

Теплоемкость биоуглеродной матрицы белого эвкалипта экокерамики SiC/Si

© Л.С. Парфеньева, Б.И. Смирнов, И.А. Смирнов, D. Wlosewicz*, H. Misiorek*, A. Jezowski*, J. Mucha*, A.R. de Arellano-Lopez**, J. Martinez-Fernandez**, F.M. Varela-Feria**, A.I. Krivchikov***

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

* Trzebiatowski Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences,
50-950 Wroclaw, Poland

** Universidad de Sevilla,
41080 Sevilla, Spain

*** Institute for Low Temperature Physics and Engineering, National Academy of Sciences of Ukraine,
31064 Kharkov, Ukraine

E-mail: igor.smirnov@mail.ioffe.ru, smir.bi@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 16 марта 2006 г.)

В интервале температур $T = 3.5\text{--}300\text{ K}$ проведены измерения теплоемкости C_p биоуглеродной матрицы дерева белого эвкалипта при постоянном давлении. По результатам измерения зависимости $C_p(T)$, а также по литературным данным о фоновой теплопроводности и скорости звука вычислена длина свободного пробега фононов l в биоуглеродной матрице белого эвкалипта. Установлено, что в интервале $100\text{--}300\text{ K}$ $l \approx \text{const}$ и равна $\sim 13\text{ \AA}$, что близко к минимальному размеру графитоподобных кристаллитов ($\sim 12\text{ \AA}$), определенному ранее из рентгеноструктурных данных для рассматриваемой квазиаморфной биоуглеродной матрицы.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 04-03-33183), программы Президиума РАН (П-03) и Министерства науки и технологии Испании (проект MAT 2003-05202-C02-01).

PACS: 65.60.+a, 65.90.+i

Нестандартные биоморфные композиты SiC/Si, называемые также экокерамикой, продолжают привлекать внимание физиков и инженеров-практиков в связи с относительной простотой и оригинальностью методики их получения, наличием у них интересных физических свойств и широкими перспективами их практического применения (см. обзор [1]). Экокерамика SiC/Si обладает большой механической прочностью, противостоит окислению и коррозии, имеет небольшой вес.

Процесс получения SiC/Si проходит через ряд стадий.

1) Выбор исходного дерева с заданной сеткой „питательных“ каналов (как правило, с диаметрами от 4 до $100\text{ }\mu\text{m}$), расположенных вдоль направления роста дерева.

2) Проведение пиролиза (обугливания) образцов выбранного дерева в атмосфере аргона при $\sim 1000^\circ\text{C}$ с образованием необычной пористой углеродной матрицы с концентрацией пор, соответствующей количеству „питательных“ каналов исходного дерева (физико-химические процессы, происходящие при „обугливании“ дерева, подробно описаны в [1–4]).

3) Инфильтрация (без приложения внешнего давления) в пустые сквозные каналы биоуглеродной матрицы расплавленного Si и в результате химической реакции его с углеродом образование кубического 3C-SiC.

Окончательно биоморфный композит конструируется из 3C-SiC, избыточного Si, не вступившего в реакцию с углеродом матрицы, а также из возможных небольших островков (размером в несколько μm) не вступившего в

реакцию углерода и пустых каналов. Обычно пористость композита составляет $13\text{--}30\text{ vol.}\%$.

Уникальной особенностью биоморфных композитов является возможность изготовления керамических изделий с заранее выбранной формой, которая задается путем простой механической обработки „мягкой“ биоуглеродной массы. После инфильтрации в полученные заготовки Si они образуют высокопрочные и уже трудно обрабатываемые изделия, которые полностью сохраняют первоначально заданную форму.

Биоуглеродная матрица (precursor, carbon template), выполняющая достаточно важную функцию промежуточного продукта при конструировании биоморфного композита, представляет большой интерес и как новый вид пористого углерода — углерода с канальной системой пор.

Ранее для биоуглеродной матрицы белого эвкалипта мы провели рентгеноструктурные исследования [5], а также измерили теплопроводность, удельное электросопротивление [5] и модуль Юнга [6].

Из рентгеноструктурных данных следовало, что биоуглеродная матрица белого эвкалипта является аморфным (или рентгеноаморфным) материалом. Рентгеновские дифрактометрические кривые интенсивности этой матрицы содержали три диффузионных гало с пиками, приходящимися соответственно на углы $11.5\text{--}13^\circ$, $21\text{--}22.5^\circ$ и $\sim 40^\circ$. По полуширинам этих пиков в [5] были оценены размеры возможных графитоподобных кристаллитов, имеющих в биоуглеродной матрице бело-

го эвкалипта. Они оказались соответственно равны 12, 19 и 22 Å. Таким образом, рассматриваемую биоуглеродную матрицу было бы более правильно называть не аморфным, а квазиаморфным материалом.

Настоящая работа посвящена исследованию теплоемкости биоуглеродной матрицы дерева белого эвкалипта. Укажем ее основные цели.

1) Измерить в широком интервале температур (3.5–300 К) теплоемкость биоуглеродной матрицы белого эвкалипта при постоянном давлении (C_p). Измерений $C_p(T)$ на этом материале до сих пор не проводилось.

