

УДК 550.362

ТЕМПЕРАТУРОПРОВОДНОСТЬ МИНЕРАЛЬНЫХ КОМПОНЕНТ МАНТИЙНОГО ВЕЩЕСТВА («ПИРОЛИТА») В ДИАПАЗОНЕ ТЕМПЕРАТУР ОТ КОМНАТНЫХ ДО ПЛАВЛЕНИЯ (300–1700 К)

Г. И. Петрунин, Е. В. Орлик

(кафедра физики Земли)

E-mail: georopov@phys.msu.ru

На базе установки, созданной в лаборатории геотермики физического факультета МГУ, были получены данные о теплопроводности минеральных компонент мантийного вещества вплоть до температуры плавления. Использованный метод температурных волн позволил исключить влияние теплообмена излучением с поверхности образца в окружающее пространство на результаты эксперимента и получить уточненные данные об этой важной тепловой характеристике.

Тепловые свойства горных пород менее всего изучены в области высоких температур, но именно на пути расширения диапазона в эту область могут быть исследованы характерные особенности поведения тепловых параметров минерального вещества Земли, выделены в нем различные механизмы передачи тепловой энергии, оценен их вклад в суммарную теплопроводность и разработаны способы экстраполяции лабораторных значений к натуральным условиям глубинных частей оболочки.

Недостаток данных по теплофизическим характеристикам породообразующих минералов на интервале температур верхней мантии (800 ÷ 1800 К) объясняется сложностью высокотемпературного эксперимента. По мере увеличения температуры наряду с техническими неудобствами возникают принципиальные методические трудности проведения опыта, связанные с возрастающим влиянием теплообмена излучением с поверхности изучаемого объекта на пространственно-временное распределение температуры в нем. Степень интенсивности этого влияния описывается безразмерным параметром Био $Bi = \alpha L \lambda^{-1}$, который в общем случае неизвестен и плохо поддается определению. В экспериментах с металлами и другими высокотеплопроводными материалами удается, как правило, соответствующим выбором характеристической длины образца достичь соотношения $Bi \ll 1$ и свести его роль к малой поправке. Совершенно другая ситуация возникает в случае низкотеплопроводных веществ, для которых уже при $T \approx 1000$ К и минимально возможных толщинах образца $L \approx 0.3 \div 0.5$ см параметр Bi может быть сравним с единицей и не учет его приводит к существенным ошибкам в измеряемых величинах (до 100% и более).

На наш взгляд, наиболее перспективным методом измерения комплекса тепловых свойств в области высоких температур продолжает оставаться регулярный тепловой режим 3-го рода или метод темпе-

ратурных волн. Как показывает теоретический анализ и опыт, он позволяет добиться уменьшения влияния величины Bi на результаты измерений путем увеличения частоты периодически вводимой в образец мощности, что было использовано в экспериментах с высокотеплопроводными материалами [1]. Для низкотеплопроводных диэлектриков такой путь существенного увеличения частоты модуляции мощности мало приемлем, так как из-за сильного поглощения температурных волн резко уменьшается амплитуда регистрируемых колебаний температур, а следовательно, и точность измерения. Однако сам факт частотной зависимости искажающего влияния Bi может быть использован для нахождения величины этого параметра и исключения влияния теплообмена излучением на результаты измерений.

Вторая трудность — техническая, связанная с осуществлением надежной регистрации полезного сигнала. Для измерения теплоемкости и теплопроводности вещества необходимо знание подводимой к образцу мощности. Удобным способом нагрева в этом случае являются контактный нагрев малоинерционным проволочным нагревателем либо нагрев электронным пучком. Однако, как показывает практика работы с минералами и горными породами, в области высоких температур при контактном нагреве возникают дополнительные сложности регистрации температурных пульсаций термометрическим методом. Эти сложности обусловлены электромагнитными наводками, возникающими в регистрирующей цепи термометра, за счет существенного возрастания электропроводности образца по мере увеличения температуры. Именно этот эффект ограничивает верхний предел комплексного измерения тепловых свойств минералов на установке, описанной в работе [2]. Аналогичная картина наблюдается при температурах 1000–1200 К на установках, использующих электронный нагрев. В последнем случае возникают дополнительные сложности с покрыти-

ем поверхности образца электропроводным материалом.

