УДК 536.413

ОЦЕНКА КОЭФФИЦИЕНТОВ ТЕПЛООВОГО РАСШИРЕНИЯ И ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ АМОРФНЫХ ДИЭЛЕКТРИКОВ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

А.В. ЕГАНЯН¹, А.С. КУЗАНЯН^{1*}, В.Н. СТАТОПОУЛОС²

¹Институт физических исследований НАН Армении, Аштарак, Армения

²Technological Educational Institute of Sterea Ellada, Psahna, Greece

*e-mail: akuzanyan@yahoo.com

(Поступила в редакцию 9 сентября 2015 г.)

Получены выражения для оценки коэффициентов теплового линейного расширения и теплопроводности аморфных диэлектриков при температурах выше температуры Дебая. На примере соединений с химическим составом, соответствующим редкоземельным магниевым гексаалюминатам, показано, что эти параметры для аморфных соединений меньше, чем для кристаллических.

1. Введение

Редкоземельные магниевые гексаалюминаты ($RE Mg Al_{11} O_{19}$, где RE – редкоземельный элемент) благодаря своим теплофизическим свойствам входят в число перспективных материалов для создания нового поколения теплозащитных покрытий газотурбинных генераторов и реактивных двигателей [1]. Для оптимизации решений этой задачи важными являются теоретические оценки теплофизических свойств материалов, а именно, теплопроводности и теплового расширения при высоких температурах. В предыдущих наших работах [2,3] получены обобщённые выражения для приближённой оценки этих величин в кристаллических диэлектриках. В работе [4] при напылении теплоизоляционных покрытий получены аморфные слои сложных оксидов.

Целью настоящей работы являлось подробное исследование вопроса имеют ли аморфные слои сложных оксидов при высоких температурах меньшую теплопроводность, чем кристаллические слои с идентичным химическим составом, а также получение выражений для оценки коэффициентов линейного теплового расширения и теплопроводности аморфных диэлектриков при температурах выше температуры Дебая.

2. Тепловое расширение и теплопроводность аморфных диэлектриков при высоких температурах

Как известно, для изотропных твердых материалов справедливо выражение

$$\frac{V_L}{V_S} = \sqrt{\frac{2(1-\mu)}{(1-2\mu)}}, \quad (1)$$

где μ – коэффициент Пуассона [5]. Скорости продольных V_L и поперечных V_S акустических волн описываются выражениями $V_L = \sqrt{\frac{E(1-\mu)}{\rho(1+\mu)(1-2\mu)}}$ и $V_S = \sqrt{\frac{E}{2\rho(1+\mu)}}$, где E – модуль Юнга и ρ – плотность материала. Согласно теории [6], коэффициент Пуассона характеризует долю энергии сдвига W_S в общей энергии деформирования W

$$\frac{W}{W_S} = \frac{1+\mu}{1-3\mu^2-3\mu^3}. \quad (2)$$

Чем больше μ , тем меньше энергия сдвиговых деформаций и сопротивления материала сдвигу и тем ближе материал к жидкости. В частности, для гексаалюминатов $\mu = 0.23$, $V_L = 8934$ м/с, $V_S = 5292$ м/с [7], и несложно посчитать, что

$$\left(\frac{V_L - V_S}{V_S}\right) \frac{W_S}{W} = 1.1 \approx 1. \quad (3)$$

Насколько универсально это выражение должны показать более детальные исследования. В то же время в работе [8] выявлено, что для большого числа аморфных веществ справедливо выражение

$$\gamma = C \left(\frac{V_L - V_S}{V_S}\right), \quad (4)$$

где γ – параметр Грюнайзена, а параметр C для исследованных соединений приблизительно равен 2.

Подставляя соответствующие значения параметров для гексаалюминатов [9], видим, что и для данного соединения $\gamma = 1.4$ и $C = 2.034 \approx 2$. Это означает, что для гексаалюминатов негармоничная часть параметра Грюнайзена очень мала. В то же время параметр Грюнайзена определяется как из формулы

$$\gamma = \frac{3}{2} \left(\frac{B_A}{\rho V_K^2}\right), \quad (5)$$

где B_A – модуль адиабатического сжатия и $V_K^2 = (V_L^2 + 2V_S^2)/3$ – среднеквадратичная скорость акустических волн [8], так и из уравнения Грюнайзена

$$\gamma = \frac{\beta B V_a}{C_V}. \quad (6)$$

Здесь C_V – теплоемкость (в простых химических соединениях при высоких

температурах в соответствии с законом Дюлонга–Пти $C_V = 3R$, где R – универсальная газовая постоянная), β – коэффициент объемного расширения (в изотропных материалах $\beta = 3\alpha$, где α – коэффициент линейного расширения), B – модуль изотермического сжатия и V_a – атомный объем.

