

КРІОГЕННА ТЕХНІКА І ТЕХНОЛОГІЯ

Лекція 4

Властивості технічних матеріалів за низьких температур

- Механічні властивості
- Теплофізичні властивості
- Електромагнітні властивості
- Надпровідність

Загальна інформація

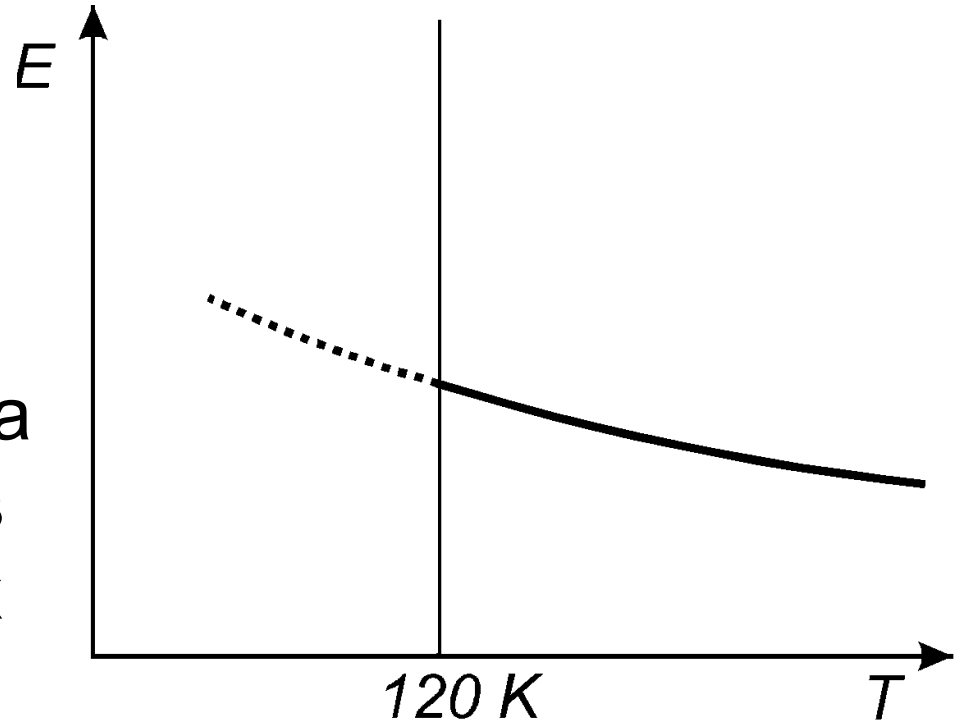
У криогенній області властивості більшості матеріалів значно змінюються.

Причина – структурні перебудови у матеріалах при криогенних температурах

Наслідки – особливості використання різних матеріалів для конструювання обладнання, можливості корисного використання нових особливих властивостей

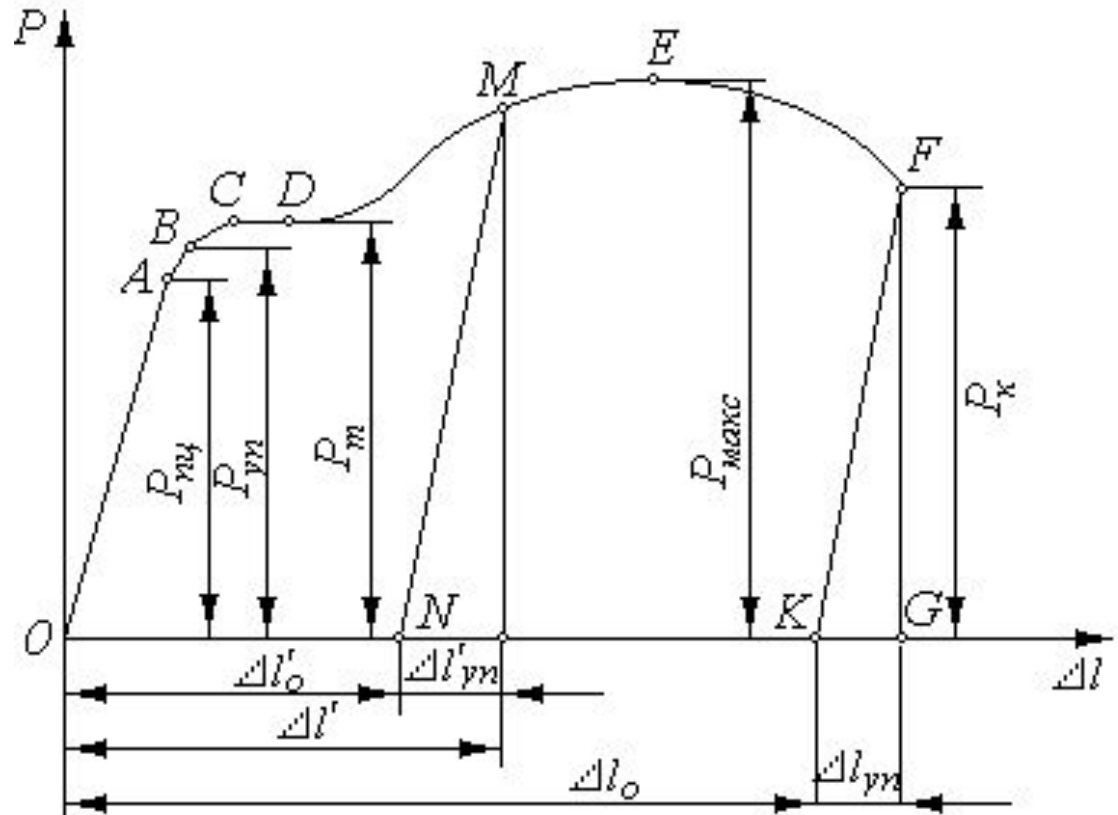
Механічні властивості

Температурні залежності для більшості механічних властивостей можна екстраполювати і в область криогенних температур



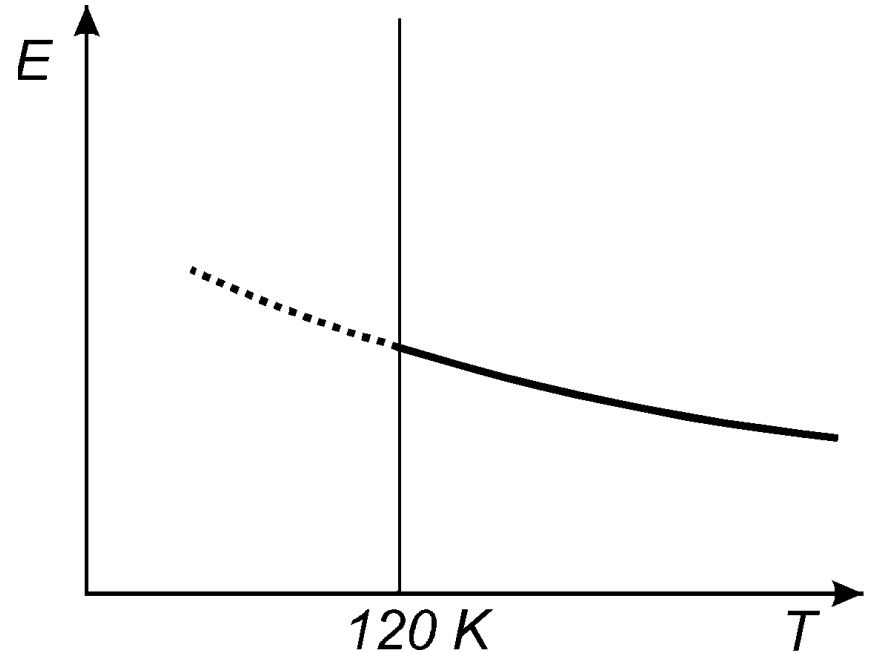
Механічні властивості

**Границя
плинності**
(напруженн
я, що
зумовлює
залишкову
деформаці
ю понад 0,2
%) зі
зниженням
температур
и зростає.



Механічні властивості

Границя міцності на розрив і **модуль пружності (модуль Юнга)** зі зниженням температури зростають, причому відомі графічні та розрахункові залежності можна екстраполювати у область криогенних температур.



Механічні властивості

Границя

стомлюваності

(напруження при якому після змінного за напрямком згину протягом заданої кількості циклів матеріал руйнується і з'являються мікротріщини на поверхні) зростає в усіх металах крім алюмінію.



