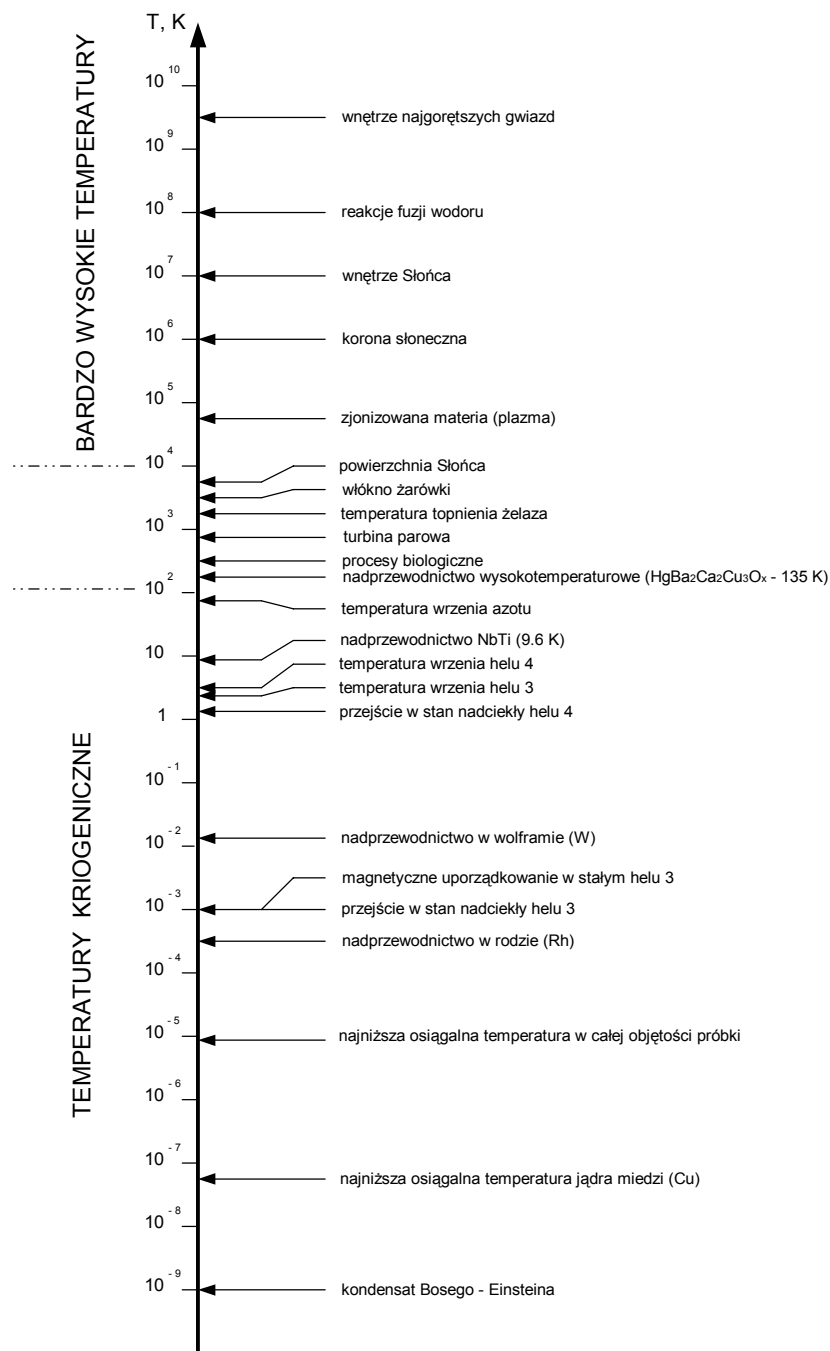


1 Wstęp

Słowo kriogenika pochodzi od słów greckich "kruos" co oznacza "zimno" i "genos" - "pochodzenie" lub "tworzenie", a pojęcie to zostało zaproponowane przez Kamerlingha-Onnesa. Obecnie pojęcie kriogenika stosuje się na określenie metod uzyskiwania i wykorzystywania temperatur niższych od 120 K, a dokładnie 111,1 K, tj. temperatury wrzenia metanu pod ciśnieniem normalnym. Temperatura wrzenia ciekłego metanu jest umowną granicą wyodrębniającą kriogenicę z chłodnictwa i zaproponowaną przez XIII Międzynarodowy Kongres Chłodnictwa w 1971 roku. Przedmiotem kriogeniki są zjawiska zachodzące w temperaturach bardzo niskich w porównaniu z temperaturą otoczenia. W procesach uzyskiwania tak niskich temperatur w szczególności sposób uwidacznia się II Zasada Termodynamiki wprowadzająca asymetrię do skali temperatur i wskazująca na nieodwracalność pewnych fizycznych i chemicznych procesów. O ile temperatury wyższe od otoczenia mogą zaistnieć na Ziemi w sposób naturalny, np. na skutek uderzenia pioruna może zostać wzniesiony pożar powodujący lokalny wzrost temperatury nawet do kilku tysięcy K, o tyle nigdy nie zaobserwowano spontanicznego skroplenia się powietrza nawet w najbardziej mroźny, zimowy dzień. Uzyskanie bardzo niskich temperatur zawsze związane jest z nakładem energii w postaci mechanicznej, elektrycznej, chemicznej lub magnetycznej, temperatury kriogeniczne nie mogą być obserwowane na Ziemi w warunkach naturalnych, a jedynie w urządzeniach, do których należy doprowadzić energię. Nie jest też możliwe wykorzystanie do uzyskania niskich temperatur przestrzeni kosmicznej, w której panuje równowagowa temperatura 2,7 K, gdyż zbyt dobrym izolatorem jest atmosfera ziemską, uniemożliwiająca swobodne wypromieniowywanie energii cieplnej w przestrzeń.

