

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

С.Н. Эмиров<sup>1</sup>, А.Э. Рамазанова<sup>1</sup>, А.И. Ибрагимов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Институт проблем геотермии Дагестанского научного центра РАН  
367030, Махачкала, пр. И. Шамиля 39-а;*

<sup>2</sup>*Дагестанский государственный технический университет,  
367015, Махачкала, пр. И. Шамиля 39  
e-mail: [wemirov@mail.ru](mailto:wemirov@mail.ru)*

## CONCERNING PHASE TRANSITION OF THE 2ND KIND UNDER PRESSURE IN DIELECTRIC MATERIALS AND ROCKS

S.N. Emirov<sup>1</sup>, A.E. Ramazanova<sup>1</sup>, A.I. Ibragimov<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Geothermal Problems, Dagestan Scientific Center, Russian Academy of Sciences  
39-a I. Shamilya ave., Makhachkala, 367030 Russia;*

<sup>2</sup>*Dagestan State Technological University,  
39 I. Shamilya ave., Makhachkala, 367015 Russia  
e-mail: [wemirov@mail.ru](mailto:wemirov@mail.ru)*

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.

The paper analyzes the results of experimental studies on the influence of hydrostatic pressure up to 400 MPa on the thermal conductivity of the fluid-saturated sandstone samples. It was shown that moisture saturation significantly affects the heat transfer processes in the initial region of pressures. Hydrostatic pressure affects on the volume and elastic parameters, that results in a phase transition of the 2nd kind.

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 стёкол 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 твёрдыми телами, которые от первых сохранили правильную решётку, а от вторых они имеют неупорядоченный характер расположения атомов разных сортов в узлах этой решётки.

В последние годы получил развитие новый подход к оценке процессов переноса тепла в диэлектриках и горных породах от температурной зависимости эффективной теплопроводности  $\lambda_{эф}(T)$ . Так процесс переноса тепла в твёрдых 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 году Лейбфрид и Шлейман [3] предложили формулу, описывающую зависимость эффективной теплопроводности диэлектриков от структурных параметров твёрдого 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,  $a$  - межатомное расстояние,  $\gamma$  - параметр Грюнайзена,  $\theta = h \nu_{\max} / k$  - характеристическая температура Дебая,  $\nu_{\max}$  - максимальная (акустическая) частота колебания атомов,  $T$  - температура.

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

Как показано в работах [6-8] имеется достаточно широкий класс частично окристаллизованных горных пород, как андезит, обсидиан, пироксен, базальт и др. в области температур 273 – 523 К, эффективная теплопроводность которых не меняется с ростом температуры. Поэтому величина  $\lambda_{\text{эф}}(T)$  диэлектриков и горных пород является чувствительным параметром, зависящим не только от кристаллической структуры, но и от наличия блоков и дефектов, а показатель  $n$  позволяет получить информацию о кристаллической структуре исследуемой горной породе и процессам переноса тепла в них  $\lambda_{\text{эф}}(T) \approx T^{\pm n}$ .

Непосредственным эффектом высокого гидростатического давления является уменьшение объёма твёрдого тела (увеличение плотности). Сжимаемость, или объёмная упругость, является важнейшей характеристикой твёрдого тела, которая зависит от сил межатомного взаимодействия и межатомных расстояний. С повышением давления сжимаемость твёрдого 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 дислокации и возникновению неравновесного состояния границ блоков..

Согласно формуле (1) давление за счёт 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 со структурой типа NaCl, CaCl, KCl и др. под давлением до 1200 МПа и показали, что межатомные расстояния под давлением уменьшаются на 3%, а наклон дисперсной кривой (зависимость  $h \nu_{\max}$  от волнового вектора) увеличивается на 15%. Это должно приводить к интенсивному росту величины эффективной теплопроводности твёрдых 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 [10,11] оптических кристаллов со структурой типа NaCl, CaCl, KCl и др. (аморфные соединения) под давлением до 1200 МПа, показали слабый линейный рост. Сравнение результатов эксперимента этих работ показывает, что под давлением интенсивный рост происходит в основном в диэлектриках и горных породах, имеющих блочные строения с наличием в своей структуре кристаллитов. Аналогичные экспериментальные данные в работах [12-14].6-8

В работах [12-14] показано, что рост эффективной теплопроводности твёрдых тел под давлением происходит за счёт увеличения параметра Грюнайзена ( $\gamma$ ) и изотермического модуля сжимаемости ( $\chi_T$ ), однако эти модели не учитывают влияние давления на частотный спектр акустических колебания атомов (фононы), которое согласно формуле (1) должно приводить к интенсивному росту величины температуры Дебая, вызывая частотные колебания дефектов и возбуждённое состояние межзёренного пространства и внося дополнительный вклад в процесс переноса тепла.