Существует способ нагрева образца, лишенный этого недостатка. Это бесконтактный нагрев световым источником [3]. Следует отметить, что в этом случае появляется сложность с определением величины мощности, вводимой в образец, так как она сильно зависит от свойств поверхности, в частности от степени черноты образца. Однако указанные сложности, проявляющиеся при измерении теплоемкости, не так существенны, поскольку эта важная энергетическая характеристика имеет значительный рост в области 300–800 К, а затем ее величина выходит на почти постоянное значение, имея небольшой линейный рост, который можно оценить, экстраполируя данные низко- и среднетемпературного диапазона. Кроме того, напыляя поверхность образца веществом с известными поглощательными свойствами, например графитом, можно измерять абсолютное значение теплоемкости. Если же поглощательные свойства поверхности неизвестны, но остаются постоянными в течение эксперимента, то можно получать данные об изменении относительной величины теплоемкости.

Таким образом, наиболее неизученными характеристиками порообразующих минералов в высокотемпературной области остаются температуропроводность и теплопроводность. Исходя из этого в представленной работе при выборе методики упор сделан на необходимость максимально поднять температуру измерения температуропроводности геофизических сред с сохранением точности измерения. За основу была взята световая установка, работающая в регулярном режиме 3-го рода, описанная в работе [3]. Высокая информативность метода температурных волн, связанная с возможностью варьировать частоту и амплитуду вводимой в образец мощности, обеспечивает не только комплексность, надежность и экспрессность измерений, но и учет влияния теплообмена с поверхности объекта на результаты измерений. Реализованный на объектах в форме пластин, данный метод дает дополнительные преимущества, продиктованные простотой геометрии и небольшими размерами образца, что является особенно важным для труднообрабатываемых и дефицитных материалов. Кроме того, малые размеры объекта существенно уменьшают технические трудности по созданию однородного теплового поля в рабочем объеме, сокращают время выхода на регулярный режим, а применение бесконтактного радиационного источника периодически изменяющейся мощности дает возможность существенно подавить электромагнитные наводки на термопару.

Наиболее удобной формой образца для световой установки является бесконечная пластина. Образец изготавливается в виде цилиндра, диаметр d и высота H которого удовлетворяют соотношению $d/H \approx 3 \div 5$. Величина температуропроводно-

сти определяется с помощью измерения разности фаз между периодически вводимой в образец мощностью и регистрируемыми колебаниями температуры. Решение соответствующего уравнения теплопроводности можно найти в работе [1]. Приведем окончательное выражение для разности фаз:

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{\operatorname{Bi}^2(A_s - B_s) - 4\kappa_1 \operatorname{Bi} B_c - \kappa_1^2(A_s + B_s)}{\operatorname{Bi}^2(A_s + B_s) + 4\kappa_1 \operatorname{Bi} A_c + \kappa_1^2(A_s - B_s)}, \quad (1)$$

где $A_s = \operatorname{sh} \kappa_1 \cos \kappa_1$, $A_c = \operatorname{ch} \kappa_1 \cos \kappa_1$, $B_s = \operatorname{ch} \kappa_1 \sin \kappa_1$, $B_c = \operatorname{sh} \kappa_1 \sin \kappa_1$, $\kappa_1 = \kappa/\sqrt{2}$, $\kappa^2 = \omega L^2/a = \operatorname{Pd}$ — критерий Предводителя, ω — частота колебаний мощности, L — толщина образца, a — температуропроводность.

Из уравнения (1) видно, что разность фаз является однозначной функцией параметров Bi и κ . Трудности экспериментов при высоких температурах связаны именно с присутствием в решении неизвестного параметра Bi . Как указывалось выше, регулярный режим 3-го рода позволяет разрешить эту неопределенность путем проведения измерений на двух частотах, ни один из других тепловых режимов не обладает этим преимуществом. Методика определения Bi , а значит, и температуропроводности предложена и описана в работе [4]. Обычно строится зависимость сдвига фазы φ_1 для ω_1 , от сдвига фазы φ_2 для ω_2 при различных значениях параметра Bi . Как показывает практика, измерения удобно проводить на частотах $\omega_2 = 2\omega_1$. По измеренным φ_2 и φ_1 определяют Bi , затем соответствующее κ и, наконец, температуропроводность по формуле

$$a = \frac{\omega L^2}{\kappa^2}.$$

Основное отличие нашей установки от установки, описанной в [3], заключается в применении новой конструкции нагревателя, которая позволила поднять среднюю температуру образца вплоть до 2000 К при вводимой в печь мощности не более 1 кВт. Кроме того, был обновлен аппаратный парк более современными и точными приборами.