Механічні властивості

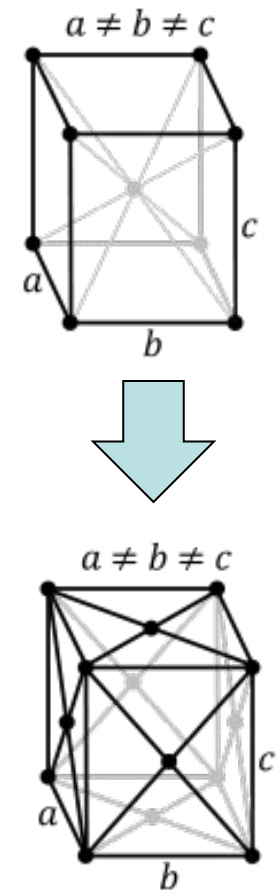
Пластичність (ударна в'язкість).

Пластичним вважається матеріал, який перед руйнуванням може подовжуватися не менше ніж на 5 %, наприклад гума.

Зниження температури **значно знижує** пластичність переважної більшості матеріалів — вони стають крихкими.

Механічні властивості

Для вуглецевої сталі при **110 К** відбувається пластично-крихкий перехід (об'ємноцентрована кристалічна ґратка переходить у гранецентровану), внаслідок чого різко падає ударна в'язкість і сталь стає крихкою. Тому для криогенних температур **вуглецева сталь практично не застосовується**. Подібне явище спостерігається і для пластмас та гум (крім тефлону)



Теплофізичні властивості

Питома теплоємність речовини — це кількість теплоти, що потрібно підвести до 1 кг речовини, щоб підвищити її температуру на 1 К.

Якщо у процесі нагрівання сталим залишається тиск, то говорять про ізобарну теплоємність c_p , а якщо об'єм — то про ізохорну c_v .

Теплофізичні властивості

Питома теплоємність речовини

- Фононна
- Електронна
- Магнітна

Теплофізичні властивості

Фононна теплоємність – теплоємність кристалічної ґратки матеріалу.

Петер Дебай, Нідерланди
(1884 - 1966).

- Теорія теплоємності твердого тіла при низьких температурах.
- Теорія теплопровідності діелектричних кристалів, поняття температури Дебая — специфічної для речовини сталої, що характеризує багато її параметрів.
- Роботи з теорії твердого тіла, теорії провідності електролітів тощо.



Теплофізичні властивості

Із теорії Дебая для кристалічного одноатомного тіла теплоємність становить

$$c_v = \frac{9RT^3}{\theta_D^3} \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^4 e^x dx}{(e^x - 1)^2} = 3R \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 f_D \left(\frac{T}{\theta_D} \right)$$

$f_D \left(\frac{T}{\theta_D} \right)$ — функція Дебая; R — універсальна

газова стала; θ_D — температура Дебая (межа, нижче якої спостерігається вплив квантових ефектів у теплоємності).

Теплофізичні властивості

При температурах нижчих за θ_D по черзі згасають моди коливань кристалічної ґратки

Температура Дебая:
$$\theta_D = \frac{h\nu_m}{k}$$

де $h = 6,62 \cdot 10^{-34}$ – стала Планка,

$k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ – стала Больцмана;

ν_m – максимальна частота коливань кристалічної ґратки

Теплофізичні властивості

За низьких температур ($T < (\theta_D/12)$)

функція Дебая $f_D(0) = \text{const} = 0,8\pi^4$, тоді

$$c_v = 233,78R \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3$$

Теплофізичні властивості

Електронна теплоємність металу
спричинена наявністю вільних електронів.

У криогенній області внесок електронної теплоємності у загальну значний.

Електронна теплоємність міді при **1 К** у 4 рази перевищує фононну

$$C_{\text{е}} = \gamma T$$

γ – коефіцієнт електронної теплоємності

Теплофізичні властивості

Температура Дебая θ_D та коефіцієнт електронної теплоємності γ для деяких речовин

Речовина	θ_D , К	γ , мДж/ (К·моль)	Речовина	θ_D , К	γ , мДж/ (К·моль)
Алюміній	426	1,36	Ніобій	320	7,9
Вольфрам	465	1,3	Олово	195	1,75
Залізо	464	3,1	Титан	420	3,4
Золото	165	0,74	Хром	610	1,47
Сіліцій	640	–	Свинець	96	3,1
Мідь	344	0,678	Графіт	420	0,01
Нікель	440	7,0	Алмаз	2230	–

Теплофізичні властивості

Магнітна теплоємність матеріалу

спричинена взаємодією магнітних диполів. Важлива для магнітних кріорефрижераторів

За низьких температур енергія магнітної взаємодії ε_M має такий самий порядок як і теплова енергія kT

Теплофізичні властивості

Характерна температура, за якої ϵ_M максимальна:

$$\theta_s = \epsilon_M / k.$$

Магнітна теплоємність речовини:

$$c_M = 0,25R(\theta_s / T)^2.$$

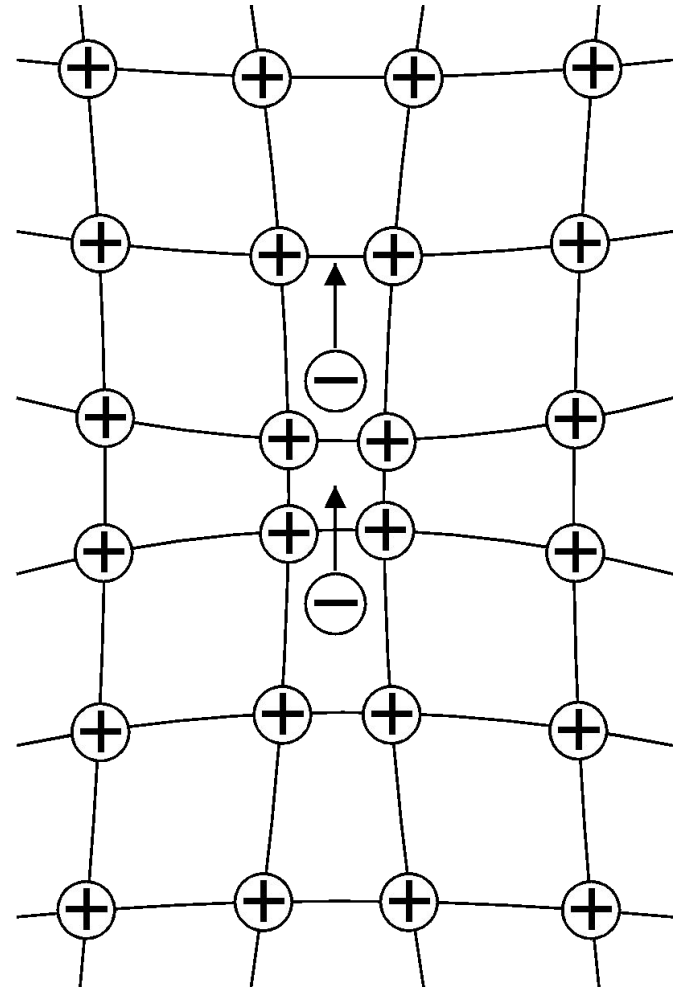
Теплофізичні властивості

Теплопровідність речовини — це її здатність проводити теплоту. Є три основних механізми теплопровідності:

- електронна
- фононна
- рух молекул

Теплофізичні властивості

Електронна теплопровідність — передавання енергії за рахунок руху вільних електронів — основний механізм теплопровідності у металах-провідниках

