

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 3

### Изучение теплопроводности

#### *Общие сведения*

Как правило, ТНиСМ используются как теплоизоляционные материалы, хотя некоторые из них представляют интерес как проводники тепла (BeO, графит и др.). Пригодность материалов для указанных целей в основном определяется скоростью переноса тепла при заданном градиенте температуры в веществе.

Принципиально существуют следующие способы передачи тепловой энергии в веществе:

– излучение – все тела, какова бы ни была их температура, излучают энергию. Это может быть чисто термическое явление (тепловое излучение) и люминесценция (фосфоресценция и флюоресценция), которая имеет нетермическое происхождение и здесь не рассматривается. С излучением следует считаться при высоких температурах;

– конвекция – прямая передача тепла, связанная с движением жидкостей и газов;

– теплопроводность – передача тепла вследствие взаимодействия атомов или молекул вещества. В твердых телах перенос тепловой энергии осуществляется в основном по этому способу.

В качестве носителей тепловой энергии в твердых телах могут выступать: фононы (решеточная проводимость), электроны проводимости (электронная проводимость) и фотоны (излучение), поэтому в общем случае

$$\lambda = \lambda_{\text{реш}} + \lambda_{\text{эл}} + \lambda_{\text{излуч}} ,$$

где  $\lambda$  – коэффициент теплопроводности (Вт/(м · К));  $\lambda_{\text{реш}}$ ,  $\lambda_{\text{эл}}$  и  $\lambda_{\text{излуч}}$  – соответственно вклады решеточной, электронной и фотонной проводимости в общую величину  $\lambda$ , Вт/м · К.

Вклад каждого слагаемого во многом определяется электронной структурой вещества и температурой. Например, излучение, или фотонная теплопроводность, играет большую роль при высоких температурах, особенно для прозрачных тел, и, наоборот, мало значима при низких температурах.

Для металлов характерна высокая концентрация электронов проводимости (примерно  $10^{28}$  в  $1 \text{ м}^3$ ), в связи с чем вклад слагаемого  $\lambda_{\text{эл}}$  велик и составляет до 90% от общей теплопроводности металла. Для полупроводников, имеющих существенно меньшую концентрацию электронов ( $\sim 10^{20}$  в  $1 \text{ м}^3$ ), фононная проводимость  $\lambda_{\text{реш}} \gg \lambda_{\text{эл}}$ . И наконец, для диэлектриков, каковыми являются большинство ТНиСМ, закономерности изменения теплопроводности связаны только с  $\lambda_{\text{реш}}$  ввиду отсутствия свободных электронов.

**Коэффициент теплопроводности  $\lambda$**  является одной из наиболее известных и используемых на практике характеристик твердых материалов и количественно характеризует способность материала проводить тепло при наличии в нем градиента температуры. Плотность  $q$  теплового потока в веществе в направлении  $x$  определяется соотношением

$$q = \delta Q / (Sdt) = -\lambda(dT / dx), \quad (1.7)$$

где  $\delta Q$  – количество тепла, переносимого за время  $dt$  через площадь образца  $S$ , перпендикулярную к направлению теплового потока;  $dT / dx$  – градиент температуры в направлении  $x$ .

Таким образом, согласно (1.7), плотность теплового потока (количество тепла, передаваемого через единичную площадку в единицу времени) пропорциональна градиенту температуры. Это утверждение и составляет суть закона Фурье. При этом знак « $\rightarrow$ » указывает на противоположную направленность векторов теплового потока и градиента температуры.

Коэффициент пропорциональности  $\lambda$  в уравнении (1.7), являющийся важной характеристикой материала, называется *коэффициентом теплопроводности* и измеряется в ватт на метр-кельвин.

Сопrotивление твердых тел передаче теплоты наглядно иллюстрируется квантовой теорией (фононными представлениями). При этом возбужденное состояние системы атомов представляется как идеальный газ квазичастиц – фононов, способных свободно распространяться в объеме вещества со скоростью звука. Приложение молекулярно-кинетической теории к газу фононов дает возможность использовать одну из основных ее зависимостей, согласно которой

$$\lambda = 1/3 C_v v \bar{l}, \quad (1.8)$$

где  $C_v$  – объемная теплоемкость решетки (мера концентрации фононов);  $v$  – скорость фононов (скорость звука в веществе);  $\bar{l}$  – средняя длина свободного пробега фонона.

