



上海普通高校“九五”重点教材

低温系统

王如竹 汪荣顺 编著

上海市教育委员会组编

上海交通大学出版社

世界银行贷款资助项目
上海市教育委员会组编

低 温 系 统

王如竹 汪荣顺 编著

上海交通大学出版社

内 容 提 要

本书建立在世纪之交的迫切需求上,引入低温技术的传统内容和最新发展,以使制冷与低温技术专业的学生和研究人员对低温技术专业知识有深入的把握。本书内容涉及低温工程导论、低温下工程材料的性能、气体液化系统、气体分离与纯化系统、低温制冷系统、低温测量系统、低温液体的储运系统、真空技术和低温系统中的传热与流体流动等。

本书内容覆盖面宽,具有大量工程实例和图表;除了必要的基础知识外,还有许多低温技术的技能知识,以及低温技术的最新进展。本书可作为大学制冷设备与低温技术专业本科教材,也可作为从事低温技术研究的研究生、科研人员以及工程技术人员的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

低温系统/王如竹, 汪荣顺编著. —上海: 上海交通大学出版社, 2000
ISBN 7-313-02552-1

I. 低… II. ①王… ②江… III. 低温工程 IV. TB6

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2000)第 75385 号

低温系统

上海市教育委员会组编

王如竹 汪荣顺 编著

上海交通大学出版社出版发行

(上海市番禺路 877 号 邮政编码 200030)

电话:64071208 出版人:张天蔚

常熟市印刷二厂印刷 全国新华书店经销

开本: 787mm×1092mm 1/16 印张: 22.5 字数: 552 千字

2000 年 12 月第 1 版 2000 年 12 月第 1 次印刷

印数: 1~1050

ISBN 7-313-02552-1/TB·055 定价: 36.00 元

版权所有 侵权必究

第1章 低温系统导论

1.1 引言

低温学(Cryogenics)一词在字面上的意思是冰冷的获得,然而,如今已被作为低温的同义词来用.普冷结束和低温开始的温度点并没有很明确的定义.美国国家标准局的研究人员把低于 123 K 的温度范围作为低温领域.这是一个逻辑分界线,因为一些所谓的“永久性”气体,例如氦、氢、氖、氮、氧和空气的沸点都在 123 K 以下,而氟利昂、硫化氢、氨和别的常用制冷剂沸点都在 123 K 以上.图 1.1 表示了低温的分界线和范围.

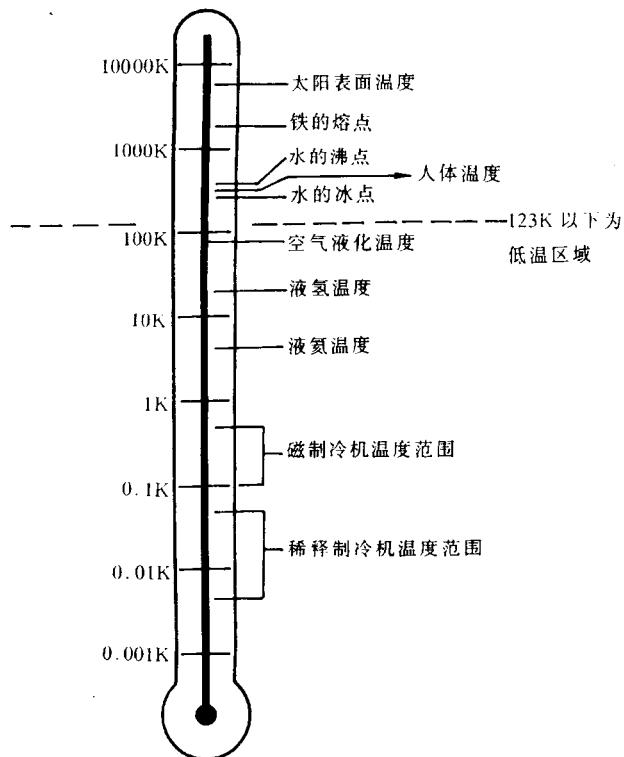


图 1.1 低温温度范围

在低温工程领域,人们关心的是发展和改善低温技术、过程和设备.与低温物理相比,低温工程主要涉及低温现象的实际应用,而非基础研究,尽管两者之间的划分并不是很清楚.工程师应当熟悉物理现象,以便知道如何有效地运用它们;而物理学家也应熟悉工程原理,以便设计实验和装置.

系统可以定义为通过特定的互相作用、互相依存来完成特定的功能的组成元件的综合.常

用工程系统实例包括汽车、石油提炼装置和发电厂等。在许多情况下，系统和组成元件的区分取决于各人的观点和视角。例如汽车本来是一个系统，但对于一个国家的运输系统来说，它只是整个运输系统的一部分或子系统。进一步讲，可以认为汽车内有动力系统、刹车系统、操作系统等。总的来说，我们用“低温系统”来表示与低温有关的一组相互作用组件。空气液化工厂、氮制冷机和低温容器以及相关的控制都是低温系统的实例。

1.2 历史背景

公元 1726 年，Jonathan Swift 在《格利佛游记》中说：“他（神学院画家）告诉我们他绞尽脑汁改善人类生活已经三十年了。他有两间充满稀奇古怪东西的房间，有五十个人在工作。一些人把空气压缩冷凝成一种干而有形的物质，方法是抽取硝酸钾，并过滤这种含水的流态物质。”

在《格利佛游记》出版的年代，空气被认为是一种“永久”气体。由此可见，Swift 在空气液化实现前 150 年就预见了这种方法。

19 世纪 40 年代，在一次减轻病人痛苦的尝试中，美国佛罗里达州的一位科学家 John Gorrie 博士发明了一种能制冰的膨胀机。尽管 Gorrie 的膨胀机仅被用作病房空调对空气降温而非低温系统的一部分，但如今大多数大规模空气液化系统仍运用相同的原理，即通过一输出功装置，例如膨胀机或膨胀涡轮来膨胀空气，吸收空气能量来液化空气。