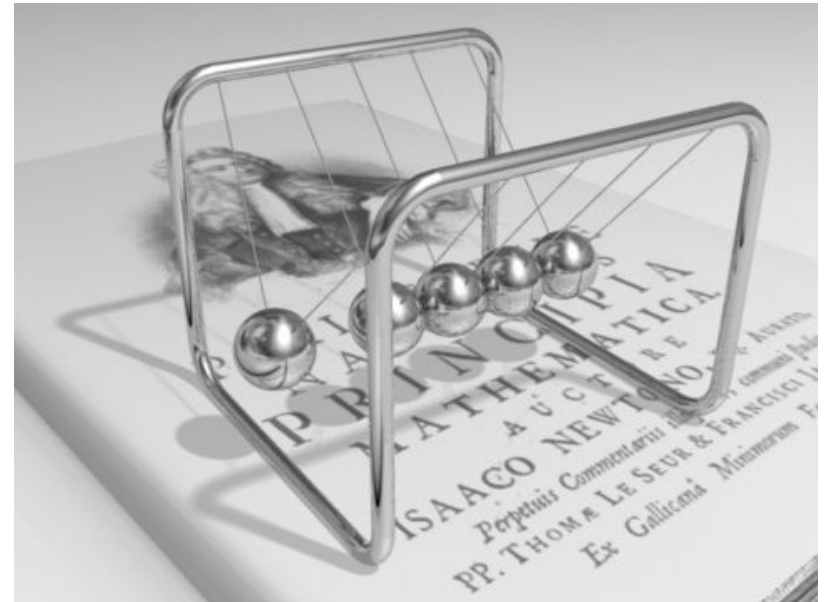


Теплофізичні властивості

Фоонна

теплопровідність

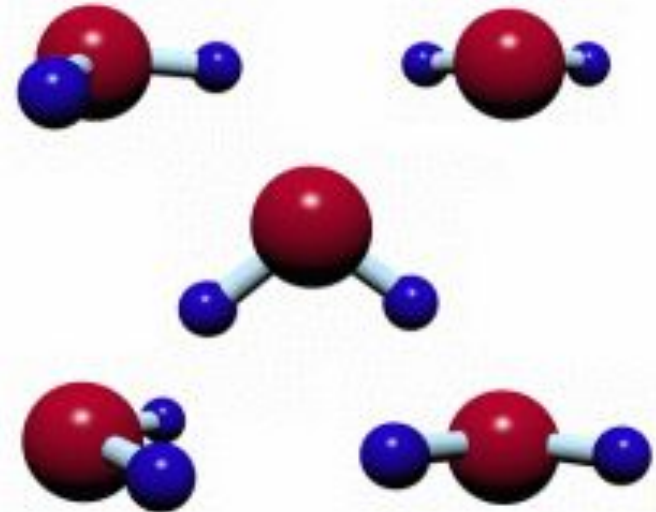
— передавання енергії коливань кристалічної ґратки (у кристалічних твердих тілах) або молекул (у рідинах та аморфних твердих тілах)



“Колиска Ньютона” – пристрій, що ілюструє процес передавання енергії коливань та її збереження

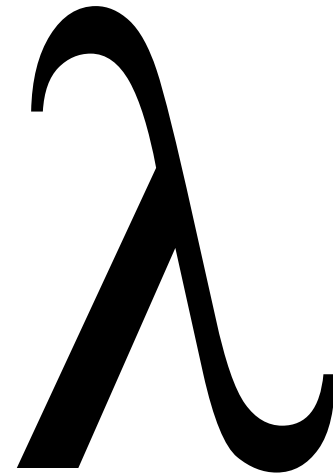
Теплофізичні властивості

Теплопровідність
речовини за
рахунок руху
молекул —
основний механізм
теплопровідності у
газах (у
багатоатомних газах
до нього додається
передавання енергії
обертання молекул).



Теплофізичні властивості

Числове значення
теплопровідності
визначається
коефіцієнтом
теплопровідності,
що вимірюється у
ватах на метр-
кельвін ($\text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$).



Теплофізичні властивості

З молекулярно-кінетичної теорії для газів:

$$\lambda = \frac{1}{8} (9k - 5) \rho c_v \bar{v} l_{\text{ср}}$$

$k = c_p / c_v$ — показник адіабати,

ρ — густина

$\bar{v} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi}}$ — середня швидкість руху молекул;

$l_{\text{ср}}$ — середня довжина вільного пробігу молекул.

Теплофізичні властивості

Для газів $\rho/c_p \approx \text{const}$, тому зі зниженням температури за рахунок зменшення теплопровідність газів зменшується.

Теплофізичні властивості

Теплопровідність зріджених водню та гелію зі зниженням температури зменшується, а решти кріорідин — зростає.

Теплофізичні властивості

Для твердих тіл за рахунок меншої кількості ступенів вільності руху молекул:

$$\lambda = \frac{1}{3} \rho c_v \bar{v} l_{\text{ср}}$$

Теплофізичні властивості

- Основну роль у теплопровідності **чистих металів** за кімнатних температур відіграє рух вільних електронів, що не залежить від температури
- За температур близько 77 К стає відчутним внесок фононної теплопровідності, тому сумарна теплопровідність зростає, доки довжина вільного пробігу електронів не стане порівнянною з розмірами зразка матеріалу
- За подальшого зниження температури теплопровідність чистих металів знижується.

Електромагнітні властивості

Електричний опір

R

$$R = \frac{\rho l}{S}$$

Ом

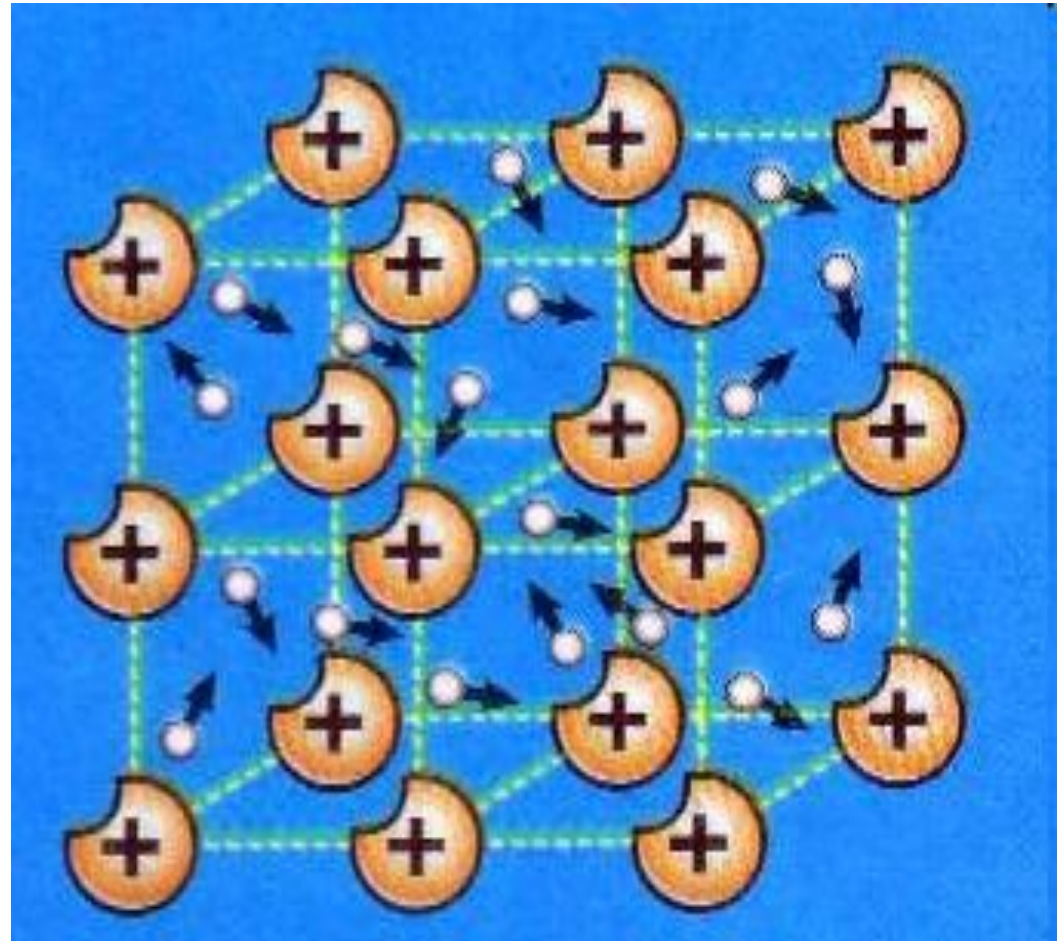
$$\rho = \frac{RS}{l}$$

Електропровідність –
величина, обернена до
електричного опору:

$$\sigma = 1/R$$

Електромагнітні властивості

Причина
електричного
опору –
взаємодія
електронів з
іонами
кристалічної
ґратки
провідника



