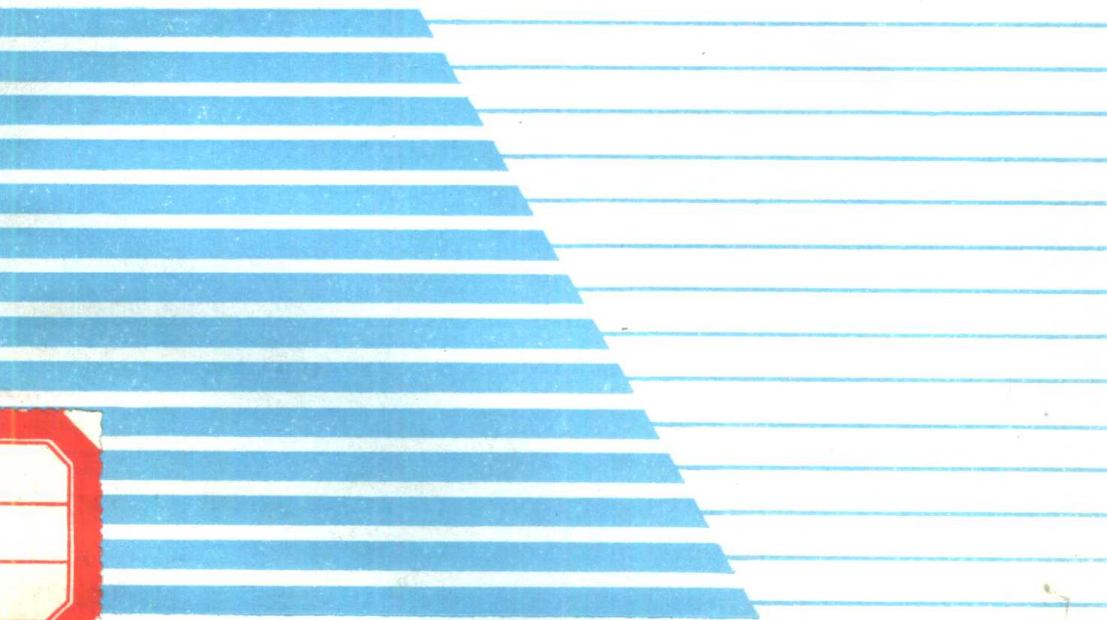


# 近代低温技术

张宝凤 编著



同济大学出版社

TR66

7

# 近代低温技术

张宝凤 编著

同济大学出版社

## 内 容 提 要

当今，低温技术领域的工作已取得丰硕成果，并大量地付诸实际应用。作者在多年教学和研究工作的基础上编著了本书，内容包括低温绝热技术、微型致冷机、低温恒温器、低温测试技术等，书中材料可以满足活跃于工业、农业、计量、电气、医学、生物工程、航天、海洋、地质等领域内低温科技工作者之需，也可作为有关专业的大学生、研究生、进修班学习的教材。

责任编辑 曹炳康

封面设计 徐 繁

### 近代低温技术

张宝凤 编著

同济大学出版社出版

(上海四平路 1239 号)

新华书店上海发行所发行

浙江上虞汤浦印刷厂排版

常熟市印刷二厂印刷

开本：850×1168 1/32 印张：6.875 字数：171 千字

1989 年 11 月第 1 版 1989 年 11 月第 1 次印刷

印数：1—1,600 定价：6.30 元

ISBN 7-5608-0425-X/O·53

## 序

低温技术是近代发展较快的一门应用科学,它在基础研究、新技术的开发以及在工农业、医学、生物等多方面均已获得广泛的应用。目前,虽有几本有关低温技术的书籍,但是较难满足实际工作者的需要。

张宝凤老师 1961 年毕业于复旦大学物理系,后在中国科学院上海技术物理研究所、同济大学等单位承担低温和超导方面的科研与教学工作,有丰富的经验,并发表多篇学术论文,其中二篇论文在国际低温期刊上发表。作为教育工作者,张宝凤老师特别热心和擅长于收集国内外低温技术发展的动态,并及时地介绍给有关研究人员和高校师生。她曾于 1983 年编写过一本同名讲义,经过多年的教学实践,并征集了许多专家们的意见,她对原讲义进行了认真的修改与充实,使之成为现在出版的这本《近代低温技术》。

