

УДК 536.413

ОЦЕНКА КОЭФФИЦИЕНТА ТЕПЛООВОГО РАСШИРЕНИЯ ТВЕРДЫХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ДИЭЛЕКТРИКОВ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

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

¹Институт физических исследований НАН Армении, Аштарак, Армения

²General Department of Applied Sciences, Technological Educational Institute of Sterea Ellada, Chalkida, Greece

*e-mail: akuzanyan@yahoo.com

(Поступила в редакцию 22 июля 2014 г.)

Получено обобщенное выражение для приближённой оценки коэффициента теплового линейного расширения твёрдых кристаллических диэлектриков при температурах выше температуры Дебая, которое позволяет вести направленный поиск материалов с требуемым значением коэффициента теплового расширения. На примере редкоземельных магниевого гексаалюминатов показано, что расчёты по полученному выражению хорошо согласуются с экспериментальными значениями. Для этих соединений получено также выражение для оценки в первом приближении величины внутренней энергии кристаллической решетки.

1. Введение

В настоящее время разработка нового поколения теплоизоляционных покрытий газотурбинных генераторов и реактивных двигателей, позволяющих повысить рабочую температуру этих агрегатов на несколько сот градусов, находится в центре внимания ученых и конструкторов. Среди материалов-претендентов на роль верхнего слоя теплоизоляционного покрытия, обладающих повышенной термостойкостью и высокой устойчивостью к термоциклированию, особый интерес представляют редкоземельные магневые гексаалюминаты $REMgAl_{11}O_{19}$, где RE – редкоземельный элемент. Эти соединения имеют пространственную группу $R\bar{6}3/mmc$, структурный тип магнетоплюмбита $PbFe_{12}O_{19}$ [1,2], и обладают рядом ценных свойств, основными из которых являются низкая теплопроводность и структурная стабильность при высоких температурах. При направленном поиске модификаций гексаалюминатов с улучшенными характеристиками большое содействие может оказать предварительная оценка их основных теплофизических характеристик. В нашей предыдущей работе [3] было предложено обобщенное выражение для приближенной оценки решеточной составляющей коэффициента теплопроводности твердых кристаллических диэлектриков. В данной работе получено обобщенное выражение для оценки коэффициента теплового линейного расширения твёрдых

кристаллических диэлектриков при температурах выше температуры Дебая ($T > 1250^\circ\text{C}$). На основе этого выражения для гексаалюминатов рассчитан коэффициент теплового линейного расширения в температурной области, которая предполагается рабочей для нового поколения теплоизоляционных покрытий.

Коэффициент теплового линейного расширения представляется в следующем виде [4]

$$\alpha = \frac{A'}{M' V'^{2/3} \theta^2}, \quad (1)$$

где $A' = \text{const}$, M' и V' – усредненные атомные масса и объем, соответственно, θ – температура Дебая. Постоянная A' для простых соединений определяется эмпирическим путем, затем, зная состав соединения и температуру Дебая, вычисляется α . Однако выражение (1) не позволяет делать предварительные оценки и его неудобно применять к сложным соединениям. Нашей задачей являлось определение коэффициента A' и получение наиболее удобного выражения для оценки коэффициента теплового расширения соединения произвольного состава.

2. Обобщенное выражение коэффициента теплового расширения

В первую очередь преобразуем уравнение (1), перейдя от атомного объема к объему элементарной ячейки. Представим M' через M/n , где M – масса атомов элементарной ячейки, а n – число атомов (ионов) в элементарной ячейке. Аналогично $V'^{2/3} \rightarrow (V P/n)^{2/3}$, где V – объем элементарной ячейки, P – коэффициент плотнейшей упаковки, а $A' \rightarrow A = \text{const}$, тогда уравнение (1) примет вид

