

## Kapitel 2

# Wärmetransporteigenschaften

### 2.1 Konduktiver Wärmetransport

Unter dem Begriff der Wärmeleitung versteht man den Wärmefluss oder Wärmeübertrag in einem Medium (Feststoff oder ruhendes Fluid) aufgrund eines Temperaturunterschiedes. Der konduktive Wärmetransport oder die Wärmeleitung kann in Abhängigkeit vom Material über:

- Phononen
- Photonen, oder
- Elektronen erfolgen.

Eine Art des konduktiven Wärmetransportes ist der radiative Wärmetransport oder die Wärmestrahlung. Die Wärmestrahlung ist eine elektromagnetische Strahlung, die quantenmechanisch durch Photonen beschrieben wird. Sie stellen elektromagnetische Teilchen dar, die sowohl Teilchen- als auch Welleneigenschaften in sich vereinen. Wärmestrahlung kann von einem Körper:

- absorbiert (d.h. die Strahlung wird vom Körper aufgenommen und in Wärme umgewandelt),
- reflektiert,
- oder teilweise durchgelassen werden.

Die Wärmestrahlung können wir mit Hilfe des Stefan-Boltzmann-Gesetzes beschreiben (Stefan, 1879; Boltzmann, 1884). Dieses Gesetz sagt aus, dass jeder Körper mit einer Temperatur oberhalb des absoluten Nullpunktes Wärmestrahlung aussendet. Zur Beschreibung kann ein

idealisiertes Modell, ein schwarzen Körper, verwendet werden (Stefan, 1879; Boltzmann, 1884). Ein schwarzer Körper nimmt elektromagnetische Strahlung (Photonen), die auf die Oberfläche treffen vollständig auf. Auf der anderen Seite gibt er Strahlung einer bestimmten Intensität und Wellenlänge, in Abhängigkeit von seiner Temperatur ab (Stefan, 1879; Boltzmann, 1884). Das Stefan-Boltzmann-Gesetz beschreibt die Strahlungsleistung,  $P$ , als Funktion der Temperatur,  $T$ :

$$P = \sigma A T^4 \quad (2.1)$$

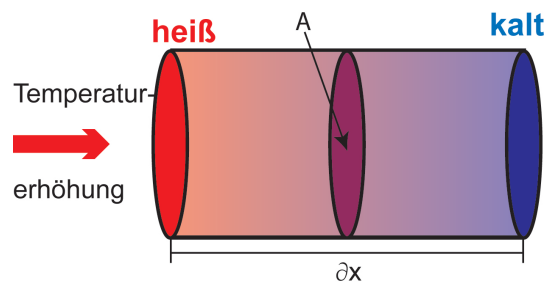
In dieser Formel steht  $A$  für die Fläche des betrachteten Körpers und  $\sigma$  stellt die Stefan-Boltzmann-Konstante dar.

### Wärmeleitfähigkeit

J.B.J. Fourier beschrieb 1822 den Wärmetransport in zylindrischen homogenen Körpern (Abb. 2.1). Die zu Grunde liegende Gesetzmäßigkeit beschrieb er nach der folgenden Gleichung (Fourier, 1822):

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = \lambda A \frac{\partial T}{\partial x} \quad (2.2)$$

Die Variable  $A$  ist die von Wärme  $Q$  durchströmte Fläche,  $\frac{\partial Q}{\partial t}$  ist die Wärmeleistung und  $\lambda$  steht für die Wärmeleitfähigkeit (auch Wärmeleitkoeffizient genannt). Die Wärmeleitfähigkeit stellt einen materialabhängigen Wert dar.  $\frac{\partial T}{\partial x}$  gibt den Temperaturgradienten im betrachteten System wieder. Die Wärmeleitfähigkeit ist in Abb. 2.1 schematisch dargestellt. Einem Körper wird auf einer Seite Wärme zugeführt. Innerhalb des betrachteten Systems entsteht ein Temperaturgefälle, das durch einen konstanten Temperaturgradienten mit dem Ausdruck  $\frac{\partial T}{\partial x}$  beschrieben wird. Die Wärmeleitfähigkeit quantifiziert die Wärme, die bei gegebenen Temperaturgradienten durch die Fläche  $A$  fließt. Nach dem 2. Hauptsatz der Thermodynamik fließt die Wärme immer in Richtung der geringeren Temperatur (z.B. Gerthsen, 1997).



**Abbildung 2.1:** Die schematische Darstellung des Wärmetransportes in zylindrischen homogenen Körpern nach Fourier (1822). Es quantifiziert den Wärmefluss in einem homogenen Körper bei konstantem Temperaturgradienten.

Der Transport von Wärme durch einen homogenen Körper kann auch als Diffusionsprozess betrachtet werden. A. Fick beschrieb 1855 in Anlehnung an Fouriers Modell des Wärmetransportes die Diffusion von Materie in einer Flüssigkeit (Fick, 1855), das 1. Ficksche Gesetz.

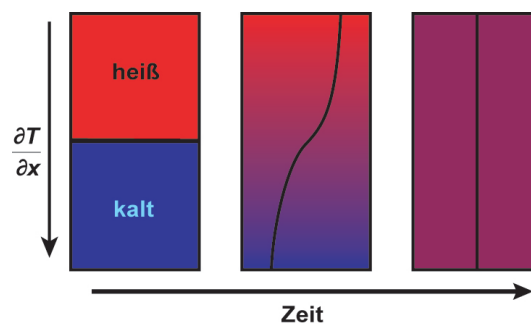
### Temperaturleitfähigkeit

Ausgehend vom 1. Fickschen Gesetz entwickelte A. Fick das Diffusionsmodell weiter und betrachtete die Abhängigkeit eines Konzentrationsausgleiches von der Zeit. Die daraus formulierte Gesetzmäßigkeit wird als 2. Ficksche Gesetz bezeichnet. Durch Übertragung dieses Modells auf den Wärmetransport beschreibt das 2. Ficksche Gesetz die zeitliche Änderung  $\frac{\partial T}{\partial t}$  der Temperatur in einem Punkt eines homogenen Körpers aus der Änderung des Temperaturgradienten  $\frac{\partial^2 T}{\partial x^2}$ . Mit dem 2. Fickschen Gesetz (Gl. 2.3) wird der Temperaturengleich in einem Körper, also die Temperaturleitfähigkeit beschrieben (Fick, 1855):

$$\left(\frac{\partial T}{\partial t}\right) = D \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2}\right) \quad (2.3)$$