Авторы работ [15-19] показали, что под давлением, особенно в её начальной стадии, создаются энергетические условия для увеличения максимальной частоты колебания дефектов, которые доходя до границ блоков, приводя границы блоков в возбуждённое неравновесное состояние и к изменению кинетики зернограницных процессов.

Согласно общей теории Ландау Л.Д. [20] возникновение фазового перехода 2-го рода связано с изменением объёма твёрдого тела: увеличение плотности, смещение атомов и изменение степени упорядоченности атомов в кристаллической решётке. Причём снижение величины давления, действующего на твёрдое тело и не испытывающего необратимые изменения структуры, сопровождается упругим восстановлением первоначального объёма

(обратимый эффект). В работе [17] отмечается, что в случае хрупких твёрдых тел эффект давления выступает феноменологически более отчётливо, так как эти материалы приобретают новое качество – пластичность.

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

1. Песчаник месторождение РФ (поверхностные отложения), плотность  $\rho=2.17 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>, открытая пористость  $k=16\%$ , температурная зависимость эффективной теплопроводности которой подчиняется закону  $\lambda_{эф}(T) = T^{0.04}$  при  $T=273$  К.

2. Песчаник Сухокумского нефтегазового месторождения РФ, глубина залегания 3815 м., плотность  $\rho=2.38 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>, открытая пористость  $k=7\%$ , температурная зависимость эффективной теплопроводности которой подчиняется закону  $\lambda_{эф}(T) = T^{0.27}$  при  $T=273$  К.

**Таблица 1:**

Зависимость теплопроводности (Вт/мК) песчаника 1 от давления.

Т, С	Давление, МПа									$\lambda_p / \lambda_0$
	0.1	50	100	150	200	250	300	350	400	
<i>газонасыщенный</i>										
273	0.62	0.76	0.84	0.86	0.87	0.88	0.89	0.90	0.90	1.45
n	0.27	0.24	0.20	0.20	0.20	0.19	0.19	0.19	0.19	
<i>водонасыщенный</i>										
273	2.25	2.43	2.46	2.47	2.48	2.50	2.51	2.52	2.52	1.12
n	0.04	0.037	0.037	0.036	0.034	0.03	0.028	0.026	0.021	

**Таблица 2:**

Зависимость теплопроводности (Вт/мК) песчаника 2 от давления.

Т, С	Давление, МПа									$\lambda_p / \lambda_0$
	0.1	50	100	150	200	250	300	350	400	
<i>газонасыщенный</i>										
273	2.24	2.81	2.92	2.94	2.98	3.05	3.11	3.15	3.19	1.535
n	0.27	0.165	0.113	0.054	0.057	0.057	0.057	0.057	0.057	
<i>водонасыщенный</i>										
273	2.42	3.12	3.34	3.39	3.4	3.41	3.42	3.43	3.44	1.32
n	0.294	0.199	0.192	0.208	0.198	0.171	0.15	0.135	0.116	