Фононы, распространяясь в веществе, изменяют направление либо вовсе нейтрализуются при встрече друг с другом или с дефектами кристаллической решетки. При отсутствии указанного взаимодействия  $\bar{l}$  стремилась бы к бесконечности и величина  $\lambda$  была бы очень большой. Поскольку же величина коэффициента теплопроводности реальных ТНиСМ ограничена, то в действительности длины свободного пробега фононов относительно невелики (1–3 нм).

Формула (1.8) позволяет также ориентировочно оценить значение коэффициента теплопроводности металлов (электронной) и ТНиСМ, в которых носителями тепла являются фононы:

– электронная проводимость:  $v = 10^6$  м/с,  $\bar{l} = 20$  нм,  $C_{мет.} = 3R$ ;

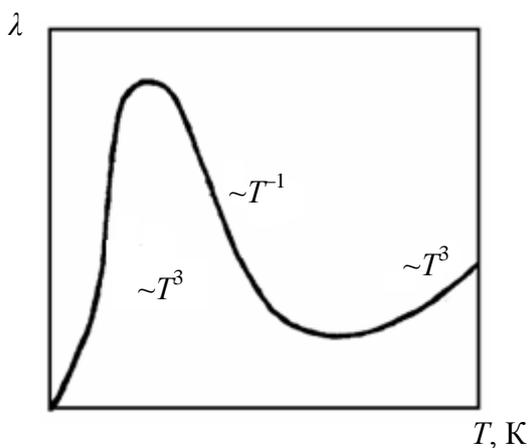
– фотоны:  $v = 5 \cdot 10^3$  м/с;  $\bar{l} = 2$  нм,  $C_{диэл} \approx 3R$ .

Следовательно,

$$\lambda_{мет} / \lambda_{диэл} = (0,03 \cdot 10^6 \cdot 20) / (3R \cdot 5 \cdot 10^3 \cdot 2) \approx 20.$$

Таким образом, ТНиСМ, в отличие от металлов, характеризуются в основном малой теплопроводностью, что является их типичной чертой (тепловые изоляторы).

Как следует из уравнения (1.8), факторами, определяющими величину теплопроводности являются теплоемкость  $C_v$  и средняя длина  $\bar{l}$  свободного пробега фононов между столкновениями. Учет изменения этих двух величин позволяет проанализировать характер температурной зависимости  $\lambda$  для различных материалов. Типичная кривая температурной зависимости теплопроводности силикатного материала приведена на рис. 3.1. Как следует из рисунка, на кривой можно выделить следующие участки.



1)  $\bar{l}$  велико, сравнимо с длиной образца и практически постоянно ( $\bar{l} = \text{const}$ ). В связи с этим  $\lambda$  изменяется пропорционально  $C_v$ , то есть  $\lambda \sim T^3$ , а рассеяние фононов происходит в основном на дефектах решетки и примесях;

Рис. 3.1. Температурная кривая теплопроводности ТНиСМ

2) с ростом температуры величина  $\bar{l}$  уменьшается быстрее, чем растёт  $C_v$  (усиление взаимодействия фононов). Поэтому на графике зависимости  $\lambda = f(T)$  наблюдается вначале замедление роста, а затем и уменьшение  $\lambda$ . Это область так называемого U-образного процесса, обычно наблюдаемого при температурах 50–100 К;

3) в области температуры вблизи температур Дебая  $\theta_D$  концентрация фононов, а следовательно, и частота их столкновений, растут почти пропорционально  $T$ , а величина  $C_v$  приближается к значению  $3R$ . Таким образом,  $\lambda$  уменьшается в соответствии с зависимостью  $\lambda \sim 1 / T$ .

При  $T \gg \theta_D$  растёт роль теплового излучения ( $\lambda_{\text{изл}} \sim T^3$ ) и общая величина  $\lambda$  увеличивается.

В общем, при повышении температуры выше комнатной  $\lambda$  кристаллических материалов быстро уменьшается, особенно у веществ с большой длиной свободного пробега фононов.

Данные о величинах коэффициента теплопроводности различных материалов приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Значения коэффициентов теплопроводности некоторых материалов ( $t = 25^\circ\text{C}$ )

Материал	Тип	Вт/(м·К)·10 <sup>-2</sup>
ТНиСМ	SiC	0,6–1,6
	BeO	2,5
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,4
	MgO	0,6
	Кварц, стекло	0,01
Металлы	Cu	4,16
	Ag	4,17
	Al	2,38
Полимеры	Нейлон	2,5·10 <sup>-3</sup>
	Полистирол	8,4·10 <sup>-4</sup>

Как следует из приведенных данных, величина теплопроводности зависит от природы вещества, а также сильно меняется в зависимости от температуры, поэтому наиболее правильным является сравнение  $\lambda$  различных материалов при температуре, равной температуре Дебая ( $T = \theta_D$ ).