Для проверки надежности описываемой аппаратуры с целью выяснения возможной систематической погрешности она подверглась тщательной проверке. Была проведена калибровка установки в области низких температур (до 600 К) на плавленом кварце марки КВ, который считается образцовым веществом. Для устранения возможности прямого просвечивания кварца его поверхность напылялась тонким слоем металла. В дальнейшем работоспособность установки, откалиброванной на плавленом кварце, проверялась в широком температурном интервале на окиси алюминия. Суммарная систематическая погрешность измерения температуропроводности не превосходила 6%. Следует заметить, что случайная погрешность в эксперименте была значительно меньше.

Для работы были отобраны четыре группы образцов: пироксеновая, оливиновая, гранатовая и эклогитовая. Всего измерено 12 образцов в интервале температур от комнатной до температуры плавления этих веществ. Для исключения прямого просвечивания поверхность всех образцов покрывалась графитом. Результаты полученных температурных зависимостей температуропроводности приведены на рис. 1–4, каждый из которых содержит результаты измерений одной серии. На этих же рисунках приведены данные других авторов.

Основные выводы, которые можно сделать из анализа экспериментальных данных, сводятся к следующим положениям:

1. Температуропроводность всех исследованных образцов в интервале температур 300–1000 К уменьшается с ростом температуры по закону, близкому к $1/T$. Характер поведения величины, обратной температуропроводности, для большинства плотных объектов в этом температурном интервале может быть описан формулой $a^{-1} = A + BT$, где $B = 0.15 \div 0.25 \text{ с/см}^2 \text{ К}$, $A = 10 \div 30 \text{ с/см}^2$.

2. Температуропроводность образцов, взятых из одной серии, но имеющих меньшую пористость, выше температуропроводности более пористых образцов. Температуропроводность последних в области температур выше 1000 К имеет тенденцию к росту.

3. На рисунках видно, что температуропроводность всех образцов достигает минимума. Для

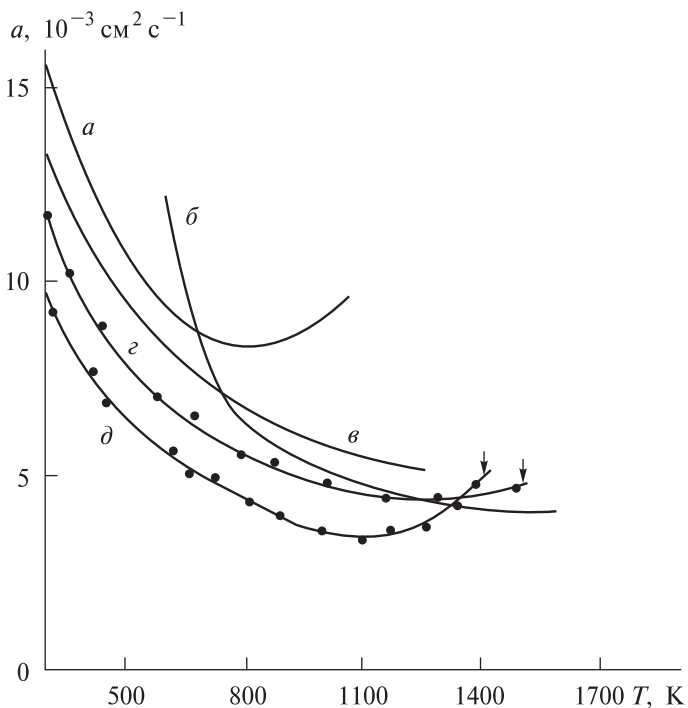


Рис. 1. Зависимость температуропроводности пироксенов от температуры. Литературные данные: *а* — жадеит [5], *б* — энстатит [6], *в* — энстатит [7]. Данные настоящей работы: *г* — пироксен (E_{p85}) (пористость < 1%), *д* — пироксен (E_{p60}) ($\approx 8\%$); \uparrow — начало плавления образца

некоторых образцов температуропроводность имеет небольшой рост.

4. Значения температуропроводности образцов различной пористости, взятых из одной серии, в области температур плавления приближаются к одинаковой величине, соответствующей температуропроводности плотных стабильных образцов.

При исследовании тепловых свойств минералов и горных пород в области высоких температур многими исследователями отмечался рост значений тепло- и температуропроводности, что объяснялось появлением радиационной составляющей теплопереноса. Однако следует отметить, что эти авторы обычно используют стационарные или импульсные методы измерения, не позволяющие учитывать влияние теплообмена излучением на результаты измерения. Те из авторов, которые применяли регулярный режим 3-го рода, проводили измерения на монокристаллах минералов в предположении равенства нулю параметра Био.

