

低温测温 and 量热技术

蔡明忠 编著

机械工业出版社

56
3

低温测温 and 量热技术

蔡明忠 编著



机械工业出版社

本书主要介绍低温温标的建立,各种低温温度计的工作原理、制作、性能和使用方法,以及低温比热容的测量方法。书中着重阐述了用电学方法进行低温测温和量热技术,并附有必要的图、表和主要参考文献等,可供机械、仪器仪表、冶金、化工、低温工程、低温物理、物理化学、宇航和计量等专业从事低温测量工作的广大科技人员和理工院校师生参考。

2-F61/34
01

低温测温 and 量热技术

蔡明忠 编著

机械工业出版社出版 (北京阜成门外百万庄南街一号)

《北京市书刊出版业营业许可证出字第117号》

中国农业机械出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·新华书店经售

开本 787×1092 1/32 · 印张 $47/8$ · 字数 103 千字

1984年11月北京第一版·1984年11月北京第一次印刷

印数 0,001—5,100 · 定价 0.83 元

统一书号: 15033 · 5723

前 言

低温学和其他学科一样，起初仅仅服务于基础科学的研究。在五十年代中期，人们还不相信液氮温度具有工业技术应用的价值。但是最近二十多年来，在这方面已经发生了很大的变化。今天低温技术已经在工业、商业、医学、宇航和科研部门得到了各种各样的应用。过去工业上应用液化天然气、液氧和液氮，低温范围仅接近 -200°C 。后来由于液氢可作为火箭燃料，特别是近年来超导技术的发展使实用温度范围进一步扩大到液氢温区。因而对极低温下的温度测量亦随之提出了新的要求，如准确度高、复现性好、使用简便、价廉和受磁场影响小等。

热容是另一个重要的物理量，热容和温度有着很密切的关系，在低温时两者之间的关系尤为明显。热容的测量离不开温度的测量。对在低温下材料的热物理和热化学性质的研究需要准确地测量热容。

低温测温和量热技术最近二十年来发展很快，主要表现在：建立完善的低温温标；研制新型低温温度计；低温测试技术的提高和低温恒温器设计的不断改进等方面。

从国内外有关低温测温和量热技术的报导来看，资料不少，但比较分散，远远适应不了该技术领域迅速发展的需要。笔者从分散的材料中经过系统分析、整理，并结合多年来工作中的点滴经验，编写了这本书，尽力介绍近年来国内外有关低温和量热技术的新成就，以期对从事这方面工作的

工程技术人员有所助益。

本书承蒙张开达同志和袁先富同志审阅，并提出修改意见，在此表示感谢。

在编写过程中，邓大任、毛玉桂、李耀南、张龙生和蔡无倦等同志提出了很多宝贵建议，并在此一并致谢。

由于笔者水平所限，错误和不妥之处在所难免，望广大读者批评指正

本书主要符号

A 安培	Hz 赫兹
A 金属特性常数	h 普朗克常数
A 面积	h 高度
Å 埃 ($1\text{Å}=10^{-10}\text{m}$, 波长单位)	I 电流
B 第二维里系数	i 电流密度
B 磁感应强度	J 焦耳
C 电容	K 平衡常数
C 热容	k 玻尔兹曼常数
C_p 定压热容	L 相变热, 潜热
C_v 定容热容	L 自感
°C 摄氏度	L 长度
c 比热容	lgx x 的以10为底的对数
c_p 定压比热容	lnx x 的自然对数
c_v 定容比热容	M 磁化强度
D 扩散率	M 原子量
E 电动势	m 质量
E(t) 热电动势	mol 摩尔
e 电子电荷	mA 毫安
e (即exp) 指数	mV 毫伏
F 法拉	mΩ 毫欧
f 频率	mW 毫瓦
G 吉布斯自由能	mJ 毫焦
Gs 高斯 (磁通量密度单位)	N 阿伏伽德罗数
g 重力加速度	nF 毫微法
H 焓	nV 毫微伏
H 磁场强度	p 压力

V

p 分压

pF 微微法

Q 热量

Q 电荷

R 气体常数

R 电阻

$R(0^{\circ}\text{C})$ 在 0°C 时的电阻

$R(T)$ 在温度为 T 时的电阻

$R(t)$ 在温度为 t 时的电阻

R_H 霍耳系数

r 半径

S 熵

S 灵敏度

T 热力学温度

T 特斯拉(磁感应强度单位)

