

УДК 536.21:592:621

О ФАЗОВОМ ПЕРЕХОДЕ 2-ГО РОДА ПОД ДАВЛЕНИЕМ В ДИЭЛЕКТРИКАХ И ГОРНЫХ ПОРОДАХ

© 2019 г. С. Н. Эмиров¹, *, А. Э. Рамазанова¹, А. И. Ибрагимов¹

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт проблем геотермии Дагестанского научного центра Российской академии наук, Махачкала, Россия

*E-mail: wemirov@mail.ru

Поступила в редакцию 20.11.2018 г.

После доработки 16.12.2018 г.

Принята к публикации 25.02.2019 г.

В работе анализируются результаты экспериментальных исследований по влиянию гидростатического давления до 400 МПа на теплопроводность флюидонасыщенных образцов песчаника. Показано, что влагонасыщение существенно влияет на процессы переноса тепла в начальной области давлений. Всестороннее давление влияет на объем и упругие параметры, что приводит к фазовому переходу 2-го рода.

DOI: 10.1134/S0367676519060139

ВВЕДЕНИЕ

Процесс переноса тепла в сложных и неупорядоченных средах (диэлектрики и горные породы) имеет сложный характер и зависит не только от физико-механических свойств сложных многофазных материалов, но и от механизма переноса тепла. Часто аморфные по структуре диэлектрики и горные породы с хаотичным расположением атомов и молекул отождествляют со структурой стеклообразных соединений. Это представление не совсем верно, поскольку в небольших элементах объема стекол могут находиться частицы с упорядоченной структурой. Такие микрокристаллические образования называются кристаллитами. Они обладают кристаллической решеткой, свойственной структуре данного вещества в кристаллическом состоянии. Таким образом, в неупорядоченных структурах массы атомов и их силовые константы беспорядочно меняются от узла к узлу, что вызывает дополнительные условия для распространения и рассеяния тепловых волн (фононов). Такие вещества являются переходными между кристаллическими и аморфными твердыми телами, которые от первых сохранили правильную решетку, а от вторых имеют неупорядоченный характер расположения атомов разных сортов в узлах этой решетки.

В последние годы получил развитие новый подход к оценке процессов переноса тепла в диэлектриках и горных породах в зависимости эффективной теплопроводности $\lambda_{эф}(T)$ от температуры. Так, процесс переноса тепла в твердых телах с упорядоченной кристаллической структурой, имеющей

дальние трансляционные межатомные связи, имеет волновую природу ($\lambda_{эф} \approx T^{-1}$) и описывается моделями Эйкена [1] и Дебая [2].

В 1954 г. Лейбфрид и Шлейман [3] предложили формулу, описывающую зависимость эффективной теплопроводности диэлектриков от структурных параметров твердого тела в области температур выше температур Дебая ($T \geq \theta$):

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

где M – средняя масса атомов кристалла, α – межатомное расстояние, γ – параметр Грюнайзена, $\theta = h\vartheta_{\max}/k$ – характеристическая температура Дебая, ϑ_{\max} – максимальная (акустическая) частота колебания атомов, T – температура.

Процесс переноса тепла в твердых телах с аморфной структурой носит активационный характер ($\lambda_{эф} = CT^{0.5}$), т.е. имеет место передача тепла от атома к атому [4]. В работе [5] описывается процесс переноса тепла в многокомпонентных поликристаллических диэлектриках и горных породах с большим количеством дефектов и дислокаций.

