

01;03;05

Газокинетическая модель теплопроводности гетерогенных веществ

© С.О. Гладков

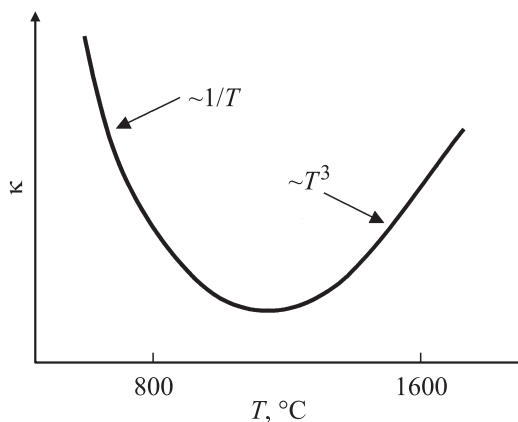
Московский государственный областной университет,
105005 Москва, Россия
e-mail: Sglad@newmail.ru

(Поступило в Редакцию 20 марта 2007 г.)

Для произвольного типа пористых структур предложен теоретический подход вычисления их коэффициента теплопроводности κ как функции пористости ξ , температуры T , плотности ρ и ряда других параметров. Общий алгоритм вычисления основан на теории неравновесных процессов. Его модификация на языке газокинетического приближения позволяет получить компактные формулы для κ и легко оценить соответствующие зависимости. На конкретном примере такого очень важного в практическом отношении огнеупорного вещества, как бетон, проведено сравнение теоретических формул с экспериментальными результатами и показано их хорошее соответствие.

PACS: 44.30.+v

В настоящее время весьма актуальны исследования теплопроводности сильно неупорядоченных пористых структур, в особенности огнеупорных материалов, что продиктовано широчайшим спектром их применения в промышленных целях. Сложность теоретического описания процесса переноса тепла в пористых структурах при высоких температурах заключается в том, что, во-первых, имеются как минимум два механизма теплопереноса: фоновый и фотонный и, во-вторых, две фазы: собственно материала и газонаполненного порового пространства. Экспериментально наблюдаемые зависимости коэффициента теплопроводности от температуры $\kappa(T)$ качественно можно проиллюстрировать рисунком, из которого явно прослеживается нетривиальная экстремальная точка, соответствующая минимуму этой функции [1,2]. С целью адекватного теоретического описания процесса теплопереноса в пористых структурах необходимо подробно остановиться на некоторых тонких физических моментах и выделить механизмы диссипации энергии, которые позволяют объяснить наблюдающееся поведение $\kappa(T)$.



Схематическая зависимость коэффициента теплопроводности от температуры. Приведенная кривая соответствует и теории, и эксперименту.

Зная поведение коэффициента теплопроводности κ в зависимости от температуры в области высоких температур $T \gg \bar{\theta}_D$, можно прогнозировать оптимальные режимы применения данных материалов. Температура Дебая $\bar{\theta}_D$ соответствует нескольким сотням градусов по шкале Кельвина и как параметр характеризует некоторую среднюю энергию тепловых колебаний атомов в виде зависимости $k_B \bar{\theta}_D \approx \frac{\hbar c_s}{\bar{a}}$, где k_B — постоянная Больцмана, \hbar — постоянная Планка, c_s — средняя скорость звука в материале, \bar{a} — среднее межатомное расстояние, которое можно оценить по формуле

$$\bar{a} = \left(\frac{V - V_1}{N} \right)^{1/3},$$

где V — объем материала, V_1 — объем, занимаемый порами, N — количество атомов в объеме $V - V_1$.

Заметим, что далее будем пользоваться системой единиц, в которой постоянная Больцмана положена равной единице ($k_B = 1$).

Для теоретического описания процесса теплопереноса в сложных гетерогенных структурах мы воспользовались методикой вычисления, изложенной ранее, исходя из которой общее выражение для коэффициента теплопроводности пористой среды можно представить в следующем аддитивном виде [2–4]:

$$\begin{aligned} \kappa = & \left(1 - \frac{\xi}{\xi_{cr}} \right)^2 \kappa_{00} + \frac{\xi}{\xi_{cr}} \left(1 - \frac{\xi}{\xi_{cr}} \right) \kappa_{01} \\ & + \frac{\xi}{\xi_{cr}} \left(1 - \frac{\xi}{\xi_{cr}} \right) \kappa_{10} + \left(\frac{\xi}{\xi_{cr}} \right)^2 \kappa_{11}, \end{aligned} \quad (1)$$

где коэффициент пористости структуры $\xi = \frac{V_1}{V}$, κ_{00} — коэффициент теплопроводности основной матрицы, κ_{11} — коэффициент теплопроводности пор, κ_{01} — фоновый-фотонный теплопроводность на границе контакта пор с основной матрицей, а κ_{10} — фотон-фоновый теплопроводность.