直到 1877 年，一种“永久”气体首先被液化。法国矿业工程师 Louis Paul Cailletet 在容器中充满 300 大气压左右的氧气，然后预冷并打开阀门放气，让气体迅速膨胀，终于得到雾状的液氧滴。几乎同一时间，瑞士物理学家 Raoul Pictet 使用复迭过程成功地制取了液氧。

在 19 世纪 80 年代初期，第一批低温物理实验室之一——波兰 Cracow 大学实验室由 Szygmunt Von Wroblewski 和 K. Olszewski 建成。1883 年 4 月，他们获得了足够的液氧，让它们在试管内稳定地沸腾，并研究它们的性能。过了一段时间，他们又液化了氮气。在成功地制取了液氧和液氮后，Wroblewski 和 Olszewski 分别独立工作，想用 Cailletet 膨胀技术来液化氢气。Wroblewski 在毛细管中预冷氢气至液氧温度，然后突然从 100 大气压膨胀到 1 大气压，他于 1884 年获得雾状氢液滴，但不能得到液态的氢。

Cracow 大学实验室的波兰科学家主要对确定液化气体的物理性质感兴趣，然而环境漏热这一总是存在的问题困扰着早期的研究人员，因为低温液体只能保存很短的时间就汽化。为了改进这种状况，Cracow 创造了一种先进的实验技术：保存低温液体的试管四周包有一系列同心管，其一端封闭，液体的蒸汽进入管子的环形空间，吸收了外界漏进来的热量。这种“蒸汽屏”的概念至今仍用在长期储存液氮的高性能绝热容器上。

1892 年，低温液体的保存技术获得了大的突破；伦敦皇家研究院的化学教授 James Dewar 成功地用真空夹层容器来保存低温液体。Dewar 发现，使用内表面镀银的玻璃夹套容器能使液体的蒸发率比一般容器降低 30%。这种简单的容器在氢与氦的液化中起了重要的作用。1898 年 5 月，Dewar 在真空绝热试管中得到了 20mL 稳态的液氢，而不是雾状物。

1895 年低温技术又出现了两大突破。Carvon Linde（他于 1879 年建立了 Linde 冰机公司）在德国申请了一项液化空气的专利。尽管 Linde 不是最早液化空气的人，但他最早认识到气体液化的工业应用价值并付诸实践的人之一。Linde 公司是低温工程行业的先导者之一。

经过 10 年的低温研究，Heike Kamerlingh Onnes 于 1895 年在荷兰莱顿大学建立了物理

实验室. Onnes 于 1908 年最先液化了氦气, 这得归功于他的实验技巧和精心计划. 他用加热印度独居石的方法得到 360 L 氦气, 但他在第一次实验中仅仅得到了 60 mL 液氦. 1910 年 Onnes 在一次不成功的固化液氦的实验中(通过液氦容器减压)得到了 1.04 K 的温度.

Leiden 实验室的物理学家感兴趣的是研究材料在低温下的性质并验证那些在常温下有效的自然原理在低温下是否有效. 1911 年, 正当 Onnes 检查液氦温度下固体电阻的各种理论时, 他发现实验所用水银导线电阻突然降为零. 这件事标志超导电性——这一现今许多新颖装置的基础首次被发现.

1902 年, 法国工程师 Georges Claude 发明了一个实用的空气液化系统, 该系统通过使用膨胀机得到了大量的冷效应. Claude 的第一台机器是使用皮革密封的往复式机器, 这实际上 是蒸汽机的简单改型. 就在这年, Claude 创建了法国空气液化公司来生产他的系统.

尽管低温工程在美国被认为是比較新的领域, 但美国工业早在 20 世纪初就开始应用液化气体. 1907 年, Linde 在美国建立了第一个空气液化工厂. 1916 年在 Ohio 州的 Clereland, Linde 公司投入使用了第一台商业供氩系统. 1917 年, 矿务局与 Linde 公司、空气产品公司、 Jefferies-Norton 公司一起建了三个实验工厂, 从 Texas 州 Clay 郡的天然气中制取氦. 这些氦气供第一次世界大战中的飞船使用. 尽管 Claude 公司自从 1907 年起就在法国批量产氦, 但到了 1922 年美国才开始商业供氦.

1926 年 3 月 16 日, 在 Massachusetts 州 Auburn 附近的一个农场, R. H. Goddard 博士成功地进行了世界上第一次用液氧推进剂的火箭飞行, 这次飞行持续了仅仅两秒半钟, 火箭最大速度仅 22 m/s. 20 世纪 30 年代初, Goddard 博士继续他的工作, 到 1941 年, 他的低温火箭达到了一个相当完美的程度. 事实上, Goddard 火箭系统的许多装置后来被用在德国的 V - 2 武器系统上.

同一年(1926 年), William Francis Giaugue 和 Peter Debye 分别提出了绝热去磁方法能达到超低温(小于 0.1K)的想法. 但直到 1933 年, Berkley 大学的 Giaugue 和 Macdougall, Leiden 大学的 Dehaas、Wiersma 和 Kramers 才运用这个技术达到 0.3K 到 0.09 K 的温度.

早在 1898 年, Dewar 就测试通过真空粉末的热传递. 1910 年, Smoluchowski 公布了绝热方法上的一个重大改善, 即使用真空粉末来绝热. 1937 年在美国, 真空粉末绝热被首次应用在低温液体的球形贮罐中. 两年后, 第一台使用真空粉末绝热的铁路槽车被用来运输液氧.