Der Term  $\frac{\partial^2 T}{\partial x^2}$  beschreibt die örtliche Änderung des Temperaturänderung während des Temperaturengleiches im homogenen Körper. Der Faktor  $D$  steht für die Temperaturleitfähigkeit des Körpers, die ebenso wie die Wärmeleitfähigkeit eine materialabhängige Größe darstellt. In Abb. 2.2 ist die Temperaturleitfähigkeit schematisch dargestellt. In einem Körper mit einer heißen und einer kalten Seite existiert ein Temperaturgradient. Es kommt zum Temperaturengleich in diesem Körper. Allerdings wird der vollständige Temperaturengleich, also dieselbe Temperatur an jedem Punkt des Körpers, nie erreicht.

Die Wärme- und Temperaturleitfähigkeit sind über die Dichte  $\rho$  und die spezifische Wärmekapazität (bei konstantem Druck, bezogen auf die Masse)  $c_p$  miteinander verknüpft. Für homo-



**Abbildung 2.2:** Die schematische Darstellung des 2. Fickschen Gesetzes. Mit diesem Gesetz wird die Beziehung zwischen zeitlicher und örtlicher Temperaturänderung in einem homogenen Körper bei sich ändernden Temperaturgradienten dargestellt.

gene Festkörper gilt:

$$\lambda = \rho D c_p \quad (2.4)$$

Mit dieser Gleichung wird der proportionale Zusammenhang der Wärmetransporteigenschaften Wärmeleitfähigkeit und Temperaturleitfähigkeit deutlich.

## 2.2 Phononen

### 2.2.1 Eigenschaften von Phononen

In kristallinen Festkörpern (Isolatoren) erfolgt der Wärmetransport im untersuchten Temperaturbereich (25 bis ca. 500 ° C) im wesentlichen durch Gitterschwingungen (z.B. Gerthsen, 1997, Horai (1971)). Sollen die Eigenschaften von Gitterschwingungen quantenmechanisch beschrieben werden, verwendet man Quasiteilchen, so genannte Phononen. Sie sind delokalisiert und existieren demzufolge im gesamten Kristallgitter. Man unterscheidet bei den Gitterschwingungen zwischen akustischen und optischen Phononen (Abb. 2.5). Akustische Phononen entspre-



**Abbildung 2.3:** Die schematische Darstellung des Schwingungsverhalten transversaler (a) akustischer und (b) optischer Phononen im diatomischen linearen Gitter. Bei den akustischen Phononen bewegen sich die Atome (gefüllten und ungefüllten Kreise) der Einheitszelle in Phase. Bei den optischen Phononen bewegen sich die Atome der Einheitszelle gegenphasig (modifiziert nach Kittel, 1986).

chen weitgehend den Schallwellen in Festkörpern. Bei dieser Art der Wellen bewegen sich alle Atome einer Einheitszelle in Phase (siehe Abb. 2.3(b)). Bei den optischen Phononen bewegen sich die Atome gegenphasig (siehe Abb. 2.3(a))(Kittel, 1986).

In einem dreidimensionalen monoatomaren Gitter mit  $N$  Atomen in der Einheitszelle existieren zu jedem, mit der Kristallsymmetrie verträglichen Wellenvektor  $3N$  akustische Phononen (ein longitudinal schwingendes und zwei transversal schwingende Phononen) pro Atom und  $3(N - 1)$  optische Phononen (ein longitudinal schwingendes und zwei transversal schwingende Phononen)(z.B. Ziman, 1967). Werden Phononen als harmonischer Oszillator beschrieben, kann die Energie  $E_k$  der Phononen mit der Winkelfrequenz  $\omega_k$  bestimmt werden (Kittel, 1986):

$$E_k = \left( n_k + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_k \quad (2.5)$$

Die Quantenzahl  $n_k$  gibt an, wie viele Phononen durch den Wellenvektor  $k$  beschrieben sind. Der Term  $\frac{1}{2}\bar{h}\omega_k$  stellt die Energie des Nullpunktes eines Phonons dar. Die Konstante  $\bar{h}$  ist das Plancksche Wirkungsquantum. Die Gesamtenergie, der im betrachteten System enthaltenen Phononen, wird durch die Gl. 2.6 beschrieben:

$$E = \sum_k \left( n_k + \frac{1}{2} \right) \bar{h} \omega_k \quad (2.6)$$

Die mittlere Verteilung der Phononen  $\bar{n}$  einer bestimmten Energie im Kristallgitter wird durch die Bose-Einstein-Statistik (Gl. 2.7) (Kittel, 1986) beschrieben:

$$\bar{n} = \frac{1}{\exp\left(\frac{\bar{h}\omega_k}{k_B T}\right) - 1}, \quad (2.7)$$

mit der Boltzmann-Konstante  $k_B$  und der Temperatur  $T$ . Die Verteilung von Phononen einer bestimmten Energie im Kristallgitter ist nach dieser Gleichung temperaturabhängig.

### 2.2.2 Interaktionen von Phononen

Bewegen sich Phononen durch ein Kristallgitter kommt es zu Wechselwirkungen zwischen:

- Phonon- Phonon
- Phonon- Atome, Ionen, Gitterbausteine
- Phonon- Grenzflächen (Korngrenzen, Risse).