Как следует из вышесказанного, влияние строения кристаллического тела на его теплопроводность определяется

степенью ангармоничности тепловых колебаний его атомов, которые зависят от следующих факторов:

а) разность атомных масс колеблющихся атомов в решетке. Например, в оксидах, образованных легкими элементами Be, B, Mg, атомная масса которых близка к атомной массе кислорода, отмечаются более высокие значения  $\lambda$  по сравнению с оксидами тяжелых металлов. Аналогичное явление отмечается для карбидов и нитридов;

б) строение кристаллов, так как кристаллы с более сложным строением характеризуются большим рассеянием фононов и, значит, пониженной теплопроводностью. Например, муллит  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  с очень сложным строением кристаллической решетки имеет величину  $\lambda$  значительно ниже, чем шпинель  $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ , теплопроводность которой в свою очередь ниже, чем у  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , имеющего наиболее простое строение решетки;

в) наличие примесных атомов в решетке, которые образуют дополнительные центры рассеяния тепловых колебаний и таким образом уменьшают величину свободного пробега фононов, а следовательно, и теплопроводность вещества. Аналогично теплопроводность твердого раствора, как правило, ниже, чем у исходных компонентов, его образующих;

г) стехиометрия соединений (например, наличие вакансий в кристаллических веществах также снижает их теплопроводность).

Стекла и другие аморфные вещества характеризуются очень малой длиной свободного пробега фононов (несколько межатомных расстояний). Поэтому их теплопроводность мала и сравнима с таковой для твердых растворов с сильно разупорядоченной кристаллической решеткой. Следует отметить, что теплопроводность прозрачных стекол сильно растет с температурой (особенно выше  $500^\circ\text{C}$ ) за счет переноса тепла излучением ( $\lambda_{\text{изл}} \sim T^3$ ).

Для реальных поликристаллических веществ коэффициент теплопроводности  $\lambda$  сильно зависит от характера распределения фаз и пористости.

В целом теплопроводность кристаллического вещества тем выше, чем прочнее химические связи, плотнее упаковка атомов и выше симметрия кристаллической решетки; дефекты же решетки, примеси и границы зерен в поликристаллическом материале, являясь центрами рассеяния фононов, снижают теплопроводность.

Важное техническое значение имеет связь пористости и теплопроводности материалов (рис. 3.2).

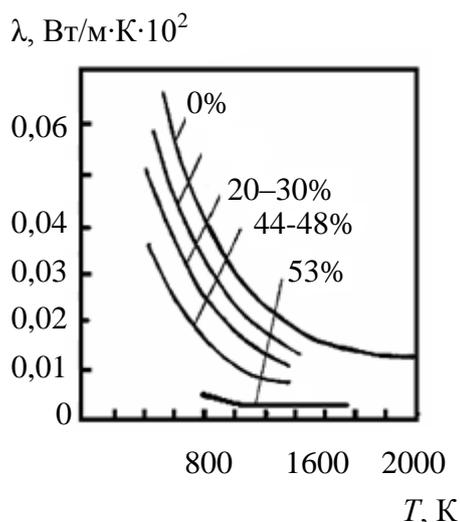


Рис. 3.2. Зависимость теплопроводности  $\text{Al}_2\text{O}_3$  от температуры и пористости материала

Как следует из рисунка, при росте пористости теплопроводность материалов  $\lambda$  уменьшается. При этом в случае материала с непрерывной твердой фазой и изолированными порами в области невысоких температур применимо уравнение Максвелла – Эйкена:

$$\lambda = \lambda_0(1 - P)(1 + 0,5P), \quad (1.9)$$

где  $\lambda_0$  — теплопроводность абсолютно плотного материала;  $P$  — пористость, выраженная в долях единицы от общего объема твердого тела.

Именно поэтому в качестве теплоизоляционных применяют высокопористые материалы ( $P = 85\text{--}90\%$  их общего объема).