1942 年, 在 Walter Dornberger 博士的指挥下, 德国 V - 2 武器在 Peenemunde 试验成功, 全世界开始意识到低温技术的军事应用. V - 2 火箭是最早的大型实用的低温液体推进剂火箭. 它由液氧和一种 75% 乙醇、25% 水的混合物提供动力.

大约在 1947 年, 麻省理工学院机械工程系的 Samuel C. Collins 博士发明了一种有效的液氦实验室装置. 这件事标志着液氦温度能简单且相当经济地获得的时代的开始. 由 Arthur D. Little 公司销售的 Collins 氦恒温箱是一个真正安全经济的液氦系统, 它能保持在环境温度与 2 K 之间的任何温度上.

美国国家标准局低温工程实验室于 1952 年建成, 它用于提供燃料的工程数据, 供应原子能委员会大量的液氢, 为快速发展的低温领域改善方法和设备. 美国低温工程年会从 1954 年至 1973 年一直由国家标准局赞助. 1972 年在亚特兰大的佐治亚州技术大学举行的年会上, 会议委员会投票决定年会将两年一次, 与超导技术应用会议交叉举行. 这个时间表在以下会议被使用: 1975 年 Ontario 州 Kingston 会议, 1977 年 Bonlde 会议, 1979 年 Wisconsin 州 Madison 会议, 1981 年加州 San Deigo 会议和 1983 年 Colorado Springs 会议等等. 由于低温材料科学

的急剧发展,该低温工程大会(CEC)已成为与国际低温材料会议(ICMC)的联合大会(CEC/ICMC).

早在 1956 年,液氮技术大量积累的时候,Pratt 和 Whitney 飞行器公司被授权为美国空间项目研制液氢燃烧的火箭发动机. 第二年,Atlas ICBM 就研制成功. Atlas 由一种液氧 RP1 混合物提供动力,在海平面的推力达 1.7 MN. 1961 年 10 月 27 日,在肯尼迪航天中心,土星飞行器被首次试验. 土星-V 号是第一个使用液氢液氧混合推进剂的空间飞行器.

1966 年,Hall、Ford、Thompson 在曼彻斯特,Neganov、Borisov、Liburg 在莫斯科分别成功地用 He^3/He^4 稀释制冷机成功地得到了 0.1 K 以下的持续低温. 这种新的制冷技术在 1951 年由 H. London 建议. 稀释制冷机与磁制冷机相比有某些长处,因为绝热去磁原理制冷只能得到 0.01 K 至 0.1 K 范围的温度. 因此在稀释制冷机的研制和改进上有较多的研究.

1969 年英国国际研究发展公司制成了一台 2420kW(3250HP)、200 r/min 的超导电机. 1972 年该公司在一条船上安装了一台超导电机来用作电力推进系统.

1987 年诞生的氧化物高温超导体由德国米勒和贝德偌茨博士最先发现,随即引发了全球性的高温超导体研究热潮. 中国科学家赵忠贤在该研究领域有巨大影响.

1990 年由我国朱绍伟博士等所报道的有关双向进气型脉冲管制冷机受到了全世界低温制冷机领域研究人员的普遍关注,现在各种成功的脉冲管低温制冷机实例大多以此为基础. 脉冲管制冷已成为低温工程领域的热门课题.

我们看到,低温技术已从 Linde 和 Claude 时代的有趣奇怪的现象发展到如今许多工程的关键领域. 表 1.1 列出了低温技术大事记.

表 1.1 低温技术大事记

| 年 份 | 重 大 事 件 |
|------|---|
| 1877 | Cailletet 和 Pictet 液化了氧气 |
| 1879 | Linde 创立了 Linde 冰机公司 |
| 1883 | Wroblewski 和 Olszewski 在 Cracow 大学的实验室完全液化了氮气和氧气 |
| 1884 | Wroblewski 获得了雾滴液氢 |
| 1892 | Dewar 发明了低温液体贮存的真空绝热容器 |
| 1895 | Onnes 建立了 Leiden 实验室,Leiden 实验室在德国拥有空气液化专利 |
| 1898 | Dewar 在英国皇家学院成功地制得了液氢液体 |
| 1902 | Claude 创立了法国空气液化公司并研制成功膨胀机空气液化系统 |
| 1907 | Linde 在美洲建立了第一家空气液化公司; Claude 从空气液化流程中得到了氩气副产品 |
| 1908 | Onnes 液化了氮气 |
| 1910 | Linde 发明了双精馏塔空气分离系统 |
| 1911 | Onnes 发现了超导电性 |
| 1912 | 第一台美国制造的空气液化设备面世 |
| 1916 | 商业化的氩气生产在美国开始 |
| 1917 | 从天然气中制取氦气在美国获得成功 |
| 1922 | 商业化的氖气生产在美国开始 |
| 1926 | Goddard 进行低温液化推进火箭点火试验; Giauque 和 Debye 分别独立提出绝热去磁制冷的思想 |
| 1933 | 采用磁制冷获得低于 1K 的低温 |

