

УДК 536.71

© С.Н. Эмиров, А.Э.Рамазанова

## ТЕПЛОВЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ ТЕЛ В УСЛОВИЯХ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ И ТЕМПЕРАТУР

С.Н. Эмиров, А.Э.Рамазанова

*Институт проблем геотермии ДНЦ РАН*

Экспериментально исследована теплопроводность ( $\lambda_f$ ) аморфного соединения  $As_2Se_3$  и образца горной породы гранита в условиях гидростатического давления до 300 МПа в интервале температур 273-523К. Сравнение результатов данных образцов показывает, что температурная зависимость теплопроводности подчиняется закону  $\lambda_f \approx T^{\pm n}$ , давление приводит к росту показателя  $n$  в аморфном соединении и к его уменьшению в горных породах. Обсуждаются процессы дополнительного рассеяния фононов под давлением в соединениях с блочной структурой.

**Ключевые слова:** теплопроводность, давление, температура, кристаллические соединения, аморфные соединения, блочность, рассеяние фононов, дефекты.

Thermal conductivity ( $\lambda_f$ ) of amorphous composition  $As_2Se_3$  and a sample of granite rock have been investigated under hydrostatic pressure up to 30 MPa in the range of temperatures 273 – 523 K. Comparison of the results for given samples show that temperature dependence of thermal conductivity obey the law  $\lambda_f \approx T^{\pm n}$ ; pressure leads to growth of the exponent  $n$  in amorphous composition and to its decrease in rocks. Processes of additional dispersion of phonons under pressure are considered in compositions with block structure.

**Keywords:** thermal conductivity, pressure, temperature, crystalline compositions, amorphous compositions, dispersion of phonons, defects.

**З**адача построения теоретических моделей, описывающих влияние давления и температуры на тепловые свойства твердых тел, представляет интерес как для правильного понимания закономерностей явлений теплопереноса в твердых телах, так и для решения ряда проблем геофизики, связанных с оценкой температур и теплопроводности горных пород в условиях близких к их естественному залеганию.

Применимость той или иной модели, описывающей влияние температуры и давления на явления теплопереноса в твердых телах, обычно подтверждается или опровергается результатами экспериментальных исследований.

Предложенная в 1911 году модель Эйкина [1] указывает на обратно пропорциональную зависимость теплопроводности кристаллических диэлектриков от температуры. Дальнейшее развитие этой модели в работах Дебая [2], Пайерлса [3], которые учли дискретность твердого тела, показало, что тепловое сопротивление в кристаллических твердых телах в области температур выше температуры Дебая обусловлено рассеянием тепловых волн за счет 3-х фононных процессов и на дефектах кристаллической решетки [4].

Анализ существующих в литературе экспериментальных и теоретических работ по влиянию температуры на фо-

нонную теплопроводность диэлектриков и эффективную теплопроводность горных пород показывает:

1. Величина коэффициента теплопроводности ( $\lambda_{\phi}$ ) диэлектриков существенно зависит от молекулярного веса  $M$ , межатомного расстояния  $a$ , температуры Дебая  $\theta$ , постоянной Грюнаизена  $\gamma$ , температуры  $T$  и описывается формулой Лейбфрида-Шлеймана [5]:

$$\lambda_{\phi} = M a \theta^2 / \gamma^2 T \quad (1)$$

2. Температурная зависимость теплопроводности диэлектриков является весьма чувствительным параметром по отношению к дефектности структуры и кристаллическому состоянию. В этом случае закон Эйкина можно представить в виде

$$\lambda_{\phi} = C T^{-n}, \quad (2)$$

где  $n=1-1.4$  для кристаллических соединений,  $n \approx -0.5$  для аморфных соединений.

3. Теплоперенос в твердых телах с большим количеством дефектов и дислокаций, когда рассеяние тепловых волн за счет 3-х фононных процессов одного порядка с рассеянием на дефектах и дислокациях, описывается моделью Клеменса [4] и показатель  $n \rightarrow 0,5$  в формуле (2).

Модели, описывающие влияние давления на тепловые свойства диэлектриков и горных пород [6,7] на основании формулы Лейбфрида-Шлеймана (1), показывают, что давление должно приводить к линейному росту величины коэффициента теплопроводности за счет роста харак-

теристической температуры Дебая.

Известно, что гидростатическое давление создает в кристаллах напряженное состояние, которое существенно влияет на дефекты и дислокации кристаллической решетки и создает условия для их движения к границам блоков [8]. Эти дислокации, располагаясь на границе блоков в поликристаллических соединениях, создают упругие деформационные поля и осцилируют вдоль границ блоков. Авторы работ [9] установили, что поглощая дислокации кристаллической решетки, границы зерен поликристаллических материалов переходят в возбужденное неравновесное состояние. Математическая модель, описывающая рассеяние тепловых волн на вибрациях дислокаций дана в работе [10]. Таким образом, согласно существующим моделям гидростатическое давление с одной стороны должно приводить к росту величины теплопроводности твердого тела за счет увеличения характеристической температуры Дебая, а с другой – создает условия для дополнительной вибрации дислокаций на границах блоков и дополнительного рассеяния фононов.