Die Strecke, die sich ein Phonon ungestört durch das Kristallgitter bewegen kann, wird als freie Weglänge bezeichnet.

#### Phonon- Phonon- Wechselwirkungen

Wechselwirkungen zwischen Phononen können mit dem 3- Phononen- Prozess beschrieben werden (Peierls, 1929; Ziman, 1967; Kittel, 1986). Durch die Wechselwirkung zweier Phononen entsteht ein einzelnes drittes Phonon. Es werden zwei Mechanismen unterschieden:

1. N-Prozess oder Normalprozess
2. U-Prozess oder Umklappprozess.

Bei der Betrachtung der Phononen als harmonischen Oszillator wird die Wechselwirkung von Phononen durch den Normalprozess beschrieben (Abb. 2.4(a)). Dabei wechselwirken zwei Phononen mit den Vektoren  $\bar{k}_1$  und  $\bar{k}_2$  mit der Frequenz  $\omega_1$  und  $\omega_2$ . Durch diese Wechselwirkung

entsteht ein resultierendes Phonon  $\bar{k}_3$  mit der Frequenz  $\omega_3$  nach der einfachen Regel:

$$\bar{k}_1 + \bar{k}_2 = \bar{k}_3 \text{ und} \quad (2.8)$$

$$\omega_1 + \omega_2 = \omega_3 \quad (2.9)$$

Der normale Zusammenstoß zweier Phononen beeinflusst weder den Impuls- noch den Energiefluss. Der Impuls des Systems bleibt nach Gl. 2.10 erhalten.

$$\hbar \bar{k}_3 - \hbar \bar{k}_1 - \hbar \bar{k}_2 = 0 \quad (2.10)$$

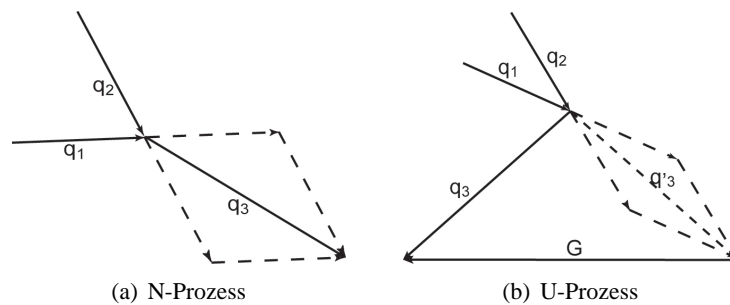
Durch den harmonischen N-Prozesses wird keine Energie auf das Kristallgitter übertragen, d.h. es kann keine Temperaturänderung erfolgen. Der N-Prozess führt zu einem unendlichen Wärmetransport im Kristall (z.B. Ziman, 1967, Klemens, 1969, Kittel, 1986, Gerthsen, 1997).

Das anharmonische Verhalten wechselwirkender Phononen wurde erstmals von R. Peierls (1929) mit dem Umklappprozess beschrieben. Nur wenn das Gitter bei der Wechselwirkung von Phononen einen Impuls aufnimmt, kommt es zur Streuung der Phononen. Die wechselwirkenden Phononen der Vektoren  $\bar{k}_1$  und  $\bar{k}_2$  mit der Frequenz  $\omega_1$  und  $\omega_2$  interagieren mit dem Kristallgitter. Das Kristallgitter wird durch den reziproken Gittervektor  $G$  dargestellt. Mit Gl. 2.11 wird der Prozess beschrieben (z.B. Gerthsen, 1997):

$$\bar{k}_1 + \bar{k}_2 = \bar{k}_3 + G \quad (2.11)$$

Demzufolge ändert sich auch der Gesamtimpuls des Systems (z.B. Gerthsen, 1997):

$$\hbar \bar{k}_3 - \hbar \bar{k}_1 - \hbar \bar{k}_2 = 0 + G \quad (2.12)$$



**Abbildung 2.4:** Die schematische Darstellung des 3-Phononen-Prozesses. In Figur (a) ist der N-Prozess der harmonischen Wechselwirkung dargestellt. Im anharmonischen Fall können Phononen nach dem U-Prozess (b) wechselwirken.

Der Umklappprozess ist mit einer Änderung der Richtung des Energieflusses verbunden und bewirkt einen thermischen Widerstand (z.B. Klemens, 1969).

In einem realen Kristall kommt es zu beiden Prozessen der Phononenwechselwirkung. Zum Wärmewiderstand trägt nur der U-Prozess bei. Bei höheren Temperaturen entstehen mehr Phononen im Kristallgitter, wodurch auch die Wahrscheinlichkeit von Wechselwirkungen ansteigt. Dadurch wird der thermische Widerstand erhöht und die Temperaturleitfähigkeit nimmt ab.

Roufosse and Klemens (1974) zeigen in einem Kristall, das aus zwei bis drei Atomsorten aufgebaut ist und Sauerstoffatome als Fehlstellen enthält (abweichend von einer primitiven Einheitszelle), dass die Zahl der Phononen einer Wellenform um  $N = N^0 + n$  durch eine Kollision gestört wird. Die Zeit, die die in Schwingung versetzten Atome benötigt um wieder die Gleichgewichtslage zu erreichen wird mit der Relaxationszeit  $\tau$  beschrieben und folgt der Beziehung in Gl. 2.13:

$$\left(\frac{\partial N}{\partial t}\right)_{\text{Kollision}} = -\frac{n}{\tau} \quad (2.13)$$

Demnach kann die mittlere freie Weglänge oder Relaxationslänge  $l$  mit

$$l = v\tau \quad (2.14)$$

berechnet werden. Die Geschwindigkeit  $v$  entspricht der mittleren Schallgeschwindigkeit des untersuchten Materials.

