

УДК 536.21:592:621

## Описание температурно-барической зависимости теплопроводности естественных и искусственных КОМПОЗИТОВ\*

С.Н. Эмиров<sup>1</sup>, Ш.М. Алхасов<sup>1</sup>, В.Д. Бейбалаев<sup>1,2</sup>, А.А. Амирова<sup>3</sup>,  
Г.Г. Гаджиев<sup>3</sup>, А.А. Аливердиев<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Институт проблем геотермии ДНЦ РАН, Махачкала, 367030, Россия

<sup>2</sup> Дагестанский государственный университет, Махачкала, 367000, Россия

<sup>3</sup> Институт физики им. Х. Амирханова ДНЦ РАН, Махачкала, 367015, Россия

e-mail: aliverdi@mail.ru

Поступила в редакцию 8.10.2018

После доработки 8.10.2018

Принята к публикации 24.10.2018

Приводится анализ экспериментальных зависимостей теплопроводности образцов естественных и искусственных композитных материалов. Рассматриваются экспериментальные данные для горных пород: песчаника, гранита, мергеля, а также слюдокерамики и  $\text{CdGeAs}_2$  в температурном диапазоне 273–523 К при гидростатическом давлении 0.1–400 МПа. Выявлено, что для всех образцов характерна степенная температурная зависимость теплопроводности при фиксированном давлении на всем исследуемом диапазоне давлений. Предложено малопараметрическое описание температурно-барической зависимости, по экспериментальным данным вычислены входящие в уравнение величины.

**Ключевые слова:** теплофизика, теплопроводность, композитные материалы, процессы теплопереноса, высокие давления, уравнение состояния.

### Введение

Описание и предсказание поведения температурно-барической зависимости естественных и искусственных многокомпонентных композитных материалов является важным для множества приложений как связанных с науками о Земле (геология, геотермия), так и с прикладными задачами различных отраслей инженерии.

Влияние давления на теплопроводность твердых тел обычно рассматривается, основываясь на формуле Лейбфрида–Шлемана [1]:

$$\lambda = \text{const} \frac{Ma\theta^3}{\gamma^2 T}, \quad (1)$$

где  $M$  – молекулярный вес;  $a$  – постоянная решетки;  $\theta$  – температура Дебая;  $\gamma$  – параметр Грюнрайзена.

\* Работа выполнена при частичной поддержке гранта РФФИ 18-08-00059а.

Согласно выражению (1), давление должно приводить к линейному росту решеточной теплопроводности. Однако экспериментальные барические зависимости теплопроводности полупроводников и горных пород как правило носят нелинейный характер. Особенно это касается начальной области 0.1–100 МПа. Вместе с тем эта (как и прилегающая к ней) область представляет как фундаментальный, так и прикладной интерес.

В неупорядоченных кристаллических твердых телах атомы занимают правильное положение в узлах кристаллической решетки, но порядок расположения атомов различных сортов не соблюдается. В результате, массы атомов и их силовые константы беспорядочно меняются от узла к узлу, что вызывает рассеяние тепловых волн. Помимо этого, значительное влияние на эффективную теплопроводность  $\lambda$  оказывают границы блоков и дефекты кристаллической решетки. Поэтому процесс переноса тепла в

неупорядоченных структурах носит достаточно сложный характер [2].

Анализ экспериментальных и теоретических работ показал, что температурная зависимость теплопроводности большого класса соединений хорошо описывается степенным законом  $\lambda \sim T^n$ , в котором показатель степени  $n$  находится в пределах от  $-1$  до  $+0.5$ . Значение  $n = -1$  относится к достаточно чистым кристаллическим диэлектрикам с волновым механизмом переноса тепла [3–5], а  $n \approx 0.5$  – к аморфным твердым телам с активационным механизмом переноса тепла. Многокомпонентные поликристаллические диэлектрики, у которых имеются большое количество дефектов и нарушения симметрии кристаллической решетки, также подчиняются степенному закону с характерной величиной  $n \approx -0.5$ . В общем случае, величина и знак показателя  $n$  дает возможность оценить кристаллическую структуру исследуемого материала и преобладающие в нем процессы теплопереноса. Построению модели теплопроводности горных пород и искусственных композитных материалов в области  $0\text{--}400$  МПа на основе анализа экспериментальных зависимостей и посвящена настоящая работа.