我希望本书的出版为推动我国低温技术的应用和发展作出贡献。

华泽钊

1988 年 2 月

---

注:华泽钊是上海机械学院教授、低温专家、博士生导师。

# 前 言

低温技术是一门应用科学，它在日趋广泛的应用中得到了提高和发展。在近代，低温技术除了在物理学方面应用外，还在工业、农业、航天、能源、以及医学、生物工程等领域中得到广泛的应用。本书是结合目前低温技术的应用而编写的，并且还介绍了结合激光、特超声、光散射和应用计算机等低温测试新技术，故书名为《近代低温技术》。

本书的特点偏重于反映现代水平的内容以及实践应用知识，还偏重于低温的实验技术与有关的物理原理，而不详述低温制冷装置的结构以及制造工艺技术，故区别于工科的低温制冷专业用书。在多年教学实践的基础上，几经修改，并补充了近年来国内外科研成果及文献资料，而使本书基本上能反映近代低温技术的水平。

通过本书的学习，不仅可使读者能对低温有基本的了解，而且还能掌握近代科学实验中所必须具备的低温知识。本书既可作为物理专业的教学用书，也可作为物理专业教师及研究生的进修用书，更可作为工业、计量、材料、生物、医学等科学研究者的参考书。

限于作者的水平，本书难免有不尽完善之处，欢迎读者提出宝贵的意见，并藉此鸣谢本书所引文献资料的作者们以及评阅过本书的李式模等专家们。

作 者

1987年3月于同济园

# 目 录

## 绪 论

- § 绪-1 低温技术的概念.....(1)
- § 绪-2 低温技术的发展历史.....(3)
- § 绪-3 低温技术的应用.....(13)
  - 一、在超导技术方面的应用
  - 二、在空间技术方面的应用
  - 三、在真空技术方面的应用
  - 四、在红外技术方面的应用
  - 五、在医学方面的应用
  - 六、在工业生产方面的应用
  - 七、在固体物理方面的应用

## 第一章 低温的获得

- § 1-1 低温的温标.....(20)
- § 1-2 低温液体的性质.....(23)
  - 一、低温液体的物性参数
  - 二、低温液体的性质
- § 1-3 低温的获得.....(39)
  - 一、低温获得的方法
  - 二、低温的制冷设备

## 第二章 低温绝热技术

- § 2-1 低温下热传递的基本形式.....(54)
  - 一、对流
  - 二、辐射

- 三、导热
- § 2-2 低温的绝热方法.....(70)
  - 一、真空绝热
  - 二、粉末真空绝热
  - 三、多层绝热
- § 2-3 低温下常用的绝热结构材料.....(80)
  - 一、低温下常用的金属材料
  - 二、低温技术中常用的非金属材料

### 第三章 微型致冷机

- § 3-1 节流致冷机.....(83)
- § 3-2 斯特林循环制冷机(S-T).....(86)
- § 3-3 苏尔凡致冷机和吉福特-马克玛洪循环致冷机 ... (90)
- § 3-4 维勒米尔循环致冷机(V(M)).....(96)
- § 3-5 低温致冷器.....(98)
  - 一、固体致冷器
  - 二、辐射致冷器
  - 三、超临界流体致冷器

### 第四章 低温恒温器

- § 4-1 低温恒温器的类型 .....(104)
  - 一、浸沉式低温恒温器
  - 二、玻璃杜瓦式低温恒温器
  - 三、金属杜瓦式低温恒温器
  - 四、新型的低温恒温器
- § 4-2 低温恒温器的设计 .....(113)
  - 一、低温恒温器的设计步骤
  - 二、低温恒温器的选材、焊接及密封方法
  - 三、低温恒温器中的温度控制方法