Параметр ξ_{cr} характеризует так называемый порог перколяции. Его значение определяется из условия „протекания“, т.е. тем значением коэффициента пористости, которое соответствует уже не диэлектрическому материалу, как в нашем случае, а материалу, как бы состоящему из одних только пор. Для разных моделей величина этого параметра разная, но в нашем случае удобно выбрать его из модели шариков, заполняющих всю диэлектрическую матрицу. Легко показать, что для этой модели $\xi_{cr} = \frac{\pi}{6}$.

Уравнение (1) учитывает пористую структуру технических керамических материалов, различие механизмов теплопереноса в порах и основной матрице, наличие при работе высокотемпературных промышленных агрегатов механизма переноса тепла излучением и фонон-фотонные взаимодействия.

Удобство использования выражения (1) заключается в том, что его можно переписать значительно компактней и проще, воспользовавшись газокинетическим приближением [5,6]. В обосновании применимости этого подхода к нашей задаче нет нужды по той простой причине, что практически во всех задачах кинетики только этот подход используется при оценках теплопроводности и других неравновесных явлений, показывая блестящее согласие с экспериментами.

Впервые представления кинетической теории газов применил Дебай для описания теплопроводности фононного „газа“ сплошного диэлектрика, и был получен качественно верный результат, согласующийся с опытом: длина свободного пробега фононов в области высоких температур ($T \gg \bar{\theta}_D$) оказалась обратно пропорциональной температуре [6].

Итак,

$$\kappa_{00} = \frac{1}{3} c_{\text{phon}} c_s^2 \tau_{\text{phon}}, \quad (2)$$

где c_{phon} — фононная теплоемкость единицы объема основной матрицы, ее зависимость от температуры определяется формулой [8]:

$$c_{\text{phon}} = \begin{cases} \frac{1}{a^3} \left(\frac{T}{\bar{\theta}_D}\right)^3, & \text{если } T \ll \bar{\theta}_D, \\ \frac{1}{a^3}, & \text{если } T \gg \bar{\theta}_D; \end{cases} \quad (3)$$

τ_{phon} — время фононной релаксации, связанное с рассеянием фононов на различных неоднородностях структуры и, в частности, на границах контакта пор с основной матрицей;

$$\kappa_{01} \approx \frac{1}{3} c_{\text{phon}} c_s^2 \tau_{\text{phon-phot}}, \quad (4)$$

где $\tau_{\text{phon-phot}}$ — время релаксации фононов на границе контакта, обусловленное их связью с неравновесными фотонами;

$$\kappa_{10} \approx \frac{1}{3\varepsilon_0\mu_0} c_{\text{phot}} c^2 \tau_{\text{phot-phon}}, \quad (5)$$

где c_{phot} — фотонная (лучистая) теплоемкость единицы объема пор, ε_0 — диэлектрическая проницаемость

основной матрицы, а μ_0 — ее магнитная проницаемость. Их происхождение (как и ε_1 , и μ_1 (см. ниже)) связано с обычным физическим фактом изменения фазовой скорости света в веществе.

Для фотонной теплоемкости имеет место соотношение [7]:

$$c_{\text{phot}} \approx \left(\frac{T\sqrt{\varepsilon_1\mu_1}}{\hbar c}\right)^3, \quad (6)$$

где c — скорость света в вакууме, ε_1 — диэлектрическая проницаемость пор, μ_1 — их магнитная проницаемость.

Формула (6) справедлива практически во всем рабочем температурном диапазоне, $\tau_{\text{phot-phon}}$ — время релаксации фотонов, связанное с их рассеянием на фононах вблизи границы контакта фаз (поры–основная матрица).

Представив аналогичным образом поток фотонов как фотонный „газ“ для коэффициента κ_{11} (аналогично κ_{00}) получим:

$$\kappa_{11} \approx \frac{1}{3\varepsilon_1\mu_1} c_{\text{phot}} c^2 \tau_{\text{phot}}, \quad (7)$$

где τ_{phot} — чисто фотонное время релаксации в пределах поры.