Как упоминалось ранее, при высоких температурах растет вклад излучения в общую величину теплопроводности  $\lambda_{\text{общ}}$ . Практика показывает, что этот вклад тем больше, чем крупнее поры. Однако если непрерывной является газовая фаза (случай порошков, волокнистых материалов), то теплопроводность материала определяется при низких температурах теплопроводностью газовой среды, а при высоких температурах — излучением через стенки пор. При этом  $\lambda_{\text{изл}}$  растет пропорционально диаметру пор и температуре в кубической степени:

$$\lambda_{\text{изл}} \sim d_{\text{пор}} \cdot T^3.$$

Таким образом, крупные поры способствуют повышению теплопроводности материала при высокой температуре, а мелкие поры остаются хорошим барьером при переносе тепла. В итоге наименьшей величиной коэффициента теплопроводности  $\lambda$  обладают материалы с мелкими сообщающимися между собой порами.

**Коэффициент температуропроводности.** Согласно теории теплопроводности, развитой Фурье, скорость изменения температуры материала в нестационарном тепловом потоке, который

распространяется в веществе в направлении  $x$ , выражается уравнением

$$\partial T / \partial \tau = \partial(a\partial T / \partial x) / \partial x, \quad (1.10)$$

где  $a$  – коэффициент температуропроводности вещества.

Если считать коэффициент теплопроводности  $\lambda$  независимым от температуры, то из уравнения (1.10) следует, что

$$\partial T / \partial \tau = a\partial^2 T / \partial x^2.$$

Интересно, что, если в этом уравнении заменить температуру  $T$  на концентрацию  $c$ , а вместо коэффициента температуропроводности подставить коэффициент диффузии  $D$ , то получим выражение, соответствующее второму закону Фика.

Величина  $a$  в уравнении (1.10) характеризует скорость изменения температуры тела в нестационарных условиях и определяется отношением теплопроводности  $\lambda$  к объемной теплоемкости  $Cd_{\text{каж}}$  вещества. Таким образом,

$$a = \lambda / Cd_{\text{каж}}$$

и измеряется, как и коэффициент диффузии вещества (законы Фика), в метрах квадратных в секунду.

Как следует из вышесказанного, величина  $a$  определяет скорость выравнивания температуры тела по его толщине в нестационарном тепловом потоке, например при помещении изделия, имеющего температуру  $T_1$ , в среду с температурой  $T_2$  (например, нагрев либо охлаждение стенок промышленных печей в режимах подъема или снижения температуры в них).

Чем большее значение коэффициента температуропроводности имеет материал, тем быстрее происходит установление заданного температурного режима в отдельных областях внутри образца при прочих равных условиях (объем и форма образцов, условия нагрева либо охлаждения). При нагреве (охлаждении) теплоизоляторов (ТНиСМ) температура достаточно медленно выравнивается по их объему. В металлах же, благодаря более высоким значениям  $a$  (в среднем на два порядка выше, чем у изоляторов тепла), выравнивание температуры при нагреве или охлаждении происходит значительно быстрее.

Следствием приведенных фактов является возникновение больших перепадов температуры  $\Delta T$  в изделиях из ТНиСМ при их нагреве либо охлаждении. Как будет показано в дальнейшем, указанное свойство

исключительно важно с точки зрения сопротивления материалов термическому удару (резкое изменение температуры). Небольшие значения  $a$  (а они изменяются в пределах  $2,4-6 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$  для ТНиСМ) соответствуют большим температурным градиентам внутри материала в период его нагрева или охлаждения и, следовательно, увеличивают опасность разрушения вследствие внезапного изменения его температуры.

Как и коэффициент теплопроводности  $\lambda$ , величина  $\alpha$  зависит от ряда факторов: симметрия структуры, тип атомов (для легких элементов она выше), температура (она падает с ростом последней) и т. д.

### 1.3.2. Определение теплопроводности методом динамического калориметра

Оборудование и материалы: измеритель теплопроводности ИТ- $\lambda$ -400, штангенциркуль, весы аналитические, смазка теплоустойчивая ПФСМ-4 или графит, опытные образцы.

Для измерения теплопроводности в приборе ИТ- $\lambda$ -400 использован метод динамического калориметра, позволяющий получить температурную зависимость изучаемого параметра.