Мы предполагаем, что отмеченный многими исследователями рост тепло- и температуропровод-

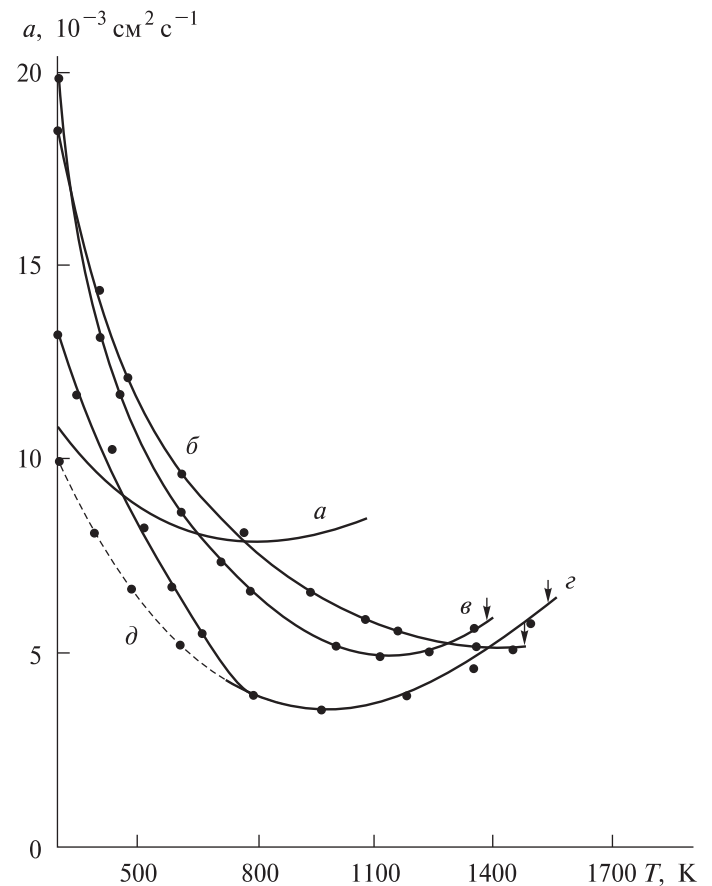


Рис. 2. Зависимость температуропроводности граната от температуры: *а* — литературные данные [5]; *б*, *в* и *г* — данные настоящей работы (пористость граната < 1%, $\approx 2\%$ и $\approx 6\%$ соответственно); — обратный ход кривой *г*; \uparrow — начало плавления образца

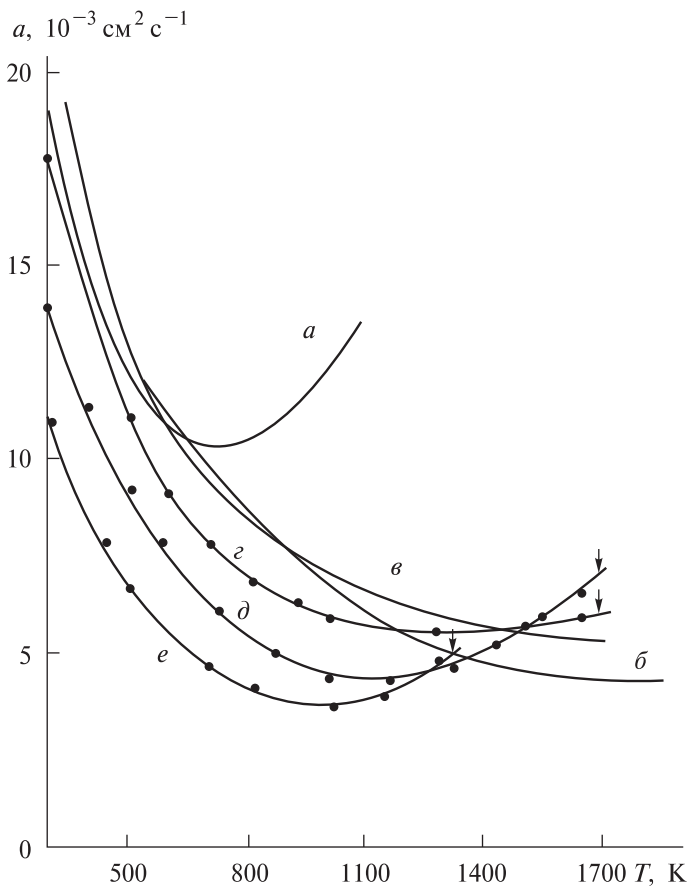


Рис. 3. Зависимость температуропроводности оливина от температуры. Литературные данные: *a* — оливин (монокристалл) [5], *б* — оливин [6], *в* — форстерит [7]. Данные настоящей работы: *г* — оливин (пористость <math>< 1\%</math>), *д* — оливин ($\approx 10\%$), *е* — фаялит ($\approx 20\%$); \uparrow — начало плавления образца