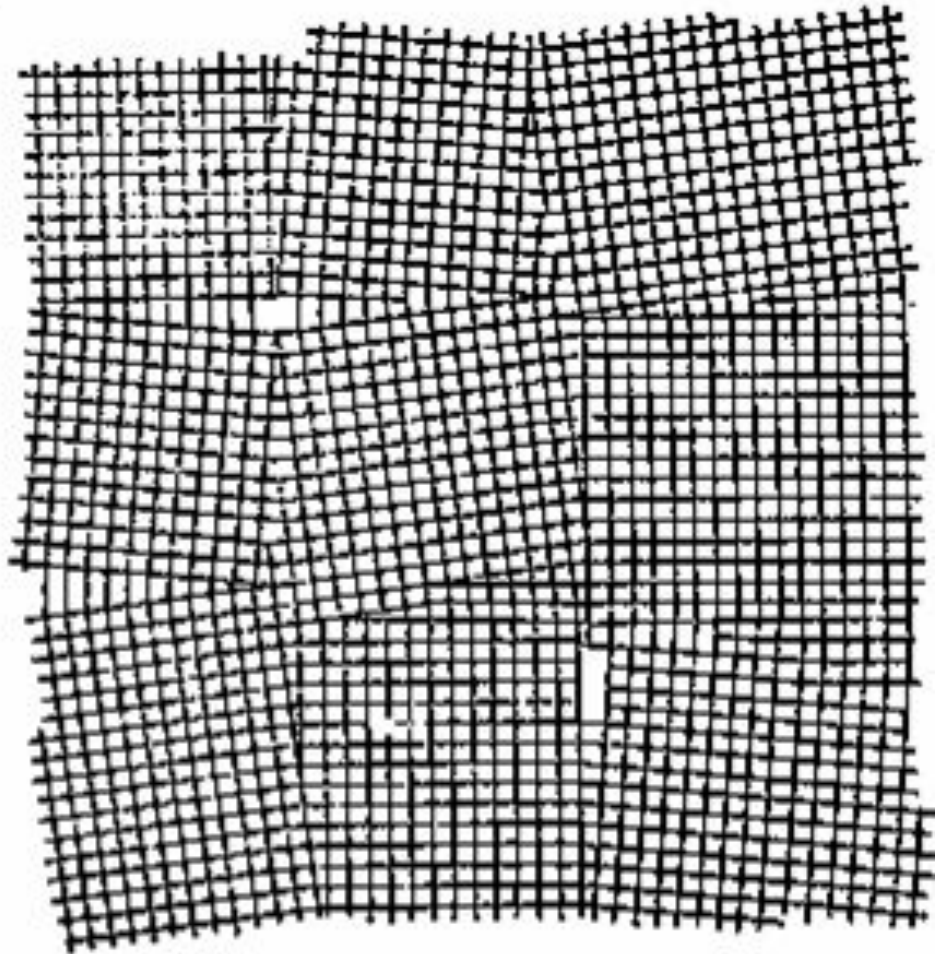
Електромагнітні властивості

Зі зниженням температури (не нижче температури Дебая θ_D) уповільнюється коливальний рух іонів, отже менш імовірна взаємодія електронів з ними і опір знижується пропорційно до температури:

$$\text{Для } T > \theta_D \quad R \sim T$$

Електромагнітні властивості

Для $T < \theta_D$ на опір відчутно впливають дефекти кристалічної ґратки: навіть якщо іони не рухатимуться ($T=0$), електрони взаємодіятимуть з ними, втрачаючи енергію



Електромагнітні властивості

Тому для $T < \theta_D$ електричний опір поділяють на дві складові:

$$R = R_0 + R_T$$

R_0 – залишковий опір, складова, що не залежить від температури, стала для матеріалу

R_T – складова, що залежить від температури

Електромагнітні властивості

Формула Блоха (для $T < (\theta_D/12)$):

$$\frac{R_T}{R_{T=\theta_D}} = \frac{T^5}{\theta_D^5} \int_0^{\theta_D/T} \frac{4,22x^5 dx}{(e^x - 1)(1 - e^{-x})}$$

Формула Грюнейзена:

$$\frac{R_T}{R_{T=\theta_D}} = 1,056 \left(\frac{T}{\theta_D} \right) f_D \left(\frac{T}{\theta_D} \right)$$

Електромагнітні властивості

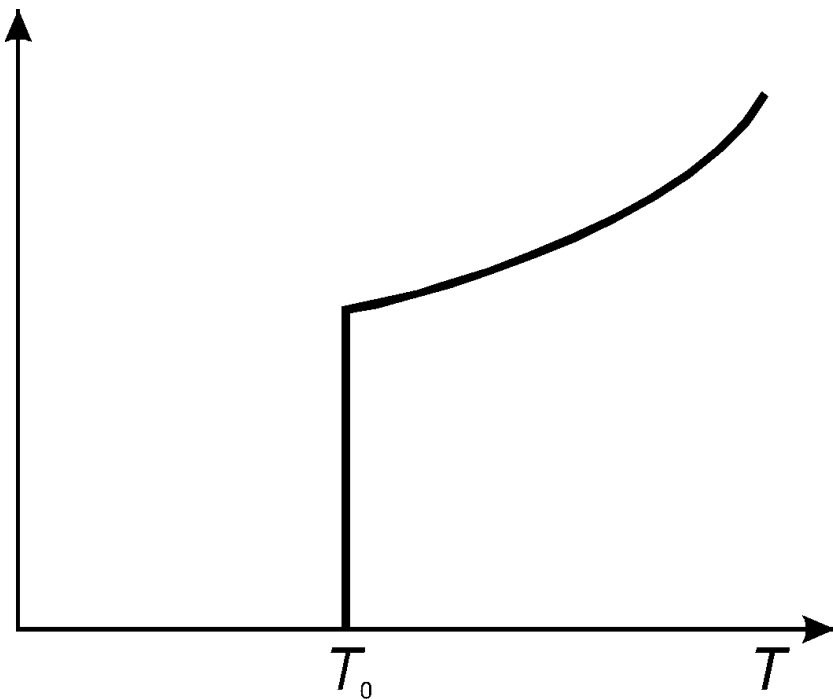
Відношення електричного опору при 8К
до електричного опору при 273К:

Мідь –	0,0040
Срібло –	0,0066
Залізо –	0,0084
Алюміній –	0,0350

Надпровідність

У 1911 р. Хайк К.

Онесс, досліджуючи ртуть, відкрив явище **надпровідності** – стрибкоподібної втра-ти провідником елек-тричного опору при температурі T_0 (темпе-ратура переходу у нульовому полі)

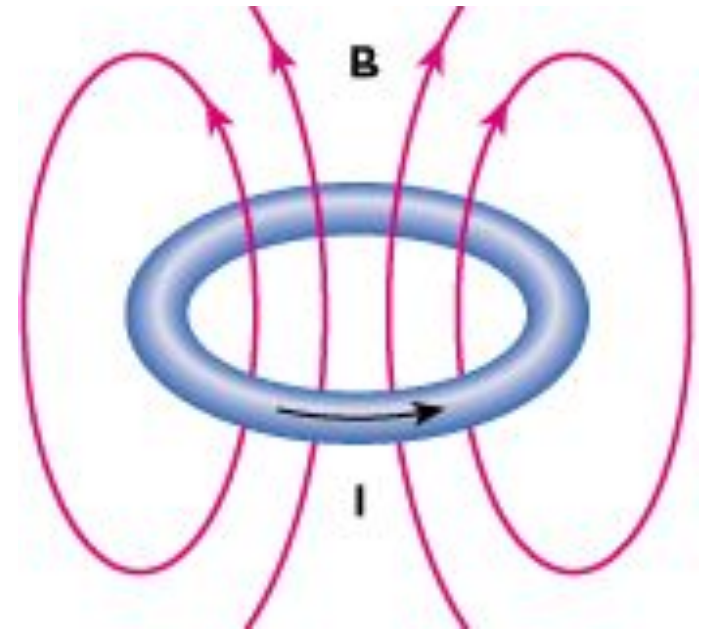


Надпровідність

Надпровідність —

макроскопічний квантово-механічний стан, **у якому:**

- зменшується електричний опір до 10^{-25} Ом·м
- з'являються досконалі діамагнетичні властивості (виштовхується магнітне поле з об'єму матеріалу)