Приравнивая уравнения (5) и (6), учитывая размерность и вышеприведенные аргументы, в приближении, что модули адиабатического и изотермического сжатия отличаются слабо, получим

$$\alpha = \frac{4.5Rn}{MV_L^2C}. \quad (7)$$

Данное выражение с точностью до постоянной можно вывести также из формулы Френкеля [10], которая верна для твердых тел с близкими молярными объемами

$$\alpha E \approx \frac{R}{2V} \approx \text{const}, \quad (8)$$

где V – молярный объем. Если вместо модуля Юнга подставить $E = \rho V_L^2/A$ и перейти от молярного объема к молярной массе $M = Vn\rho$, то в уравнении (8) постоянная A будет равна 9.

Известно [11], что в твердых кристаллических телах выполняется закон Баркера

$$\alpha^2 E = \text{const}. \quad (9)$$

В работе [12] показано, что данный закон выполняется также для аморфных соединений (в случае $C = 2$ поликристалл мало отличается от аморфного вещества). Для гексаалюминатов закон Баркера имеет вид

$$\alpha^2 E = 26.624 \text{ PaK}^{-2}. \quad (10)$$

Подставив в формулу (7) значение V_L , используя выражение $V_L^2 = \frac{E(1-\mu)}{\rho(1+\mu)(1-2\mu)}$,

и значение модуля Юнга из выражения (10), получим

$$V_L^2 = \frac{26.624(1-\mu)}{\alpha^2 \rho(1+\mu)(1-2\mu)}. \quad (11)$$

Поскольку для гексаалюминатов $\mu = 0.23$ [7], то в результате получим

$$V_L^2 = \frac{30.88}{\alpha^2 \rho}. \quad (12)$$

Подставив выражение (12) в формулу (7), получим

$$\alpha = 0.825 \frac{M}{n\rho}. \quad (13)$$

Величину $\omega = M/(nr)$ в работе [13] называют параметром структурной рыхлости. Учитывая, что в случае гексаалюминатов $n = 32$, для коэффициента линейного теплового расширения аморфных веществ с химическим составом, соответствующим составу гексаалюминатов, при высоких температурах получим выражение

$$\alpha = \frac{25.781 \times 10^{-3} M}{\rho}. \quad (14)$$

Оценим величину α для гексаалюмината лантана–магния ($\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$) в аморфном состоянии. Следует учитывать тот факт, что плотность соединений в аморфном состоянии несколько меньше, чем в кристаллическом. Однако за неимением данных по плотности $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ в аморфном состоянии используем их для поликристаллов, предположив, что они отличаются мало. Подставив в выражение (14) значения $M = 764 \times 10^{-3}$ кг/моль и $\rho = 4285$ кг/м³ [7], получим значение $\alpha \approx 4.6 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$. Соответственно, сравнивая кристаллическое и аморфное состояния гексаалюмината лантана–магния, будем иметь

$$\alpha_{\text{cryst}} / \alpha_{\text{amorph}} = C \approx 2. \quad (15)$$

Используя аналогичные рассуждения, можно представить взаимосвязь между решеточной составляющей коэффициента теплопроводности кристаллических и аморфных соединений в следующем виде:

$$k_{\text{аморф}} = k_{\text{cryst}} \frac{30.88 \times 10^{-6} M^{11/5}}{\alpha^2 \rho^{11/15}}. \quad (16)$$

Для гексаалюмината лантана–магния будем иметь $k_{\text{аморф}} = 0.88 k_{\text{cryst}}$ или

$$k_{\text{аморф}} \cong 4/9 k_{\text{cryst}} C, \quad (17)$$

где C определяется из выражения (4).