Если проанализировать существующие в научной литературе работы, посвященные результатам экспериментальных исследований по влиянию давления на теплопроводность диэлектриков и горных пород [6,7,11-15], то можно отметить, что линейная зависимость теплопроводности от давления [6,7] встречается достаточно редко и, в основном, для твердых тел в

монокристаллическом или аморфном состояниях, т.е. в соединениях, не имеющих блочного строения. Зависимость теплопроводности от давления диэлектриков и горных пород в поликристаллическом состоянии, т.е. сплавов с блочным строением, носит нелинейный характер и показывает интенсивный рост в начальной стадии давления (в области  $P \approx 100$  МПа), а далее наблюдается стремление к состоянию насыщения [11-14]. Нелинейная зависимость теплопроводности горных пород и некоторых видов полупроводниковых соединений представлена и в наших работах [15-17]. Учитывая, что горные породы в основном состоят из породообразующих минералов, структура которых может быть кристаллической, аморфной или частично окристаллизованной, в данной работе производится сравнение результатов экспериментальных исследований фононной теплопроводности образцов аморфного полупроводникового соединения  $As_2Se_3$  с эффективной теплопроводностью образцов горной породы (гранита, месторождение Кольский п/о, поверхностные отложения, плотность  $\rho = 2,54 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ ) в условиях гидростатического давления до

330 МПа в области температур 273-523 К. Исследования проведены одним из вариантов абсолютного стационарного метода плоских пластин [15].

### Обсуждение результатов

Полученные экспериментальные данные по влиянию гидростатического давления до 330 МПа и температур 273-523 К на теплопроводность образцов аморфного соединения  $As_2Se_3$  представлены на рис.1(а,б) и в таблице 1. При атмосферном давлении температурная зависимость теплопроводности аморфного  $As_2Se_3$  находится в хорошем согласии с литературными данными [18] и моделями [1] и может быть описана равенством:

$$\lambda = C T^{-n}, \quad (3)$$

где  $n = -0.44$ ,  $C = 0.033 \text{ Вт/мК}^2$  (таблица 1).

Давление до 330 МПа приводит к линейному росту теплопроводности образцов  $As_2Se_3$  и, как видно из таблицы 1, влияет на величины  $n$  и  $C$ . Поэтому зависимость теплопроводности от давления и температуры можно описать равенством:

$$\lambda(P, T) = C(P) T^{-n_1(P)}, \quad (4)$$

где  $n_1 = n + \alpha P$ ,  $\alpha = dn/dP$ .

Полученные экспериментальные

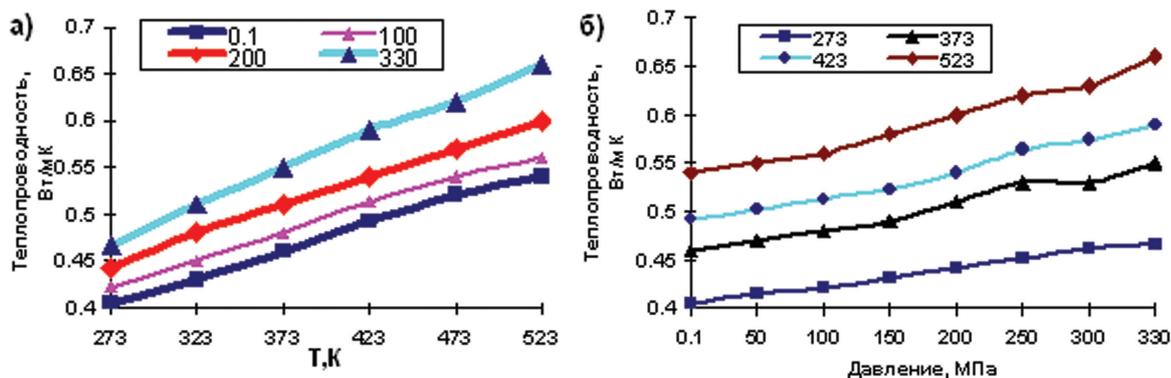


Рис.1. Зависимость теплопроводности  $As_2Se_3$  от давления (а) и температуры (б).