Теорія БКШ

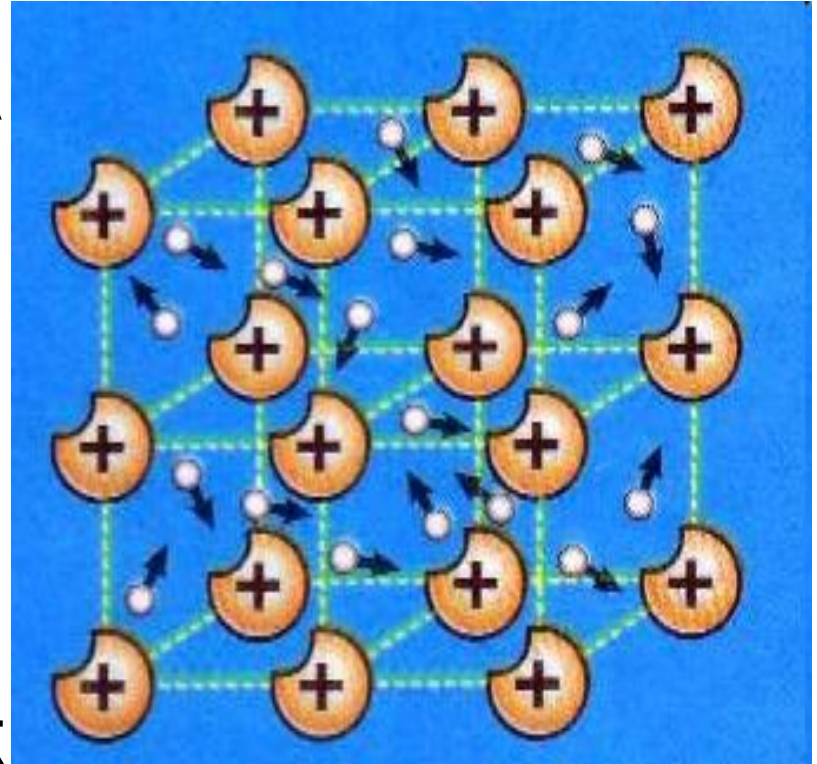


Теоретичне пояснення надпровідності у
1956 році дали

Дж. Бардін, Л. Купер і Дж. Шріффер –
теорія БКШ

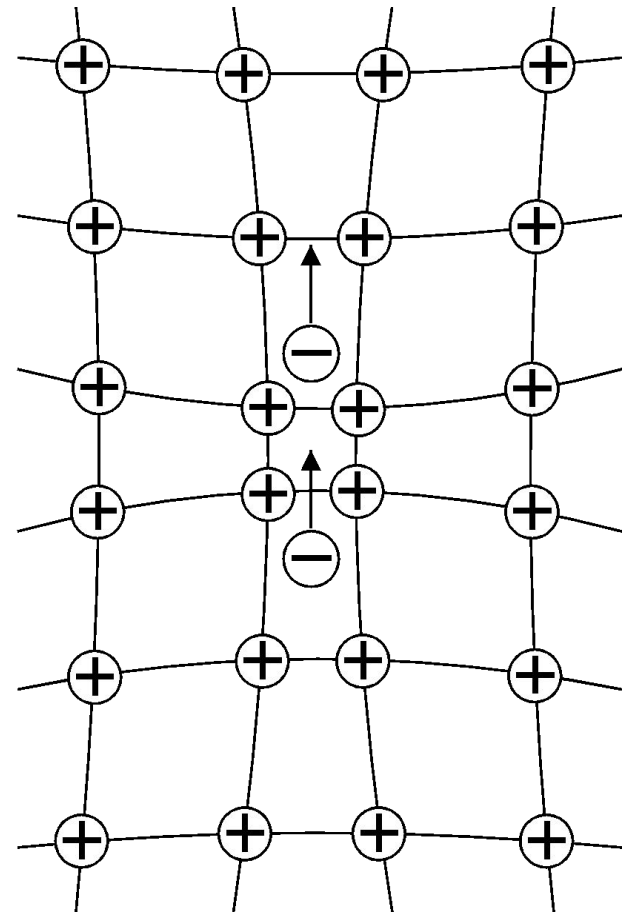
Теорія БКШ

Кристалічна ґратка провідника заповнена вільними електронами, що створюють електронну хмару (електронний газ). Взаємодія електронів з іонами ґратки та між собою спричинює втрати енергії (опір)



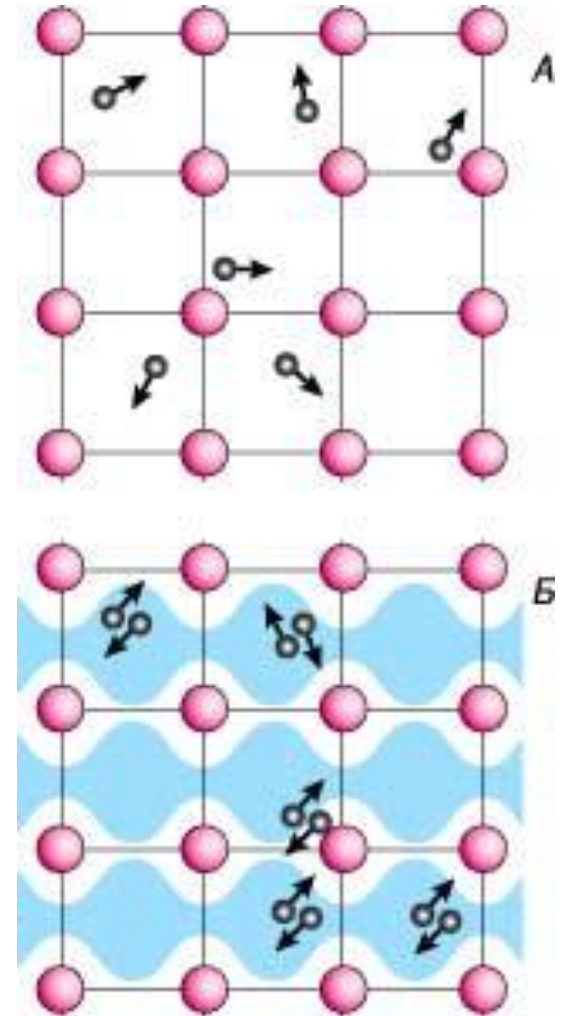
Теорія БКШ

У надпровіднику електрони об'єднуються у пари (**куперівські пари**). Перший електрон зближує іони ґратки, віддає їм частину енергії, а другий електрон втягується у область підвищеного позитивного заряду, відбираючи цю енергію назад. Сумарний спін куперівської пари дорівнює нулю – утворюються бозони.



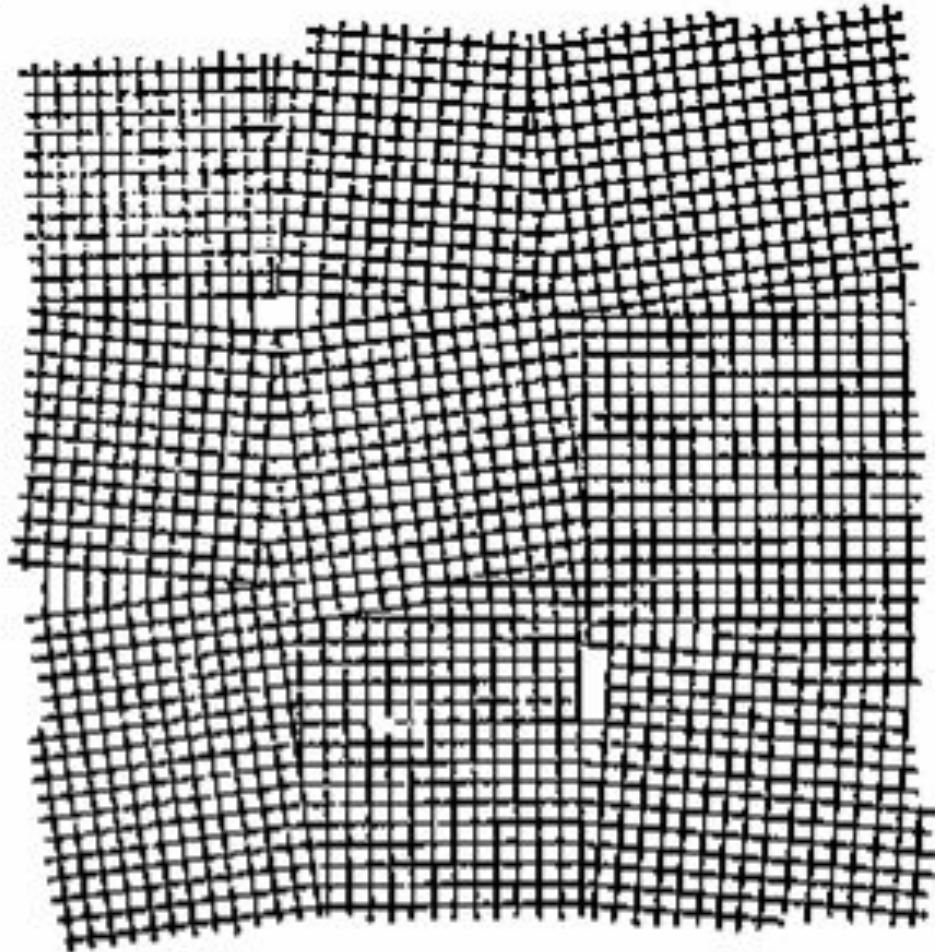
Теорія БКШ

У 1 см^3 надпровідника міститься 10^{20} куперівських пар, що утворюють **бозонну рідину** — макроскопічно впорядковану структуру, що поводить ся як одна частинка і може проходити провідником без опору, а за рахунок заряду електронів створює електричний струм. При підвищенні температури куперівські пари руйнуються



Особливості надпровідності

Надпровідність залежить від структури кристалу, отже є не властивістю атомів, а властивістю макроскопічних структур.



Особливості надпровідності

Au

- **Срібло й золото** не є надпровідниками, хоча є гарними провідниками, і навпаки — метали з малою провідністю стають надпровідниками.