Obecnie dostępne technologie pozwalają osiągnąć niskie temperatury rzędu 10-8 K (adiabaticzne rozmagnesowanie jąder miedzi) czy nawet 10-9 (chłodzenie laserowe prowadzące do powstania kondensatu Bosego-Einsteina) oraz tak wysokie jak 10^8 K, panujące w reaktorach wysokotemperaturowej fuzji. Rozpiętość osiągalnych temperatur wynosi około 10^{17} K (rysunek 1.1) i można spodziewać się, że przedział ten będzie dalej wzrastał. Na tym tle zakres temperatur, które towarzyszą życiu i działaniom człowieka jest bardzo wąski. Zwróćmy uwagę, że zmianom temperatury towarzyszą bardzo istotne zmiany własności substancji, począwszy od plazmy w eksperymentach fuzji aż do nadprzewodnictwa i nadciekłości w temperaturach bardzo niskich. Użycie na rysunku 1.1 skali logarytmicznej jest uzasadnione samą definicją temperatury bezwzględnej, zgodnie z którą stosunek dwóch temperatur określa się jako stosunek ciepła pobranego do oddanego przez dowolny obieg Carnot'a zrealizowany w tym przedziale temperatur. Również biorąc pod uwagę zmiany własności materiałów, odległość na skali temperatury bardziej zasadnie jest mierzyć stosunkiem temperatur niż ich różnicą. Możemy się spodziewać, że w stosunkowo wąskim przedziale temperatur 2,7 K pomiędzy 0,3 K i 3 K pojawią się tak istotne różnice własności materii jak pomiędzy 300 K oraz 3000, a więc przy różnicy 2700 K. Ponadto z użycia skali logarytmicznej w sposób nieomal, że oczywisty wynika nieosiągalność zera bezwzględnego postulowana przez III Zasadę Termodynamiki. Na rysunku 1.1 temperaturze $T=0$ K odpowiadałby punkt umieszczony w nieskończonej odległości od dołu rysunku.



Rys. 1.1 Przykładowe wartości temperatur wybranych zjawisk, skala logarytmiczna

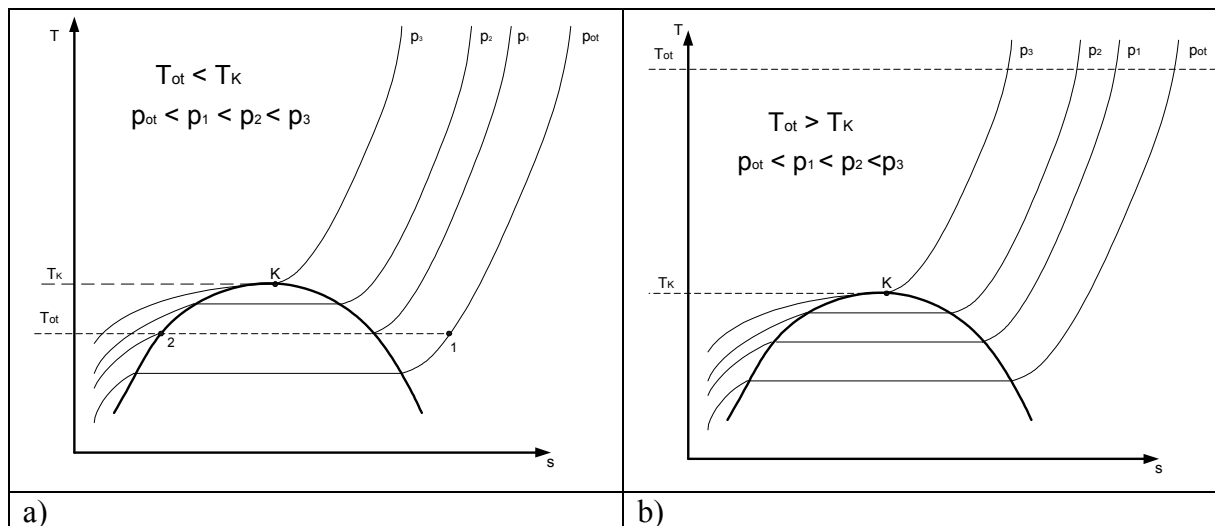
1.1 Rys historyczny

Przyjęcie jako granicznej temperatury kriogenicznej wartości 120 K jest oczywiście arbitralne i wynika z historycznego rozwoju kriogeniki, kiedy głównym celem badawczym tej dziedziny było skroplenie tzw. gazów trwałych. Trudno wyobrazić sobie kriogenikę bez skroplonych gazów takich jak powietrze, tlen, azot, wodór czy hel. Zauważmy, że takie gazy jak propan, butan, chlor czy freony można skroplić, jeżeli podda się je izotermicznie działaniu odpowiednio wysokiego ciśnienia. Dzieje się tak, gdyż temperatury krytyczne tych gazów są

wyższe od temperatury otoczenia i poprzez izotermiczny wzrost ciśnienia można osiągnąć stan dwufazowy, aż do zupełnego skroplenia. W przypadku gazów trwałych sam wzrost ciśnienia nie jest wystarczający, gdyż ich temperatury krytyczne są zdecydowanie niższe od temperatury otoczenia. Konieczne jest ich wstępne oziębienie, a dopiero potem poddanie działaniu ciśnienia. Schematyczne procesy sprężania gazów o temperaturach krytycznych odpowiednio wyższych i niższych od temperatury otoczenia pokazuje rysunek 1.2.

Zwróćmy uwagę, że praktycznym kryterium wyróżniającym gazy kriogeniczne może być wymaganie, aby ich temperatury krytyczne były wyższe od temperatury otoczenia.

