

Статья 2

Источник: <http://kk.convdocs.org/docs/index-13487.html>

Автор: М.П. Пузеева

Название: Влияние температуры и давление на теплопроводность материалов

Теплопроводность пород можно подразделить на две составляющие: электронную $\lambda_{эл}$ и решеточную λ_p . Задачу о передаче тепла кристаллической решеткой обычно сводят к изучению фононов в созданном ими потенциальном поле, поэтому λ_p зависит от структуры породы. В кристаллических структурах теплопроводность определяется рассеянием фононов как на кристаллических зернах, так и друг на друге вследствие агармоничности. Выше температуры Дебая последний механизм приводит к зависимости:

$$\lambda = f(\lambda_0/T), \quad (1)$$

где λ_0 — значение теплопроводности при 293 К.

Эта зависимость качественно подтверждается экспериментально. В породах аморфной структуры передача тепла подчиняется теории случайных процессов, которая при рассматриваемых температурах дает зависимость

$$\lambda = f(T). \quad (2)$$

Теплопроводность обсидиана соответствует теории о линейном росте значений λ с повышением температуры. В породах кристаллоаморфной структуры (диабаз, порфирит, роговообманковый порфирит), где, наряду с кристаллической частью, содержится много стекла, реализуются оба механизма передачи тепла. В результате их одновременного действия теплопроводность таких пород меняется слабо или вообще не зависит от температуры [1].

Экспериментально установлено [2], что теплопроводность монокристаллов диэлектриков, например щелочно-галогидных кристаллов, изменяется обратно пропорционально абсолютной температуре. Эта закономерность отмечается для многих кристаллов при температурах выше дебаевской. Закон, по которому теплопроводность в кристалле уменьшается обратно пропорционально T , физически определяется тем, что рассеяние упругих волн растет с увеличением смещения ионов от среднего положения в решетке. Это также объясняет и тот факт, что теплопроводность кристаллов, состоящих из более легких ионов, выше теплопроводности тел, состоящих из тяжелых, слабо связанных между собой ионов, так как в последнем случае максимально возможное эффективное смещение ионов из их средних положений при данной температуре намного больше.

Для теплопроводности решетки существенное значение имеют дефекты структуры, вызывающие дополнительное рассеяние фононов. Значение центров рассеяния фононов возрастает при низких температурах, когда уменьшается роль процесса переноса. В области высоких температур теплопроводность решетки в основном определяется процессами переноса.

Измерения теплопроводности рутила TiO_2 , чистых кристаллов KCl , LiF и трех образцов алмаза [2] показали, что изменение коэффициента теплопроводности в зависимости от температуры для кристаллов рутила, сильвина и фтористого лития имеет максимум в области 5÷15 К. Для алмазов максимумы теплопроводности наблюдаются в области 70 К.

Требуемое фононовой теорией уменьшение теплопроводности кристаллов с повышением температуры, а также отклонение значений теплопроводности от вычисленных по теории для разнообразных кристаллов с различными дефектами подтверждают, что различия между измеренными и вычисленными значениями коэффициента теплопроводности определяются недостатками теории, не учитывающей многие факторы, в том числе и изотопный состав соединений.

На рисунке 1 представлено изменение теплопроводности монокристаллов KCl с температурой.