| 年 份 | 重 大 事 件 |
|------|--|
| 1934 | Kapitza 设计并制造了第一台用于氮液化的膨胀机 |
| 1937 | 真空粉末绝热开始用于商业化低温液体贮存容器 |
| 1939 | 第一台真空绝热铁路槽车在液氧运输中被采用 |
| 1942 | V - 2 武器系统点火试验 |
| 1947 | Collins 型低温容器研制成功 |
| 1948 | 第一台 140t/d 的氧气系统在美国建成 |
| 1949 | 第一台化学工业配套用的 300t/d 的氧气系统建成 |
| 1952 | 美国国家标准局(NBS)低温实验室建立 |
| 1957 | 液氧推进的 Atlas 火箭点火升空;超导电性基础理论(BCS 理论)创建 |
| 1958 | 高效多层低温绝热被发明 |
| 1959 | 大型 NASA 液氢厂在美国建成 |
| 1963 | 60t/d 的液氢装置由 Linde 公司在美国加州建成;Gifford 提出脉冲管制冷 |
| 1964 | 两艘液体甲烷贮运船开始服务 |
| 1966 | He^3/He^4 稀释制冷机面世 |
| 1969 | 2420kW 直流超导电机建成 |
| 1970 | 已具备 60000~70000m ³ /h 的生产能力的液氧装置 |
| 1975 | 转变温度达 23K 的超导体发现 |
| 1986 | 氧化物高温超导体(~90K)被发现 |
| 1989 | 朱绍伟等双向进气脉冲管制冷面世,采用单级获得了 42K 低温,带动了脉冲管制冷机的加速发展. 1992 年周远等采用多路旁通方案获得了 23.8K 的低温,1994 年松原洋一等采用三级小孔型脉冲管制冷实现了 3.6K 的低温,1996 年陈国邦等提出了二级双小孔脉冲管制冷方案,制冷机最低温度达 3K. |

1.3 低温工程的研究应用领域

当前低温技术获得了广泛的应用. 低温工程的一些领域包括:

(1) 火箭推力系统. 所有大型的美国发射的飞行器均使用液氧作为氧化剂. 宇宙飞船的推进也使用液氧和液氢.

(2) 高能物理的研究. 用于观察研究大型粒子加速器产生的粒子的氢泡室就要用到液氢.

(3) 电子技术. 敏感的微波放大器,即所谓的微波激射器,必须冷到液氮或液氦温度,以使放大器元素原子的热振荡不至于严重干扰微波的吸收与发射. 低温冷却的微波激射器已被用于导弹观测器、接收远方星系的天文雷达和空间通信系统.

微型超导电子元件——超导量子干涉器,即 SQUIDs,被用在相当灵敏的数字式磁力计和伏安表上. 这些装置的原理是一种称为 Josephson 效应的超导现象. 它涉及到通过一绝缘间隔的电子从一个超导体移到另一个超导体的量子机械隧道效应.

除了超导量子干涉器之外,其他使用超导的电子仪器包括超导放大器、整流器、变压器和磁体. 在 MHD 系统、线性加速器和托克马克装置中,超导磁体被用来产生强磁场. 超导磁体被用在速度达 500 km/h 的高速悬浮列车上.

(4) 机械设计. 运用与超导电性有关的 Meissner 效应,用磁场代替油或空气作润滑剂,可

以制成无摩擦轴承。在船用推进系统中，无电力损失的超导电机已获得应用。偏差极小的超导陀螺也已经被研制出来。

(5) 空间模拟和高真空技术。为达到外层空间的高真空，一个最有效的方法就是利用低温。低温抽真空或冻结残余气体，被用于为空间模拟室和空间推进系统实验装置提供高真空。寒冷的外层空间可在环境箱里通过液氮冷却来模拟。温度 20 K 以下的稠密氮气或液氮被用来冷却用作冻结残余气体的深冷板。

(6) 红外遥感技术。采用红外光学镜头可以拍摄热源外形，并可以对热源进行跟踪。一些红外材料往往工作在 120 K 以下的低温下，使得热源遥感信号更为清晰，为了拍摄高灵敏度的信号往往需要更低的温度。这种技术已在研究外星体的远红外天文望远镜、民用中的气象卫星云图拍摄、军事中的导弹跟踪等方面得到了广泛应用。

(7) 生物医学应用。低温在生物上的应用，即低温生物学，已引起了人们很大的兴趣。液氮容器被用来长期保存血液、组织、骨髓和动物精液。低温外科被用来治疗帕金森综合症、眼外科以及各种损伤，这种外科手术在许多方面比传统外科优越。

(8) 食品加工。早在 1840 年，冰冻就作为一种保存食品的方法。如今冰冻食品的制备是将食品纸盒放在输送带上，并让其通过液氮容器或氮气冷却的通道。与液氮的直接接触能冻结外表面并保留食品的味道和芳香。相比于需 30~48 min 的传统加工方法，低温加工过程只需 7 min 左右。在冰冻食品的运输卡车和铁路槽车中，液氮也被作为制冷剂来使用。

(9) 加工过程。炼钢时氧起到某些重要的作用。制取氨时也用到低温系统。压力容器加工时，将预成形的圆柱体放在冷却到液氮温度的模具中，在容器中充入高压氮气，让其膨胀 15%，然后容器被从模具中移开并恢复到室温。使用这个方法，材料的屈服强度能增加 4~5 倍。

(10) 材料回收。回收最困难的物体之一就是汽车和卡车的轮胎。把轮胎冷在液氮中，橡胶变脆，能被敲成碎块。轮毂和金属成分能很方便地从橡胶中分离出来。橡胶碎片能重新回收并用于其他目的。目前低温技术是回收钢结构轮胎中橡胶的唯一有效的方法。

以上是低温工程的一些应用领域——一个新的不断发展的领域，它与高新技术产业、国防科技、生物和医学、人民生活等密切相关，也是基础研究领域的重要工具。

第2章 工程材料的低温性能

熟悉材料在任何系统中的性质和表现对于一个工程设计人员来说是很重要的。最初，人们可能会很自然地把在室温下观察到的物性推广到低温领域中去。在某些情况下，如弹性系数的测量，用这种方法能得到可接受的精度。但是，有许多重要的性质却只有在低温时才表现出来。这些性质包括比热容的消失、超导和碳钢的塑—脆性转变等。这些性质不能通过室温时的性质推出。

本章将列出低温工程中常用的一些材料的物理性质；考察在不同低温区域内物体性质的变化情况，并了解低温下物体的性质和表现。

2.1 机械性能

2.1.1 极限强度和屈服强度

许多材料在拉伸实验中，当应力增加时，材料中的应变亦增大。但当应力增加到某一定值时，应变会随应力增加而急剧上升。该特定应力值被定义为材料的屈服强度 σ_y 。对另一些材料，在应变—应力曲线中不存在该特定应力，这时屈服强度被定义为：在拉伸实验中使材料发生