Здесь стоит заметить, что формула (7) верна для любого типа электромагнитного излучения, вне зависимости от его происхождения: это может быть поток фотонов из основной матрицы в поры в виде лучистого излучения, связанный с ее (основной матрицы) перегревом, а может быть черное излучение [5], обусловленное их неравновесным состоянием. В обоих случаях выполняется хорошо известный из физики элементарных частиц принцип неразличимости, или принцип тождественности частиц.

Проанализируем формулу (1) с учетом всего вышесказанного для случая, когда поры заполнены газом. В этом случае фотоны с длиной волны, намного большей среднего размера молекул, будут рассеиваться на молекулах (атомах) газовой фазы упруго, и обратное время фотонной релаксации есть аддитивная величина, равная сумме [4]:

$$\frac{1}{\tau_{\text{phot}}} = \frac{c}{L\sqrt{\varepsilon_1\mu_1}} + \frac{cn\sigma}{\sqrt{\varepsilon_1\mu_1}}, \quad (8)$$

где σ — сечение рассеяния фотона на молекуле, а n — концентрация молекул в единице объема поры, L — линейный размер поры.

Считая концентрацию молекул газа n малой, что вполне оправдано при малых размерах пор и высокой температуре (сказанное, однако, вовсе не означает, что речь идет о вакууме, как может показаться, а просто из основного свойства фотона двигаться с огромной фазовой скоростью, не замечая молекулы газа), из (8) приближенно можно получить, что

$$\frac{1}{\tau_{\text{phot}}} \approx \frac{c}{L\sqrt{\varepsilon_1\mu_1}}. \quad (9)$$

Если же речь идет о пустой поре (вакуум), то механизм κ_{11} отсутствует и его роль переходит к механизму (4).

Для процесса теплопроводности наиболее существенный вклад дают только те процессы, время релаксации которых минимально (см. [2]). Это вполне очевидно по той простой причине, что за это время успеет установиться и поддерживаться тепловое стационарное состояние между подсистемами, а все остальные механизмы в иерархическом смысле по времени „отмирают“.

Таким образом, поскольку благодаря малой области фазового пространства фотонов имеет место соотношение

$$\frac{1}{\tau_{\text{phon}}} \gg \frac{1}{\tau_{\text{phon-phot}}}, \quad (10)$$

то второе слагаемое в общем выражении (1) должно быть отброшено.

В самом деле, как известно (см. [5,6]), фотонный фазовый объем по определению есть $\Delta\Omega_{\text{phot}} = V\left(\frac{T}{\hbar c}\right)^3$, где V — объем образца, а фононный — $\Delta\Omega_{\text{phon}} = V\left(\frac{T}{\hbar c_s}\right)^3$. В силу очевидного неравенства $c \gg c_s$ и следует прозвучавшее перед соотношением (10) утверждение.

Сравнение последнего и предпоследнего слагаемых в (1) говорит, что из-за малой области фазового пространства фотонов, казалось бы, последним слагаемым можно пренебречь ввиду выполнения условия

$$\frac{1}{\tau_{\text{phot}}} \ll \frac{1}{\tau_{\text{phot-phon}}}.$$

Это, однако, не так. Дело в том, что в области контакта, ширина которой соответствует длине свободного пробега фотона $l_{\text{phot-phon}}$ этот вклад нивелируется множителем порядка $l_{\text{phot-phon}}/L$. Фактически это означает, что для фотона мы можем говорить о так называемой „кнудсеновской ситуации“, когда пробег частицы осуществляется от одной границы неоднородности до другой, а соответствующее время есть отношение v/L , где v — фазовая скорость (см. ниже).

Это означает, что сравнивать следует не обратные времена $\frac{1}{\tau_{\text{phot}}}$ и $\frac{1}{\tau_{\text{phot-phon}}}$, а уточненные обратные времена $\frac{l_{\text{phot-phon}}}{L} \frac{1}{\tau_{\text{phot-phon}}} = \frac{c}{L\sqrt{\varepsilon_0\mu_0}}$ и $\frac{1}{\tau_{\text{phot}}}$.