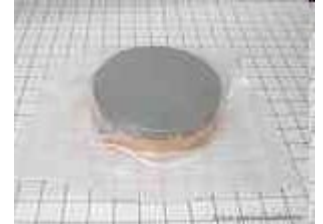
Ag

Sn

- **Сіре олово** є напівпровідником, а його модифікація — **біле олово** — переходить у надпровідний стан.

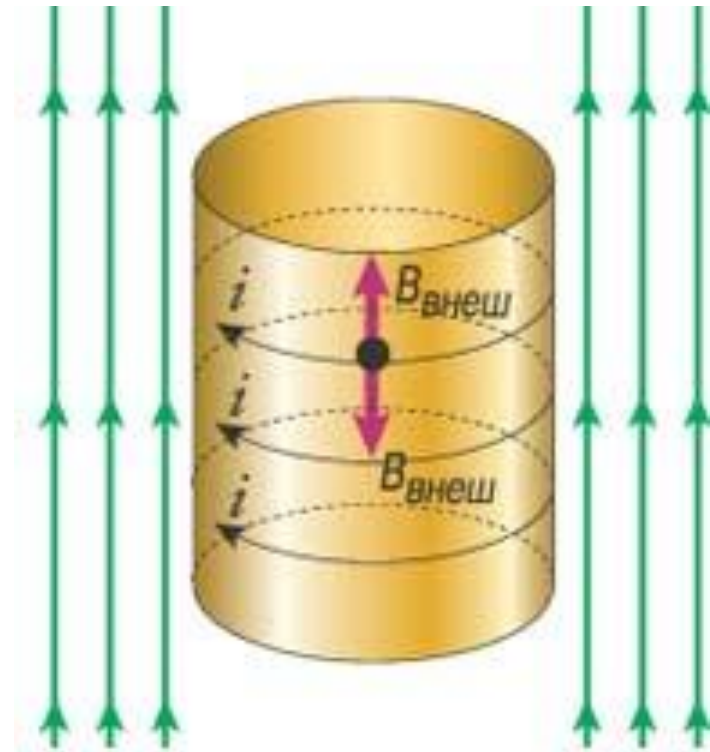
Особливості надпровідності

- Сплав кількох металів, кожен з яких не є надпровідником, може бути надпровідником.
- Берилій стає надпровідником лише у вигляді тонкої плівки
- Деякі речовини стають надпровідниками лише за тиску близько 15 ГПа).



Ефект Мейснера

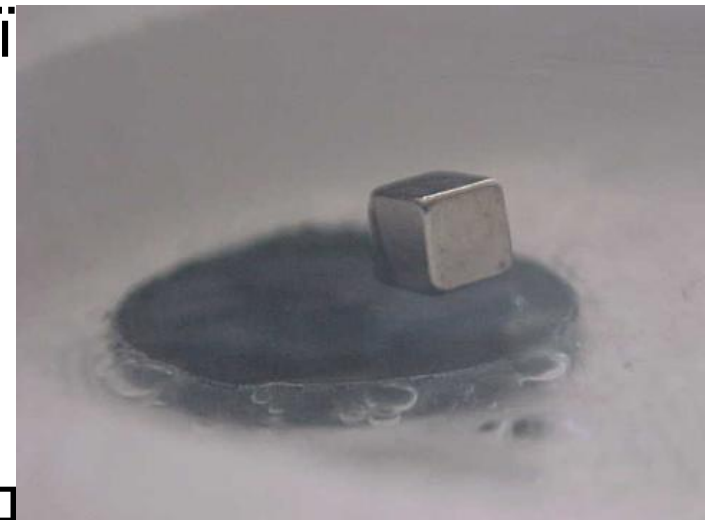
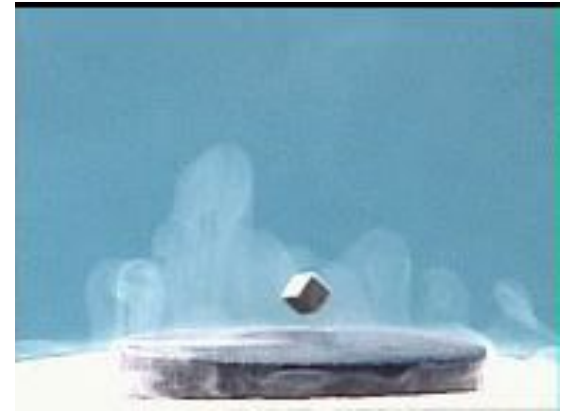
Х. Камерлінг-Онесс з'ясував, що магнітне поле виштовхується з об'єму надпровідника – він стає діамагнетиком. Механізм виштовхування пояснив німецький фізик В.Мейснер – у надпровіднику, що вміщений у магнітне поле, виникають колові струми. Ці струми створюють власні магнітні поля, що виштовхують зовнішнє поле (**ефект Мейснера**)



Ефект Мейснера

На ефекті Мейснера базується явище **магнітної левітації**.

На магніт, поміщений над надпровідником, діють сили гравітаційного тяжіння і сили магнітного відштовхування з боку надпровідника. Силкові лінії поля магніту не можуть проникнути всередину надпровідника і відбиваються від його поверхні, створюючи відштовхувальну силу, що компенсує вагу магніту: магніт піднімається і вільно плаває над шаром надпровідника.



Критичне поле

Якщо підвищувати напруженість магнітного поля, то надпровідний стан руйнується. Магнітне поле з напруженістю H_k , що знищує надпровідність, зве-ться **критичним полем**. Значення H_k залежить від температури — за температури переходу критичне поле дорівнює нулю, а за абсолютного нуля воно максимальне і дорівнює $H_k(0)$.

Значення критичного поля для температури T , К:

$$H_k(T) = H_k(0) \left[1 - \left(\frac{T}{T_0} \right)^2 \right]$$

Правило Сільсбі

Електричний струм певної сили під час проходження через надпровідник створить критичне поле.

Отже, для надпровідника існує максимальний (критичний) струм, що може через нього проходити

$$I_{\text{к}} = H_{\text{к}} \pi d$$

де $H_{\text{к}}$ — напруженість критичного магнітного поля, Тл; d — діаметр провідника, м

Глибина проникнення

Д. Шейнберг експериментально довів, що ефект непроникності магнітного потоку всередину надпровідника пов'язаний з появою в його поверхневому шарі завтовшки $10^{-8} \dots 10^{-9}$ м незгасних струмів надпровідності. Створене цими струмами магнітне поле і компенсує дію зовнішнього магнітного поля в товщі зразка. Товщину такого поверхневого шару називають **глибиною проникнення магнітного поля в товщу надпровідника.**

Надпровідники 1 та 2 роду

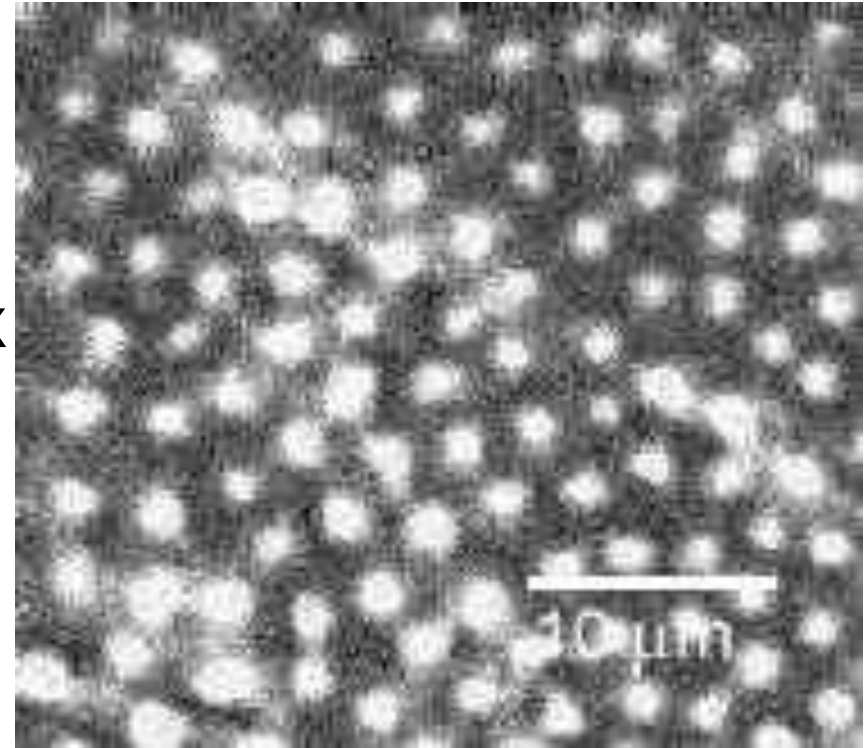
Всі зазначені властивості характерні для чистих матеріалів – **надпровідників 1 роду**. Вони переходять у надпровідний стан при певній температурі.