### Результаты и обсуждение

Измерения в области температур  $273\text{--}523$  К и давления от  $0.1$  до  $400$  МПа проводились абсолютным стационарным методом, погрешность которого не превышала  $3\text{--}4\%$  [6].

Для подробного анализа экспериментальных температурной и барической зависимостей теплопроводности были взяты данные для следующих горных пород: гранита (Республика Дагестан, глубина залегания  $3020\text{--}3090$  м, пористость  $1\%$ , плотность  $\rho = 3.2 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>) [6], мелкозернистого песчаника (Республика Дагестан, глубина залегания  $4900\text{--}4950$  м, открытая пористость  $7\%$ , плотность  $\rho = 2.28 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>) [7], мергеля (Сухокумское нефтегазовое м/р, скв. № 22, глубина залегания  $3815$  м, пористость  $11.3\%$  и плотность  $\rho = 2.57 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>) [8]; а также искусственных композитных соединений: слюдокерамики (плотность  $\rho = 2.69 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>, пористость  $2\%$ ) и полупроводникового соединения CdGeAs<sub>2</sub> (поликристаллические образцы  $n$ -типа с концентрацией носителей тока  $10^{17}$  см<sup>-3</sup>).

Применив степенной закон как к переменной температуре  $T$ , так и для фиксированной  $T_0$ , можно перейти к безразмерным величинам:

$$\lambda(T, P) = \lambda(T_0, P) \cdot \left( \frac{T}{T_0} \right)^{n(P)}, \quad (2)$$

где  $\lambda(T_0, P)$  – барическая зависимость теплопроводности при фиксированной температуре  $T_0$ .

Зависимости  $n(P)$  для рассматриваемых образцов приведены на рис. 1. Представленные символами значения  $n(P)$  рассчитывались по экспериментальным температурным зависимостям для каждого давления методом наименьших квадратов.

Особо следует обратить внимание на то, что коэффициент  $n$  в выражении (2) является объек-

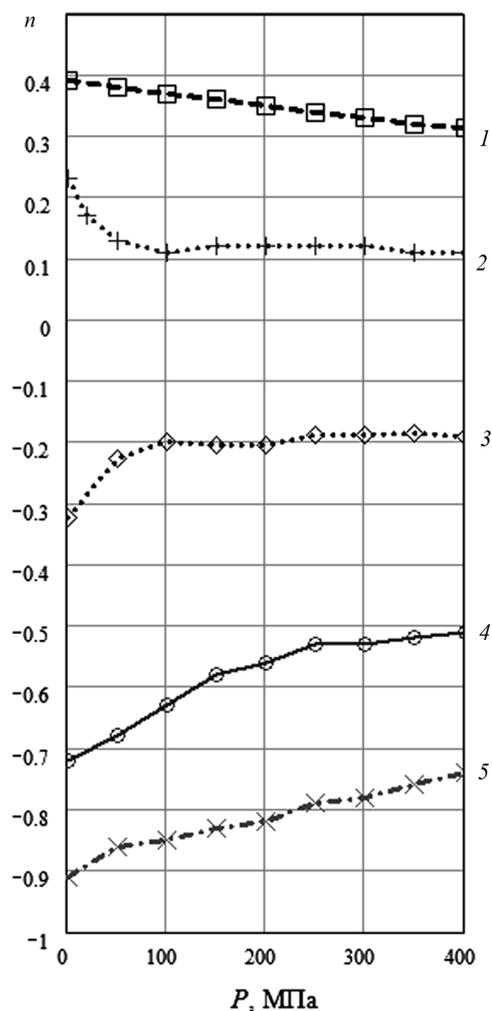


Рис. 1. Зависимость  $n(P)$  для мергеля (1), слюдокерамики (2), песчаника (3), гранита (4) и поликристаллического CdGeAs<sub>2</sub> (5)

тивным параметром, зависящим от давления и не зависящим от выбора температуры  $T_0$ . С помощью безразмерной функции

$$f(P) = \frac{\lambda(T_0, P)}{\lambda(T_0, P_0)} \quad (3)$$

перепишем (2) в виде

$$\lambda(T, P) = \lambda(T_0, P_0) \cdot f(P) \cdot \left(\frac{T}{T_0}\right)^{n(P)} \quad (4)$$

Будучи безразмерной, функция  $f(P)$  удобна для сравнительного анализа различных материалов, абсолютные значения теплопроводности которых могут различаться более чем на порядок.