Die Relaxationszeit  $\tau$  kann nach Roufosse & Klemens (1973) vom 3-Phononen-Prozess abgeleitet werden:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{3\pi a \gamma^2 k_B \omega^2 T}{\sqrt{2} v^3 M}, \quad (2.15)$$

mit  $v$  für die Schallgeschwindigkeit,  $M$  für das Atomgewicht der Einheitszelle,  $a$  für die Gitterkonstante,  $\gamma$  für den Grüneisenparameter,  $k_B$  für die Boltzmann-Konstante,  $\omega$  für die Frequenz der Phononen und  $T$  für die Temperatur. Die mittlere freie Weglänge  $l$  kann folglich in Abhängigkeit von der Frequenz  $\omega$  nach folgender Gleichung berechnet werden kann:

$$l(\omega) = \frac{\sqrt{2} v^4 M}{3\pi a \gamma^2 k_B \omega^2 T} \quad (2.16)$$

Daraus folgt eine Abhängigkeit der mittleren freien Weglänge von  $1/T$ . Der Grüneisenparameter  $\gamma$  wird definiert durch die Beziehung (Anderson and Goto, 1989):

$$\gamma = \frac{\alpha_{th} K_S}{\rho C_P} = \frac{\alpha_{th} K_T}{\rho C_V} \quad (2.17)$$

Die Terme  $C_P$  und  $C_V$  beschreiben die spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck bzw. Volumen. Mit  $K_S$  wird das isobare und mit  $K_T$  das isotherme Kompressionsmodul beschrieben.  $\alpha_{th}$  steht für den thermischen Ausdehnungskoeffizienten.

#### Wechselwirkung Phonon- Kristallbaufehler

Ist die Temperatur des Systems zu gering um den Umklappprozesse auszulösen, wird die mittlere freie Weglänge allein durch die Größe der Kristallkörner bestimmt und ist damit konstant. Die Wärmetransporteigenschaften werden dann ausschließlich durch die Streuung von Phononen an Punktdefekten, Versetzungen oder Korngrenzen bestimmt. Da diese Wechselwirkungen voneinander unabhängig sind, können sie additiv zusammengefasst werden.

#### Punktdefekte

Kristallbaufehler der 0. Dimension sind Punktdefekte. Diese Punktdefekte (z.B. Kleber, 1983) sind u.a.:

**Schottky- Defekt-** bei dem eine Gitterposition nicht besetzt ist,

**Anti- Schottky- Defekt-** bei dem sich ein Atom auf einem Zwischengitterplatz befindet und

**Frenkel- Defekt-** bei dem sich ein Atom nicht auf seiner Gitterposition, sondern auf einem Zwischengitterplatz befindet. Außerdem können Fremdatome Zwischengitterplätze besetzen.

Die Streuwahrscheinlichkeit von Phononen an Punktdefekten wird von Rayleigh (1896) mit dem Streuquerschnitt  $\Gamma(\lambda)$  (Gl. 2.18) beschrieben:

$$\Gamma(\lambda) = \frac{4\pi^3 v^2}{\lambda^4} \left( \left( \frac{\partial \beta}{\beta} \right)^2 + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial \rho}{\rho} \right)^2 \right) \quad (2.18)$$

Die Rayleigh- Gleichung zeigt eine sehr hohe Abhängigkeit des Streuquerschnittes  $\Gamma(\lambda)$  von der Wellenlänge  $\lambda$  der Phononen an. In dieser Formel werden die lokalen Dichteunterschiede durch den Term  $\frac{\partial \rho}{\rho}$  dargestellt. Diese Dichteunterschiede werden z.B. durch Punktdefekte hervorgerufen. Auch lokale Unterschiede des Kompressionsmodul sind durch  $\frac{\partial \beta}{\beta}$  berücksichtigt.

#### Versetzungen des Kristallgitters

Eindimensionale Gitterfehler sind Versetzungen oder Liniendefekte. Bei Versetzungsfehlern im Kristallgitter sind Blöcke oder Teile des Gitters gegeneinander verschoben. Diese Verschiebung



der Gitterblöcke kann als Vektor im Kristallgitter, dem Burgersvektor, angegeben werden (Kleber, 1983). Versetzungen werden mit Hilfe zweier Grenzfälle beschrieben. Wenn der Burgersvektor und die Verschiebungsrichtung parallel zueinander sind, spricht man von einer Schraubenversetzung. Steht der Burgersvektor senkrecht zur Verschiebungsrichtung wird der Gitterfehler als Stufenversetzung bezeichnet. Das Kristallgitter wird in der unmittelbaren Umgebung eines Liniendefektes deformiert. Die Streuung  $\Gamma$  von Phononen an Liniendefekten ist proportional zur Ausdehnung  $r$  der Deformation und in Gl. 2.19 beschrieben (Berman, 1976).

$$\Gamma(\lambda) = \frac{r^4}{\lambda^3} \quad (2.19)$$

In der Gleichung steht  $\lambda$  für die Wellenlänge des Phonons (Berman, 1976).

### Korngrenzen

Korngrenzen können als 2 dimensionale Gitterfehler aufgefasst werden (z.B. Kleber, 1983). An Korngrenzen kommt es weder zu lokalen Dichteunterschieden im Kristallgitter, noch zu Unterschieden im Kompressionsmodul. Phononen werden daher durch die eigentliche Korngrenze relativ wenig beeinflusst. Für die Bestimmung der intrinsischen Temperaturleitfähigkeit in monomineralen polykristallinen Aggregaten ist zu beachten, dass die Korngröße deutlich größer sein muss, als die mittlere freie Weglänge.