3. Заключение

В работе получены выражения для оценки коэффициентов теплового расширения и решеточной составляющей теплопроводности аморфных диэлектриков при температурах выше температуры Дебая. Выявлена взаимосвязь коэффициентов теплового расширения аморфных и кристаллических диэлектриков одинакового состава, которая оценена, в частности, для гексаалюмината лантана–магния. Аналогичная взаимосвязь выявлена и для коэффициентов теплопроводности.

Работав выполнена в рамках проекта FP-7 № 310750.

ЛИТЕРАТУРА

1. **К.Л. Ованесян, А.С. Кузанын, Г.Р. Бадалян, А.В. Еганян, Р.В. Саргсян, В.С. Кузанын, А.Г. Петросян, В.Н. Статопоулос.** Изв. НАН Армении, Физика, **49**, 342 (2014).
2. **А.В. Еганян, А.С. Кузанын, В.Н. Статопоулос.** Изв. НАН Армении, Физика, **49**, 278 (2014).
3. **А.В. Еганян, А.С. Кузанын, В.Н. Статопоулос.** Изв. НАН Армении, Физика, **50**, 105 (2015).
4. **A.S. Kuzanyan, S.I. Petrosyan, G.R. Badalyan, A.A. Kuzanyan, V.N. Stathopoulos.** Proc. AeroMat 2015, May 11–14, 2015, Long Beach, USA, p. 40.
5. **Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц.** Теория упругости. Москва, Наука, 1965.
6. **В.А. Кузьменко.** Развитие представлений о процессе деформирования материалов. Киев, УкрНИИТИ, 1968.
7. **X. Chen, Y. Zhao, W. Huang et al.** J. Europ. Ceram. Soc., **31**, 2285 (2011).
8. **Д.С. Сандитов, С.Б. Мункуева, Д.З. Батлаев, С.Ш. Сангадиев.** ФТТ, **54**, 1540 (2012).
9. **N.P. Vansal, D. Jhu.** Surf. Coat. Technol., **202**, 2698 (2008).
10. **Я.И. Френкель.** Введение в теорию металлов. Ленинград, Москва, ОГИЗ, 1948.
11. **R.E. Barker.** J. Appl. Phys., **34**, 107 (1963).
12. **Д.С. Сандитов, Б.С. Садыков.** ФТТ, **56**, 970 (2014).
13. **В.В. Зуев, Л.Н. Поцелуева, Ю.Д. Гончаров.** Кристаллоэнергетика как основа оценки свойств твердотельных материалов. Санкт-Петербург, Наука, 2006.

ԱՍՈՐՖ ԴԻԷԼԵԿՏՐԻԿՆԵՐԻ ՋԵՐՄԱՅԻՆ ԸՆԴԱՐՁԱԿՄԱՆ
ԵՎ ՋԵՐՄԱՀԱՂՈՐԴԱԿԱՆՈՒԹՅԱՆ ԳՈՐԾԱԿԻՑՆԵՐԻ ԳՆԱՀԱՏՈՒՄԸ
ԲԱՐՁՐ ՋԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆՆԵՐՈՒՄ

Ա.Վ. ԵԳԱՆՅԱՆ, Ա.Ս. ԿՈՒՅԱՆՅԱՆ, Վ.Ն. ՍՏԱՏՈՊՈՒԼՈՍ

Ստացված են արտահայտություններ Դեբայի ջերմաստիճանից բարձր ջերմաստիճաններում ամորֆ դիելեկտրիկների ջերմային գծային ընդհարձակման և ջերմահաղորդականության գործակիցների գնահատման համար: Հազվագյուտ հողային մագնեզիումային հեքսաալյումինատների քիմիական բաղադրությամբ միացությունների օրինակով ցույց է տրված, որ նշված պարամետրերը ամորֆ միացություններում ավելի փոքր են, քան բազմաբյուրեղներում:

ESTIMATION OF THERMAL EXPANSION AND THERMAL CONDUCTIVITY
COEFFICIENTS OF AMORPHOUS DIELECTRICS AT HIGH TEMPERATURES

A.V. YEGANYAN, A.S. KUZANYAN, V.N. STATHOPOULOS

Expressions for estimation of the thermal linear expansion coefficients and of the thermal conductivities of the amorphous dielectrics above the Debye temperature are obtained. For compounds with chemical composition corresponding to rare-earth magnesium hexaaluminates, taken as an example, it is shown that the parameters are smaller for amorphous compounds, as compared to those in polycrystalline form.