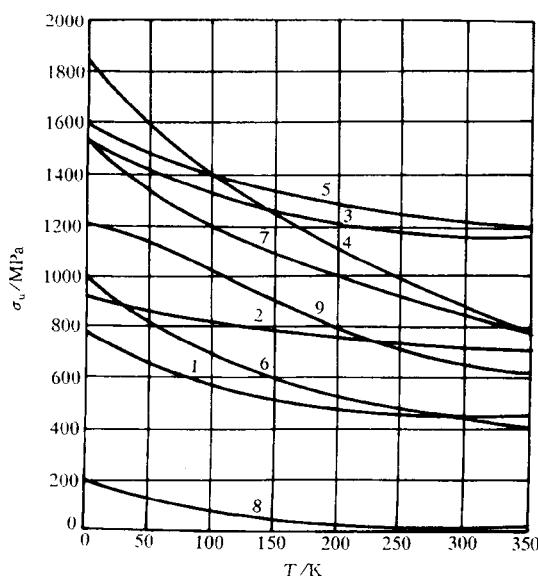


图 2.1 几种工程材料的极限强度：

1—2024-T4 铝；2—镍青铜；3—K 蒙乃尔合金；
4—钛；5—304 不锈钢；6—C1020 碳钢；7—9 镍钢；
8—特氟隆 (Teflon)；9—Invar-36 合金

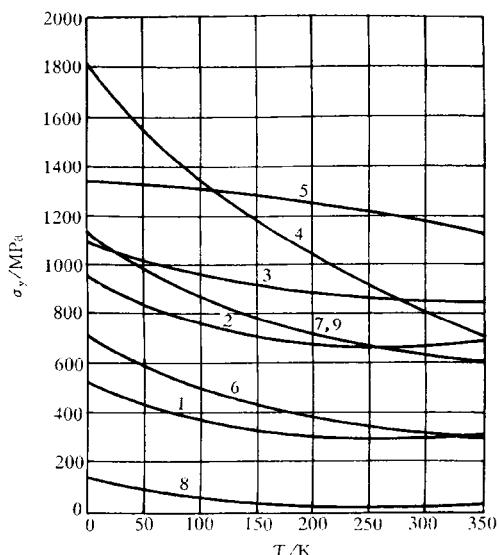


图 2.2 几种工程材料的屈服强度

1—2024-T4 铝；2—镍青铜；3—K 蒙乃尔合金；
4—钛；5—304 不锈钢；6—C1020 碳钢；7—9 镍钢；
8—特氟隆 (Teflon)；9—Invar-36 合金

永久变形 0.2% (有时是 0.1%) 所需的应力。材料的极限强度 σ_u 定义为：在拉伸实验中加在材料上的最大的标称应力值。图 2.1 和 2.2 给出了一些材料的屈服强度和极限强度值随温度的变化情况。

许多工程材料都是合金，即由几种不同尺寸原子的合金材料加入到基体材料中而构成，如碳加入铁中形成了碳钢。如果合金元素的原子小于基体材料的原子，那么较小的原子就会迁移到金属中的位错区域。小原子在该区域的出现具有“钉扎效应”，会使位错更难移动。当应力大到足以使许多原子的位错离开它本身所在氛围时，屈服现象才发生。正是由于材料内许多的位错移动，材料才表现出塑性变形或屈服。

当温度降低时，材料中原子的振动减弱。由于原子热扰动的减弱，就需要更大的力才能将位错从合金中撕开。由以上原因，我们可推知，当温度下降时，合金材料的屈服强度增加。这一结论已被证明对大部分材料均适合。

2.1.2 疲劳强度

有许多方法可表述材料对应力的承受情况随时间而变化，但常用的方法却是简单的弯曲试验。在某一给定的次数下，材料发生破损所需的应力称为疲劳强度 σ_f 。某些材料如碳钢、铝-镁合金，当所加应力小于某一值时，就永远不会发生疲劳现象，这一特定值称为持久极限 σ_0 。在 10^6 循环次数下，一些材料的疲劳强度随温度的变化情况见图 2.3。

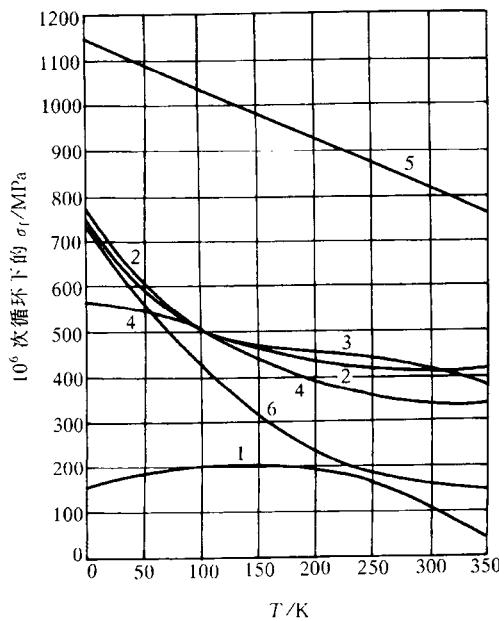


图 2.3 在 10^6 循环次数下一些材料的疲劳强度

1—2024-T4 铝；2—铍青铜；3—K 蒙乃尔合金；4—钛；
5—304 不锈钢；6—C1020 碳钢

由于完成疲劳实验需要足够的时间，低温下材料的疲劳强度数据较其极限强度和屈服强度少一些，但就已试验过的材料而言，温度降低时，材料的疲劳强度将增加。

当弯曲次数大于 10^3 时，疲劳现象分为三个阶段发展：微小裂缝的产生、裂缝的扩大以致

于形成临界裂缝以及最后由于塑性断裂或劈裂而破坏。微小裂缝常发生在待测物的表面，如由于成形的不均匀性及表面的抓痕等。当材料的高应力发生区域临近微小裂缝处时，裂缝就开始扩大。温度降低时，需要更大的应力才能使裂缝扩大。因此我们得出如下结论：当温度降低时，材料的疲劳强度增大。