T_c 超导转变温度(或称临界温度)

t 时间

t 迁移率

V 体积

V 电压

V 伏

V_v 有害体积

V_s 标准电阻器电压降

V_t 电阻温度计电压降

W 声速

$$W(T) = \frac{R(T)}{R(273.15\text{K})} \text{电阻比}$$

$$W(t) = \frac{R(t)}{R(0^{\circ}\text{C})} \text{电阻比}$$

x 原子百分数

Z 函数

Z_s 标准电阻温度计的 Z 函数

Z_n 被分度电阻温度计的 Z 函数

ϵ 介电常数

θ 德拜特性温度(德拜温度)

λ 波长

$\lambda(T)$ 在温度为 T 时的热导率

μ 磁导率

$\nu_{\max}$ 晶格极大频率

ρ 电阻率, 密度

ρ_t 热振动引起的电阻率

ρ_0 剩余电阻率

σ 方差(或均方差)

σ 斯蒂藩-玻尔兹曼常数

$$\phi_0 = \frac{h}{2e} \text{磁通量的量子}$$

χ 磁化率

Ω 欧姆

目 录

前言

本书主要符号

第一章 温度和温标	1
一、温度的概念	1
二、温度计	1
三、温标	2
四、1968年国际实用温标(1975年修订版)关于 低温固定点的规定	2
第二章 热力学温度的测量	4
一、引言	4
二、气体温度计	5
三、声学温度计	10
四、约瑟夫逊效应噪声温度计	12
第三章 蒸汽压温度计	16
一、基本原理	16
二、蒸汽压温度计恒温器的结构	17
三、几种气体的蒸汽压和温度的关系	19
四、 ^4He 沸点、 ^3He 沸点和 $^4\text{He}\lambda$ 点的实现	21
五、降低液化气体饱和蒸汽压以获得更低的温度	22
六、蒸汽压的测量和修正	25
第四章 金属电阻温度计	28
一、基本原理	28
二、铂电阻温度计	31

三、工业用铂电阻温度计	39
四、铟电阻温度计	47
五、铜电阻温度计	48
第五章 合金电阻温度计	52
一、引言	52
二、铈铁电阻温度计	53
三、工业用铈铁电阻温度计	56
四、铂钴电阻温度计	57
五、工业用铂钴电阻温度计	59
六、含铅的黄铜电阻温度计	60
第六章 半导体、碳和渗碳玻璃电阻温度计	62
一、半导体电阻温度计	62
二、碳电阻温度计	71
三、渗碳玻璃电阻温度计	74
第七章 半导体二极管温度计和电容温度计	78
一、半导体二极管温度计	78
二、电容温度计	81
第八章 热电偶温度计	84
一、基本原理	84
二、几种热电偶材料的物理特性	85
三、差示热电偶	90
四、热电偶温度计的制作	90
五、热电偶温度计的分度和测量仪器	91
六、热电偶温度计的计算公式	92
七、热电偶温度计的误差来源	94
第九章 在0.5~30K温度范围的测量方法	95
一、引言	95
二、1976年0.5K至30K暂行温标的参考点	95
三、磁温度计	96

四、超导转变温度作为温度计的固定点	100
第十章 低温量热方法	104
一、基本原理	104
二、测量比热容用的标准参考物质	105
三、量热器恒温器设计原理	107
四、实验室用的量热器恒温器	109
五、热容的测量仪器和方法	115
六、热容测量误差的讨论和分析	118
附录 1 各种实用温度计的性能	120
附录 2 从 13.8K 至 273.15K 温度范围 $T-W_{\text{coT-68}}$ 的对照表 (T_{tr} 以整数值示出)	122
附录 3 第二类参考点扩展表 (从 13.956K 至 273.15K)	125
附录 4 低温热电偶的热电势 E 和灵敏度 S	127
附录 5 热学量的符号、单位和定义	139
附录 6 准确度、精确度、不确定度和误差的定义	140
附录 7 一些常用的物理常数表	142
附录 8 切比雪夫多项式 $F_j(x)$	142
主要参考文献	143

第一章 温度和温标

一、温度的概念

通俗地说来，温度表征着物体冷热的程度。最初人们凭藉自己的直觉来感知物体的冷热。但是单凭人们的直觉不能定量地表示物体的温度，而且有时还会得到错误的结果。为了正确地表示物体的温度必须对温度的概念给出一个严格的科学定义。

温度概念的建立和温度的定量测量，其实验基础是热力学第零定律。该定律的定义是：与第三系统处于热平衡的任何两个系统必然彼此达到热平衡；而每一个系统存在着一个平衡态的参量的函数，我们叫它为温度。而两个系统温度相等是它们之间热平衡的条件。

二、温 度 计

温度计是一种测量温度的仪器。温度计测量温度的准确度既与理论的准确度和完整性有关，还与测量工质有关。一般将温度计分为两类：即主温度计和次级温度计。主温度计是实现热力学温度的一种仪器，例如气体温度计、声学温度计和约瑟夫逊效应噪声温度计等。次级温度计是直接主温度计对比分度(或在固定点上分度)的温度计，例如各种电阻温度计、热电偶温度计、半导体二极管温度计、电容温度计等。