Po przejściu takiego kryterium do czynników kriogenicznych zaliczylibyśmy również np. krypton i ksenon o temperaturach krytycznych równych odpowiednio 209,4 K i 289,7 oraz normalnych temperaturach wrzenia równych 119,8 K i 165 K. Temperatura wrzenia kryptonu jest graniczną temperaturą kriogeniczną. Choć temperatura wrzenia ksenonu jest wyższa od umownej granicy temperatur kriogenicznych to zarówno technologie jego skraplania jak i przechowywania są technologiami podobnymi do stosowanych w przypadku innych gazów wymienionych w tabeli 1.



Rys. 1.2 Izotermiczne sprężanie gazów a) nietrwałych, podlegających skropleniu przez sprężenie przy temperaturze otoczenia, b) trwałych, niepodlegających skropleniu przez izotermiczne sprężenie

Trudno niedoceniać intuicji angikańskiego duchownego Jonathana Swifta, który w 1726 roku opisywał prowadzące donikąd wysiłki uczonych pracujących w zwiedzanej przez Guliwera Akademii Projektodawców:

...Jedni z tych pracowników naukowych napelniali powietrzem ogromne, skórzane wory, a następnie z nagła na nich siadali, gwałtownie je ugniatając... Sztukmistrz generalny wyjaśnił nam krótko, że pierwsi z jego asystentów zajmowali się zgęszczaniem powietrza, aby uczynić z niego substancję twardą jak kamień. (Podróże Guliwera, wg Jonathana Swifta opracowali Jacek Bocheński i Marian Brandys, Nasza Księgarnia, 1967).

Tabela 1.1. Wybrane własności gazów kriogenicznych

Ciecz	M [g]	T _N [K]	ρ ₁ [kg/m ³]	ρ ₂ [kg/m ³]	ρ ₃ [kg/m ³]	T _C [K]	P _C [MPa]	ΔH _v [kJ/kg]	V ₂ /V ₁ ----	V ₃ /V ₁ ----
He	4,003	4,2	124,9	16,9	0,178	5,2	0,229	20,3	7,4	701
H ₂	2,016	20,3	70,8	1,34	0,089	33,0	1,29	446,0	52,8	788
Ne	20,18	27,1	1207	9,58	0,90	44,5	2,73	85,8	126,0	1341
N ₂	28,01	77,3	808	4,62	1,25	126,2	3,39	199,0	175,0	646
Pow.	28,96	78,8	874	---	1,29	132,6	3,77	205,0	---	678
Ar	39,95	87,3	1395	5,77	1,79	150,9	4,90	163,0	242,0	779
O ₂	32,00	90,2	1140	4,47	1,43	154,6	5,04	213,0	255,0	797
CH₄	16,04	111,6	423	1,82	0,717	190,5	4,60	510,0	232,0	590

M – masa cząsteczkowa, T_N – normalna temperatura wrzenia przy p=1ata, ΔH_v – ciepło parowania, ρ - gęstość, V-objętość, T_C – temperatura krytyczna, P_C – ciśnienie krytyczne
Indeksy: 1-ciecz w T_N, 2-gaz w T_N, 3-gaz przy 1 ata i 0⁰C, c – w punkcie krytycznym,

W tabeli 1.1 przedstawione są własności gazów, które uważane były za trwałe, a obecnie w postaci skroplonej zwane są cieczami kriogenicznymi. Najwyższą temperaturą krytyczną charakteryzuje się metan i wynosi ona 190,5 K. Zanim opanowano sztukę skraplania gazów konieczne stało się rozwinięcie metod obniżania temperatur ciał poniżej 190 K.

Po raz pierwszy tak niską temperaturę uzyskał Michał Faraday w latach 1840-1845. Faraday mieszał ze sobą, pod kloszem pompy próżniowej, zestalony dwutlenek węgla i alkohol (lub eter), i w tak otrzymanej mieszaninie zmierzył około 163 K. Nie było to jeszcze uzyskanie temperatur kriogenicznych, ale wytyczenie kierunku następnym eksperymentatorom. Zwróćmy uwagę, że już Faraday połączył ze sobą dwie dziedziny występujące później często razem: kriogeniczkę i technikę próżniową.

Właściwe początki kriogeniczki sięgają roku 1877, kiedy prawie równocześnie, lecz niezależnie od siebie Cailletet we Francji i Pictet w Szwajcarii uzyskali przez kilka sekund temperaturę równą około 90 K i zaobserwowali przez krótki okres pary tlenu w postaci przelotnej mgły. Cailletet zastosował metodę rozprężenia gazu sprężonego w cylindrze do ciśnienia około 20 MPa i wykonującego pracę zewnętrzną, natomiast Pictet jedynie dławił tlen. W obu metodach sprężony gaz był wstępnie oziębiany do około do około 173 K. W niespełna rok później ci sami badacze uzyskali przez krótko okres czasu temperaturę około 77 K zastępując tlen azotem. Ciągle jeszcze nie można było mówić o skropleniu któregośkolwiek gazu trwałego, gdyż ani Cailletetowi ani Pictetowi nie udało się w pełni wyodrębnić fazy ciekłej, wyraźnie wypełniającej naczynie i charakteryzującej się meniskiem.

Pierwszeństwo pełnego skroplenia powietrza i jego składników przypadło w 1883 roku Karolowi Olszewskiemu i Zygmuntowi Wróblewskiemu, pracującym wówczas w Krakowie. Uczni ci po raz pierwszy zastosowali metodę kaskadową polegającą na obniżeniu temperatury gazu poniżej temperatury jego punktu krytycznego, skropleniu go pod podwyższonym ciśnieniem i następnie odparowaniu pod ciśnieniem atmosferycznym lub niższym. Parujący gaz ochładzał następnie inny czynnik do temperatury poniżej punktu krytycznego. Wróblewski z Olszewskim użyli do przechłodzenia sprężonego powietrza etylen wrzący pod obniżonym ciśnieniem i uzyskali skroplone powietrze (78,8 K), a następnie w ten sam sposób tlen (90,2 K) i azot (77 K). Było to pierwsze pełne skroplenie gazów należących grupy gazów trwałych. Pełne, gdyż Polacy nie zaobserwowali jedynie ulotnej mgły, a uzyskali cieczy kriogeniczne w dużych ilościach pozwalających na określenie ich podstawowych stałych fizycznych, obserwację menisku itd. Rekord zimna ustanowiony przez

polskich badaczy wyniósł około 55 K i został osiągnięty przez odparowanie tlenu pod obniżonym ciśnieniem.