对于铝合金，当温度下降时，其疲劳强度与极限强度的比值保持恒定。该事实可用来估计低温下有色金属材料的疲劳强度值。

2.1.3 冲击强度

摆锤式和悬臂梁式冲击试验提供了测量物体抵抗冲击载荷的方法。这些实验表明：当材料被突然加上的力所折断时，材料将吸收能量。一些材料的摆锤冲击强度示在图 2.4 中。

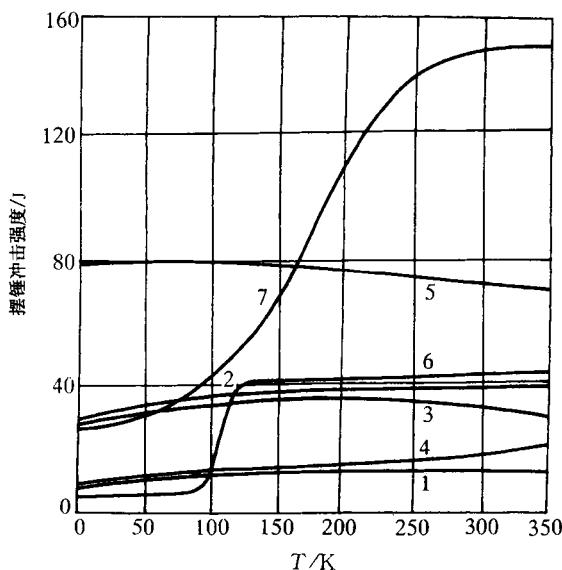


图 2.4 低温下一些材料的摆锤冲击强度

1—2024-T4 铝；2—铍青铜；3—K 蒙乃尔合金；4—钛；
5—304 不锈钢；6—C1020 碳钢；7—9 锰钢

一些材料会发生塑性—脆性的转变，如碳钢，当从室温降至 78 K 时，它的冲击强度将突然急剧下降。抗冲击性的表现好坏大部分取决于材料的晶体结构。面心立方晶格材料具有许多滑移面，因此它比体心立方晶格材料更易形成塑性变形。并且，在面心立方结构中，材料填隙杂质原子将只与位错的边缘作用并阻止滑移；但在体心立方结构中，边界和螺旋位错将起到钉扎作用。具有面心立方晶格和六方晶格的金属在冲击实验中将由于塑性永久变形而断裂（因而在断裂前会吸收大量的能量），并且当温度下降时，会保持这种抗冲击的能力；具有体心立方晶格的金属，在达到一定温度时，由于劈裂而发生折断（因而它只吸收了少量的能量），因此这些材料在低温时会变得很脆。

许多塑料和橡胶材料在被冷到某一转变温度以下时，也会变脆，只有聚四氟乙烯和聚三氟氯化乙烯聚合体例外。

2.1.4 硬度和延展性

材料延展性可用试件在简单拉伸实验中被拉断时的伸长率或截面积减少率来描述。脆性材料和塑性材料的分界是 5% 的伸长率或 0.05 cm/cm 的应变。伸长率超过该值的是塑性材料，小于该值的是脆性材料。图 2.5 列出了几种材料的延展性与温度的函数关系。

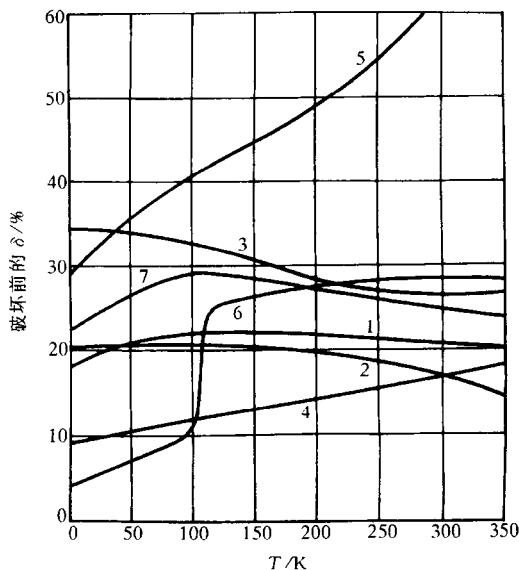


图 2.5 各种材料的延展性

1—2024-T4 铝；2—铍青铜；3—K 蒙乃尔合金；4—钛；
5—304 不锈钢；6—C1020 碳钢；7—9 锰钢

对低温下的无塑脆性转变现象的材料来讲，延展性随温度下降而上升。碳钢有低温塑脆性转变，转变时伸长率 δ 从 $25\% \sim 30\%$ 降至 $2\% \sim 3\%$ 。显然，在延展性重要的场合，这些材料不应在低温下使用。

金属材料的硬度可用标准硬度试验压头在材料表面的刻痕来测量。常用硬度试验压头包括：Brinell 球印压头，Vickers 钻石压头和 Rockwell 加载压头。总之，这些方法测得的金属硬度与材料极限强度成正比，因此硬度随温度的降低而增大。

2.1.5 弹性模量

常用的弹性模量有三种：① 杨氏模量 E ，即等温时在弹性限度内拉伸应力的变化量与应变的变化量的比值；② 剪切模量 G ，即等温时在弹性限度内剪切应力的变化量与剪切应变的变化量之比值；③ 体模量 B ，即等温时压力变化量与体积变化量的比值。如果材料各向同性，这三个模量可用泊松比 ν 联系起来， ν 是所加应力垂直方向上的应变与所加应力平行方向上的应变之比：

$$B = \frac{E}{3(1 - 2\nu)}, \quad (2.1)$$

$$G = \frac{E}{2(1+\nu)}. \quad (2.2)$$

图 2.6 给出了几种材料的杨氏模量随温度变化的情况.