Для описания  $f(P)$  во всем исследуемом диапазоне для большинства исследуемых образцов используется следующее эмпирическое представление:

$$f(P) = \left(\frac{P_0^* + P}{P_0^* + P_0}\right)^\beta, \quad (5)$$

где  $\beta$  – безразмерная константа, а  $P_0^*$  – константа, имеющая размерность давления. Если положить  $P_0 = 0$ , то выражение (5) приводится к виду:

$$f(P) = \left(1 + \frac{P}{P_0^*}\right)^\beta \quad (6)$$

Подставляя (6) в (4), температурно-барическую зависимость теплопроводности можно представить как

$$\lambda(T, P) = \lambda_0 \cdot \left(1 + \frac{P}{P_0^*}\right)^\beta \cdot \left(\frac{T}{T_0}\right)^{n(P)} \quad (7)$$

В выражение (7), определяющем теплопроводность в любой точке  $TP$ -плоскости, входят три постоянных параметра:  $\lambda_0 = \lambda(T_0, 0)$ ,  $P_0^*$ ,  $\beta$  и зависимость  $n(P)$ . Причем функция  $n(P)$  на начальном этапе всегда убывает по модулю с ростом давления. Для ряда соединений эта зависимость носит линейный или хотя бы квазилинейный характер (см. 1, 4, 5 на рис. 1), для других же – зависимость более сложная (см. 2, 3 на рис. 1). Можно также обратить внимание на то, что  $|n|$  для соединений 2, 3 существенно меньше, чем соединений 1, 2 и 4.

Значения величин  $\lambda_0$ ,  $\beta$  и  $P_0^*$ , найденные по экспериментальным точкам методом наименьших квадратов, представлены в таблице, а ре-

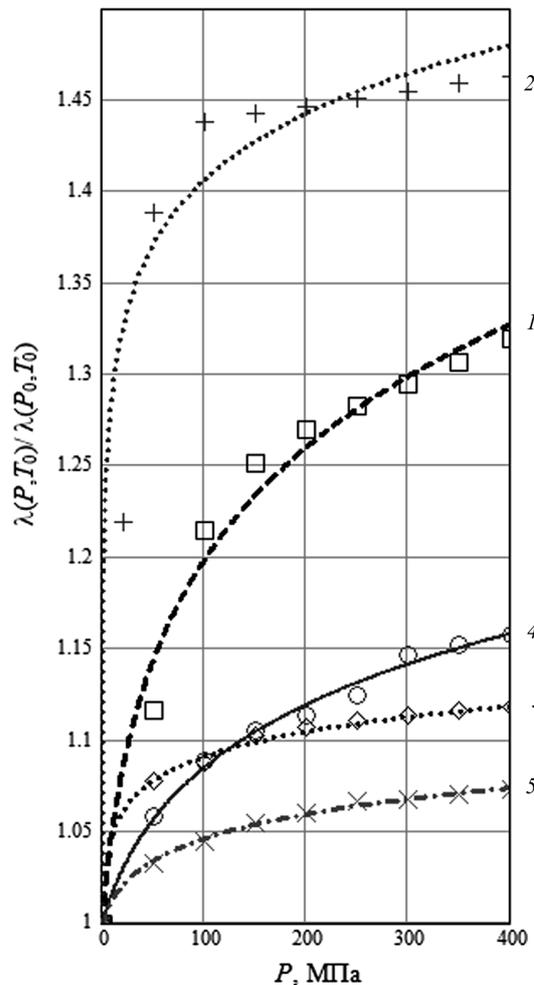


Рис. 2. Зависимость  $f(P) = \frac{\lambda(T_0, P)}{\lambda(T_0, P_0)}$ . Символами показаны экспериментальные значения, нормированные согласно (3), а линиями – расчетные согласно (5). Обозначения см. рис. 1

зультаты расчета по ним  $f(P)$  – на рис. 2. На рисунке приводятся как полученные непосредственно из экспериментальных данных согласно (3) значения (точки), так и зависимости, рассчитанные согласно выражению (5).

В таблице также приводятся значения показателя  $n$  для нулевого давления (экстраполируется от данных, полученных при атмосферном давлении) и для давления 400 МПа. Отметим, что в исследуемом барическом диапазоне атмосферное давление (0.1 МПа) можно рассматривать как малую поправку относительно нулевого давления.