101487

判断温度计的优劣主要有如下三个方面：(1)准确度，即偏离热力学温度的程度；(2)复现性，即在不同测量条件下对同一被测量进行测量时，其测量结果的一致程度；(3)灵敏度，即对温度变化的分辨能力。

三、温 标

给温度以定量表示的方法称为温标。换句话说，温标是表示温度数值即温度间隔的大小。各种不同的温度计的数值都可由温标决定。温度可以用系统中的任何一个与温度有关的性质来决定。温度的分度可根据各种物理性质进行，例如沸点、熔点、相变点和超导转变点等。也可用物质的某些物理参数来进行分度，如：气体的热膨胀；纯金属、合金和半导体的电阻；金属的热电势；气体在低温下传播的速度；顺磁性物质的磁化率；半导体二极管的电压降以及电容器的电容等。

四、1968年国际实用温标(1975年修订版)

关于低温固定点的规定

按国际实用温标复现的温度应尽可能接近热力学温度。1968年国际实用温标是以一些可复现的平衡状态(所定义的固定点)温度的给定值以及在这些温区分度用的标准仪器作为基础的，并对固定点的插补公式作了规定。这些公式建立了标准仪器示值和国际实用温标值之间的关系。

所定义的固定点是利用纯物质各相间可复现的平衡状态所建立的温度点。表1-1是这些平衡和相应国际实用温度的指定值。

表1-1 一些平衡态与相应国际实用温度指定值

平 衡 状 态	国际实用温度指定值	
	$T_{68} \text{ (K)}$	$t_{68} \text{ (}^{\circ}\text{C)}$
平衡氢固相、液相、气相平衡 (平衡氢三相点)	13.81	-259.34
平衡氢液相、气相在33330.6帕 (25/76 标准大气压) 下的平衡	17.042	-256.108
平衡氢液相和气相间平衡 (平衡氢沸点)	20.28	-252.87
氮液相和气相平衡 (氮沸点)	27.102	-246.048
氧固相、液相和气相间平衡 (氧三相点)	54.361	-218.789
氩固相、液相和气相间平衡 (氩三相点)	83.798	-189.352
氧液相和气相的平衡 (氧冷凝点)	90.188	-182.962
水固相、液相和气相间平衡 (水三相点)	273.16	0.01

第二章 热力学温度的测量

一、引言

热力学温度是基本的物理量。其单位为开尔文（中文符号简称为开，国际符号为K）。热力学温度单位的定义实际上是1954年第十届国际计量大会规定的，它选取水的三相点为基本定点，并定义其温度为 273.16°K 。1967年第十三届国际计量大会通过以开尔文的名称代替“开氏度”（即用K代替 $^{\circ}\text{K}$ ）。热力学温度单位的定义是：热力学温度单位开尔文是水三相点热力学温度的 $1/273.16$ 。热力学温度 T 和摄氏温度 t 的关系由下式表示：

$$t = T - T_0 \quad (2-1)$$

式中 $T_0 = 273.15\text{K} \ominus$ 。因此“摄氏度”这个单位与“开尔文”相等，温度间隔和温差可以用开尔文表示，也可以用摄氏度表示。

1968年国际实用温标是按这样方式来制订的，即用这个温标测定任何温度，在数值上非常接近相应的热力学温度。这种测量既容易做到，又具有较高的复现性；相反，如果直接测量热力学温度，既困难又不准确。下面将扼要叙述用气体温度计、声学温度计和约瑟夫逊噪声温度计直接测量热力学温度的方法。这三种方法既费钱又很复杂。世界上仅少数国家的实验室才有可能研究直接测量热力学温度。低温气体温度

$\ominus$ T_0 是冰点的热力学温度，它与水三相点温度相差 0.01K 。

计的测量范围是从4K至100K，其优点主要是测量范围较宽，缺点是测量仪器复杂，需要考虑的修正项很多。声学温度计测量范围是从2K至20K，或可适当地往下延伸至1K，往上延伸至30K，主要优点是不需要进行体积和气体吸附等修正，缺点是测量范围较窄，测量仪器复杂。约瑟夫逊噪声温度计测量范围是从0.01K至2K，其主要优点是适用于超低温下热力学温度的直接测量。前面所述的两种温度计在超低温范围均无能为力，主要是实验技术难度较大。

二、气体温度计

1. 气体温度计的理论基础

根据热力学原理知道：理想气体状态方程 $pV=RT$ 是符合热力学温度测量的。因此，利用理想气体温度计测出的温度，也就是热力学温度。于是，通常就用理想气体温度计来实现热力学温度。