W roku 1898 James Dewar uzyskał skroplony wodór (20,3 K) w procesie izentalpowego dławienia sprężonego wodoru oziębionego do temperatury ciekłego powietrza. Aparat Dewara wykorzystywał rekuperacyjny wymiennik ciepła oraz naczynie o podwójnych ściankach, pomiędzy których usunięto powietrze, zwane dzisiaj naczyniem Dewara lub popularnie termosem. To właśnie wynalazek nowego typu izolacji - izolacji próżniowej pozwolił Dewarowi na zgromadzenie wodoru w dużej ilości i ustanowienie nowego rekordu zimna.

Ostatni z grupy gazów trwałych – hel, o normalnej temperaturze wrzenia równej 4,2 K, został skroplony przez Heike Kamerlingh Onnesa w Lejdzie w 1908 roku. Kamerlingh Onnes zastosował proces izentalpowego dławienia po uprzednim ochłodzeniu sprężonego helu do temperatury ciekłego wodoru. Następnie dzięki obniżeniu ciśnienia nad lustrem wrzącego helu Kamerlingh Onnes uzyskał temperaturę 1,72 K w roku 1908 i tak niską jak 0,83 K w roku 1922. Dzięki rozwojowi pomp próżniowych, następca Kamerlingh Onnesa - Keesom, stosując wysoce wydajną pompę dyfuzyjną uzyskał temperaturę 0,71 K w roku 1932. Jest to w zasadzie najniższa temperatura jaką można uzyskać posługując się izotopem ^4He . Stosując izotop helu 3 charakteryzujący się niższą normalną temperaturą wrzenia (3 K) można poprzez obniżanie ciśnienia obniżyć temperaturę do około 0,3 K.

Dalsze obniżanie temperatur stało się możliwe dzięki zastosowaniu metody rozmagnesowania adiabatycznego paramagnetyków. W roku 1926 niezależnie od siebie Giauque i Debye zaproponowali wykorzystanie przemian magnetycznych do uzyskiwania nawet tak niskich temperatur jak tysięczne Kelvina. W roku 1933 w pojedynczym procesie adiabatycznego rozmagnesowania siarczanu gadolinu, Giauque oraz McDougall uzyskali chwilowo temperaturę 0,32 K, natomiast w niespełna dwa lata później, w roku 1935 stosując tę samą metodę w ulepszonej chłodziarce De Haas uzyskał przez krótki okres czasu 0,0044 K.

Chwilową temperaturę $1,2 \cdot 10^{-6}$ uzyskali w roku 1963 Kurti, Simon, Robinson i Spor stosując metodę jednostopniowego adiabatycznego rozmagnesowania jąder miedzi.

W roku 1951 H. London zaproponował jako proces proces rozcieńczania ^3He w nadciekłym ^4He , pierwsze chłodziarki rozcieńczalnikowe powstały w roku 1965. W przeciwieństwie do chłodziarek magnetycznych, chłodziarki rozcieńczalnikowe charakteryzują się pracą ciągłą i są obecnie podstawowym narzędziem służącym do uzyskiwania i długotrwałego utrzymywania temperatur w zakresie temperatur rzędu pojedynczych mK.

Adiabatyczne zestalanie ^3He jako metoda uzyskania temperatur poniżej 0,018 K zostało zaproponowane przez Pomerańczuka w roku 1950 i pierwsze chłodziarki wykorzystujące efekt Pomerańczuka zostały zbudowane w roku 1965.

Rekordowo niskie temperatury, rzędu 10^{-9} K uzyskano w roku 2000 dzięki zastosowaniu chłodzenia laserowego grupy atomów rubidu, co w efekcie doprowadziło do powstania kondensatu Bosego-Einsteina. Temperatury te osiągnięto dzięki zmniejszeniu prędkości całych atomów.

Zastosowanie metod kriogenicznych w przemyśle wytwarzającym gazy techniczne zaczęło się na przełomie wieku XIX i XX. W roku 1895 Carl von Linde po raz pierwszy zastosował na skalę przemysłową metodę skroplenia powietrza i następnie w roku 1902 jego rektyfikacji. W procesie skroplenia powietrza Linde wykorzystał zjawisko izentalpowego dławienia (Joulea-Thomsona) powietrza wstępnie oziębionego w rekuperacyjnym wymienniku ciepła. W roku 1902 Georges Claude zastosował do skroplenia powietrza cykl z rozprężarką. Pierwsze rozprężarki Claude'a były tłokowymi maszynami z uszczelnieniami wykonanymi ze skóry i powstałymi na bazie maszyn parowych. Rozpoczęcie produkcji

gazów technicznych (szczególnie tlenu) na skalę przemysłową umożliwiło szybki rozwój metalurgii i przemysłu maszynowego.

W przeciwieństwie do kriogenicznych metod skraplania i rozdzielania powietrza, które znalazły szerokie zastosowanie przemysłowe, kriogenika helowa, począwszy od momentu skroplenia helu w roku 1908, aż do lat 50-tych XX wieku, rozwijała się w laboratoriach badawczych, stając się coraz powszechniej stosowanym narzędziem badań materiałowych. W latach 50-tych pojawiły się komercyjnie dostępne skraplarki wodoru i helu i rozpoczęła się era zastosowań kriogeniki w przemyśle raketowym, jądrowym, przy produkcji ciężkiej wody oraz do chłodzenia nadprzewodników.