Der Wärmetransport an Korngrenzen wird im wesentlichen durch die mechanische Kopplung der aneinander grenzenden Kristalle bestimmt (Schilling, 1998). Der Wärmewiderstand der Korngrenzen kann im allgemeinen vernachlässigt werden, da meist die mittlere freie Weglänge kleiner als ein Mineralkorn ist. Ist jedoch die mechanische Kopplung zwischen den aneinander grenzenden Kristallkörner schlecht bzw. nicht vorhanden (z.B. Risse, Poren), wird der Wärmewiderstand an der Korngrenze wesentlich erhöht und die Temperaturleitfähigkeit sinkt. (Gringull and Sandner, 1979).

### 2.2.3 Temperaturleitfähigkeit über Phononen

Die Temperaturleitfähigkeit der Phononen wird nach Berman (1976) und Kittel (1986), aufgrund der kinetischen Gastheorie, nach folgender Gleichung angegeben:

$$D_{\text{Phonon}} = \frac{1}{3} v_{\text{mean}} l_{\text{mean}}(T) \quad (2.20)$$

In dieser Gleichung beschreibt  $D_{\text{Phonon}}$  die Temperaturleitfähigkeit über Gitterschwingungen, also der Phononen,  $v_{\text{mean}}$  die mittlere Geschwindigkeit und  $l_{\text{mean}}(T)$  die temperaturabhängige mittlere freie Weglänge der Phononen. Die mittlere Geschwindigkeit der Phononen entspricht der mittleren Schallgeschwindigkeit des betrachteten Materials und kann in der kinetischen Gastheorie als geringfügig variierend betrachtet werden (Debey, 1914; Kittel, 1986). Beispielsweise beträgt die mittlere Schallgeschwindigkeit von Quarz in Richtung [001] unter Normalbedingungen  $5,3 \text{ km/s}$  und bei  $500^\circ \text{C}$   $5,2 \text{ km/s}$  (Zubov and Firsova, 1962). Die mittlere freie Weglänge beträgt dagegen bei Raumtemperatur in Richtung [001]  $3,9 \text{ nm}$ , bei  $500^\circ \text{C}$  jedoch nur noch  $1,7 \text{ nm}$  (Höfer and Schilling, 2002). Die mittlere freie Weglänge variiert also um den Faktor zwei, während sich die Schallgeschwindigkeit nur geringfügig ändert. Weitere Beispiele sind in der Tab. 2.1 aufgelistet. Nach Debey und unter der Annahme, dass die mittlere Schallgeschwindigkeit nur geringfügige Änderungen bei einem Temperaturanstieg zeigt, ist zu schlussfolgern, dass die Änderung der Temperaturleitfähigkeit in der Hauptsache durch die Änderung der mittleren freien Weglänge bestimmt wird. Die mittlere freie Weglänge ist für die meisten Minerale von der Temperatur abhängig (2.16).

**Tabelle 2.1:** Zur Verdeutlichung der Temperaturabhängigkeit der mittleren Schallgeschwindigkeit und mittleren freien Weglänge einige Beispiele aus der Literatur und dieser Arbeit.

Mineral	T [K]	$\bar{v}$ [km/s]	$D_{[001]}$ [ $\text{mm}^2/\text{s}$ ]	$\bar{l}$ [nm]
Quartz [001]	300	$5,3^1$	$7,0^2$	$3,9^2$
	500	$5,2^1$	$2,2^2$	$1,4^2$
Olivin [001]	300	$6,3^3$	$2,7^4$	$1,3^4$
	500	$6,1^3$	$1,7^4$	$0,8^4$
Calcit [001]	300	$4,4^5$	2,0	1,4
	523	$4,2^5$	0,9	0,7

<sup>1</sup> Zubov and Firsova, 1962; Ohno, 1995.

<sup>4</sup> Gibert et al., 2005.

<sup>2</sup> Höfer and Schilling, 2002.

<sup>5</sup> Dandekar, 1968.

<sup>3</sup> Suzuki et al., 1983.

### 2.2.4 Geschwindigkeit elastischer Wellen in Festkörpern

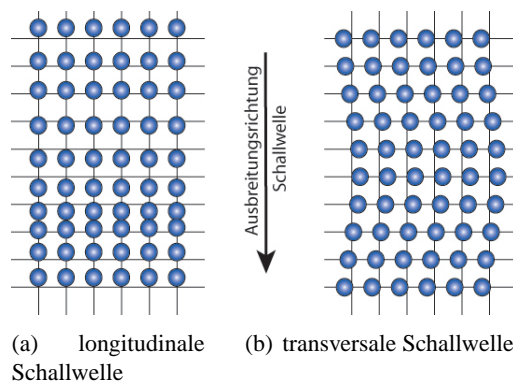
In Festkörpern werden gewöhnlich zwei unterschiedliche elastische Wellen beobachtet. Sie unterscheiden sich in Bezug auf die Verzerrung und ihrer Geschwindigkeit.

**p- Wellen:** Die Schallwelle mit der höchsten Geschwindigkeit ist die longitudinal oder p- Welle. Der Auslenkungsvektor der Welle weist in Richtung der Ausbreitungsrichtung. Es kommt abwechselnd zur Kompression und Dilatation des Medium (siehe Abb. 2.5(a)). Die p- Wellen können sich sowohl in Festkörpern, als auch in Flüssigkeiten und Gasen ausbreiten. Die Geschwindigkeit der p- Wellen berechnet sich für homogene und isotrope Körper nach Gl. 2.21 (z.B. Guéguen & Palciauskas, 1994).

$$v_p = \sqrt{\frac{K + \frac{4}{3}G}{\rho}} \quad (2.21)$$

In dieser Gleichung stehen  $K$  für das Kompressionsmodul,  $G$  für das Schermodul und  $\rho$  für die Dichte. Alle drei Größen stellen materialspezifische physikalische Eigenschaften dar.