Таблица 1

**Зависимость теплопроводности (Вт/мК) аморфного  $As_2Se_3$  от давления и температуры**

Т, К	Давление, МПа							
	0.1	50	100	150	200	250	300	330
273	0.40	0.41	0.42	0.43	0.44	0.45	0.46	0.46
323	0.43	0.44	0.45	0.46	0.48	0.49	0.5	0.51
373	0.46	0.47	0.48	0.49	0.51	0.53	0.53	0.55
423	0.49	0.50	0.51	0.52	0.54	0.564	0.57	0.59
473	0.52	0.53	0.54	0.55	0.57	0.59	0.6	0.62
523	0.54	0.55	0.56	0.58	0.6	0.62	0.63	0.66
n	-0.44	-0.43	-0.45	-0.45	-0.47	-0.48	-0.47	-0.53
C, Вт/мК <sup>2</sup>	0.033	0.036	0.033	0.0328	0.0317	0.029	0.0313	0.0226

данные по влиянию гидростатического давления до 250 МПа и температур 273-523К на теплопроводность образцов гранита представлены на рис.2(а,б) и в таблице 2.

Как видно из рис. 2 при атмосферном давлении с увеличением температуры теплопроводность образцов гранита уменьшается. Зависимость теплопроводности гранита от температуры может быть описана равенством:

$$\lambda(T) = C T^{-n}, \quad (5)$$

где  $n = 0.2$ ,  $C = 5.86$  Вт/м. (табл. 2).

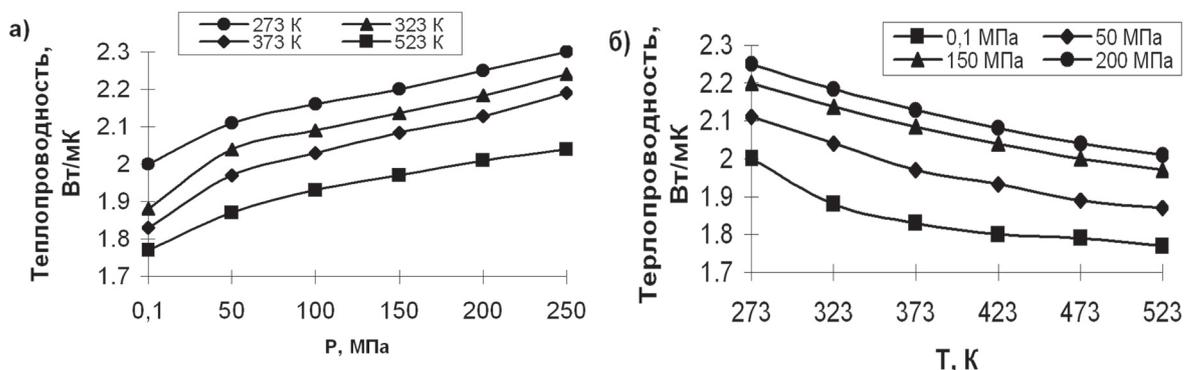
Давление до 250 МПа приводит не только к росту величины теплопроводности образцов гранита ( $\lambda_p/\lambda_0 \approx 15\%$ ), но и

существенно влияет на характер ее температурной зависимости. В данном случае мы имеем не увеличение, а уменьшение показателя  $n$ , т.е. если при  $P=0.1$ МПа  $n=0.19$ , то при  $P=250$ МПа  $n=0.15$  (табл.2). Поэтому зависимость теплопроводности гранита от давления и температуры можно представить в виде:

$$\lambda(P, T) = C(P) T^{-n_1(P)}, \quad (6)$$

где  $n_1 = n - \alpha P$ ,  $\alpha = dn/dP$ .

Приведенные экспериментальные данные показывают, что температурная и барическая зависимости теплопроводности твердых тел в значительной степени зависят от кристаллического состояния и блочности структуры и может



**Рис.2.** Зависимость теплопроводности гранита от давления (а) и температуры (б).

Таблица 2

## Зависимость теплопроводности (Вт/мК) гранита от давления и температуры

Т, К	Давление, МПа					
	0,1	50	100	150	200	250
273 К	2.00	2.11	2.16	2.20	2.25	2.3
323 К	1.88	2.04	2.09	2.13	2.18	2.24
373 К	1.83	1.97	2.03	2.08	2.12	2.19
423 К	1.80	1.93	1.98	2.03	2.08	2.14
473 К	1.79	1.89	1.96	2.00	2.04	2.00
523 К	1.77	1.87	1.93	1.97	2.01	2.04
n	0.19	0.20	0.19	0.17	0.17	0.15
C, Вт/м	5.86	6.49	6.46	5.81	6.11	5.54

быть описана следующим равенством

$$\lambda (PT) = C(P) T^{\pm n_1 \pm aP}, \quad (7)$$

где знак «+» – относится к аморфному состоянию, а знак «-» – к поликристаллическому блочному соединению.