Имеется достаточно широкий класс [6–8] частично окристаллизованных горных пород, таких как андезит, обсидиан, пироксен, базальт и др. в области температур 273–523 К, эффективная теплопроводность которых не меняется с ростом температуры. Поэтому величина $\lambda_{эф}(T)$ диэлектриков и горных пород является чувствительным параметром, зависящим не только от кристалли-

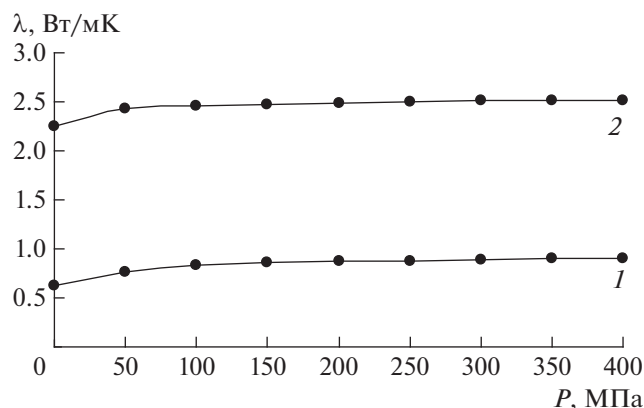


Рис. 1. Зависимость теплопроводности песчаника 1 от давления: 1 – газонасыщенный, 2 – водонасыщенный.

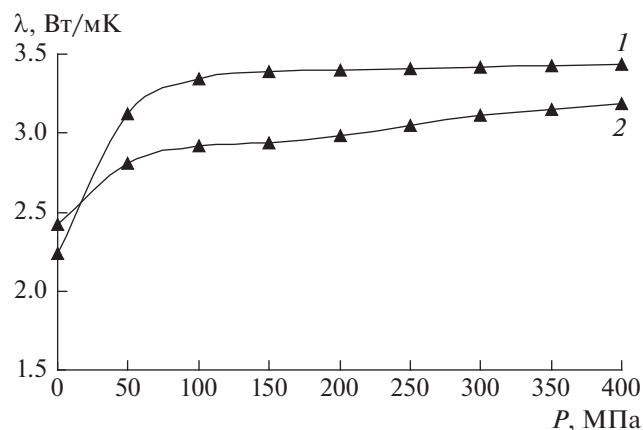


Рис. 2. Зависимость теплопроводности песчаника 2 от давления: 1 – газонасыщенный, 2 – водонасыщенный.

ческой структуры, но и от наличия блоков и дефектов, а показатель n позволяет получить информацию о кристаллической структуре исследуемой горной породы и процессах переноса тепла в них $\lambda_{\text{эф}}(T) \approx T^{\pm n}$.

Непосредственным эффектом высокого гидростатического давления является уменьшение объема твердого тела (увеличение плотности). Сжимаемость, или объемная упругость, является важнейшей характеристикой твердого тела, которая зависит от сил межатомного взаимодействия и межатомных расстояний. С повышением давления сжимаемость твердого тела уменьшается, увеличиваются упругие модули, которые приводят, с одной стороны, к увеличению частоты колебания атомов, усилению процессов переноса тепла, увеличению скорости распространения упругих волн и с другой – к движению дислокаций и возникновению неравновесного состояния границ блоков.

Согласно формуле (1), давление за счет увеличения максимальной частоты колебания атомов и увеличения упругих модулей должно приводить к линейному росту величины эффективной теплопроводности диэлектриков и горных пород. Авторы работы [9] провели измерения теплопроводности ряда горных пород с кристаллической структурой типа NaCl, CaCl, KCl и показали, что межатомные расстояния под давлением до 1200 МПа уменьшаются на 3%, а наклон дисперсной кривой (зависимость $h\nu_{\text{max}}$ от волнового вектора) увеличивается на 15%. Это должно приводить к интенсивному росту величины эффективной теплопроводности твердых тел. Однако по результатам работы [10] под давлением происходит максимальный рост величины теплопроводности горных пород в начальной области давления до 100 МПа, а далее слабый линейный рост. Результаты экспериментальных измерений

в [10, 11] искусственно полученных оптических кристаллов со структурой типа NaCl, CaCl, KCl (аморфные соединения) под давлением до 1200 МПа показали слабый линейный рост. Сравнение результатов этих работ показывает, что под давлением интенсивный рост происходит в основном в поликристаллах и горных породах, имеющих блочные строения.