Надпровідники 2 роду – матеріали з домішками.

Вони переходять у надпровідний стан у певному інтервалі температур.

Надпровідники 2 роду

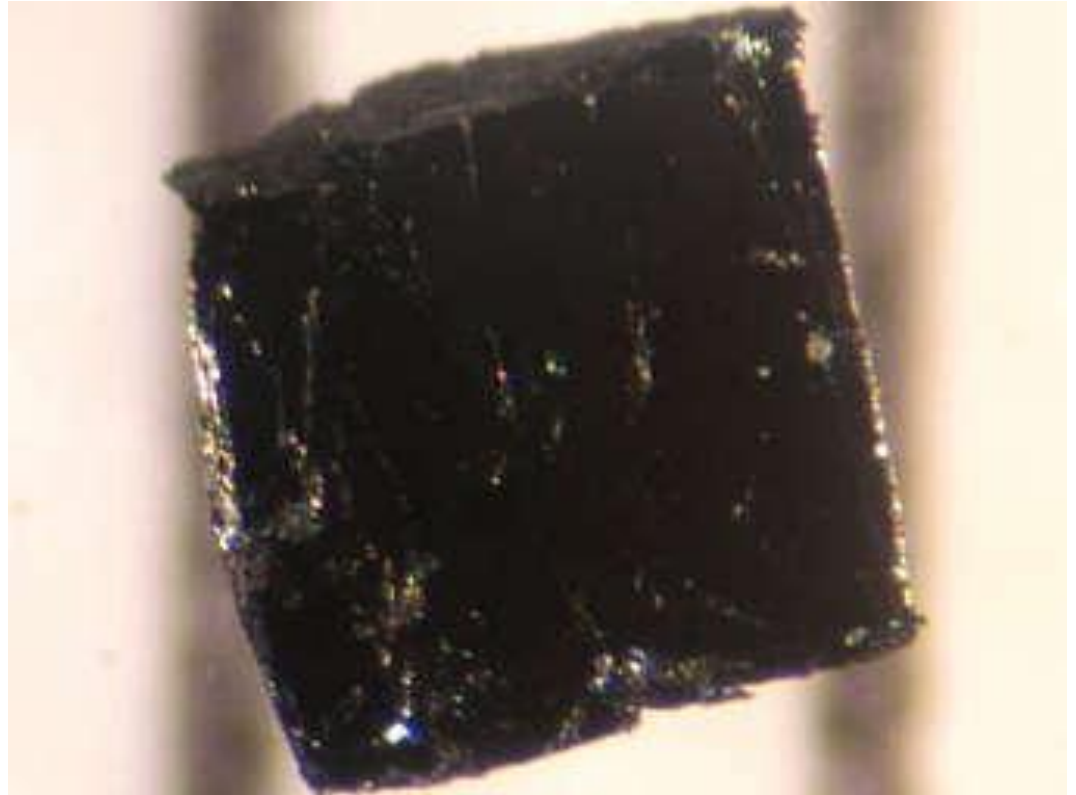
Надпровідник складної будови (з домішками) в магнітному полі пронизаний великою кількістю мікроскопічних магнітних трубок, навколо кожної з яких проходить коловий струм. Ці струми (абрикосівські вихори) утворюють ґратку з трикутними вічками.



Надпровідники 2 роду

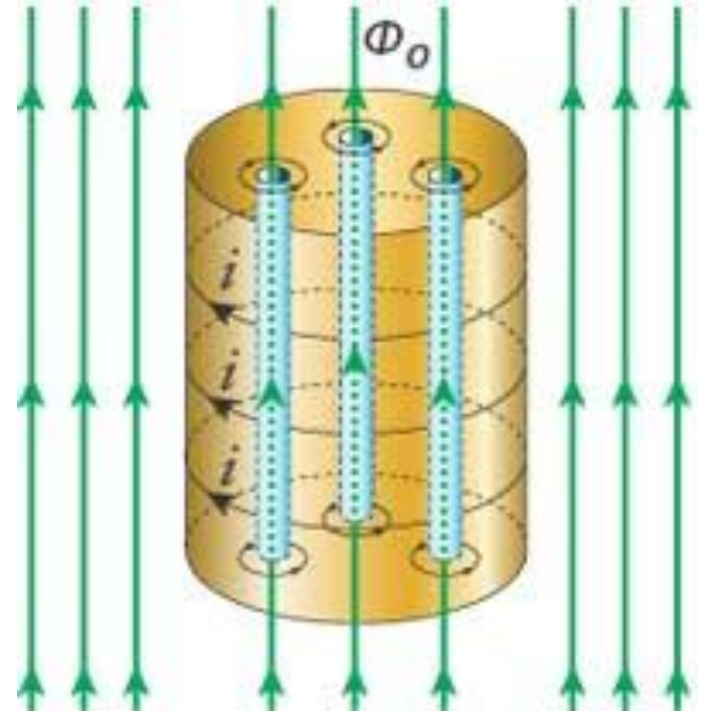
Надпровідні шари витісняють магнітне поле у шари з нормальною провідністю, тому матеріал стає проникним для магнітного поля, маючи нульовий електричний опір.

За певних умов така структура може виявитися стійкою. Її називають **надпровідником 2-го роду**.



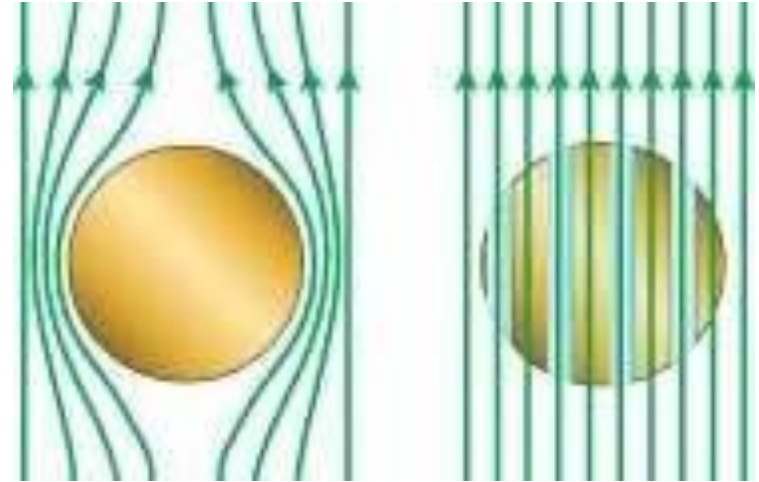
Надпровідники 2 роду

О.О.Абрикосов показав, що насправді у речовині немає виділених шарів — у ній утворюється ниткоподібна структура магнітного поля, що складається з магнітних каналів з нормальною провідністю. Магнітний потік замкнений всередині цих каналів, у шар надпровідного матеріалу його не випускають колові струми — **абрикосівські вихори**, що оточують кожну



Надпровідники 2 роду

- У надпровіднику 1 роду магнітне поле витісняється зі зразка – ефект Мейснера. Якщо напруженість поля стане більшою за критичну, надпровідник перейде до нормального стану.
- До надпровідника 2 роду магнітне поле проникає, починаючи з дуже малих значень напруженості (перше критичне поле), і не руйнує надпровідність аж до дуже великих значень (друге критичне поле)



Надпровідники 2 роду

З погляду практичного використання надпровідників 2-го роду важливою є їх здатність **зберігати надпровідність у сильних магніт-них полях і**

Правильно об'єкт в надпровідниках 2-го роду
не діє. У неоднорідних зразках уже досягнуто гу-
стини струму до 10^9 А/м². При цьому струм про-
ходить більш-менш однорідно по всьому перерізу
надпровідника, а не лише по поверхні



Надпровідники 2 роду

Нині багато уваги приділяється вивченню властивостей тонких надпровідних плівок. Зменшення товщини надпровідних зразків до глибини проникнення магнітного поля в надпровідник принципово змінює його властивості. У плівках завтовшки порядку 10^{-8} м критичні магнітні поля збільшуються в десятки й сотні разів. Критична густина струму в них може сягати 10^{11} А/м²