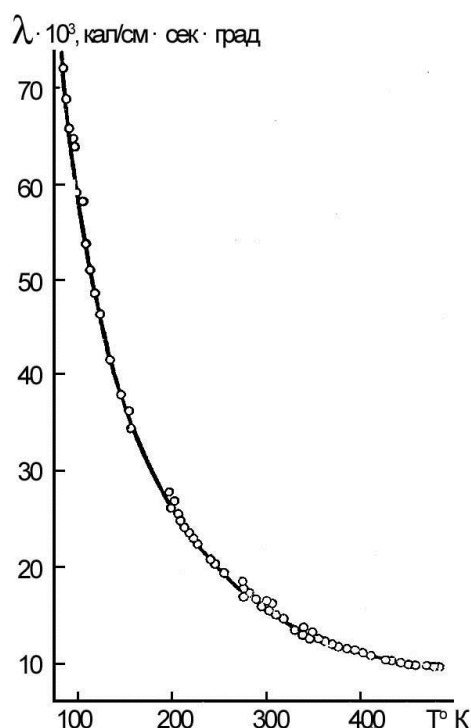


Рисунок 1 — Зависимость теплопроводности кристалла KCl от температуры

Влияние давления на теплопроводность осадочных пород при комнатной температуре изучено Э. Хуртигом (1967 г.) [1]. По его данным, теплопроводность растет с увеличением давления: максимальное приращение к начальному значению (при атмосферном давлении) достигает 0,44 Вт/(м·К). Наиболее заметно теплопроводность изученных им осадочных пород изменяется при давлении от 0 до $0,1 \cdot 10^8$ Па. При дальнейшем повышении давления теплопроводность растет слабо или остается постоянной.

Влияние давления на теплопроводность металлов и минералов (λ) с хорошей точностью выражается линейной зависимостью [3]. Однако в области высоких давлений линейность

нарушается. Теоретически этот вопрос разработан недостаточно.

В настоящей работе влияние давления на теплопроводность минералов рассматривается на основе термодинамической модели, предложенной нами в работе [4] для анализа электропроводности гетерогенных сред.

Для коэффициента электропроводности (σ) в [4] получено:

$$\sigma = \frac{kT e \bar{N}}{C_1 G^0}, \quad (3)$$

где k — постоянная Больцмана;

T — абсолютная температура в Кельвинах;

e — заряд электрона;

\bar{N} — количество электронов проводимости;

G^0 — потенциал Гиббса; $C_1 = 2SkT_p/\tau = \text{const}$ (смысл входящих в это выражение величин такой же, как и в [4]).

Используя аналогию между потенциальными полями, получаем для коэффициента температуропроводности:

$$\dot{\alpha} = \frac{\lambda_e}{c_v \rho} = \frac{kT \bar{N}}{C_2 G^0}, \quad (4)$$

где λ_e — коэффициент теплопроводности при переносе тепла электронами;

c_v — теплоемкость среды при постоянном объеме;

ρ — плотность среды.

В общем случае C_1 может не совпадать с C_2 . Тогда

$$\lambda_e = \frac{c_v \rho}{C_2} \cdot \frac{kT \bar{N}_e}{G^0}. \quad (5)$$

В случае переноса тепла фононами в нашей модели все величины с индексом «e» заменяются на величины с индексом «ф». Тогда, по аналогии с (5), имеем:

$$\lambda_\phi = \frac{c_v \rho}{C_2} \cdot \frac{kT \bar{N}_\phi}{G^0}. \quad (6)$$

Общий коэффициент теплопроводности равен:

$$\lambda = \lambda_e + \lambda_\phi = \frac{c_v \rho kT}{C_2 G^0} \cdot (\bar{N}_e + \bar{N}_\phi). \quad (7)$$

В металлах $\lambda_e \gg \lambda_\phi$, а в диэлектриках — наоборот, в полупроводниках ситуация сложнее и

необходимо учитывать оба механизма переноса тепла.

У твердых диэлектриков $\lambda \approx c\bar{v}\bar{\ell}$, где c — теплоемкость диэлектрика, совпадающая с теплоемкостью газа фононов, \bar{v} — средняя скорость фононов, приблизительно равная скорости звука, $\bar{\ell}$ — средняя длина свободного пробега фононов, выступающая как параметр теории, а не как экспериментально определяемая величина.

Перепишем уравнение (7) в виде:

$$\lambda = \frac{c_v \rho k T}{C_2 G^0} \cdot N, \quad (8)$$

где N — общее число квазичастиц, участвующих в переносе тепла.

При комнатных температурах и выше теплоемкости c_v почти всех твердых тел близки к $3Nk$, т.е. 25 Дж/моль К (закон Дюлонга-Пти).

Уравнение (8) можно записать в виде:

$$\lambda = \frac{625\rho}{3C_2 G^0} \cdot \dot{Q}. \quad (9)$$

В уравнение (9) входят только два параметра минерала — плотность и энергия Гиббса, которые экспериментально определены для большого количества минералов и представлены во многих справочниках.

Плотность твердых тел линейно зависит от температуры:

$$\rho = \alpha \rho_0 \dot{Q}, \quad (10)$$

где α — коэффициент объемного расширения;

ρ_0 — плотность при $T = 0$ К.