В самом деле, поскольку длина свободного пробега фотона вблизи зоны контакта есть

$$l_{\text{phot-phon}} = \frac{c}{\sqrt{\varepsilon_0\mu_0}} \tau_{\text{phot-phon}},$$

то отсюда и следует, что

$$\frac{l_{\text{phot-phon}}}{L} \frac{1}{\tau_{\text{phot-phon}}} = \frac{c}{L\sqrt{\varepsilon_0\mu_0}}.$$

Предположив, к примеру, что основная матрица не магнитная, и для нее $\mu_0 = 1$, и выбрав минимальный средний размер поры $L = L_{\text{min}} = 2 \cdot 10^{-3}$ см, а диэлектрическую проницаемость $\varepsilon_0 = 10$, получим оценку $\frac{c}{L\sqrt{\varepsilon_0\mu_0}} \approx 0.474 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$.

Что касается обратного времени $\frac{1}{\tau_{\text{phot}}}$, то для тепловых фотонов с частотой порядка 10^{13} с^{-1} характерные времена будут соответствовать значениям $\frac{1}{\tau_{\text{phot}}} \ll \omega \sim 10^{13}$,

и поэтому всегда имеется диапазон, в котором будет выполняться условие

$$\frac{c}{L\sqrt{\varepsilon_0\mu_0}} \ll \frac{1}{\tau_{\text{phot}}}.$$

Следовательно, для газовой фазы в порах практически всегда можно отбрасывать предпоследнее слагаемое в (1) и оставлять лишь последнее.

Окончательное выражение для коэффициента теплопроводности будет иметь вид:

$$\kappa = \left(1 - \frac{\xi}{\xi_{\text{cr}}}\right)^2 \kappa_{00} + \left(\frac{\xi}{\xi_{\text{cr}}}\right)^2 \kappa_{11}. \quad (11)$$

Или, в развернутом виде, с учетом соотношений (2), (3), (6) и (7), приведенных выше, следует формула для коэффициента теплопроводности

$$\kappa = \frac{1}{3} \left(1 - \frac{\xi}{\xi_{\text{cr}}}\right)^2 \frac{c_s^2 \tau_{\text{phon}}}{a^3} + \frac{1}{3} \left(\frac{\xi}{\xi_{\text{cr}}}\right)^2 \frac{\sqrt{\varepsilon_1 \mu_1}}{c} \left(\frac{T}{\hbar}\right)^3 \tau_{\text{phot}}. \quad (12)$$

Время фононной релаксации τ_{phon} многократно вычислялось (см., например, [8]). Конкретно в рамках нашего случая (а именно, когда речь идет о высоких температурах) основной вклад во время установления теплового равновесия даст не упругое рассеяние фононов на примесях (которое не является ответственным за установление теплового равновесия в подсистемах, а приводит лишь к изотропизации функции распределения фононов), как это может показаться, а их квазиупругое рассеяние на границах с порами, которое, конечно, является менее эффективным.

Для него в области высоких температур $T \gg \bar{\theta}_D$ справедливо аналитическое выражение, получаемое в рамках кинетического уравнения (см. [7,8]):

$$\frac{1}{\tau_{\text{phon}}} \approx \frac{\xi}{\xi_{\text{cr}}} \frac{T}{\rho_0 \bar{a}^4 c_s \left(1 - \frac{\xi}{\xi_{\text{cr}}}\right)}, \quad (13)$$

где ρ_0 — плотность основной матрицы.

Подставив (9) и (13) в (12) для области температур $T \gg \bar{\theta}_D$ и учитывая здесь постоянную Больцмана, находим окончательное выражение:

$$\kappa = \frac{1}{3} \left(1 - \frac{\xi}{\xi_{\text{cr}}}\right)^3 \frac{\rho_0 a c_s^3}{k_B T} \frac{\xi_{\text{cr}}}{\xi} + \frac{1}{3} \left(\frac{\xi}{\xi_{\text{cr}}}\right)^2 \frac{L \varepsilon_1 \mu_1}{c^2} \left(\frac{k_B T}{\hbar}\right)^3 \quad (14)$$

температура в (14) задается в Кельвинах.

Как видно из формулы (14), температурная зависимость теплопроводности качественно согласуется с экспериментально полученными результатами, проиллюстрированными на рисунке. Что касается численных значений κ , то, например, для параметров $\bar{a} = 10^{-8}$ см, $\rho_0 = 2.5 \frac{\text{г}}{\text{см}^3}$, $c_s = 10^5 \frac{\text{см}}{\text{с}}$, $L = L_{\text{min}} = 2 \cdot 10^{-3}$ см, $\varepsilon_1 = 10$, $\mu_1 = 1$, $\xi_{\text{cr}} = \frac{\pi}{6}$, $\xi = 0.25$, из (14) находим:

$$\kappa(T) \approx \frac{2.8 \cdot 10^{22}}{T} + 15.2 \cdot 10^9 T^3 \left(\frac{1}{\text{см с}}\right). \quad (15)$$

Из приведенной численной оценки мы убеждаемся, что величина обоих слагаемых оказывается одного порядка. Отсюда видно, в частности, что минимум соотношения (15) достигается при температуре, примерно равной 1421K, что хорошо согласуется с экспериментами по измерению теплопроводности огнеупорных материалов.