Как видно из таблицы, значения константы  $P_0^*$  для образцов с квазилинейной зависимостью  $n(P)$  существенно превосходят соответствующую константу для образцов с нелинейной зависимостью  $n(P)$ .

Барические коэффициенты для представленных образцов (нумерация, как на рис. 1 и 2)

№	Образец	$\lambda_0$ , Вт/(м·К)	$\beta$	$P_0^*$ , МПа	$n(0)$	$n$ (400 МПа)
1	Мергель	1.63	0.078	10.9	0.39	0.32
2	Слюда-керамика	2.42	0.037	0.01	0.23	0.11
3	Песчаник	2.05	0.018	0.8	-0.32	-0.19
4	Гранит	3.61	0.054	28.3	-0.72	-0.51
5	CdGeAs <sub>2</sub>	14.74	0.020	11.7	-0.91	-0.74

### Заключение

Предложено малопараметрическое описание начальной области температурно-барической зависимости теплопроводности, с большой точностью описывающее поведение теплопроводности большей части исследуемых образцов.

Выявлено, что рост давления приводит к снижению температурной зависимости теплопроводности за счет уменьшения степенного показателя  $n(P)$ . Причем, если для одних соединений уменьшение  $n$  с давлением носит линейный (квазилинейный) характер во всем диапазоне 0–400 МПа, то для других имеет место быстрое изменение до 100–150 МПа, после чего значение  $n$  меняется слабо. Второй тип поведения обнаруживается в первую очередь у соединений с малым  $|n|$ .

Обнаружено, что изотермическая барическая зависимость теплопроводности для большинства соединений может быть описана простым двухпараметрическим степенным законом.

### СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ

$a$  – постоянная решетки, м;

$f(P)$  – безразмерная барическая зависимость теплопроводности, нормализованная на точку ( $T=T_0, P=0$ );

$M$  – молекулярный вес, а. е. м.;

$n$  – степенной параметр температурной зависимости теплопроводности;

$P$  – давление, Па;

$P_0^*$  – второй параметр барической зависимости теплопроводности, Па;

$T$  – температура, К;

$T_0$  – фиксированная температура, выбиралась равной 273 К;

$\beta$  – степенной параметр барической зависимости теплопроводности;

$\gamma$  – параметр Грюнайзена;

$\lambda_0 = \lambda(T_0, 0)$  – значение теплопроводности при  $T=T_0, P=0$ ;

$\lambda$  – теплопроводность, Вт/(К×м);

$\theta$  – температура Дебая, К.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лейбфрид Г. Микроскопическая теория механических и тепловых свойств кристаллов. М.: Физматгиз, 1963. 121 с.
2. Оскотский В.С., Смирнов И.А. Дефекты в кристаллах и теплопроводность. М.: Наука, 1972. 160 с.
3. Eucken A. Über die Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit fester Nichtmetalle // Ann. d. Phys. 1911. V. 339. Iss. 2, P. 185–221.
4. Debye P., Nernst W., Smoluchowski M., et al. Vorträge über die Kinetische Theorie der Materie und Electricitat. Berlin: V. G. Teubner, 1914. 196 p.
5. Займан Д. Электроны и фононы. М.: ИЛ, 1962. 488 с.
6. Эмиров С.Н., Бейбалаев В.Д., Рамазанова А.Э., Давудов И.А., Амирова А.А., Аливердиев А.А. О температурных и барических закономерностях изменения теплопроводности композитных материалов // Известия РАН. Серия Физическая. 2018. Т. 82. № 7. С. 979–982. DOI: 10.1134/S0367676518070177
7. Emirov S.N., Beybalaev V.D., Gadzhiev G.G., Ramazanov A.E., Amirova A.A., Aliverdiev A.A. To the description of the temperature and pressure dependences of the thermal conductivity of sandstone and ceramics // Journal of Physics: Conference Series. 2017. V. 891. 012335.
8. Эмиров С.Н., Бейбалаев В.Д., Рамазанова А.Э., Гаджиев Г.Г., Амирова А.А., Аливердиев А.А. О температурных и барических закономерностях изменения теплопроводности горных пород // Вестник Новгородского государственного университета им. Ярослава Мудрого. 2017. Т. 103. № 5. С. 52–66.