Тепловая схема метода показана на рис. 3.3. Как следует из рисунка, испытуемый образец 4, пластина контактная 3 и стержень 5

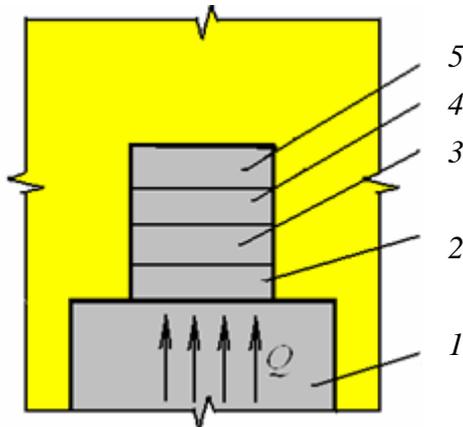


Рис. 3.3 Тепловая схема метода динамического калориметра

разогреваются тепловым потоком  $Q_T(\tau)$ , поступающим от основания 1. Боковые поверхности стержня 5, образца 4, пластины 2, 3 адиабатически изолированы. Стержень 5 и пластина контактная 3 изготовлены из меди, обладающей высокой теплопроводностью, поэтому перепады температур на них незначительны.

Тепловой поток  $Q(\tau)$ , проходящий через поперечное сечение пластины 2, частично поглощается ею и далее идет на

разогрев пластины 3, образца 4 и стержня 5.

Регистрируя величины температурных перепадов на образце и тепломера, фиксируют потери тепла при прохождении его через образец.

По величине этих потерь можно оценить тепловое сопротивление материала, его теплопроводность.

Размеры системы выбраны таким образом, чтобы потоки, аккумулируемые образцом и пластиной, были в 5–10 раз меньше поглощаемых стержнем. В этом случае образец и пластина оказываются в тепловом потоке, близком к стационарному, и для них справедливы следующие формулы:

– теплопроводность образца  $\lambda$ , Вт/(м·К):

$$\lambda = h / P_o, \quad (1.11)$$

где  $h$  – высота образца, м;  $P_o$  – тепловое сопротивление образца (между стержнем и контактной пластиной),  $\text{м}^2 \cdot \text{К}/\text{Вт}$ ;

– величина  $P_o$ :

$$P_o = [\Pi_o S(1 + \sigma_c) / (\Pi_T K_T)] - P_k, \quad (1.12)$$

где  $\Pi_o$  – перепад температуры на образце, К (число делений на приборе Ф-136);  $S$  – площадь поперечного сечения образца,  $\text{м}^2$ ;  $\sigma_c$  – поправка на теплоемкость образца;  $\Pi_T$  – перепад температуры на пластине 2, К (число делений на приборе Ф-136);  $K_T$  – тепловая проводимость пластины, Вт/К;  $P_k$  – поправка, учитывающая тепловое сопротивление контакта, неидентичность и тепловое сопротивление заделки термопар,  $\text{м}^2 \cdot \text{К}/\text{Вт}$ ;

– поправка  $\sigma_c$ :

$$\sigma_c = C_o / [2(C_o + C_c)], \quad (1.13)$$

где  $C_o$  – теплоемкость образца, Дж/К;  $C_c$  – теплоемкость стержня, Дж/К;

– полная теплоемкость образца  $C_o$ :

$$C_o = C_o(t)m_o,$$

где  $C_o(t)$  – ориентировочное значение удельной теплоемкости образца, Дж/(кг · К);  $m_o$  – масса образца, кг.

Величины  $K_T$ ,  $P_k$  и  $C_c$  являются «постоянными» для данного прибора, не зависят от свойств образца и определены предварительно в градуировочных экспериментах. Их значения приведены в таблице 3.2

Таблица 3.2 – Значения  $K_T$ ,  $P_K$  и  $C_c$  для прибора Ф-136

$t, ^\circ\text{C}$	$P_K \cdot 10^4, \text{ м}^2 \cdot \text{К}/\text{Вт}$	$C_c, \text{ Дж}/\text{К}$	$K_T \cdot 10^2, \text{ Вт}/\text{К}$
25	7,6	15,86	6,15
50	6,1	16,54	7,02
75	6,1	16,54	7,02
100	5,6	16,87	8,26
125	5,6	16,87	8,26
150	5,0	17,08	8,85
175	5,0	17,08	8,85
200	4,9	17,21	9,22

Измерение теплопроводности производится на образцах диаметром  $(15 \pm 0,3)$  мм и высотой  $(5 \pm 0,1)$  мм. Отклонение от размеров и формы, шероховатости поверхностей приводят к увеличению погрешности измерений. Для улучшения теплового контакта образцов используется теплостойкая смазка ПФСМ-4, а для образцов, впитывающих смазку, – графитовый порошок или алюминиевая пудра. Охлаждение измерительной ячейки допускается проводить с помощью бытового электровентилятора.

