечали температуре человеческого тела (работа „О шкале степеней холода и тепла”, 1701 г.), т. е. четко говорил о температурной шкале. Но термометр еще не стал физическим инструментом.

Лишь в 1703 г. **Гийом Амонтан** (1663-1703) описал новый термометр, в котором измерялось не увеличение объема воздуха при нагревании, а изменение его давления, для чего воздух запирался столбиком ртути. Амонтан ввел постоянные точки отсчета – точку кипения воды (хотя не учитывал, что она зависит от давления); и в качестве нуля „ту замечательную степень холода”, при которой воздух теряет всю свою упругость. Свой „абсолютный нуль” он выбрал со значительной ошибкой, поместив его по современной шкале примерно на  $240^{\circ}$  ниже нуля. Позже Амонтан построил полностью запаянный термометр, сделав его, наконец, совсем не зависящим от давления атмосферы.

## **9.5 Современные температурные шкалы.**

### **Шкала Фаренгейта – 1714 г.**

Первый современный термометр был описан в 1724 г. **Габриэлем Даниэлем Фаренгейтом** (1686 -1736), стеклодувом из Голландии. Он очень аккуратно наносил деления на шкалу, используя для этого несколько опорных точек. Самую низкую температуру суровой зимы 1709 г. он имитировал смесью льда поваренной соли и нашатырного спирта ( $0^{\circ}$  – начало шкалы). Вторую точку он получил, погружая термометр в смесь льда и воды. Расстояние между этими двумя точками Фаренгейт разделил на 32 части ( $32^{\circ}$ ).

Свою шкалу он проверял, измеряя температуру человеческого тела. Новая точка попадала на  $98^{\circ}$ . Позднее он ввел и четвертую «опорную» точку – точку кипения воды. Она лежала при  $212^{\circ}$ .

Разные термометры Фаренгейта можно было сверять друг с другом, сравнивая их показания в разных «опорных» точках шкалы. Поэтому они прославились своей точностью. Такая шкала до сих пор в ходу в Англии и США.

### **Шкала Реомюра – 1740 г.**

**Рене Антуан Фершо де Реомюр** (1683-1757) не применяя ртуть из-за ее малого коэффициента расширения. Он ввел шкалу, построенную на точках замерзания воды –  $0^{\circ}$  и ее кипения  $80^{\circ}$ . Реомюр из своих измерений вывел, что вода расширяется между этими двумя точками на 80 тысячных своего объема (в термометре использовался смесь спирта и воды в отношении 5:1). Спирт был вскоре заменен трутью.

### **Шкала Цельсия – Штремера – 1742 /1750.**

В 1742 г. шведский физик **Цельсий** (1701 - 1744) предложил 100 – градусную шкалу с точкой „0” при кипении воды и точкой „100” при ее замерзании, т. к. ему не нравились отрицательные температуры. Но „перевернутая” шкала не приобрела

популярности и была очень скоро” перевернута обратно – **Мартин Штремер** (1707-1770) – в 1750.

Можно добавить еще несколько слов о температурах со шкалой Делиля. Ртутные термометры петербургского академика Делиля были весьма популярны в России в первой половине XVIII века. Шкала этих термометров была разделена на 150 частей. Термометры были хорошо сделаны, но долго не продержались, уступив место термометрам Реомюра, которые были в России до тридцатых годов XX века, когда были вытеснены термометрами Цельсия.

#### **Абсолютная шкала температур**

Кельвин заметил, что если работа цикла Карно зависит только от температур нагревателя и холодильника, то это позволяет новую термодинамическую шкалу, которая не зависит от свойств рабочего тела. Шкала температур, определенная таким образом, называется абсолютной шкалой температур, но ее трудно реализовать.

#### **Реальная шкала температур**

В течении многих лет для температурной шкалы выбирать две точки - температура плавления льда и температура кипения воды - и расстояние между ними делилось на 100 частей, каждая из которых считалось градусом. Но для надежности измерений нужно было точно воспроизводить как условия плавления льда, так и условия кипения воды. Проще обойтись одной опорной точкой.

Поэтому за единственную опорную эталонную точку выбирается сейчас так называемая тройная точка воды – температура при которой находится в равновесии. Все три ее фазы: пар – вода – лед, при температуре 0,01°C.

Точку 0,01°C, сравнительно легко воспроизводимую в лаборатории, и принимают за эталонную точку термодинамической шкалы, полагая ее температуру равной точно 273,16 К. Обычный ноль Цельсия лежит при температуре 273,15 К.

Список некоторых опорных точек, принятых в 1968 г. и предложенных в 1976 г. (Я. А. Смородинский. Температура. Москва, Наука, 1981.)

Таблица 9.1

Тройные точки:	Воды	273,16	1968
	Аргона	83,798	
	кислорода	54,361	
	Неона	24,559	
Точка кипения	Гелия	13,8045	1976
Температуры перехода в сверхпроводящее состояние	Свинца	7,1999	
	Индия	3,1416	
	алюминия	1,1795	
	Цинка	0,851	
	Кадмия	0,519	

Формулы перехода от одной шкалы к другой

$$t^{\circ}\text{C} = \frac{5}{9}(t^{\circ}\text{F} - 32^{\circ}) = \frac{5}{4}t^{\circ}\text{R};$$

$$t^{\circ}\text{F} = 32^{\circ} + \frac{9}{5}t^{\circ}\text{C} = 32^{\circ} + \frac{9}{4}t^{\circ}\text{R};$$

$$t^{\circ}\text{R} = \frac{4}{5}t^{\circ}\text{C} = \frac{4}{9}(t^{\circ}\text{F} - 32^{\circ});$$

$$\text{Т К} = t^{\circ}\text{C} + 273,16^{\circ};$$

$$t^{\circ}\text{C} = \text{Т К} - 273,16^{\circ};$$

где

условные обозначения шкал:

С – Цельсия; R – Реомюра; F – Фаренгейта; Т – абсолютная температура.