### Description of the temperature-pressures dependence of thermal conductivity of natural and artificial composites

S.N. Emirov<sup>1</sup>, Sh.M. Alkhasov<sup>1</sup>, V.D. Beybalaev<sup>1,2</sup>, A.A. Amirova<sup>3</sup>, G.G. Gadzhiev<sup>3</sup>, A.A. Aliverdiev<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Institute for Geothermal Researches DSC of Russian Academy of Sciences – Makhachkala, 367030, Russia

<sup>2</sup> Dagestan State Technical University, Makhachkala, 367000, Russia

<sup>3</sup> Institute of Physics DSC of Russian Academy of Sciences, Makhachkala, 367015, Russia e-mail: aliverdi@mail.ru

The article presents the analysis of thermal conductivity of natural and artificial composite materials samples. The experimental dependences, obtained by the absolute stationary method

for the rocks such as sandstone, granite, marlstone, as well as mica-ceramic and CdGeAs<sub>2</sub> semiconductor compound, were considered. These dependencies were obtained within the temperature range of 273–523 K at hydrostatic pressure of 0.1–400 MPa. The experimental error of the method did not exceed 3–4%. For all considered samples the power-law temperature dependence of the thermal conductivity at a fixed pressure was found in the whole considered pressure range. It was also established that the increase in pressure leads to a decrease in the thermal conductivity temperature dependence due to the power index of temperature dependence decrease. With this, for some compounds the power index of temperature dependence decrease with pressure bears linear (quasi linear) character within the whole range of 0.1–400 MPa, while for other compounds the fast change to 100–150 MPa occurs, after which the value of the power index of temperature dependence changes slightly. The second behavior is observed primarily for the compounds with a small absolute value of the index. The analysis of the isothermal baric dependence of the thermal conductivity revealed that for most compounds it could be described by a two-parameter power law. Thus, we have proposed a low-parameter equation for the temperature-pressure dependence, which well describes all experimental results. These dependence parameters were computed from the experimental data by the least squares method.

**Keywords:** thermal physics, thermal conductivity, composite materials, heat transfer processes, high pressures, equation of state.

## REFERENCES

1. **Leibfried G.** *Mikroskopicheskaya teoriya mekhanicheskikh i teplovykh svoystv kristallov* [Microscopic theory of mechanical and thermal properties of crystals]. Moscow: Fizmatgiz, 1963. 121 p. In Russ.
2. **Oskotsky V.S., Smirnov I.A.** *Defekty v kristallakh i teploprovodnost'* [Defects in crystals and thermal conductivity]. Moscow: Nauka, 1972. 160 p. In Russ.
3. **Eucken A.** Über die Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit fester Nichtmetalle. *Ann. d. Phys.*, 1911, vol. 339, no. 2, pp. 185–221.
4. **Debye P., Nernst W., Smoluchowski M., et al.** *Vorträge über die Kinetische Theorie der Materie und Electricität*. Berlin: B. G. Teubner, 1914. 196 p.
5. **Ziman J.Z.M.** *Elektrony i fonony* [Electrons and Fonons]. Moscow: IL, 1962. 488 p. In Russ.
6. **Emirov S.N., Beybalaev V.D., Ramazanova A.E., Davudov I.A., Amirova A.A., Aliverdiev A.A.** O temperaturnykh i baricheskikh zakonomernostyakh izmeneniya teploprovodnosti kompozitnykh materialov [On temperature and pressure patterns of change in thermal conductivity of composite materials]. *Izvestiya RAN. Seriya Fizicheskaya – Proceedings of the RAS. Physical Series*, 2018, vol. 82, no. 7, pp. 979–982. In Russ. DOI: 10.1134/S0367676518070177
7. **Emirov S.N., Beybalaev V.D., Gadzhiev G.G., Ramazanova A.E., Amirova A.A., Aliverdiev A.A.** To the description of the temperature and pressure dependences of the thermal conductivity of sandstone and ceramics. *Journal of Physics: Conference Series*, 2017, vol. 891, 012335.
8. **Emirov S.N., Beibalaev V.D., Ramazanova A.E., Gadzhiev G.G., Amirova A.A., Aliverdiev A.A.** O temperaturnykh i baricheskikh zakonomernostyakh izmeneniya teploprovodnosti gornykh porod [On the temperature and pressure laws governing changes in the thermal conductivity of rocks]. *Vestnik Novgorodskogo gosudarstvennogo universiteta im. Yaroslava Mudrogo – Vestnik of Yaroslav the Wise Novgorod State University*, 2017, vol. 103, no. 5, pp. 52–66. In Russ.