Аналогичные экспериментальные данные представлены и в работах [12–14], в которых рост эффективной теплопроводности твердых тел под давлением происходит за счет увеличения параметра Грюнайзена и изотермического модуля сжимаемости. Однако эти модели не учитывают влияние давления на частотный спектр акустических колебаний атомов (фононы), которое, согласно формуле (1), должно приводить к интенсивному росту величины температуры Дебая, вызывая частотные колебания дефектов и возбужденное состояние межзеренного пространства, внося дополнительный вклад в процесс переноса тепла.

Авторы работ [15–19] показали, что под давлением, особенно в ее начальной стадии, создаются энергетические условия для увеличения максимальной частоты колебания дефектов, которые доходя до границ блоков, приводят эти границы в возбужденное неравновесное состояние и изменяют кинетику зернограницных процессов.

Согласно общей теории Ландау Л.Д. [20], возникновение фазового перехода 2-го рода связано с изменением объема твердого тела: увеличение плотности, смещение атомов и изменение степени упорядоченности атомов в кристаллической решетке. Причем снижение величины давления, действующего на твердое тело, которое не испытывает необратимых изменений структуры, сопровождается упругим восстановлением первоначального объема (обратимый эффект). В работе [17] отмечается, что в случае хрупких твердых тел

Таблица 1. Теплопроводность (Вт/мК) песчаника 1 от давления

T, К	Давление, МПа										
	0.1	50	100	λ_{100}/λ_0	150	200	250	300	350	400	λ_{400}/λ_0
газонасыщенный											
273	0.62	0.76	0.84	1.35	0.86	0.87	0.88	0.89	0.90	0.90	1.45
<i>n</i>	0.27	0.24	0.20		0.20	0.20	0.19	0.19	0.19	0.19	
водонасыщенный											
273	2.25	2.43	2.46	1.09	2.47	2.48	2.50	2.51	2.52	2.52	1.12
<i>n</i>	0.04	0.037	0.037		0.036	0.034	0.03	0.028	0.026	0.021	

Таблица 2. Теплопроводность (Вт/мК) песчаника 2 от давления

T, К	Давление, МПа										
	0.1	50	100	λ_{100}/λ_0	150	200	250	300	350	400	λ_{400}/λ_0
газонасыщенный											
273	2.24	2.81	2.92	1.45	2.94	2.98	3.05	3.11	3.15	3.19	1.535
<i>n</i>	0.27	0.165	0.113		0.054	0.057	0.057	0.057	0.057	0.057	
водонасыщенный											
273	2.42	3.12	3.34	1.21	3.39	3.4	3.41	3.42	3.43	3.44	1.32
<i>n</i>	0.294	0.199	0.192		0.208	0.198	0.171	0.15	0.135	0.116	

эффект давления выступает феноменологически более отчетливо, так как эти материалы приобретают новое качество – пластичность.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

В данной работе приводится анализ результатов наших экспериментальных измерений эффективной теплопроводности песчаников в газовой и водонасыщенном состояниях в условиях высоких температур и гидростатических давлений.

1. Песчаник (поверхностные отложения), месторождение РД, плотность $\rho = 2.17 \times 10^3 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$, открытая пористость $k = 16\%$, $\lambda_{эф}(T) = T^{0.04}$ при $T = 273 \text{ К}$.

2. Песчаник Сухокумского нефтегазового месторождения РД, глубина залегания 3815 м, плотность $\rho = 2.38 \times 10^3 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$, открытая пористость $k = 7\%$, $\lambda_{эф}(T) = T^{0.27}$ при $T = 273 \text{ К}$.

Рост температуры приводит к росту теплопроводности газо- и водонасыщенных песчаников, и температурная зависимость описывается зависимостью $\lambda_{эф}(T) \sim T^n$. Значение n (см. табл. 1 и 2) указывает на то, что песчаники частично окристаллизованы и содержат в своей структуре большое количество кристаллитов.