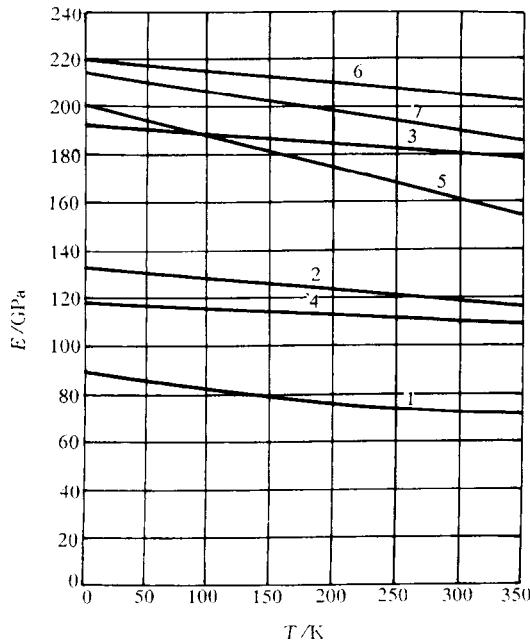


图 2.6 材料的杨氏模量随温度变化

1—2024-T4 铝; 2—铍青铜; 3—K 蒙乃尔合金; 4—钛;
5—304 不锈钢; 6—C1020 碳钢; 7—9 镍钢

温度下降时,由于原子和分子振动的干扰降低,因此原子和分子间作用力增大.由于弹性作用是原子和分子间作用力的体现,因此当温度下降时,弹性模量增大.另外,实验发现,各向同性材料的泊松比在低温范围内当温度变化时没有明显的变化;因此,前面三种模量与温度的关系是相同的.

2.2 热性能

2.2.1 热导率

材料热导率 κ_t ,就是单位面积的传热速率除以传热方向上的温度梯度.图 2.7 列出了几种固体的热导率.低温液体和气体的热导率见附录 A 至 B

要理解低温下材料热导率随温度的变化关系,就必须知道材料不同的能量传递机理.材料热传导有三种基本的机理:①电子运动,如对于金属导体;②晶格振动,即声子运动,对所有固体;③分子运动,如对于有机物固体和各种气体.在液体中最基本的导热机理是分子振动能量的传递;而在气体中,导热主要是平动能量的传递(对单原子气体)以及平动和转动能量的传递(对双原子气体).

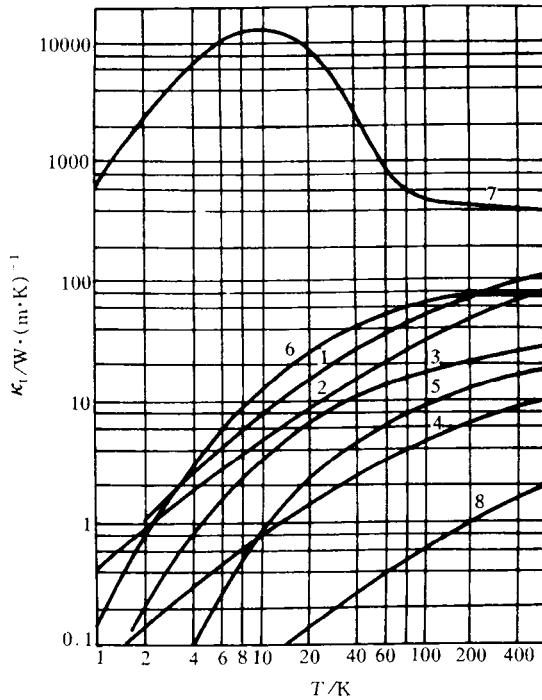


图 2.7· 材料在低温下的热导率

1—2024-T4 铝；2—镍青铜；3—K 蒙乃尔合金；4—钛；
5—304 不锈钢；6—C1020 碳钢；7—纯铜；8—特氟隆

运用气体分子运动论，可以得到如下材料热导率的理论表达式：

$$\kappa_t = \frac{1}{8} (9\gamma - 5) \rho c_v \bar{v} \lambda, \quad (2.3)$$

式中： $\gamma = c_p/c_v$ 为比热比； ρ 为材料密度； c_v 为定容比热容； \bar{v} 为粒子平均速度； λ 为粒子运动平均自由程。

所有气体的热导率均随温度下降而减小，因为气体的 ρ 和 λ 之积为常数， c_v 为 T 的弱函数，因此如公式(2.3)所示，气体热导率与分子平均速度 \bar{v} 的变化方式相同。由气体分子运动论，可得

$$\bar{v} = \left(\frac{8RT}{\pi} \right)^{1/2}, \quad (2.4)$$

式中： R 是该气体的气体常数； T 是气体的绝对温度。温度下降会导致分子平均速度下降，最终导致气体热导率下降。

除氢、氦以外的所有低温液体的热导率随温度下降而增大。液氢和液氦在低温范围内则相反。

对固体导热，热导率可表达为

$$\kappa_t = \frac{1}{3} \rho c_v \bar{v} \lambda. \quad (2.5)$$

金属中能量传递既有电子运动,又有声子运动;然而,在大多数纯导体中,在液氮温度以上,电子运动所占能量远大于声子运动。电子比热容与绝对温度 T 成正比,该温区上电子平均自由程与 T 成反比。由于密度和平均电子速度只是温度的弱函数,因而电导体的热导率在液氮温度以上几乎是定值,如公式(2.5)所示。当温度降至液氮温度以下时,声子对比热容的贡献变得越来越明显,在这个温度范围内,纯金属的热导率与 T^{-2} 成正比;若温度进一步降低,热导率将达到一最大值,直至能量载流子的平均自由程达到试样尺度。在该情况下,材料边界对载流子运动产生束缚,载流子平均自由程变成定值(大约为材料的厚度)。由于温度降至绝对零度附近时,比热容将降为零,因此从式(2.5)可以看到在极低温区内,热导率将随温度下降而下降。