ности в значительной степени обусловлен именно причиной неучета влияния потерь тепла излучением с поверхности образца на результаты измерения (пример — данные работы [6]). Фазово-частотный вариант регулярного режима 3-го рода, который применялся нами, позволяет учесть это влияние. В то же время наблюдаемый слабый рост температуропроводности на рис. 1–4, на наш взгляд, обусловлен не радиационным переносом в веществе, а другими причинами. Следует также отметить, что наблюдаемый рост в наших экспериментах намного меньше приведенных литературных данных; кроме того, сам рост наступает при значительно больших температурах.

Для объяснения полученных результатов требуется отдельно рассмотреть характер поведения температуропроводности образцов различной пористости, но взятых из одной серии. Образцы повышенной пористости в ходе нагрева претерпевали необратимые изменения, такие как растрескивание и разложение. Существование необратимых процессов подтверждается характером обратного хода кривых $a(T)$, а также изучением состояния этих образ-

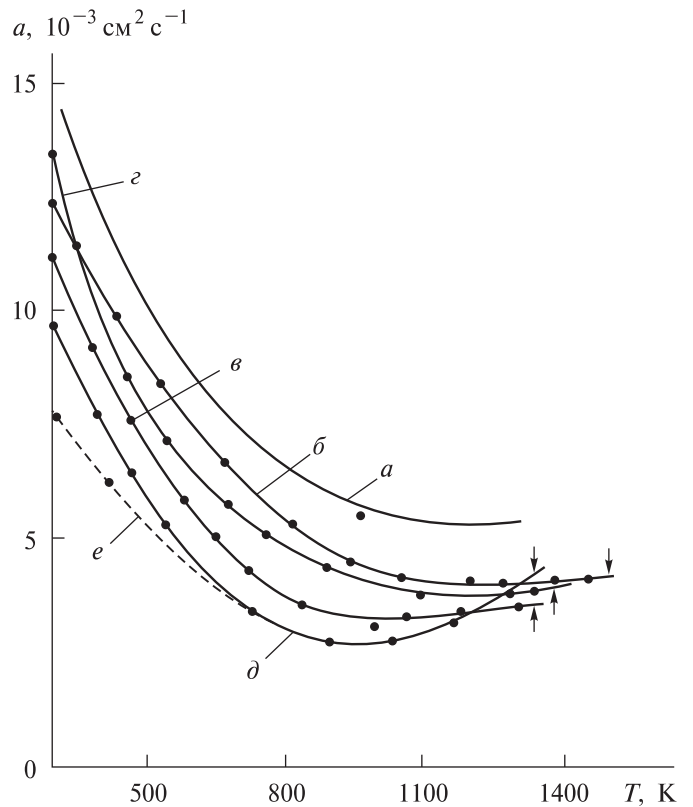


Рис. 4. Зависимость температуропроводности эклогита от температуры: *a* — литературные данные [5]; *б*, *в*, *г*, и *д* — данные настоящей работы (плотность эклогита 3.68, 3.57, 3.51 и 3.24 г/см³ соответственно); *е* — обратный ход кривой *д*; \uparrow — начало плавления образца

цов после эксперимента. Учитывая, что масса образца практически не изменялась, что проверялось вторичным взвешиванием, следует предположить, что в процессе нагрева происходило в основном термическое разрушение, а также улетучивание растворенных газов. Образующиеся при этом поры и микротрещины в таких образцах занижают величину температуропроводности в области низких и средних температур. В области же высоких температур в этих образцах возможен радиационный теплоперенос в порах, который, естественно, повлечет за собой «кажущееся» увеличение температуропроводности самого вещества. Подтверждением наших аргументов служит кривая температуропроводности фаялита, который является достаточно пористым образцом. Присутствие в этом веществе большого процента ионов железа препятствует возникновению существенного радиационного теплопереноса в образце, и в то же время для него наблюдался рост температуропроводности.