$$\alpha = \frac{A n^{5/3}}{P^{2/3} M V^{2/3} \theta^2}. \quad (2)$$

Поиск параметра A проводился в предположении, что он должен быть выражен через упругие параметры вещества. Исходя из закона Грюнайзена [5] ($\alpha = C_V \gamma / 3B$, где C_V – удельная теплоемкость при постоянном объеме, γ – постоянная Грюнайзена, B – адиабатический модуль всестороннего сжатия) и с учетом (2), где $A \sim \alpha$, будем искать A в виде

$$A = \frac{9}{4} \frac{3Rn\gamma}{G\delta}, \quad (3)$$

где R – газовая постоянная, δ и G – соответственно коэффициент Пуассона и модуль скольжения.

Для следующего шага было использовано несколько известных соотношений. Первое – для модуля скольжения [6]

$$G = \frac{E}{2(1+\delta)}, \quad (4)$$

где E – модуль Юнга; второе – для коэффициента Пуассона [7]

$$\delta = \frac{4\gamma / 3 - 1}{2\gamma + 1}; \quad (5)$$

третье – полученное в [3] эмпирическое выражение при $T \geq \theta$ для модуля Юнга

$$E = 4788.2\omega^{-1.89}. \quad (6)$$

В последнем структурная рыхлость ω задается выражением

$$\omega = \frac{M}{m\rho} = \frac{M}{m \frac{ZM}{VN_A}} = \frac{0.6022V}{n}, \quad (7)$$

где m – число атомов в молекуле, ρ – плотность, Z – число формульных единиц в элементарной ячейке, $Zm = n$ и N_A – число Авогадро. Уравнение (7) написано в виде, позволяющем размерность V представить в Å^3 .

Если подставить выражение (7) для ω в (6), то получим модуль Юнга

$$E = \frac{12298.779n^{1.86}}{V^{1.86}}. \quad (8)$$

Подставляя выражения (4) и (5) в (3), а также учитывая (8), получим параметр

$$A = \frac{10.9767 \times 10^{-3} R\gamma^2 V^{1.86}}{n^{0.86} (4\gamma - 3)}. \quad (9)$$

Подставляя выражение (9) для A в (2), найдем коэффициент линейного расширения

$$\alpha = \frac{10.9767 \times 10^{-3} R\gamma^2 n^{0.806} V^{6/5}}{(4\gamma - 3) P^{2/3} M \theta^2}. \quad (10)$$

Можно представить α в более простом виде:

$$\alpha = \frac{CV^{6/5}}{M\theta^2}, \quad (11)$$

где параметр C равен

$$C = \frac{10.9767 \times 10^{-3} R\gamma^2 n^{0.806}}{P^{2/3} (4\gamma - 3)}. \quad (12)$$

Связь между параметрами A и C можно представить в виде

$$A = \frac{CV^{1.86} P^{2/3}}{n^{1.66}}. \quad (13)$$

Таким образом, мы получили обобщенное и более удобное для практического использования выражение для коэффициента линейного расширения (11), а также установили связь постоянной A с упругими параметрами вещества.

3. Коэффициент теплового линейного расширения и внутренняя энергия решетки гексаалюминатов

Проведем оценку величины α для некоторых гексаалюминатов. Определим C для гексаалюминатов по формуле (12), предположив, что $\gamma = 1.4$ [6] мало меняется для соединений со структурой гексаалюмината, $n = 64$ и $P \approx 0.72$. Тогда $C \approx 2.3862$, и температура Дебая для гексаалюминатов задается в [3] выражением

$$\theta = \frac{3013.34 \times 10^3}{M^{1/2} V^{0.763}}. \quad (14)$$

Если возвести θ в квадрат и подставить в формулу (11), то для коэффициента теплового линейного расширения гексаалюминатов получим

$$\alpha \approx 2.63 \times 10^{-13} V^{2.726}. \quad (15)$$

Учитывая, что $2.72 \approx e$ (основание натурального логарифма), выражение (15) можно представить в виде

$$\alpha = 2.63 \times 10^{-13} V^e. \quad (16)$$

Данное выражение позволяет оценивать α для гексаалюминатов по известному объему элементарной ячейки соединения – параметру, который в материаловедческих исследованиях определяется одним из первых.