Jak już wspomnieliśmy niskim temperaturom towarzyszą zupełnie nowe własności substancji. Sam fakt skroplenia, a następnie zestalenia gazów uważanych za trwałe, a więc niemogące osiągnąć innego stanu skupienia niż gazowy, jest tego dobrym przykładem. Jednym z najbardziej spektakularnych zjawisk przejawiających się w niskich temperaturach i dających się wytłumaczyć jedynie w oparciu o fizykę kwantową jest nadprzewodnictwo, polegające zarówno na całkowitym zaniku oporu elektrycznego próbki jak i na wypchnięciu z jej wnętrza pola magnetycznego, czyli idealnym diamagnetyzmie.

Zjawisko nadprzewodnictwa w rtęci w temperaturze 4,2 K zostało zaobserwowane przez Kamerlingha Onnesa już w roku 1911 ale dopiero po uruchomieniu seryjnej produkcji skraplarek helu przez Collinsa w roku 1950 pojawiły się możliwości aplikacji tego zjawiska w budowie magnesów, urządzeń energetycznych i przyrządów pomiarowych. Teoria nadprzewodnictwa została zaproponowana przez BCS. Aż do połowy lat osiemdziesiątych XX wieku, zgodnie z teorią BCS uważano, że przejście jakiegokolwiek ciała w stan nadprzewodnictwa jest niemożliwe, jeżeli jego temperatura przekracza 30 K. Najczęściej stosowanymi nadprzewodnikami, przede wszystkim do budowy cewek magnesów, są stop niobu z tytanem NbTi, o temperaturze krytycznej 9,6 K oraz związek międzymetaliczny Nb₃Sn charakteryzujący się temperaturą krytyczną 18 K. Jedynym czynnikiem, który umożliwia utrzymywanie tych nadprzewodników w odpowiednio niskiej temperaturze jest hel. W roku 1986 Bednorz i Mueller odkryli zjawisko nadprzewodnictwa w ceramikach tlenkowych przy temperaturze 37 K. Ponieważ pokonana została wynikająca z teorii BCS teoretyczna granica 30 K, zjawisko to otrzymało nazwę nadprzewodnictwa wysokotemperaturowego. Od tego momentu nastąpił szybki wzrost temperatur krytycznych nadprzewodników wysokotemperaturowych i obecnie wiele z nich zachowuje własności nadprzewodzące nawet powyżej 100 K (YBCO, BISCO). Nadprzewodniki takie mogą być ziębione ciekłym azotem. Z powodu swojej ceramicznej struktury nadprzewodniki wysokotemperaturowe są technologicznie bardzo trudne do wykonania w postaci drutów i kabli i pomimo wysokich temperatur krytycznych, dotychczas nie udało się ich wykorzystać na dużą skalę.

1.2 Zastosowania kriogeniki

Jak wynika z naszych rozważań osiągnięcie temperatur kriogenicznych (szczególnie helowych) jest termodynamicznie kosztowne, gdyż sprawności lewobieżnych obiegów realizowanych w zakresie temperatur kriogenicznych są niskie. Pomimo tego kriogenika jest stosowana w wielu dziedzinach techniki, nauki i medycyny, a wzrost zainteresowania tą dziedziną wiedzy jest wyraźnie widoczny w wielu dziedzinach nauki, techniki, biologii, medycyny, rolnictwa i przetwórstwa żywności. Wymieńmy niektóre z zastosowań kriogeniki.

W sposób zdecydowany wzrasta przemysłowe wykorzystanie różnych gazów technicznych tj. tlenu, azotu, argonu, metanu (gazu ziemnego), wodoru, helu, neonu, kryptonu i innych w takich dziedzinach jak metalurgia, chemia, energetyka, techniki jądrowe i raketowe, lotnictwo, rolnictwo, medycyna, przetwórstwo żywności i inne. Regułą jest, że zużycie gazów

technicznych w rozwijających się gospodarkach wzrasta dwukrotnie szybciej od tempa wzrostu produktu krajowego brutto. Gazy te są stosowane zarówno w postaci gazowej jak i ciekłej, a ich normalne temperatury wrzenia leżą w obszarze temperatur kriogenicznych. Podstawowymi metodami rozdzielania powietrza na tlen, azot i argon są technologie kriogeniczne. Również krypton i ksenon obecne w powietrzu w śladowych ilościach są odzyskiwane dzięki wykorzystaniu różnic w temperaturach wrzenia składników powietrza. Podobnie prawie cały wytwarzany hel uzyskuje się w procesie kriogenicznej przeróbki gazu ziemnego. Transport gazów technicznych w postaci ciekłej jest znacznie tańszy od transportu w postaci gazów sprężonych, podobnie przechowywanie gazów ciekłych wymaga mniej przestrzeni i jest mniej kosztowne.

Wraz z obniżaniem temperatury zmieniają się wymiary materiałów, dzięki czemu możliwe jest wykonywanie połączeń skurczowych po oziębieniu jednej z łączonych części. W niskich temperaturach następuje zeszklenie polimerów i elastomerów, co umożliwia ich kruszenie, proces ten jest wykorzystywany np. przy recyklingu opon.

Jako jedno z alternatywnych źródeł energii w przyszłości uważa się wodór. Wodór charakteryzuje się bardzo dużą gęstością energii na jednostkę masy, natomiast ze względu na najmniejszy ze wszystkich pierwiastków ciężar właściwy, niewielką gęstością energii na jednostkę objętości w warunkach normalnych. Jednym ze sposobów „zagęszczenia” energii w wodorze jest jego skroplenie. Ciekły wodór obecnie stosowany jest jako paliwo raketowe, natomiast już obecnie produkowane są prototypowe samochody zasilane wodorem, który jest albo spalanych w silnikach z wewnętrznym spalaniem, lub podlega konwersji na energię elektryczną w ogniwach paliwowych. Niezależnie od technologii wytwarzania wodoru (np. metodą elektrolizy, z gazu koksowego, z gazu ziemnego), jego skroplenie, transport i przechowywanie w postaci ciekłej wymagają zaawansowanych technologii kriogenicznych.