### Выводы

Полученное значение для образцов гранита  $n=0.19$  ниже значения  $n=0.5$ , предложенное в модели [1], и его уменьшение под давлением до значения  $n=0.15$  может свидетельствовать о следующем:

1. Уменьшение теплопроводности гранита с ростом температуры при  $P=0.1$  МПа по закону Эйкина (2), когда

$n < 0.5$ , может указывать на то, что в процессе теплопереноса участвуют два механизма, присущие как кристаллическим, так и аморфным твердым телам (горная порода частично окристаллизованная).

2. Уменьшение показателя степени  $n$  под давлением от 0.19 до 0.15 для образцов гранита (как блочного соединения) указывает на то, что давление приводит в возбужденное неравновесное состояние границы блоков [8], что вызывает дополнительное рассеяние тепловых волн [10].

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 08-05-00343.

### Библиографический список

1. Займан Дж. Электроны и фононы. М.: И.Л., 1962. 1124 с.
2. Debye P. Vortrage under die Kinetische Theorie der Materie und Elecncicit. Berlin. 1914. 109 с.
3. Пайерлс Р. Квантовая теория твердых тел. М: И.Л., 1956. 324 с.
4. Klemens P.G. Theory of Thermal Conductivity of dielectric solids: effect of defect and microstructure at high Temperatures. // Proc.7 symposium on Therm. Phys. properties. Hol. New-Jork. 1977. N4. P.100-104.
5. Лейбфрид Г. Микроскопическая теория механических и тепловых свойств кристаллов. М: Физматгиз. 1968. 121с.
6. Селезнев В.Е., Цыпкина Н.С., Петров А.В. и др. Влияние давления до 10кбар на теплопроводность KCl, KI, NaCl и LiF// ФТТ. 1976. Т.18. В.5. С.1423-1425.
7. Alm O., Backstrom G. Thermal Conductivity of KCl up to 19 kBar. // J.of Physics and

- Chemistry of Solids. 1974. Vol.35. N3-1. P.421-424.
8. Стрельцов В.А. Напряженное состояние бикристалла, вызванное всесторонним гидростатическим сжатием. // Физ. и техн. выс. давлений. 1983. В.14. С. 24-29.
  9. Карбышев О.А., Валиев Р.З. Явление образования в поликристаллах неравновесных границ зерен при поглощении ими решеточных дислокаций. 1988. Бюлл.изобр.7, диплом №339.
  10. Toshiyuki Ninomiya. Dislocation Vibration and Phonon Scattering. // J.of the Phys. Soc of Japan. 1968. 25(3), p.830-840.
  11. Лебедев Т.С., Корчин В.А., Савенко Б.Я., Шаповал В.И., Шепель С.И., Буртный П.А. Петрофизические исследования при высоких РТ-параметрах и их геофизические приложения. Киев. Наукова Думка. 1988. 248с.
  12. Horai K., Susaki J. The effect of Pressure on the Thermal Conductivity of Silicate rocks up to 12 kBar.// Physics of the Earth and Planetary Interiors. 1989. V.55. P.292-305.
  13. Seipold U., Cutzeit W., Stromeyer D. Application of Pulse measuring techniques with cylindrical Sample Symmetry for determining the thermal Conductivity of rocks under high pressures. // Theoretical Experimental Investigations of Physical Properties of Rocks and Minerals under Extreme p,T-Conditions: Ed. by H.Stiller and M.P.Volarovich. Akademie Verlag. Berlin. 1979. P.155-162.
  14. Hughes D.S. and Savin F. Thermal Conductivity of Dielectric Solids at High Pressure // Phys.Rev. 1967. Vol 161. №3. P.861-863.
  15. Абдулагатов И.М., Эмиров С.Н., Цомаева Т.А., Гаирбеков Х.А., Аскеров С.Я. Теплопроводность пористого стекла при высоких давлениях и температурах. // ЖТФ. 1998. Т.36. №3. С. 401-405.
  16. Амирханов Х.И., Магомедов Я.Б., Эмиров С.Н., Гаджиева Р.М. Изменение теплопроводности Cd-Hg-Te при гидростатическом давлении. // ФТТ. 1975. Т.17. В.19. С.2938-2940.
  17. Эмиров С.Н., Магомедов Я.Б., Рамазанова А.Э.. Влияние давления на температурную зависимость теплопроводности антимонида индия. // Изв.РАН. Сер.физ. 2008. Т.72. №10. С.1526-1528.
  18. Амирханов Х.И., Магомедов Я.Б., Эмиров С.Н. Влияние гидростатического давления на теплопроводность некоторых халькогенидных стекол. Тез.5 Межд. конф. по физике и технике высоких давлений. М.Наука. 1975. С.109.