**s- Wellen:** Die Transversal- oder s-Wellen sind langsamer als die p-Wellen. Diese Wellen schwingen senkrecht zur Ausbreitungsrichtung (siehe Abb. 2.5(b)). In anisotropen Medien unterscheidet man zwischen der  $s_1$ - und der  $s_2$ -Welle, die senkrecht zueinander schwingen. Bei der s-Welle kommt es zur Scherung des Materials. Daher können sich s-Wellen nur in Festkörpern ausbreiten. Die Geschwindigkeit der s-Wellen lässt sich für isotrope Medien



**Abbildung 2.5:** Die schematische Darstellung der Schallwellen: (a) longitudinale p-Welle und (b) transversale s-Welle (Gerthsen, 1997).

(z.B. Gueguen and Palciauskas, 1994) mit Gl. 2.22 berechnen:

$$v_s = \sqrt{\frac{G}{\rho}} \quad (2.22)$$

Zur Berechnung der Schallgeschwindigkeiten wurden in dieser Arbeit elastische Konstanten aus der Literatur verwendet (Bass, 1995). Die elastischen Konstanten können, unter der Annahme der Gültigkeit des Hook'schen Gesetzes (Gl. 2.23), als Tensor 4. Stufe angegeben werden (z.B. Nye, 1964).

$$\sigma_{ij} = c_{ijkl} \cdot \epsilon_{kl} \quad (2.23)$$

In der Gleichung beschreibt  $\sigma_{ij}$  den Spannungstensor,  $c_{ijkl}$  die elastischen Konstanten und  $\epsilon_{kl}$  den Elastizitätstensor (z.B. Nye, 1964). Die Schallgeschwindigkeiten können nach Haussühl (1983) mit der folgenden Gleichung berechnet werden:

$$(-\rho v^2 \delta_{ij} + c_{ijkl} g_j g_l) \xi_k = 0 \quad (2.24)$$

$\rho$  beschreibt in der vorangegangenen Gleichung die Dichte des homogenen Körpers,  $v$  die Schallgeschwindigkeit,  $\delta_{ij}$  das Kronecker-Delta,  $c_{ijkl}$  den Tensor der elastischen Konstanten,  $g_{jl}$  stellt die Ausbreitungsrichtung der Welle und  $\xi_k$  den Verzerrungsvektor dar. Mit der Lösung von Gl. 2.24 lässt sich die Lage des Verzerrungsvektors berechnen, unter der Voraussetzung  $\xi \neq 0$ . Das System ist nur lösbar, wenn die Determinante gleich Null wird. Im Allgemeinen hat das System drei Lösungen, die den Ausbreitungsgeschwindigkeiten mit den Verzerrungsvektoren  $\xi'$ ,  $\xi''$  und  $\xi'''$  entsprechen. Die Verzerrungsvektoren stehen senkrecht zueinander. Die drei Ausbreitungsgeschwindigkeiten entsprechen den Schallgeschwindigkeiten  $v_p$ ,  $v_{s_1}$  und  $v_{s_2}$ .

## 2.3 Photonen

### 2.3.1 Temperaturleitfähigkeit über Photonen

Radiativer Wärmetransport (Wärmestrahlung) erfolgt mit Hilfe von Photonen (Lichtquanten). Die Temperaturleitfähigkeit von Photonen  $D_{rad}$  kann nach Clark (1957), Hofmeister (1999), Gibert et al. (2005) und anderen Autoren mit der Gl. 2.25 berechnet werden:

$$D_{rad} = \frac{16}{3} \frac{\sigma n^2 l_{rad}(T)}{c_p \rho} T^3 \quad (2.25)$$

In dieser Gleichung steht  $\sigma$  für die Stefan-Boltzmann-Konstante,  $l_{rad}$  für die mittlere freie Weglänge der Photonen,  $n$  für den Brechungsindex,  $c_p$  für die spezifische Wärmekapazität,  $\rho$  für die Dichte und  $T$  für die Temperatur. Der Term  $T^3$  verweist auf eine starke Temperaturabhängigkeit des radiativen Wärmetransportes. Die mittlere freie Weglänge eines Photons gibt die mittlere Wegstrecke an, die ein Photon ungestört zurücklegen kann, bevor es zu Wechselwirkungen kommt. Diese Interaktionen der Photonen können mit anderen Photonen, mit Teilchen und Atomen oder Grenzflächen erfolgen. Die temperaturabhängige mittlere freie Weglänge der Photonen kann aus der mittleren Absorption bestimmt werden (z.B. Gerthsen, 1997).

$$l_{rad}(T) = \frac{1}{\varepsilon(T)} \quad (2.26)$$

$\varepsilon$  ist der mittlere Anregungskoeffizient des Materials. Für den Wärmetransport in Isolatoren beginnt der radiative Wärmetransport meist erst zwischen 400 ° C und 500 ° C an Bedeutung zu gewinnen (Stein and Shankland (1981)).

## 2.4 Anisotropie

Kristalline Festkörper bauen sich aus periodisch angeordneten Atomen auf. Die physikalischen Eigenschaften von Feststoffen sind abhängig von der Anordnung der Atome im Kristallgitter. Richtungsunabhängige physikalische Eigenschaften werden als isotrope Eigenschaften bezeichnet. Unterscheiden sich physikalische Eigenschaften in den unterschiedlichen Richtungen des betrachteten Körpers, verhalten sich die Kristalle bezüglich der untersuchten Eigenschaften anisotrop.