Формула (14) чрезвычайно важна с точки зрения оценок всех входящих в нее параметров, и благодаря эксперименту мы можем оценивать основные характеристики любого пористого материала (включая, конечно, и огнеупорные), такие, например, как пористость ξ , диэлектрическую проницаемость ϵ_0 , среднюю скорость звука c_s , среднее расстояние между атомами \bar{a} .

Но главное это то, что мы имеем уникальную возможность оценивать минимальный размер пористых включений L_{\min} .

Полученные результаты служат основанием для рационального конструирования огнеупорных футеровок и оценок их устойчивости к резким перепадам температур. Коэффициент теплопроводности вносит определяющий вклад в критерий термостойкости [1]: $R = \sigma_{st} \frac{\kappa}{\alpha K}$, где σ_{st} — предел прочности при растяжении, α — коэффициент теплового расширения, K — модуль всестороннего сжатия.

Судя по температурной зависимости (14), наилучшее условия по термостойкости отвечают интервалу от 800K до температуру начала размягчения. Температурную зависимость (15) можно выправить, если подобрать добавки, повышающее теплопроводность огнеупоров в критическом диапазоне. Добавки должны быть устойчивыми к металлургическим шлакам и расплавам, не уменьшать существенно механическую прочность, иметь высокую температуру плавления самого материала и эвтектик с ним, т.е. не приводить к снижению температуры размягчения, не вступать в химические взаимодействия с основным материалом, приводя к ухудшению его характеристик. Имеется несколько промышленно выпускаемых материалов, отвечающих всем этим требованиям: карбид кремния, диоксид циркония, графит. В качестве основного огнеупорного материала выбран форстерит, отвечающий требованиям на высокоогнеупорные материалы, кроме термостойкости. Повышение термостойкости форстеритовых огнеупоров подтверждается при введении 15–30% зернистого карбида кремния. Эффект обусловлен более высокими значениями теплопроводности SiC, а также более низким значением коэффициента теплового расширения и отсутствием анизотропии ($\kappa = 30 \frac{\text{W}}{\text{mK}}$, $\alpha = 3.6 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$) по сравнению с форстеритом ($\kappa = (2.5-3) \frac{\text{W}}{\text{mK}}$, $\alpha = (7.6-22 \cdot 10^{-6}) \text{K}^{-1}$), что создает предпосылки к уменьшению температурного градиента и напряжений внутри изделия при нагреве и охлаждении.

В заключение отметим, что данное выше теоретическое обоснование и найденная аналитическая зависимость коэффициента теплопроводности от температуры и других параметров, справедливая для пористых диэлектриков, позволяет по экспериментальным

измерениям коэффициента теплопроводности вычислять все основные физические характеристики таких чрезвычайно важных в практическом отношении материалов, какими являются огнеупоры. Выяснены механизмы, оказывающие сильное влияние на поведение $\kappa(T)$, и приведены численные оценки $\kappa(T)$, хорошо согласующиеся с экспериментом.

Представленная работа была доложена по Отделению химии и наук о материалах на выборах в РАН в 2006 г.

Список литературы

- [1] Белогузова О.А., Гришин Н.Н., Иванова А.Г. // Огнеупоры и техническая керамика. 2003. № 12. С. 4–15.
- [2] Гладков С.О. Физика пористых структур. М.: Наука, 1997. 175 с.
- [3] Gladkov S.O. Dielectric properties of porous media. Springer, 2003. 261 p.
- [4] Гладков С.О. // Перспективные материалы. 2000. № 5. С. 10–14.
- [5] Киттель Ч. Элементарная физика твердого тела. М.: Наука, 1965. 366 с.
- [6] Займан Д. Принципы теории твердого тела. М.: Мир, 1974. 472 с.
- [7] Гладков С.О. Физика композитов: термодинамические и диссипативные свойства. М.: Наука, 1999. 330 с.
- [8] Ахизер А.И., Барьяхтар В.Г., Пелетминский С.В. Спиновые волны. М.: Наука, 1967. 368 с.