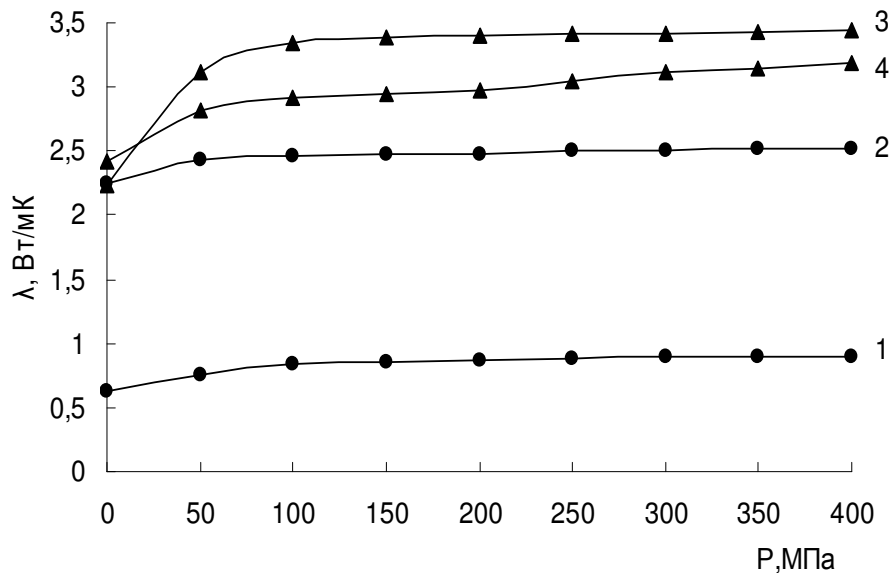
Рост температуры приводит к росту теплопроводности газо- и водонасыщенных песчаников и температурная зависимость описывается зависимостью  $\lambda_{эф}(T) \sim T^n$ . Значение n (см.табл.) указывает на то, что песчаники частично окристаллизованы и содержат в своей структуре большее количество кристаллитов.

Гидростатическое давление в начальной стадии давлении до 100 МПа приводит к наиболее интенсивному росту величины теплопроводности 80- 90 % обр.1  $\lambda_{100} / \lambda_0 = 1.35$ ,  $\lambda_{400} / \lambda_0 = 1.45$  и обр.2  $\lambda_{100} / \lambda_0 = 1.49$ ,  $\lambda_{400} / \lambda_0 = 1.53$ .

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

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 колебания дефектов и возбуждённое 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  $\lambda = f(P)$  позволили нам сделать предположение, что в области давлений до 100 МПа в горных породах происходит фазовый переход 2-го рода.



**Рисунок** - Зависимость теплопроводности песчаников от давления при  $T=273$  К. Песчаник1( $\lambda=0.62$  Вт/мК): кривые 1-газонас., 2 - водонас.; Песчаник 2( $\lambda=2.24$  Вт/мК): кривые 3 - газонас., 4 - водонас.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 16-08-00067а.

#### Список использованных источников:

1. Eucken A. // Forsch. Gebiete Ingenierw. B.3, Forschung. 1932. – 353. - 16 .
2. Debye P. // Voltrage uber die kinetische theorie. Berlin, 1914. – 344. -789.
3. Leibfried G., Schloeman E. // Nach. Akad. Wiss. Gottingen. 1954. - V. 11a. - No. 4. - P. 71.
4. Займан Дж. Электроны и фононы. М.: ИЛ, 1962, 1124с.
5. Klemens P.G. // Proc.7 symp. on Therm. Phys. properties. Hol.. New-Jork, 1977. - № 4. - 480.
6. Horai K., Susaki G. // Physics of the Earth and Planetary Interiors, 1989. – 55. - 292.
7. Clark Jr.// Handbook of Physical Constant Revised Edition 1966. 238.
8. Эмиров С.Н., Рамазанова А.Э. // Изв. РАН. Сер. физ., 2013. – 71. - 317.
9. Huges D.S., Savin F. // Phys. Rev. 1967. - V.61. - №3. - P. 861.
10. Alm O., Backstrom G. // J. of Physics and Chemistry of Solids. 1974. - V. 35. - № 3-1. - P. 1344.
11. Селезнёв В.Е., Цыпкина Н. С., Петров А.В.// ФТТ, 1976. - Т. 18. - В. 5. - С. 1423.
12. Абдулагатова З.З., Абдулагатов И.М. Докл.X111 Рос. конф. по теплофизич. свойствам веществ. Новосибирск, 2011, с.5.
13. Hofmaister A.M.// Phys. Chem. Miner. 2006. - 33.- 45.
14. Tochiyri Ninomiya. J.of the Physical Society of Japan. 1968. - V. 25. - No. 3.
15. Кайбышев О.А., Валиев Р.З. Открытие: № 339 от 13 апреля 1977.
16. Стрельцов В.А. // Физика и техника высоких давлений. 1983. - 14. - С. 24.
17. Барьхтар 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. – 73. - 1147.
19. Радионов К.А. // Физика металлов и материаловедение. 1969. - Т.26. - С.1120.
20. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. 2-е изд.М. 1964.