Гидростатическое давление в начальной стадии до 100 МПа приводит к наиболее интенсивному росту величины теплопроводности: 80–

90%. Для образца 1 $\lambda_{100}/\lambda_0 = 1.35$, $\lambda_{400}/\lambda_0 = 1.45$ и образца 2 $\lambda_{100}/\lambda_0 = 1.49$, $\lambda_{400}/\lambda_0 = 1.53$.

Для водонасыщенных песчаников образца 1 – $\lambda_{100}/\lambda_0 = 1.09$, $\lambda_{400}/\lambda_0 = 1.12$ и образца 2 $\lambda_{100}/\lambda_0 = 1.21$, $\lambda_{400}/\lambda_0 = 1.32$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что в начальной стадии давления влагонасыщение образцов песчаников и смачивание границ блоков в значительной мере ослабляют вклад увеличения максимальной частоты колебаний дефектов и возбужденное неравновесное состояние границ блоков.

Согласно теории равновесной термодинамики, основной характеристикой вещества, непосредственно реагирующей на приложенное давление, является его объем, поэтому изложенные выше экспериментальные результаты зависимостей $\lambda(P)$ позволили нам сделать предположение, что в области давлений до 100 МПа в горных породах происходит фазовый переход 2-го рода. Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 16-08-00067а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Eucken A. // Forsch. Gebiete Ingenieurw. Forschung. 1932. № 16. P. 353.
2. Debye P. Vorträge über die kinetische Theorie der Materie und der Elektrizität. Leipzig: Teubner, 1914.

3. *Leibfried G., Schloeman E.* // Nach. Akad. Wiss. Gottingen. 1954. V. 11A. № 4. P. 71.
4. *Займан Дж.* Электроны и фононы. М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1962. 1124 с.
5. *Klemens P.G.* // Proc. 7 symp. on therm. phys. properties (New-Jork, 1977). № 4. P. 480.
6. *Horai K., Susaki G.* // Phys. Earth Planet. Interiors. 1989. V. 55. P. 292.
7. *Clark Jr.* Handbook of Phys. Const. Revised Ed. 1966. 238 p.
8. *Эмиров С.Н., Рамазанова А.Э.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2013. Т. 77. № 3. С. 317; *Emirov S.N., Ramazanova A.E.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2013. V. 77. № 3. P. 284.
9. *Huges D.S., Savin F.* // Phys. Rev. 1967. V. 61. № 3. P. 861.
10. *Alm O., Backstrom G.* // J. Phys. Chem. Sol. 1974. V. 35. № 3. P. 1344.
11. *Селезнёв В.Е., Цыпкина Н.С., Петров А.В.* // ФТТ. 1976. Т. 18. № 5. С. 1423.
12. *Абдулагатова З.З., Абдулагатов И.М.* // Докл. XIII Рос. конф. по теплофизич. свойствам веществ (Новосибирск, 2011). С. 5.
13. *Hofmaister A.M.* // Phys. Chem. Miner. 2006. V. 33. P. 45.
14. *Ninomiya T.* // J. Phys. Soc. Jap. 1968. V. 25. № 3. P. 830.
15. *Кайбышев О.А., Валиев Р.З.* Открытие: № 339 от 13 апреля 1977.
16. *Стрельцов В.А.* // Физика техн. выс. давлений. 1983. Т. 14. С. 24.
17. *Бархтар В.Г., Галкин А.А.* // ДАН СССР. 1976. Т. 227. № 5. С. 1079
18. *Гуфан А.Ю., Новгородова М.И., Гуфан Ю.М.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2009. Т. 73. № 8. С. 1147.
19. *Радионов К.А.* // Физ. мет. материаловед. 1969. Т. 26. С. 1120.
20. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Статистическая физика. М.: Наука, 1964. 568 с.