Die untersuchten Karbonate verhalten sich anisotrop in Bezug auf ihre Wärmetransporteigenschaften. Dadurch ist die Temperaturleitfähigkeit abhängig von der kristallographischen Orientierung. Die Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  und die Temperaturleitfähigkeit  $D$  von Kristallen können durch einen Tensor 2. Stufe beschrieben werden (Nye, 1964). Da es sich um einen symme-

trischen Tensor handelt, reduziert sich die Anzahl der Tensorkomponenten auf maximal sechs unabhängige Koeffizienten (siehe Gl. 2.27):

$$D_{ij} = \begin{pmatrix} D_{11} & D_{12} & D_{13} \\ D_{12} & D_{22} & D_{23} \\ D_{13} & D_{23} & D_{33} \end{pmatrix} \quad (2.27)$$

Die Darstellung der Temperaturleitfähigkeit oder Wärmeleitfähigkeit als Tensor 2. Stufe bezieht sich auf ein orthogonales Achsensystem. Die orthorhombischen Minerale weisen ein orthogonales Achsensystem auf. Die trigonalen Karbonate werden zur Vereinfachung im hexagonalen (orthogonal) Achsensystem aufgestellt. Dadurch entspricht die kristallographische  $c$ - Achse der [001] Richtung im orthogonalen Achsensystem und die  $a$ - Achse der [100] Richtung. In Abhängigkeit von der Kristallklasse kann die Anzahl der zur Bestimmung des Tensors der Wärme- oder Temperaturleitfähigkeit erforderlichen Messungen reduziert werden. Bei trigonalen Mineralen reichen 2 unabhängige Koeffizienten zur Beschreibung des Tensors aus. Bei orthorhombischen Mineralen werden 3 unabhängige Koeffizienten benötigt. In Tab. 2.2 sind die entsprechend reduzierten Tensoren zur Beschreibung der Temperaturleitfähigkeit dargestellt. Wird im trigonalen System in Richtung der kristallographischen Achsen [100] und [001] (dreizählige Achse) die Temperaturleitfähigkeit bestimmt, ergeben sich die Tensorkomponenten  $D_{11}$  und  $D_{33}$ . Im orthorhombischen System werden Messungen in den Richtungen [100], [010] und [001] benötigt, um die Temperaturleitfähigkeiten  $D_{11}$ ,  $D_{22}$  und  $D_{33}$  zu bestimmen. Die Anisotropie kann mit der Gl. 2.28 berechnet werden. Dieser Wert gibt an, wie stark sich die Minimal- und Maximalwerte voneinander unterscheiden.

$$A = \frac{2(D_{max} - D_{min})}{D_{max} + D_{min}} \quad (2.28)$$

**Tabelle 2.2:** Die vollständigen Tensoren zur Bestimmung der Temperaturleitfähigkeit für trigonale und orthorhombische Kristallklassen.

Kristallklasse	Koeffizienten	Tensorkomponenten
trigonal	2	$\begin{pmatrix} D_{11} & 0 & 0 \\ 0 & D_{11} & 0 \\ 0 & 0 & D_{33} \end{pmatrix}$
orthorhombisch	3	$\begin{pmatrix} D_{11} & 0 & 0 \\ 0 & D_{22} & 0 \\ 0 & 0 & D_{33} \end{pmatrix}$

## 2.5 Kompositeigenschaften

Bei der Bestimmung von Volumeneigenschaften in polykristallinen Körpern müssen stets verschiedene Faktoren beachtet werden. Um den Mittelwert einer Menge von Werten zu berechnen, stehen unterschiedliche Methoden zur Verfügung. Bei jeder dieser Methoden zur Mittelwertbildung werden verschiedene Werte (Maxima und Minima) unterschiedliche stark gewichtet. Daher muss die Wahl der Mittelwertbildung genau bedacht werden (z.B. Beck, 1988; Horai, 1991). Im Folgenden werden unterschiedliche Methoden zur Bildung der mittleren Temperaturleitfähigkeit dargelegt.

**Arithmetisches Mittel** Der allgemein am häufigsten verwendete Mittelwert ist das arithmetrische Mittel. Aus einer Anzahl von  $n$ – Beobachtungen wird das Mittel der Stichprobe mit Gl. 2.29 berechnet. In dieser Gleichung ist der Durchschnitt von  $n$ –Werten der Temperaturleitfähigkeit als Beispiel angegeben.

$$D_{arith} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n D_i \quad (2.29)$$

Dies entspricht der Mittelwertbildung nach Voigt (1928), einem Modell mit parallelen Schichten. Jeder dieser Schichten wird ein experimentell bestimmter Wert der Temperaturleitfähigkeit zugeordnet (Abb. 2.6(a)). Parallel zu dieser angenommenen Schichtung wird der Mittelwert, äquivalent zum arithmetrischen Mittel, berechnet (siehe Gl. 2.30).

$$D_{Voigt} = \sum_i x_i D_i \quad (2.30)$$

$D_i$  stellt die Temperaturleitfähigkeit und  $x_i$  die Wichtung der einzelnen Messwerte dar. Der Index  $i$  definiert den einzelnen Messwert. Die maximalen Werte der Leitfähigkeit dominieren diesen Mittelwert.

**Reuss** Der Mittelwert nach Reuss (1929) bezieht sich ebenfalls auf das Modell paralleler Schichten. Die unterschiedlichen Schichten repräsentieren wieder die verschiedenen Werte einer physikalischen Eigenschaft. Anders als beim Voigt-Mittelwert, wird senkrecht zur Schichtung gemittelt. Berechnet wird der Mittelwert nach Reuss (1929) mit folgender Gl. (am Beispiel der Temperaturleitfähigkeit in unterschiedlicher kristallographischer Richtung):

$$\frac{1}{D_{Reuss}} = \sum_i x_i \frac{1}{D_i} \quad (2.31)$$

$D_i$  steht für die einzelnen Werte der Temperaturleitfähigkeit und  $x_i$  definiert die Wich-

tung der einzelnen Werte. Bei diesem Mittelwert dominieren die minimalen Werte den Mittelwert.