## 四、低温恒温器设计中的热学计算

### 第五章 低温测试技术

- § 5-1 低温的测温技术 .....(122)
    - 一、低温温度计
    - 二、低温温度计的使用
  - § 5-2 低温下热学性质的测试 .....(150)
    - 一、固体比热的测定
    - 二、固体导热系数的测试
    - 三、固体热膨胀系数的测试
  - § 5-3 低温下电学性能的测试 .....(170)
  - § 5-4 低温下磁学性质的测量 .....(175)
    - 一、磁化率的测量
    - 二、磁场强度的测定
  - § 5-5 低温光学性质的测试 .....(184)
  - § 5-6 低温声学性能的测试 .....(185)
  - § 5-7 低温液体的液面和蒸发率的测试 .....(186)
    - 一、低温液面的测试技术
    - 二、低温液体蒸发率的测定
  - § 5-8 结合微型计算机的低温测试技术 .....(191)
- 附表**
- 物理量单位表 .....(204)
  - 符号表 .....(205)
  - 参考文献 .....(209)



# 绪 论

## § 绪-1 低温技术的概念

低温技术是一门理论联系实际的应用学科。目前已广泛地应用于国防建设、医学、工农业生产以及科学研究等方面。它与国民经济的发展、人民生活提高有着密切的关系。尤其在物理学中应用得更多，而且目前已渗透到各学科领域之中，促进了物理学的发展。

按1971年国际制冷学会的建议，摄氏零度以下的低温可分为：普冷、深冷、极低温三个温区。这三个温区为：

普冷：指摄氏 $0^{\circ}\text{C}\sim-153^{\circ}\text{C}$ 。

深冷：即现在涉及的低温，是指 $-153^{\circ}\text{C}\sim-272.7^{\circ}\text{C}$ 。

极低温：又称超低温，是指 $-272.7^{\circ}\text{C}$ 以下的更低温度。表绪-1所示为获得普冷、深冷以及极低温各温区所常用的工质及其方法。这是按三温区不同的制冷方法、应用对象以及呈现的物理现象来加以划分的。涉及普冷温区的技术称制冷技术，涉及深冷以及极低温温区的技术称低温技术。

在自然科学发展过程中，“低温”是一门新兴的科学，它有自身的理论、技术及应用对象。而且还有其特点，故形成了独立的学科。它包括有低温物理、低温技术、低温工程等三方面的内容。这相对于学术领域中的理论、技术及应用三个方面。本教材仅叙述低温技术这一部分内容，这也是“低温”科学中十分重要的一部分，它直接为物理学的科学实验和工程应用服务。同时由于它有自身的独特性而屹立于自然科学之中，并在不断迅速地发展着，成为现代新技术发展方向之一。

低温技术包括有低温获得、低温绝热、低温制冷（低温恒温器、低温

微型致冷机) 以及低温测试等技术。它与普冷温区的制冷技术有显著的不同。

#### 制冷技术:

通常以氨、氟里昂等气体为工质, 经过高压液化制冷获得普冷。并且在液化以后的汽化过程中来提供冷量的。在日常生活和环境降温的空调、食品冷藏、冷库以及医学药品贮存的冷箱等方面得到应用。

#### 低温技术:

通常是可将氧、氮、氢、氦等气体经过压缩再绝热膨胀的方法来获得低温, 这在航天技术、能源、工农业生产以及在医学等方面已得到广泛应用。尤其在物理学的科学实验中是个不可缺少的条件。采用绝热去磁及  $^3\text{He}$ - $^4\text{He}$  稀释制冷的原理可以获得极低温。这一温区是物质研究(凝聚态物理)中十分重要的实验条件。在深冷及极低温条件下, 物质受环境干扰影响较小, 因而能够显露物质的真实情况, 有利于发现物理现象和进一步认识物质的结构, 更完善地描述物质的量子理论。