W niskich temperaturach spada opór elektryczny a niektóre materiały przechodzą do stanu nadprzewodnictwa. Po raz pierwszy nadprzewodnictwo zaobserwował Heike Kammerlingh Onnes w rtęci oziębionej do temperatury 4,2 K w 1911 roku. Od tego czasu zjawisko to stwierdzono w ponad tysiącu różnych substancji: metalach, stopach, związkach międzymetalicznych, przy czym przełomowe było odkrycie tzw. nadprzewodnictwa wysokotemperaturowego w ceramikach w roku 1986. Nadprzewodniki wysokotemperaturowe mogą być ziębione ciekłym azotem i przewiduje się ich wykorzystanie w energetyce do wytwarzania nadprzewodnikowych linii przesyłu energii elektrycznej, transformatorów, ograniczników prądu, generatorów, a także silników i magnesów. Obecnie nadprzewodzące magnesy powszechnie stosuje się w tomografach wykorzystujących zjawisko rezonansu magnetycznego. Budowane są wielokilometryrowe akceleratory cząstek wykorzystujące nadprzewodzące magnesy i wnęki rezonansowe.

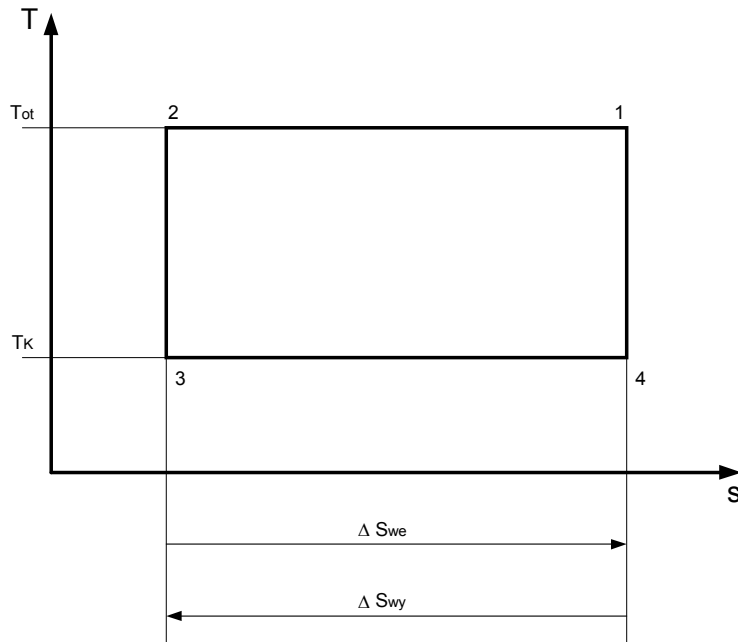
Obniżanie temperatury ciał towarzyszy zmniejszanie ich entropii i w konsekwencji zanik wewnętrznych szumów. W praktyce prowadzi to do wykorzystania kriogeniki w takich dziedzinach jak radiokomunikacja, detektory podczerwieni i lasery.

Ponadto kriogenika wykorzystywana jest w biologii i rolnictwie do przechowywania tkanek, preparatów biologicznych oraz nasienia. Wiele produktów spożywczych zamraża się przy użyciu ciekłego azotu co pozwala na uniknięcie wzrostu dużych kryształów lodu oraz ogranicza ususzkę. W medycynie niskie temperatury stosuje się w celu destrukcji chorych tkanek np. w dermatologii, laryngologii, lub w celu obniżenia temperatury części ciała lub całego organizmu dla wywołania złożonych reakcji immunologicznych. W Polsce krioterapia jest jedną z bardziej dynamicznie rozwijających się gałęzi medycyny.

Metody kriogeniczne stosowane są powszechnie w badaniach podstawowych i stosowanych fizyki, przy uzyskiwaniu wysokiej próżni, oraz w wielu procesach technologicznych w elektronice, mechanice, chemii.

1.3 Idealne i rzeczywiste chłodziarki kriogeniczne

Rozważmy pracę chłodziarki realizującej lewobieżny, odwracalny obieg Carnota - rysunek 1.3.



Rys. 1.3 Lewobieżny obieg Carnota'a.

W trakcie przemiany 1-2 nad czynnikiem roboczym wykonywana jest praca oraz zachodzi izotermiczne oddawanie ciepła do otoczenia przy równoczesnym obniżeniu entropii czynnika. Jeżeli czynnikiem roboczym jest gaz, to procesowi temu odpowiada izotermiczne sprężanie gazu. Jeżeli czynnikiem roboczym jest paramagnetyk, to przemiana 1-2 jest procesem namagnesowania tej substancji. Jeżeli w trakcie realizacji przemiany 1-2 od czynnika roboczego odebrane zostanie ciepło w ilości ΔQ_{we} , to jego entropia obniży się:

$$\Delta S_{wy} = \frac{\Delta Q_{wy}}{T_{ot}} \quad (1.1)$$

Proces 2-3 jest kolejnym etapem pracy chłodziarki, w trakcie którego następuje obniżenie temperatury czynnika roboczego. W analizowanym lewobieżnym obiegu Carnota przemiana 2-3 jest procesem odwracalnym, a więc entropia czynnika pozostaje stała. Procesem takim może być np. izentropowe rozprężenie gazu lub adiabaticzne rozmagnesowanie paramagnetyka. W trakcie realizacji przemiany 2-3 czynnik wykonuje pracę zewnętrzną, oddawaną np. na wał rozprężarki. W chłodziarkach rzeczywistych przemiany 2-3 nie są przemianami odwracalnymi i towarzyszy im wzrost entropii, w konsekwencji efektywności chłodziarek rzeczywistych są niższe od efektywności chłodziarek, w których wszystkie procesy są odwracalne. Zauważmy, że po zrealizowaniu przemiany 2-3 temperatura czynnika roboczego jest niższa od temperatury otoczenia i jest on "przygotowany" do odbioru ciepła od chłodzonego obiektu. Zauważmy również, że aby można było zacząć obniżać temperaturę czynnika w procesie 2-3, musiał być najpierw

zrealizowany proces 1-2, w trakcie którego nad czynnikiem roboczym została wykonana praca.