Следует отметить еще одну особенность поведения кривых. Почти все значения температуропроводности образцов одной серии, независимо от их плотности, в области предплавления стремятся к одной и той же величине. Такое поведение для

пористых образцов свидетельствует об исчезновении пор в области предплавления и, следовательно, о выравнивании значения температуропроводности со значением этого параметра для более плотных стабильных образцов.

Характер поведения температуропроводности плотных стабильных образцов дает возможность сформулировать это свойство во всем температурном интервале. В области температур 300–1000 К величина температуропроводности с хорошей степенью точности подчиняется закону $1/T$, что подтверждает теоретическую модель. В температурном интервале выше 1000 К этот параметр постепенно выходит на постоянное значение, соответствующее нижнему пределу температуропроводности при данных условиях. Существование минимального значения для температуропроводности отражает тот факт, что длина свободного пробега фонона l не может неограниченно уменьшаться. Нижним пределом ее значения должна служить величина, соизмеримая с постоянной решетки. Если минимальное время жизни фонона τ_{\min} определить максимальной частотой фононного спектра, то в дебаевском приближении получим

$$l_{\min} = V\tau_{\min} = \frac{V}{\nu_D} = \left(\frac{4\pi M}{3N_A \rho} \right)^{1/3}, \quad (2)$$

где ν_D — максимальная частота дебаевского спектра, M — средний атомный вес вещества, ρ — плотность, V — скорость звука в веществе. Для пироксена, оливина, граната и эклогита расчет по формуле (2) дает практически одинаковый результат: $l_{\min} \approx 3.5 \text{ \AA}$.

Расчет нижнего значения длины свободного пробега фонона на основе опытных данных можно выполнить, если воспользоваться дебаевской формулой для коэффициента теплопроводности, из которой получается выражение для коэффициента температуропроводности

$$a_{\min} = \frac{1}{3} V l_{\min}, \quad (3)$$

где длина свободного пробега фонона обратно пропорциональна абсолютной температуре $l \sim T^{-1}$.

Как показано выше, этот характер подтверждается полученными экспериментальными данными лишь до температуры порядка 1000 К. Наблюдаемое расхождение теории с экспериментом в высоко-

температурной области можно объяснить тем, что длина свободного пробега фонона достигает своего нижнего предела. Из рис. 1–4 для этих веществ легко определить соответствующие значения нижнего предела коэффициента температуропроводности: $(4.5, 5.0, 5.5, \text{ и } 4.0) \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{с}$. Если воспользоваться данными по скоростям звука [8], то для пироксена, оливина и граната получим $l_{\min} \approx 2.8, 3.2 \text{ и } 2.8 \text{ \AA}$ соответственно. Полученные значения нижней границы длины свободного пробега фонона на основе экспериментальных данных близки к вычисленному значению в дебаевском приближении, однако они меньше последней оценки. Это расхождение можно объяснить тем, что в высокотемпературной области плотность фононного спектра лучше описывается моделью Эйнштейна, чем моделью Дебая. Поскольку эйнштейновская частота фононов выше граничной частоты фононов в модели Дебая, получим, что значение нижней границы длины свободного пробега фононов, вычисленных по формуле (2), необходимо уменьшить.

Несмотря на хорошее совпадение экспериментальных данных с приведенными расчетами, окончательная оценка значения нижнего предела температуропроводности требует дополнительного изучения.

Литература

1. Краев О.А., Стельмах А.А. // Исследования при высоких температурах. Новосибирск, 1966. С. 55.
2. Попов В.Г., Петрунин Г.И., Нестеров А.Г. // МГУ. М., 1981. С. 29. Рукопись деп. в ВИНТИ. № 47444-81 деп.
3. Петрунин Г.И., Юрчак Р.П. // ТВТ. 1971. № 3. С. 622.
4. Петрунин Г.И., Юрчак Р.П. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 1971. **12**, № 5. С. 613.
5. Kanamori H., Fujii N., Mizutani H. // J. Geophys. Res. 1968. **73**, N 2. P. 595.
6. Schatz J.F., Simmons G. // J. Geophys. Res. 1972. **77**, N 35. P. 6966.
7. Kingery W.D., Francl J., Coble R.L., Vasilos T. // J. Amer. Ceram. Soc. 1954. **37**, N 2, part II. P. 107.
8. Жарков В.Н., Трубицын В.П. Физика планетных недр. М., 1980.

Поступила в редакцию
22.06.07