在近代科学迅速发展及学科间互相结合、渗透的情况下, 低温技术更显其地位之重要

普冷、深冷、极低温

表绪-1

温区	物 质 名 称	正常沸点(°C)	临界点(°C)	凝固点(°C)
普冷	$\text{R}_{12}(\text{CF}_2\text{Cl}_2)$ 二氟二氯甲烷	-29.8	112.04	-155
	$\text{R}_{717}(\text{NH}_3)$ 氨	-33.35	132.4	-77.7
	$\text{R}_{744}(\text{CO}_2)$ 固态二氧化碳	-78.52	31.0	-56.6
	$\text{R}_{23}(\text{CHF}_3)$ 三氟甲烷	-82.2	—	-160
	$\text{R}_{170}(\text{C}_2\text{H}_6)$ 乙烷	-88.6	32.1	-183.2
	$\text{R}_{1150}(\text{C}_2\text{H}_4)$ 乙烯	-103.7	9.5	-169.5
	$\text{R}_{14}(\text{CF}_4)$ 四氟甲烷	-128.0	-45.5	-184.0

续表

温区	工 质	沸点 (K)	临界温度(K)	三相点温度(K)
深冷	氧 (O <sub>2</sub> )	90.18	154.77	54.35
	氩 (Ar)	87.29	150.86	83.78
	氮 (N <sub>2</sub> )	77.35	126.25	63.15
	氢 (H <sub>2</sub> )	20.27	32.98	13.81
	氦 ( <sup>4</sup> He)	4.125	5.199	—
温区	方 法		最低温度(K)	
极低温	顺磁盐绝热去磁		1~5×10 <sup>-3</sup>	
	核绝热去磁		1×10 <sup>-6</sup> ~5. ×10 <sup>-9</sup>	
	<sup>3</sup> He- <sup>4</sup> He 混合液稀释制冷		2×10 <sup>-3</sup>	

## § 绪 -2 低温技术发展的历史

1908年7月10日荷兰科学家卡美林·翁纳斯应用了液空、液氢来预冷氦气,再经过绝热的节流膨胀效应液化了氦,获得了深冷低温4.2 K。由此开创了低温技术发展的历史。

在这以前,1877年卡里捷液化了氧,1895年林德建立了第一台空分设备,液化了空气。1898年英国的杜瓦使用液空来预冷氢气,再使氢气经过绝热节流膨胀效应而液化了氢,获得了20.4 K的低温。与此同时,对低温获得的理论探讨也开展起来。1848年开尔文提出了绝对温度的概念。1869年安德鲁斯也提出了临界点的概念。而杜瓦又于1892年发明了贮存低温液体的杜瓦瓶,这些都为低温技术的发展奠定理论及实验的基础。

在早期,是采用气体的绝热节流膨胀效应方法,即采用热力学的焦耳-汤姆逊效应方法来液化空气及氧、氮、氢、氦等气体,并获得深冷低

温的。后来,液化技术得以改进,不用液氢预冷而采用膨胀机作前置冷却,然后再经过节流效应来液化氮。第一台这样的氮液化器是由英国剑桥大学蒙德实验室的卡皮查于1934年研究成功的。这种氮液化器称为膨胀型氮液化器,它比用液氮、液氢预冷后节流的林德型氮液化器更为机械化。1947年美国的柯林斯采用双膨胀机,进一步取代液氮预冷,而称为柯林斯氮液化器。“低温的获得”现已由实验室走向了工业生产和实用阶段。目前大多数氮液化器是膨胀型的,也已系列化、自动化和商品化了。小型氮液化器产量为5升/时~20升/时,中型液化器产量为50升/时~80升/时,大型的有100升/时以上的产量。目前最大产量的氮液化器是~5000升/时,同时还在进一步得到改进,例如:组合式的外节流氮液化器,它具有占地少,操作方便,自动化程度更高等优点。

目前,还出现了采用吉福特-马克玛洪循环和逆相向斯特林循环制造的氮液化器。G-M循环氮液化器寿命较长,而斯特林循环的菲利浦氮液化器则有更程度的自动化,各有特点。但是要获得液氮,在这两种循环形式中,其最后过程都需利用节流效应。