Критичні температури та магнітні поля

Матеріал	T_0 , К	$H_K(0)$, Тл*	Матеріал	T_0 , К	$H_K(0)$, Тл
Метали:			Сплави:		
Алюміній	1,19	0,0102	Hg – Cd	4,1	0,041
Галій	1,09	0,0055	Pb – In	7,3	0,359
Індій	3,40	0,0285	Pb – Tl	7,3	0,448
Іридій	0,14	0,0021	Tl ₂ – Bi ₅	6,4	0,0702
Лантан	6,10	0,1600	Сполуки - кераміка:		
Свинець	7,19	0,0803	LiBi	2,5	–
Ртуть	4,15	0,0411	KBi ₂	3,6	0,0234
Реній	1,70	0,0193	Ta ₃ Sn	8,35	– / 24,5
Рутеній	0,49	0,0066	Nb ₃ Al	17,1	– / 25,0
Торій	1,37	0,0150	Nb ₃ Sn	18,1	– / 22,0
Олово	3,72	0,0305	Nb ₃ Ge	23,2	– / 40,0
Талій	2,37	0,0180	MgB ₂	39,0	– / 25,0
Ванадій	5,41	0,043 / 0,082	YBa ₂ Cu ₃ O ₇	92,0	0,1 / 100
Цинк	0,85	0,0055	TiBaCaCuO	120,0	0,1 / 100
Цирконій	0,55	0,0047	* Для надпровідників 2-го роду наведено нижнє та верхнє критичні поля		

Високотемпературна надпровідність

Експериментуючи з металокерамічним
надпровідником 2-го роду

La – Ba – Cu – O

дослідники «IBM Laboratories» (Цюрих) К.
Мюллер і Дж. Беднорц у 1986 р. відкрили
явище **високотемпературної**
надпровідності (температура переходу
для цього матеріалу становила 35 К).
Можна охолоджувати рідким воднем (20
К)

Високотемпературна надпровідність

У 1988 у США розроблені металокерамічні сполуки на базі ітрію, барію, міді та кисню



Головна перевага – можна охолоджувати рідким азотом (77 K), що ЗНАЧНО дешевший за рідкий гелій та рідкий водень

Таку надпровідність називають **високотемпературною (ВТНП)**.

Нині розроблено надпровідники на базі металокерамік з критичною температурою **164 K**.

Недоліки – крихкість, мала міцність

Високотемпературна надпровідність

Напрямки досліджень:

- Диборид магнію (MgB_2) – дешевий у виготовленні, $T_0=39 \text{ K}$.
- Кімнатна надпровідність – пошук металокерамічних матеріалів, що були б надпровідними при 260...290 K
- Металічний водень (отриманий при тиску 300 ГПа) за теоретичними розрахунками має $T_0=242 \text{ K}$ ($P = 450 \text{ ГПа}$)

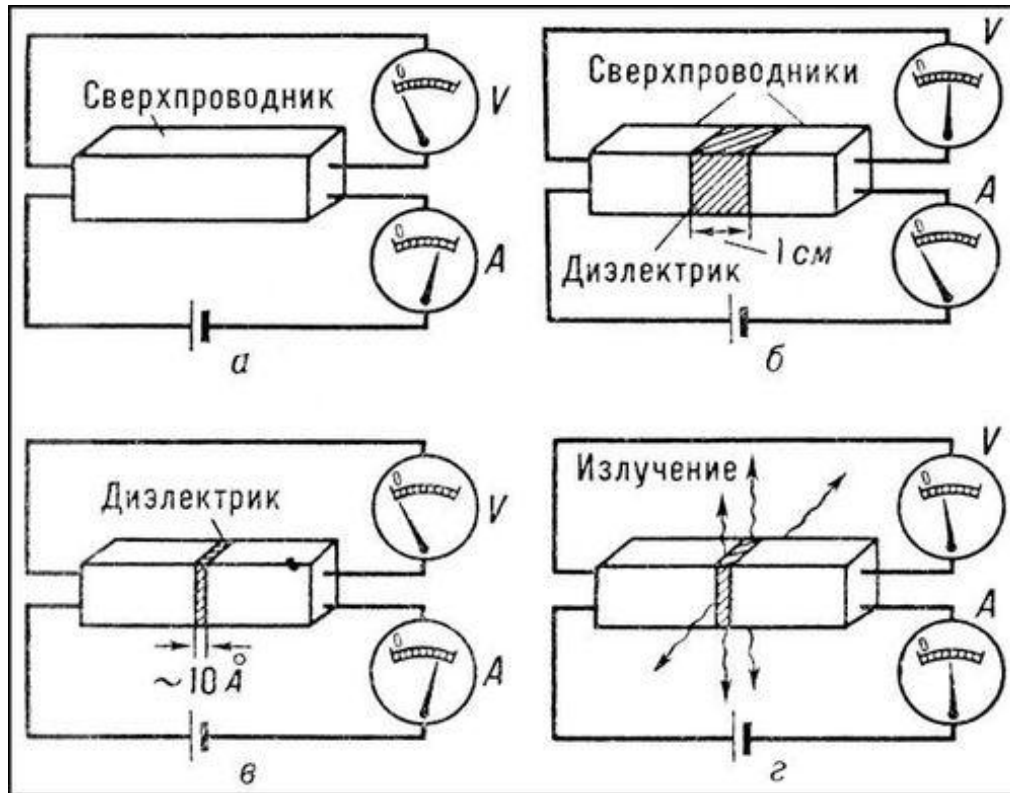
Зміна властивостей матеріалів у надпровідному стані

- різко зростає теплоємність
- різко падає теплопровідність (крім деяких сплавів Pb – Bi), бо надпровідні електрони не беруть участі у перенесенні теплоти
- зникають термоелектричні ефекти

Ефекти Джозефсона

- **стаціонарний** – через тунельний надпровідний контакт (два надпровідника, розділені шаром діелектрика) може проходити надпровідний струм, критичне значення якого залежить від зовнішнього магнітного поля.
- **нестаціонарний** – якщо струм через тунельний надпровідний контакт перевищує критичне значення (критичний струм переходу), то контакт стає джерелом високочастотного електромагнітного випромінення

Ефекти Джозефсона



Схеми дослідів, що пояснюють ефекти Джозефсона: а – падіння напруги на надпровіднику дорівнює нулю; б - за значної товщини діелектрика, струму немає, вольтметр показує ЕРС батареї; в – за малої товщини діелектрика (~ 10 ангстрем) є струм надпровідності (стаціонарний ефект Джозефсона); г - за наявності струму в ланцюзі і напруги на контакті Джозефсона у ньому виникає електромагнітне випромінення (нестационарний ефект Джозефсона).

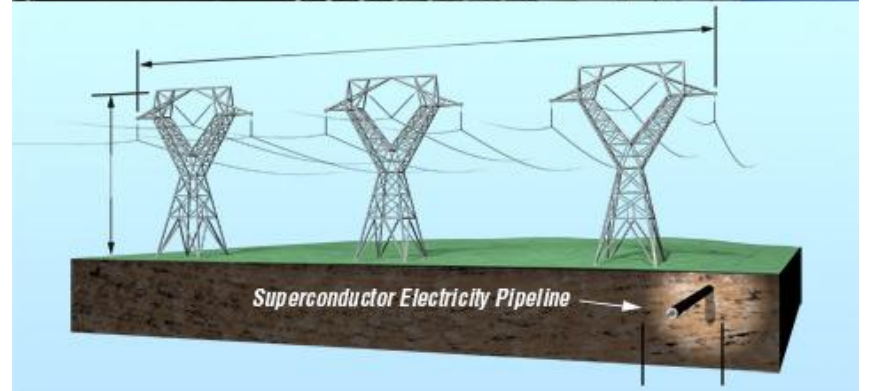
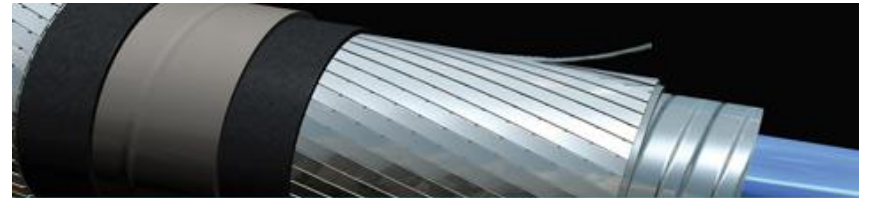
Ефекти Джозефсона

Ефекти
Джозефсона
використовують
ь у
надчутливих
радіотелескопа
х,
вимірювальних
пристроях та
логічних
елементах



Використання надпровідності

- надпотужні магніти
- високочутлива вимірювальна апаратура
- надпровідні потужні електродвигуни та генератори
- надпотужні струмопідведення



Використання надпровідності

Явище магнітної левітації (система MAGLEV) зараз використовується для створення опор без тертя, зокрема для високочутливих вимірювальних пристроїв, швидкісних поїздів (580 км/год), запущених у Японії, Китаї, Німеччині.



Дякую за увагу!