90K以下的热力学温度多数是采用氦气体温度计来实现的。由于气体温度计所使用的气体是实际气体，所以需要经过修正，使之接近理想气体。气体温度计一般有三种：（1）定容气体温度计；（2）定压气体温度计；（3）测温泡定温气体温度计。定容的方法比较简单，而且有较高的灵敏度。定压的方法测量体积比较困难。定温法适用于高温。在低温时，由于气体分子吸附作用影响不大，而且技术上要求简单，所以低温气体温度计大多数采用定容法。

气体可以用压力 p 和体积 V 来描述它的平衡状态。这时温度 T 是 p 和 V 的函数，其物态方程一般形式为

$$f(p, V, T) = 0 \quad (2-2)$$

对于理想气体， p 和 V 的乘积在温度不变时为一常数，称为

玻意耳-马略特定律，即

$$pV=C \quad (2-3a)$$

式中的常数 C 在不同的温度时有不同的数值，所以 C 是温度的函数，于是上式可写成

$$pV=f(T) \quad (2-3b)$$

对于1mol的理想气体，亦可写成

$$pV=RT \quad (2-3c)$$

式中 常数 R 称为普适气体常数。

若 p_1V_1 和 p_2V_2 分别是温度为 T_1 和 T_2 时的气体压力和体积的乘积，则借助式(2-3c)，得

$$\frac{p_1V_1}{T_1} = \frac{p_2V_2}{T_2} \quad (2-4)$$

$$\text{或} \quad \frac{p_1V_1}{p_2V_2} = \frac{T_1}{T_2} \quad (2-5)$$

以上所述即为气体温度计的理论基础。

实际气体的性质偏离理想气体状态方程描述的性质。卡默林-翁内斯提出的实际气体的状态方程如下：

$$pV=A+Bp+Cp^2+Dp^3+\dots \quad (2-6)$$

$$\text{或} \quad pV=A'+\frac{B'}{V}+\frac{C'}{V^2}+\frac{D'}{V^3}+\dots \quad (2-7)$$

式中 $A, B, C, D, \dots$ 和 $A', B', C', D', \dots$ 分别称为第一、二、三、四、……维里系数，它们是温度的函数，已被前人正确地测出，所以方程式(2-6)目前已在计算中广泛应用。

2. 气体温度计的结构

气体温度计主要由测温泡(体积为 V ，温度为 T)、一根外径为0.5mm、内径为0.3mm的德银(或不锈钢)毛细管与水银压力计组成。测温泡放入一真空室内，中间有一等温屏，连接测温泡和压力计之间的毛细管的体积称为有害体积

或称死体积 V_d 。测温泡的体积应比有害体积大很多，这样可以大大地减少有害体积的影响。图2-1为气体温度计原理图。

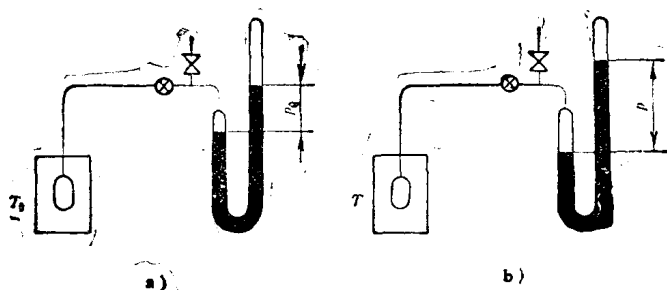


图2-1 气体温度计原理图

a) 状态1: 温度为 T_0 时相应压力为 p_0

b) 状态2: 温度改变 T 时相应压力改变为 p

定容氦气体温度计恒温器结构如图2-2所示。在测温泡中间，用内径为0.3mm的不锈钢管连接测温泡和压力计。因此设计气体温度计时应考虑测温泡的体积要比有害体积大很多。这样就可以减少对有害体积的修正。但是毛细管越小气体流动阻力就越大，所以其大小要适当。若测温泡体积增加到1500ml，而有害体积为0.5ml。则有害体积对测温泡体积的比率为0.00033。这个比率对减少有害体积的修正十分有利。由于有害体积存在温度梯度，因此将毛细管至压力计的空间分为若干段，并要进行测量每段的体积和温度(即 V_{d1} 、 V_{d2} ...、 V_{di} 和 T_{d1} 、 T_{d2} ...、 T_{di})，得出 $\Sigma \frac{V_{di}}{T_{di}}$ 对气体温度计进行修正。

三通阀门一端连接毛细管和充纯氦装置，另一端连接毛细管和压力计。根据气体的压力来决定热力学温度。