由于物理学的进展,促使低温技术向极低温方向发展。德拜和焦克分别在1926年和1927年提出了顺磁盐经过绝热去磁获得极低温的方法。1933年焦克和狄·哈斯各自实验验证了这一预言,狄·哈斯在荷兰的翁纳斯实验室用这一方法获得了0.034 K的极低温,1934年库提和西蒙在英国牛津的克拉伦顿实验室也相继获得成功。应用顺磁盐绝热去磁制冷方法可达到 $1 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-3}$  K的极低温。

接着,库提和西蒙等预言:如采用核子绝热去磁的方法,可以获得更低温度。1956年库提在英国剑桥大学取得了核绝热去磁方法的实验成功,宣称:获得了可保持数分钟的 $20 \mu\text{K}$ 之极低温。1957年吉奥克也宣告用这一方法达到了 $20 \mu\text{K}$ 的极低温。但是当时这种方法均不能连续制冷,要付诸实用,就要按此原理研制成磁制冷机,这是近代低温技术的发展方向之一。目前众多的科学家都被吸引投入到这一研究工作中去。1981年西德的朱里希实验室应用对铜核进行绝热去磁而

连续制冷达到  $30\ \mu\text{K}$ 。1983 年日本东京大学固体物理研究所也宣称磁制冷机研制成功,可连续制冷达  $27\ \mu\text{K}$ 。另外于 1983 年,采用二级核绝热去磁方法,达到了  $50\text{nK}$  的极低温。另一种获得极低温的方法是由 F·H·伦敦在 1951 年提出,并于 1965 年首先研制成功的  $^3\text{He}$ - $^4\text{He}$  混合液稀释制冷方法,此法制冷可达到  $4\ \text{mK}$ 。商品化的稀释制冷机已为物理研究提供了有利的低温实验条件,与此同时 1950 年泡墨朗切克在研究费米液体  $^3\text{He}$  性质以后,提出了利用压缩液态  $^3\text{He}$  的绝热固化而获得  $1\ \text{mK}$  水平的极低温制冷方法,这一方法称为泡墨朗切克制冷方法。上述历程可以说明低温技术发展是迅速的。在液氮获得后,低温理论得到了进一步发展。1911 年卡美尔·翁纳斯发现汞的电阻在液氮温度下消失(图绪-1),如今已发现了 28 个元素和一些合金及化合物具有这一超导现象。具有这种现象的物体称超导体。物理学上,称在低温下物质电阻率  $\rho < 10^{-25}$  欧姆·厘米的物体为超导体。超导体由正常态转为超导态时的温度称超导转变温度  $T_c$ 。表绪-2 给出了超导体及其超导转变温度。1973 年~1985 年期间具有最高  $T_c$  的超导体是铌三锗,其  $T_c$  为  $23.2\ \text{K}$ 。到 1986 年 4 月瑞士科学家柏特诺茨和缪勒提出了镧、钡、铜的氧化物其  $T_c$  可能达到  $30\ \text{K}$  以后,中、美、日等国开展了寻找高  $T_c$  超导体的科学研究,1987 年 2 月~3 月间,中国、美国、日本相继研制成功更高  $T_c$  的超导体钇、钡、铜、氧,其  $T_c \sim 90\ \text{K}$ 。并掀起了一场世界性的“超导热”。1987 年柏特诺茨和缪勒由此而获得了诺贝尔物理学奖。

1933 年麦斯纳和奥森菲尔德发现超导体除在超导态时电阻消失外还具有抗磁性。即外界磁场不能渗入超导体内,这种超导体的抗磁效应称为麦斯纳效应。参看图绪-2。

超导现象的发现引起了当时物理学家的关注,兴起了对其机理探讨的浪潮。早期有高脱和卡西米,他们依据物质结构的原子论而提出了二流体模型来解释超导现象。这个理论认为,超导体是由正常电子  $n_n$  和超导电子  $n_s$  组成。其中超导电子是不受晶格散射的,因而没有电阻。即:

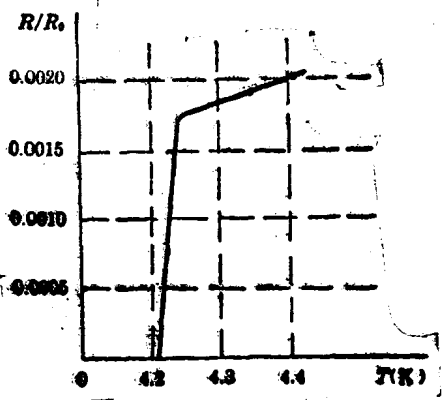


图 1 铅的超导现象

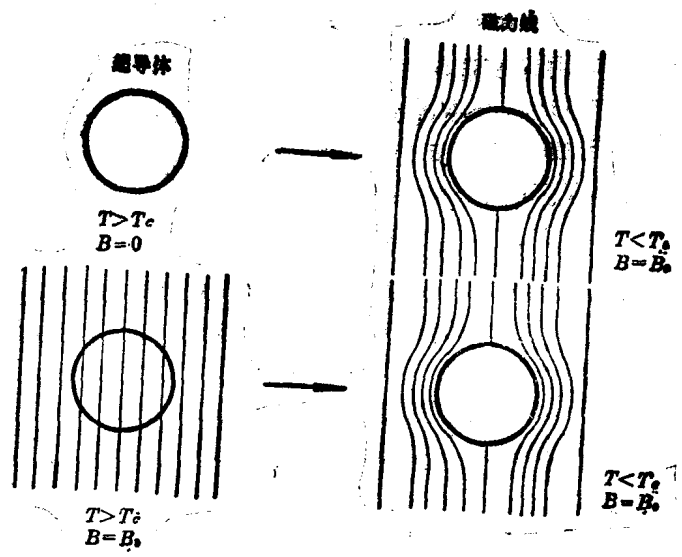


图 2 超导麦斯纳效应

$$n = n_n + n_s$$

$$T \leq T_c \text{ 时, } n = n_s$$

故呈现了超导现象。

此后,1935年F.H.伦敦在二流体模型基础上,建立了宏观的电动力学超导理论,从而建立了解释超导现象的伦敦方程:

$$\mathbf{j} = \mathbf{j}_n + \mathbf{j}_s \quad (1)$$

$$\frac{\partial \mathbf{j}_s}{\partial t} = \frac{n_s e^2}{m} \mathbf{E} \quad (2)$$

$$\nabla \times \mathbf{j}_s = -\frac{n_s e^2}{m} \mathbf{B} \quad (3)$$

式中  $\mathbf{j}$  为电流密度;  $e$  和  $m$  分别为电子电荷量和电子质量;  $\mathbf{E}$  和  $\mathbf{B}$  分别为电场强度和磁感应强度;  $T \leq T_c$  时,由式(1)可得:

$$\mathbf{j} = \mathbf{j}_s$$

同时由电动力学原理及式(2)及式(3)可得:

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{j}_s = -\frac{n_s e^2}{m} \nabla \times \mathbf{B}$$

$$\nabla \times \mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{j}_s$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0$$

而且

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{B} = \mu_0 \nabla \times \mathbf{j}_s = -\mu_0 \frac{n_s e^2}{m} \mathbf{B}$$

同时:

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{B} = \nabla(\nabla \cdot \mathbf{B}) - \nabla^2 \mathbf{B}$$

$$\nabla^2 \mathbf{B} = \mu_0 \frac{n_s e^2}{m} \mathbf{B} = \frac{1}{\lambda^2} \mathbf{B}$$