Температурная зависимость энергии Гиббса дается выражением:

$$G^0 = a + bT + cT^2, \quad (11)$$

где коэффициенты a , b , c для многих минералов также приведены в справочниках.

Для кристаллических диэлектриков (алмаз, кварц и др.) плотность слабо зависит от температуры. Наоборот, для них характерны большие значения энергии Гиббса, так что квадратичный член в уравнении (11) начинает играть существенную роль, приводя к зависимости $\lambda \sim 1/T$, как это отмечено выше (см. формулу (1)).

Для аморфных структур плотность линейно зависит от температуры, а коэффициент c в выражении

(11) — мал, что в итоге определяет линейную зависимость λ от T в соответствии с (9) (см. формулу (2)).

Для кристаллоаморфных структур и в числителе, и в знаменателе формулы (9) существенна роль квадратичных по температуре членов, что в итоге дает слабую зависимость или независимость λ от температуры.

Для оценки влияния давления (P) на теплопроводность минералов используем известные соотношения

$$PV = \frac{m}{\mu}RT, \quad P = \frac{\rho}{\mu}RT, \quad \rho = \frac{P\mu}{RT}, \quad (12)$$

где V, μ — соответственно объем, масса одного моля вещества;
 m — масса вещества;
 R — универсальная газовая постоянная;

Уравнение (9) можно переписать в виде:

$$\lambda = \frac{625P\mu}{3C_2RG^0} = K \frac{P}{G^0}, \quad K = \text{const}. \quad (13)$$

Поскольку энергия Гиббса в области низких и средних значений слабо зависит от давления, то (13) дает линейную зависимость теплопроводности от давления, что соответствует экспериментальным данным.

В области высоких и сверхвысоких давлений нужно учитывать эту зависимость. Это приводит к соотношению:

$$\lambda = K \frac{P}{d + \partial P}, \quad K = \text{const}, \quad d = H - TS, \quad (14)$$

так как $G^0 = H - TS + \partial P$. (15)

Схематически вид функции (14) показан на рисунке 2. Кривая имеет максимум, определяемый из условия:

$$\frac{\partial \lambda}{\partial P} = 0, \quad \frac{\partial \lambda}{\partial P} = \frac{d}{(d + \partial P)^2} = 0, \quad d = 0, \quad H = TS. \quad (16)$$

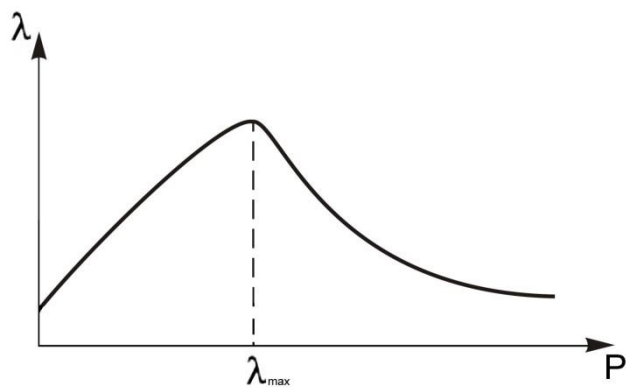


Рисунок 2 — Зависимость коэффициента теплопроводности от давления

Полученное соотношение (9) позволяет не только анализировать теплопроводность минералов, представляющих собой гетерогенные структуры, но и решать обратную задачу — определение потенциала Гиббса (а следовательно, и других термодинамических потенциалов) минералов по экспериментальным значениям коэффициента теплопроводности и плотности.

Тепловой режим земной коры зависит главным образом от теплопроводности минерального вещества. Другие теплофизические свойства (теплоемкость, тепловое расширение) играют меньшую роль в формировании теплового режима и используются в геологии значительно реже. На большой глубине давление горных пород достигает больших значений и, следовательно, оказывает значительное влияние на физические (в том числе и на теплопроводность) свойства минералов. Неучет этого влияния может привести к большим расхождениям между теорией и реальной картиной протекания процессов на большой глубине. Предложенная модель может, на наш взгляд, оказаться полезной при анализе теплового режима земной коры.