Коэффициент теплопроводности гексаалюминатов при температуре Дебая задается выражением [3]

$$k = \frac{22.931 \times 10^6}{MV^{1.526}}. \quad (17)$$

Используя (15) и (17), можно получить связь между k и α для гексаалюминатов при температуре Дебая в виде

$$\alpha k \cong \frac{6 \times 10^6 V^{6/5}}{M}. \quad (18)$$

Известно, что в первом приближении внутренняя энергия решетки определяется выражением [8]

$$U_0 = \frac{3 C_V}{2 \alpha}. \quad (19)$$

Подставляя $C_V = 3Rn$ и учитывая (10), получим

$$U_0 = \frac{4 \times 10^2 (4\gamma - 3) P^{2/3} n^{1/5} M \theta^2}{\gamma^2 V^{6/5}}. \quad (20)$$

Используя (14) и подставляя значения n , P и γ для гексаалюминатов (в предположении, что от состава к составу γ изменяется незначительно), получим

$$U_0 = 88.12 \times 10^{14} V^{-e}. \quad (21)$$

Уравнение (21) позволяет оценивать внутреннюю энергию решетки гексаалю-

минатов при высоких температурах ($T \geq \theta$), если известен объем элементарной ячейки соединения.

4. Практическая оценка коэффициента теплового линейного расширения и внутренней энергии решетки гексаалюминатов

Оценим значения α для гексаалюминатов $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$, $\text{SmMgAl}_{11}\text{O}_{19}$, $\text{GdMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ и сравним с экспериментальными значениями, полученными в [9].

Для $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ при $V = 594.49 \text{ \AA}^3$ [1] значение коэффициента теплового расширения, рассчитанное по формуле (16), будет $\alpha_{\text{cal}} \approx 9.6 \times 10^{-6}$, а при $V = 593.737 \text{ \AA}^3$ [10] – $\alpha_{\text{cal}} \approx 9.56 \times 10^{-6}$. Эти значения хорошо согласуются с полученными в [9] для $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ при $T = 1000^\circ\text{C}$ экспериментальными данными $\alpha_{\text{m}} = 9.5 \times 10^{-6}$. Соответственно для

$$\text{SmMgAl}_{11}\text{O}_{19} - V = 589.671 \text{ \AA}^3 [10] \rightarrow \alpha_{\text{cal}} \approx 9.4 \times 10^{-6}, \alpha_{\text{m}} = 9.7 \times 10^{-6} [9];$$

$$\text{GdMgAl}_{11}\text{O}_{19} - V = 586.116 \text{ \AA}^3 [10] \rightarrow \alpha_{\text{cal}} \approx 9.23 \times 10^{-6}, \alpha_{\text{m}} = 9.6 \times 10^{-6} [9].$$

Таким образом, в ряду гексаалюминатов La, Sm и Gd с уменьшением объема элементарной ячейки наблюдается уменьшение значений α_{cal} , тогда как значения α_{m} по данным [9] меняются незначительно. Однако, максимальное различие между вычисленными и экспериментальными значениями в случае $\text{GdMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ ($\alpha_{\text{m}} - \alpha_{\text{cal}} = 0.37 \times 10^{-6}$) составляет всего 4 %. Если учесть также ошибку эксперимента, то можно утверждать, что выражение (16) для оценки коэффициента теплового линейного расширения гексаалюминатов позволяет получать значения, находящиеся в хорошем согласии с экспериментом.

Используя приведенные выше данные величины объема элементарной ячейки, можно по формуле (21) оценить внутреннюю энергию решетки гексаалюминатов при высоких температурах ($T \geq \theta$). Зависимость внутренней энергии решетки от объема элементарной ячейки для гексаалюминатов La, Sm и Gd приводится на рис.1. Отметим, что оценив внутреннюю энергию решетки соединения, можно решить ряд важных прикладных задач.