Перед проведением измерения необходимо замерить высоту и диаметр образца с погрешностью  $\pm 0,01$  мм и взвесить образец на аналитических весах. Целесообразно предварительно определить теплоемкость образца. При отсутствии данных по величине истинной теплоемкости образца допускается при расчетах пользоваться ориентировочными значениями удельной теплоемкости  $C_0(t)$ . Заносят полученные об образцах данные в таблице 3.3

Таблица 3.3– Результаты измерений и расчета теплопроводности образцов

Исходные данные: $h =$ , $d =$ , $S =$ , $m =$ , $C_0(t) =$					
$t, ^\circ\text{C}$	$P_o, \text{ дел.}$	$P_T, \text{ дел.}$	$\sigma_c$	$P_o, \text{ м}^2 \cdot \text{К}/\text{Вт}$	$\lambda, \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$
25					
50					
...					
200					

На рис. 3.3 приведен внешний вид установки для определения теплопроводности.

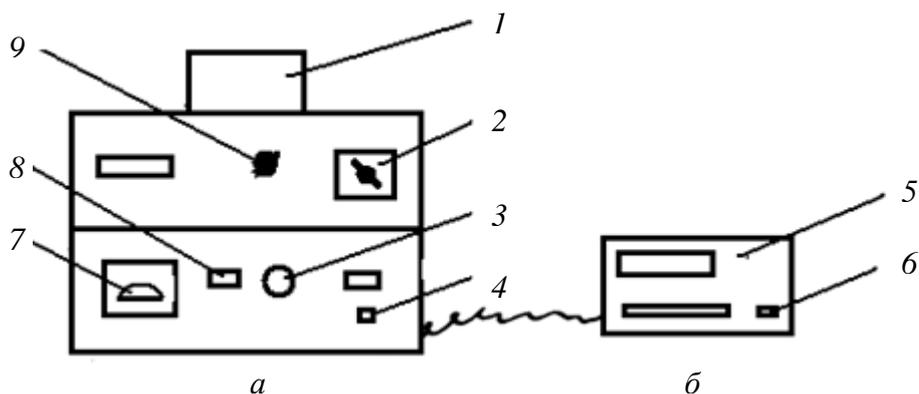


Рис. 3.3. Внешний вид измерителя теплопроводности (а) и микровольтнаноамперметра (б)

Перед началом определений поднимают верхнюю половину корпуса 1 измерительной ячейки, протирают смазкой контактные поверхности стержня, пластины тепломера и устанавливают образец на контактную пластину, а стержень – на контактные иглы термопары. Опускают верхнюю половину корпуса измерительной ячейки. Включают измеритель и микровольтнаноамперметр Ф-136 нажатием кнопок 4 и 6 («СЕТЬ»), устанавливают переключатель 9 («ИЗМЕРЕНИЕ») в положение « $t_c$ », а переключатель 2 («ТЕМПЕРАТУРА») – в положение «0». Прогревают прибор в течение 20–30 мин.

Включают нагреватель кнопкой 4 («НАГРЕВ»), рукояткой 3 устанавливают на вольтметре 7 начальное напряжение 40 В, а переключатель 2 переводят в положение, соответствующее заданной температуре (25, 50, ..., 200°C). Микровольтнаноамперметр Ф-136 включают на измерение, отжав кнопку «АРР».

При подходе к заданному значению температуры световой указатель прибора Ф-136 подходит к нулевой отметке. При ее достижении переключатель 9 («ИЗМЕРЕНИЕ») быстро переводят в положение « $\Pi_T$ ». Световой указатель при этом отклоняется на несколько делений от нулевой отметки. Фиксируют количество делений, быстро переводят переключатель 9 в положение « $\Pi_0$ », также фиксируют число делений отклонения от нуля и возвращают переключатель в положение « $t_c$ ». Число зафиксированных делений заносят в соответствующие графы табл. 3.3.

Переключатель 2 переводят на следующее значение температуры и для нее производят аналогичные определения. По

достижении верхнего значения температуры снимают напряжение на вольтметре, отключают нагрев, заарретируют прибор Ф-136 нажатием кнопки «АРР», отключают приборы от сети.

По полученным данным производят необходимые расчеты для каждой температуры в следующей последовательности:

- а) рассчитывают поправку на теплоемкость образца  $\sigma_c$ ;
- б) рассчитывают тепловое сопротивление образца  $R_c$ ;
- в) рассчитывают теплопроводность испытуемого образца  $\lambda$ .

Полученные данные также заносят в табл. 3.3, строят графическую зависимость теплопроводности от температуры, выполняют оценку полученной зависимости (зависимостей).