**Voigt-Reuss-Hill** Mit dem Mittelwert nach Hill (1952) werden der Voigt- (1928) und Reuss-Mittelwert (1929) miteinander verknüpft. Dieser Mittelwert repräsentiert physikalische Eigenschaften, ohne dass Grenzwerte zu stark gewichtet sind. Der Voigt-Reuss-Hill-Mittelwert stellt das arithmetrische Mittel aus dem Voigt- und dem Reuss-Mittelwert dar:

$$D_{VRH} = \frac{(D_{Voigt} + D_{Reuss})}{2} \quad (2.32)$$

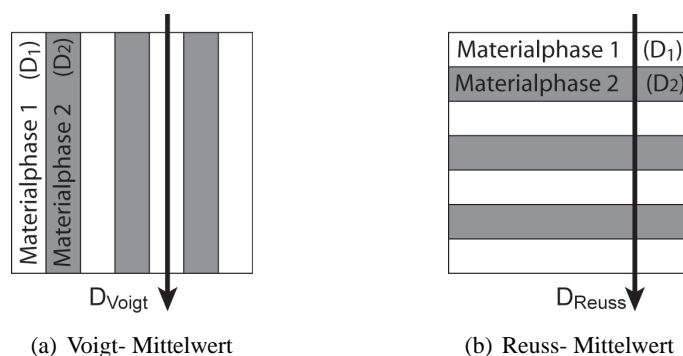
$D_{Voigt}$  beschreibt den Voigt- und  $D_{Reuss}$  den Reuss-Mittelwert. Der resultierende Voigt-Reuss-Hill-Mittelwert (kurz: VRH- Mittelwert) der Temperaturleitfähigkeit wird mit  $D_{VRH}$  bezeichnet.

**Quadratisches Mittel** Mit dem quadratischen Mittel kann zum Beispiel die mittlere Schallgeschwindigkeit aus den einzelnen Schallgeschwindigkeiten  $v_{s1}$ ,  $v_{s2}$  und  $v_p$  ermittelt werden (Gl. 2.33).

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{v_{s1}^2 + v_{s2}^2 + v_p^2}{3}} \quad (2.33)$$

In dieser Gleichung beschreibt  $\bar{v}$  die mittlere Schallgeschwindigkeit,  $v_{s1}$ ,  $v_{s2}$  die Geschwindigkeiten der Scherwellen und  $v_p$  die Geschwindigkeit der p-Welle. Diese Art der Mittelwertbildung führt zur Tensorreduktion.

Anhand der Beispiele der Temperaturleitfähigkeit von Magnesit und Calcit in Richtung der kristallographischen a- und c- Achse wird in Tab. 2.3 gezeigt, welche Unterschiede sich bei der Verwendung verschiedener Mittelwerte ergeben.



**Abbildung 2.6:** Mittelwert nach Voigt (1928) und Reuss (1929).



**Tabelle 2.3:** Vergleich von unterschiedlichen Mittelwertbildungen am Beispiel der Temperaturleitfähigkeit von Magnesit und Calcit.

	Magnesite 1	Calcite
Mittelwert nach ,	$D_{[001]} = 6,55 \text{ mm}^2/s$ $D_{[100]} = 2,38 \text{ mm}^2/s$ $D_{[010]} = 2,38 \text{ mm}^2/s$	$D_{[001]} = 2,02 \text{ mm}^2/s$ $D_{[100]} = 1,83 \text{ mm}^2/s$ $D_{[010]} = 1,83 \text{ mm}^2/s$
Voigt	$D = \frac{1}{3} (D_{[001]} + D_{[100]} + D_{[010]})$	3,77
Reuss	$\frac{1}{D} = \frac{1}{3} \left( \frac{1}{D_{[001]}} + \frac{1}{D_{[100]}} + \frac{1}{D_{[010]}} \right)$	3,02
Voigt-Reuss-Hill	$D = \frac{D(\text{Voigt}) + D(\text{Reuss})}{2}$	3,39
quadrat. Mittel	$D = \sqrt{\frac{D_{[001]}^2 + D_{[100]}^2 + D_{[010]}^2}{3}}$	4,25
		1,89

### 2.5.1 Mittlere Schallgeschwindigkeit

Die mittlere Schallgeschwindigkeit wird aus  $v_p$ ,  $v_{s_1}$  und  $v_{s_2}$  berechnet. Die Bestimmung der mittleren Schallgeschwindigkeit kann auf unterschiedliche Art und Weise erfolgen. Zur Verdeutlichung der Variation der einzelnen Methoden zur Mittelwertbildung sind in Tab. 2.4 die unterschiedlichen Ergebnisse der mittleren Schallgeschwindigkeit der Minerale Calcit und Magnesit dargestellt. Die Diskussionsergebnisse dieser Arbeit sind unabhängig von der Wahl der Mittelwertbildung. Im Rahmen dieser Arbeit wurde der quadratische Mittelwert verwendet, bei dem aus den einzelnen Wellengeschwindigkeiten die mittlere Schallgeschwindigkeit berechnet wird:

$$v_{mean} = \sqrt{\frac{v_p^2 + v_{s_1}^2 + v_{s_2}^2}{3}} \quad (2.34)$$

**Tabelle 2.4:** Mittlere Schallgeschwindigkeiten von Calcit und Magnesit in der kristallographischen Richtung [100]. Zur Bildung des Mittelwertes wurden verschiedene Methoden angewendet.

		Calcit <sup>1</sup>	Magnesit <sup>2</sup>
$v_p$	(km/s)	7,3	9,3
$v_{s_1}$	(km/s)	4,7	5,8
$v_{s_2}$	(km/s)	2,6	3,9
Voigt Mittelwert	(km/s)	4,9	6,3
Reuss Mittelwert	(km/s)	4,1	5,6
Voigt-Reuss-Hill-Mittel	(km/s)	4,5	6,0
quadratisches Mittel	(km/s)	5,2	6,7

<sup>1</sup> Dandekar, 1968.                      <sup>2</sup> Humbert and Pliquet, 1972.