在无序合金和不纯金属内,电子和声子对能量传递的作用在量级上是一样的。由于不纯金属原子的存在,产生了附加的能量载体的散射,散射效应与 T 成正比。在比 Debye 温度低得多的温区内,材料位错将产生一种与 T^2 成正比的散射,晶界将产生一种与 T^3 成正比的散射。所有这些效应综合表现为合金和不纯金属的热导率随温度下降而下降,合金中不会有最大值现象。

[例 2.1] 求空气在 250 K 和 101.3 kPa 时的热导率。已知: 平均自由程为 49 nm, 空气气体常数为 287 J/(kg · K), 比热比为 1.4, 定容比热容为 716.5 J/(kg · K)。

[解] 由于气体压力低于临界压力,因此可由理想气体方程计算空气的密度:

$$\rho = \frac{P}{RT} = \frac{101.3 \times 10^3}{287 \times 250} = 1.412 \text{ kg/m}^3.$$

由公式(2.4),分子平均速度为

$$\bar{v} = \left(\frac{8 \times 287 \times 250}{\pi} \right)^{1/2} = 427.4 \text{ m/s.}$$

由公式(2.3),气体热导率为

$$\begin{aligned} \kappa_t &= \frac{1}{8} (9 \times 1.4 - 5) \times 1.412 \times 716.5 \times 427.4 \times 49 \times 10^{-9} \\ &= 2.013 \times 10^{-2} \text{ W/(m · K)} = 20.13 \text{ mW/(m · K)}. \end{aligned}$$

空气在 250 K 时实验测得的热导率为 22.27 mW/(m · K), 理论计算值与之比较相差 10% 左右。

2.2.2 固体的比热容

物体的比热容被定义为使单位质量的物体温度上升 1 度所需的能量。若过程为定压的,则为定压比热容(c_p);若过程为定容的,则为定容比热容(c_v)。对常压下的固体和液体,两种比热容值相差很小,而对于气体却有很大差别。比热容随温度的变化暗示着物质微观上不同的能量模式。

比热容是物理性质,运用统计学和量子理论就可以较为精确地计算。对固体比热容随温度的变化,Debye 模型给出了令人满意的解释。在该模型中,Debye 假设固体是一个连续介质(除了表示内能的振动波数量必须被限制在组成介质原子的总振动自由度数——也就是所有原子

数量的三倍之内). 由 Debye 理论可得出单原子晶体的比热容表达式:

$$c_V = \frac{9RT^3}{\theta_D^3} \int_0^{\theta_D} \frac{x^4 e^x dx}{(e^x - 1)^2} = 3R \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 D\left(\frac{T}{\theta_D}\right), \quad (2.6)$$

式中: θ_D 是 Debye 特征温度, 是材料的一个特性; $D\left(\frac{T}{\theta_D}\right)$ 是 Debye 函数. 图 2.8 给出了由式 (2.6) 得出的量纲为 1 的比热容, 表 2.1 给出了 Debye 比热容函数值, 表 2.2 则给出了一些物质的 Debye 温度 θ_D . θ_D 的理论表达式为

$$\theta_D = \frac{h v_a}{k} \left(\frac{3N}{4\pi V}\right)^{1/3}, \quad (2.7)$$

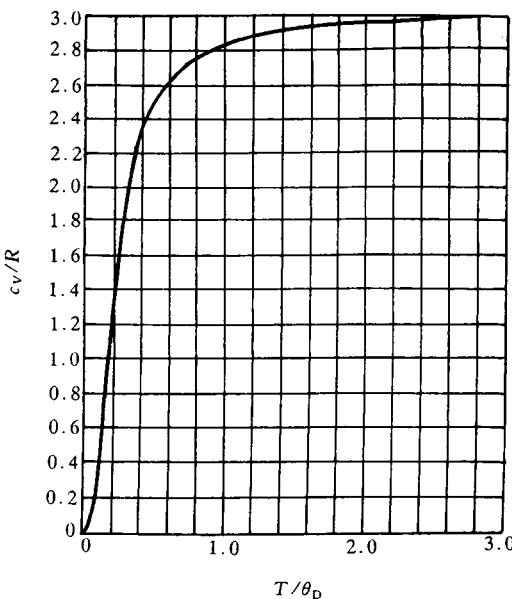


图 2.8 Debye 比热容函数

式中: h 是普朗克常数; v_a 是固体内的声速; k 是玻尔兹曼常数; N/V 是固体单位体积原子数. 实际上, Debye 温度可通过选择使理论比热容曲线和实验比热容曲线尽可能吻合的温度值来确定.

高温时 ($T > 3\theta_D$), 由公式 (2.6) 得出的比热容接近定值 $3R$ (误差小于 0.5%), 这就是所谓的 Dulong-Petit 值. 低温时 ($T < \theta_D/12$), Debye 函数值接近于常数 $D(0) = 4\pi^4/5$, 因此, $T < \theta_D/12$ 时的比热容可表达为

$$c_V = \frac{12\pi^4 RT^3}{5\theta_D^3} = \frac{233.78 RT^3}{\theta_D^3}. \quad (2.8)$$

由式 (2.8) 可见, 温度很低时固体的晶格比热容与绝对温度呈三次方关系.