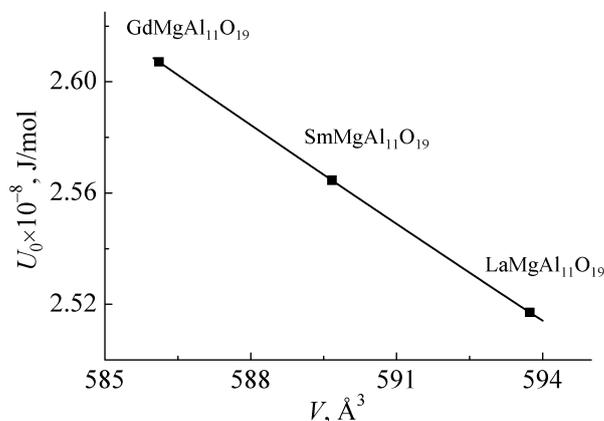


Рис.1. Взаимосвязь внутренней энергии решетки и объема элементарной ячейки гексаалюминатов.

5. Заключение

Для твёрдых кристаллических диэлектриков при высоких температурах ($T \geq \theta$) получены обобщенные выражения для приближенной оценки коэффициента теплового линейного расширения и внутренней энергии кристаллической решетки, устанавливающие связь этих величин с объемом элементарной ячейки и упругими параметрами соединения. На основе этих выражений для редкоземельных магниевых гексаалюминатов при температурах выше температуры Дебая получены простые соотношения, позволяющие оценить коэффициент теплового линейного расширения и внутреннюю энергию кристаллической решетки с использованием значения удельной плотности соединения либо объема элементарной ячейки. Показано, что вычисленные значения коэффициента теплового линейного расширения гексаалюминатов лантана, самария и гадолиния хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Авторы благодарны Еврокомиссии за финансирование работы в рамках гранта №310750 «THEBARCODE - Development of multifunctional Thermal Barrier Coatings and modeling tools for high temperature power generation with improved efficiency» FP7-NMP-2012-SMALL-6.

ЛИТЕРАТУРА

1. В.А. Ефремов, Н.Г. Черная, В.К. Трунов, В.Ф. Писаренко. Кристаллография, **33**, 38 (1988).
2. R. Gadow, M. Lischka. Surf. Coat. Technol., **151–152**, 392 (2002).
3. А.В. Еганян, А.С. Кузанын, В. Статопулос. Изв. НАН Армении, Физика, **49**, 278 (2014).
4. И.В. Бондарь. ФТП, **46**, 620 (2012).
5. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Статистическая физика, М., Наука, 1976.
6. X. Chen, Y. Zhao, W. Huang et al. J. Europ. Ceram. Soc., **31**, 2285 (2011).
7. В.Н. Беломестных. Письма в ЖТФ, **30**, 14 (2004).
8. А.И. Слуцкер, Ю.И. Поликарпов, Д.Д. Каров, И.В. Гофман. ФТТ, **55**, 610 (2013).
9. N.P. Bansal, D. Jhu. Surf. Coat. Technol., **202**, 2698 (2008).
10. D. Saber, A.M. Lejus. Mat. Res. Bull., **16**, 1325 (1981).

ESTIMATION OF THERMAL EXPANSION COEFFICIENT IN SOLID CRYSTAL DIELECTRICS AT HIGH TEMPERATURES

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

A generalized expression is obtained for approximate estimation of the thermal linear expansion coefficient in solid crystal dielectrics above the Debye temperature, which allows a goal-directed search for materials having required values of thermal expansion coefficient. The evaluations using the mentioned expression are shown to be in a good agreement with experimentally measured values for rare-earth magnesium hexaaluminates. To estimate, as a first approximation, the quantity of crystal-lattice internal energy, an expression for these compounds is derived as well.