W trakcie przemiany 3-4 do czynnika roboczego chłodziarki doprowadzane jest ciepło przy stałej temperaturze równej temperaturze kriostatowania i entropia czynnika rośnie do swojej początkowej wartości. Przyrost entropii czynnika jest równy:

$$\Delta S_{we} = \frac{\Delta Q_{we}}{T_k} \quad (2)$$

Zauważmy, że chociaż przyrost ΔS_{we} entropii czynnika i spadek ΔS_{wy} są sobie równe, to odpowiadające im ilości ciepła wymienionego z chłodzonym obiektem i z otoczeniem różnią się w takim samym stosunku jak różne są temperatury T_k i T_{ot} .

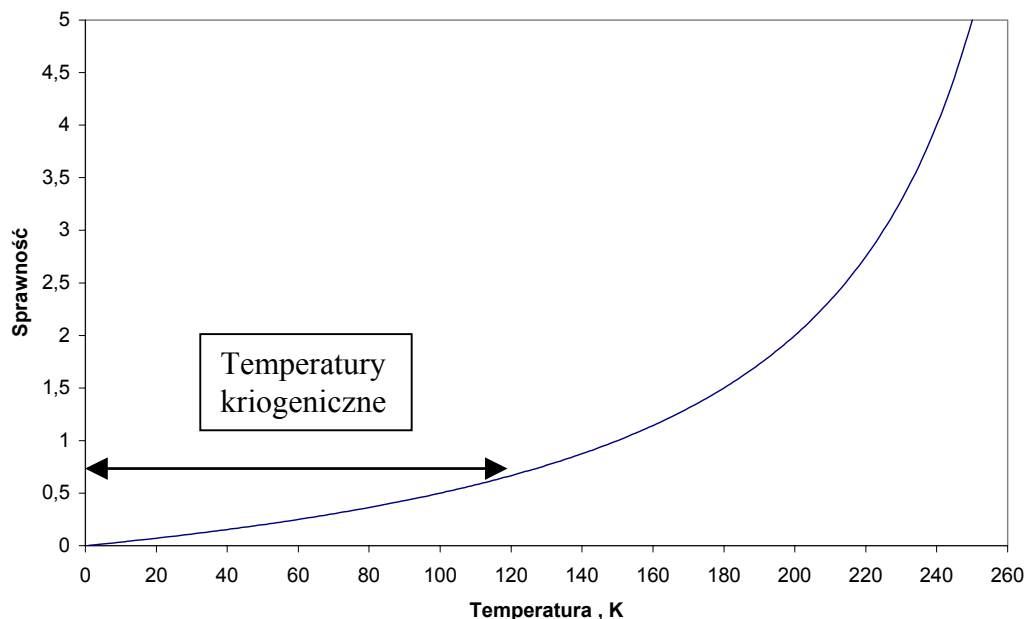
Cykl zamyka adiabatyczny proces 4-1 będący np. izentropowym sprężaniem gazu bądź magnesowaniem paramagnetyka.

Efektywność chłodziarki Carnota dana jest wyrażeniem:

$$\varepsilon = \frac{\Delta Q_{we}}{W_{oc}} = \frac{T_k}{T_{ot} - T_k} \quad (3)$$

gdzie T_k jest temperaturą kriostatowania, T_{ot} – temperaturą otoczenia, W_{ob} jest pracą obiegu.

Na rysunku 1.4 przedstawiono efektywność ε w funkcji temperatury kriostatowania T_k , przy założeniu, że temperatura T_{ot} wynosi 300 K.



Rys. 1.4 Efektywność lewobieźnego obiegu Carnot'a w funkcji temperatury kriostatowania.

Zauważmy, że jeżeli temperatura kriostatowania T_k jest niższa od 120 K i należy do obszaru temperatur kriogenicznych, to efektywność obiegu Carnot'a jest mniejsza od 0,66. Odróżnia to chłodziarki kriogeniczne od chłodziarek chłodniczych o temperaturach w parowaczu znacznie wyższych od 200 K, których efektywność Carnot'a, jak również niejednokrotnie rzeczywiste efektywności chłodnicze są większe od 1.

W przypadku chłodziarek kriogenicznych szczególnie istotne staje się ograniczanie wszelkich nieodwracalności, zwłaszcza tych zachodzących w bardzo niskich temperaturach i prowadzących do konieczności zwiększania pracy obiegu, zgodnie z prawem Gouya-Stodoli. Przepływowi ciepła od chłodzonego obiektu do niskotemperaturowej części chłodziarki towarzyszy wzrost entropii czynnika obiegowego w wysokości:

$$\dot{S}_{we} = \frac{\dot{Q}_{we}}{T_k} \quad (4)$$

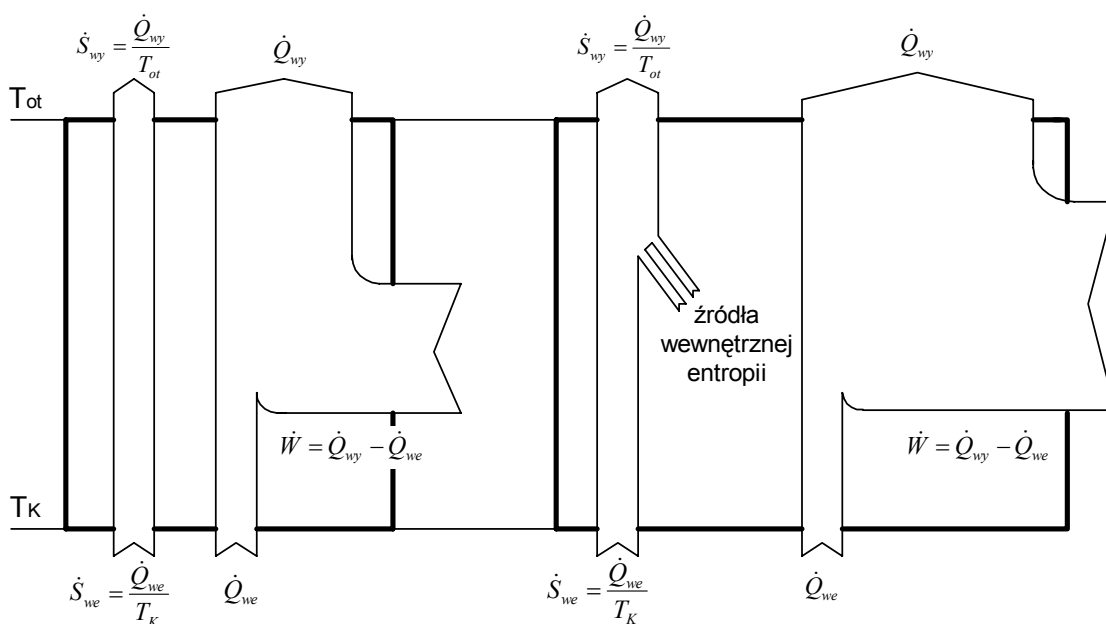
gdzie: \dot{Q}_{we} jest strumieniem ciepła przepływającym do chłodziarki od chłodzonego obiektu, T_k jest temperaturą kriostatowania.

Aby umożliwić ciągłą pracę chłodziarki na jej ciepłym końcu musi następować oddawanie ciepła do otoczenia w takiej ilości, aby entropia czynnika obiegowego nie wzrastała. Zgodnie z II Zasadą termodynamiki:

$$\dot{S}_{wy} \geq \dot{S}_{we}, \quad \text{czyli} \quad \frac{\dot{Q}_{wy}}{T_{ot}} \geq \frac{\dot{Q}_{we}}{T_k}, \quad (5)$$

gdzie: \dot{Q}_{wy} jest strumieniem ciepła odprowadzonym od chłodziarki do otoczenia, T_{ot} oznacza temperaturę otoczenia.

Znak równości w równaniu (2) odpowiada idealnej sytuacji, w której wszystkie procesy zachodzące w chłodziarce oraz procesy wymiany ciepła z chłodzonym obiektem i otoczeniem zachodzące odpowiednio w temperaturach T_k oraz T_{ot} są odwracalne i nie towarzyszy im wzrost entropii. W rzeczywistych chłodziarkach zawsze występują nieodwracalności i wyrażenie (2) jest nierównością. Różnica pomiędzy \dot{Q}_{wy} i \dot{Q}_{we} wynika z I Zasady Termodynamiki (zasady zachowania energii) i musi być doprowadzona do chłodziarki nie powodując wzrostu entropii, a więc na sposób pracy. Ilustracja zasady działania idealnych i rzeczywistych chłodziarek została przedstawiona na rysunku 1.5.



Rysunek 1.5. Przepływy entropii i ciepła przez chłodziarki kriogeniczne.

W chłodziarce idealnej nie następuje przyrost entropii w wyniku nieodwracalności procesów i może być ona przyrównana do "pompy entropii" działającej pomiędzy temperaturami T_k i T_{wy} . W chłodziarce rzeczywistej występują wewnętrzne źródła entropii wynikające z nieodwracalności zachodzących w niej procesów i w związku z tym należy odprowadzić do otoczenia większy strumień entropii niż ten, który wpłynął do chłodziarki ze strumieniem ciepła pobieranym od chłodzonego obiektu. Ponieważ w przypadku realizacji zamkniętego obiegu termodynamicznego jedynym sposobem odprowadzenia entropii do otoczenia jest wymiana ciepła z otoczeniem, chłodziarki rzeczywiste odprowadzają do otoczenia znacznie więcej ciepła niż chłodziarki idealne. Dla zachowania energii konieczne jest więc wykonanie dodatkowej pracy w ilości wynikającej z prawa Gouya-Stodoli:

$$\Delta W = \Delta S \cdot T_{ot} \quad (6)$$

gdzie: ΔS oznacza sumę przyrostów entropii czynnika obiegowego i elementów chłodziarki spowodowanych nieodwracalnością procesów, T_{ot} jest temperaturą otoczenia.

Na rysunku 1.5 przyjęto, że temperatura T_{ot} jest trzykrotnie wyższa od temperatury T_k . Oznacza to, że w rozważanym przypadku idealnej chłodziarki dla zachowania równości strumieni entropii wpływającego i wypływającego z chłodziarki, należy odprowadzić do otoczenia trzykrotną ilość ciepła w stosunku do ciepła odbieranego od chłodzonego obiektu, co oznacza, że ilość pracy jaką należy doprowadzić do urządzenia jest dwukrotnie wyższa od ilości odbieranego ciepła. Zauważmy że stosunek temperatur 1:3 (np. 100:300 K) jest w zasadzie granicznie wysoki dla urządzeń kriogenicznych. W przypadku chłodziarek helowych będzie on wynosił 4,2 : 300 czyli około 1/70, a sprawność Carnot'a chłodziarek helowych wynosi jedynie 1,4%.