这里称  $\lambda$  为渗透深度,如果取  $x$  方向则可得:

$$\frac{d^2 B}{dx^2} = \frac{1}{\lambda^2} B$$

则

$$B(x) = B_0 e^{-\frac{x}{\lambda}}$$

当  $x = \lambda$  时,

$$B = B_0 e^{-1}$$

这说明了超导体的磁感应强度仅是外界磁场的  $\frac{1}{e}$ ,这就解释了超导麦斯纳效应。

超导体及其超导转变温度

表绪-2

超 导 元 素					
元素	$T_c(K)$	元素	$T_c(K)$	元素	$T_c(K)$
铌	9.17	铊	2.38	铍	0.655
	8.22	铷	1.699	铟	0.546
铅	7.23		1.40	镉	0.54
钒	5.37	钍	1.368	钽	0.49
镧	4.80	铈	1.183	钛	0.42
铊	4.39	镱	1.087	铪	0.165
汞	4.16	铟	0.915	铱	0.14
锡	3.722	铊	0.852	铍	0.026
铟	3.407	铀	0.68	钨	0.012

高  $T_c$  超导化合物

表绪-3

化 合 物	$T_c(K)$	化 合 物	$T_c(K)$
$Nb_3Ge$	23.2	$PbMO_6S_8$	15.2
$Nb_3Ga$	20.5	$Mo_5SnS_3$	13.4
$Nb_3Sn$	18.3	$Mo_{4.5}CS_6$	10.9
$V_3Si$	17.8	$NbTi$	9.8
$V_3Ga$	16.5	$NbN$	15
$La-B-Cu-O$	~40	$Y-Ba-Cu-O$	~90

接着, 1950 年又提出同位素效应及二级相变理论来解释超导现象。同位素效应认为超导转变温度与物质的原子量  $m$  具有以下的关系:

$$T_c = km^{-\frac{1}{2}}$$



式中  $k$  是常数。这一理论开始把超导现象与声子(晶格振动的量子化) 联系起来。金兹堡和兰道提出了二级相变理论, 以序参量  $\psi(\mathbf{r})$  来描述超导的有序化, 并建立了金兹堡和兰道方程:

$$\frac{1}{2m^*} \cdot (-i\hbar \nabla - e^* \mathbf{A})^2 \psi + \alpha \psi + \beta |\psi|^2 \psi = 0 \quad (4)$$

$$\mathbf{j} = \frac{i\hbar e^*}{2m^*} (\psi \nabla \psi^* - \psi^* \nabla \psi) - \frac{e^{*2}}{m^*} |\psi|^2 \mathbf{A} \quad (5)$$

这里序参量  $\psi(\mathbf{r})$  起着有效波函数的作用, 而且为复函数( $\psi$  及  $\psi^*$ )、 $m^*$ 、 $e^*$  分别是超导电子的有效质量和电荷量。 $\mathbf{A}$  是磁场的矢量势。 $\alpha$ 、 $\beta$  是  $\psi(\mathbf{r})$  按幂级数展开的系数。这方程也称 GL 方程。由这一理论可以说明超导的磁场穿透深度及超导环路中磁通量子化等现象。

超导量子理论是在 1957 年由巴丁、库柏和斯里弗三位科学家以量子力学、固体物理、场论建立起来的, 也称为 B.C.S 理论。这一理论较完善地解释了低温下的超导效应的机制。依据 B.C.S 理论其自由电子模型的哈密顿标符本征值和薛定鄂方程为:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 - V(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \quad (6)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} [\nabla_1^2 + \nabla_2^2] \psi(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) + V(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \psi(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \quad (7)$$

$$= (E + 2E_F) \psi(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)$$

其中  $E_F$  为费米能量,  $V(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)$  为两个电子相互作用势能  $\mathbf{r}_1$ 、 $\mathbf{r}_2$  分别为电子的坐标。

依此来处理超导体的能量状态, 并且可得到超导态时具有的能隙  $\Delta$  为:

$$2\Delta(0) = 3.52 k_b T_c \quad (8)$$

式中  $k_b$  为波尔兹曼常数  $T_c$  为超导转变温度。大多数超导体是符合这一理论的, 故予成立。例如:

镍  $2\Delta(0) = 3.8 k_b T_c$

铝  $2\Delta(0) = 3.52 k_b T_c$

由这 B.C.S 理论认为超导态也是长程有序的。其实质是库柏对