2) Определить длину свободного пробега фононов в биоуглеродной матрице белого эвкалипта с помощью полученных данных для $C_p(T)$, фоновой теплопроводности $\kappa_{ph}(T)$ [5] и результатов для скорости звука [2].

1. Приготовление образцов, их идентификация и методики измерений

Теплоемкость измерялась на образцах биоуглеродной матрицы белого эвкалипта, исследованных в работе [5], где можно найти полную информацию о приготовлении образцов и их идентификации. Здесь приведем лишь некоторые сведения об исследованных образцах, которые потребуются нам при обсуждении и анализе полученных экспериментальных данных.

Образцы были получены из дерева белого эвкалипта при температуре пиролиза 1000°C. Канальная пористость биоуглеродной матрицы белого эвкалипта составляла 43.3 vol.% (29.1% приходится на каналы со средними диаметрами $\sim 62.54 \mu\text{m}$, 14.2% — на более узкие каналы со средними диаметрами $\sim 3.98 \mu\text{m}$) [7]. При такой пористости плотность углеродной массы исследованных образцов равна 1.6 g/cm^3 [5], что укладывается в набор плотностей для стеклоуглерода, сажи и других форм аморфного углерода [8], а также для биоуглеродной матрицы дерева тополя, полученной при его пиролизе при 1000°C [2]. Отметим еще раз, что исследованные образцы биоуглеродной матрицы белого эвкалипта являются аморфными (рентгеноаморфными) материалами.

Измерение теплоемкости при постоянном давлении C_p проводилось в интервале 3.5–65 К с помощью импульсного квазиадиабатического метода [9], а при 80–300 К — на автоматическом адиабатическом калориметре [10].

2. Экспериментальные результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены полученные экспериментальные данные для $C_p(T)$ аморфного (квазиаморфного) образца биоуглеродной матрицы белого эвкалипта, а на рис. 2 эти результаты сравниваются с литературными данными для кристаллического углерода (графита) [8,11].

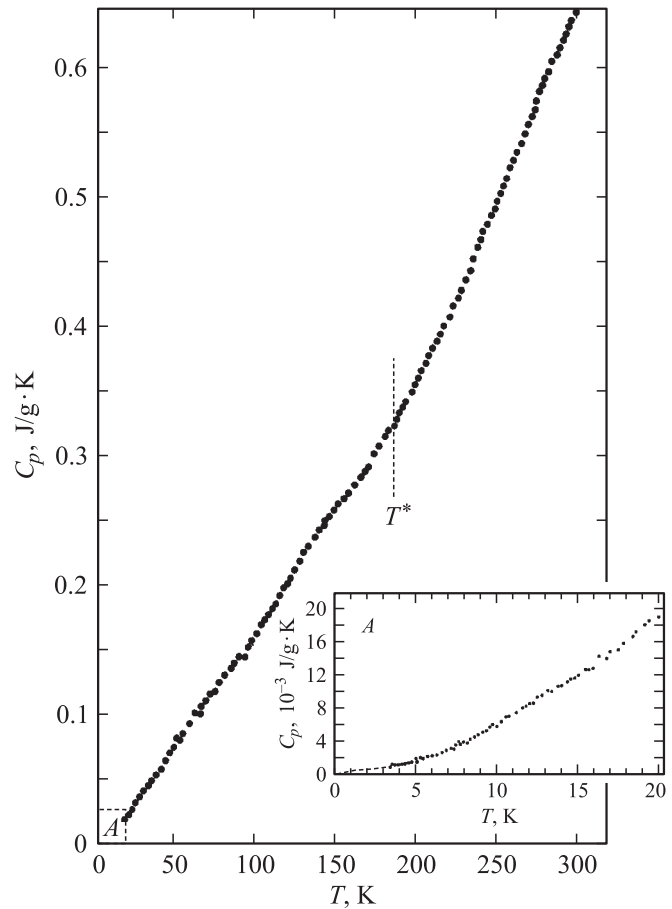


Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости биоуглеродной матрицы белого эвкалипта при постоянном давлении. На вставке — низкотемпературный участок A зависимости $C_p(T)$. T^* — температура, при которой наблюдается смена зависимости $C_p(T)$ на высокотемпературном участке кривой.

Оказалось, что если представить зависимость $C_p(T)$, приведенную на рис. 1, в координатах $\lg C_p - \lg T$, то из рис. 1 следует, что измеренная теплоемкость биоуглеродной матрицы в различных температурных интервалах имеет разную температурную зависимость: $C_p \sim T^n$ (см. таблицу). Низкотемпературное поведение $C_p(T)$ биоуглеродной матрицы белого эвкалипта ($C_p \sim T$, $C_p \sim T^{1.75}$) и большие значения C_p при низких температурах, чем в случае кристаллического углерода (рис. 2), характерны для теплоемкости аморфных тел [12].

Показатель степени n в выражении $C_p \sim T^n$ для различных интервалов температур

Интервал температур, К	n
3.5–4.6	1
6–27	1.75
35–190	1.2
200–300	1.5

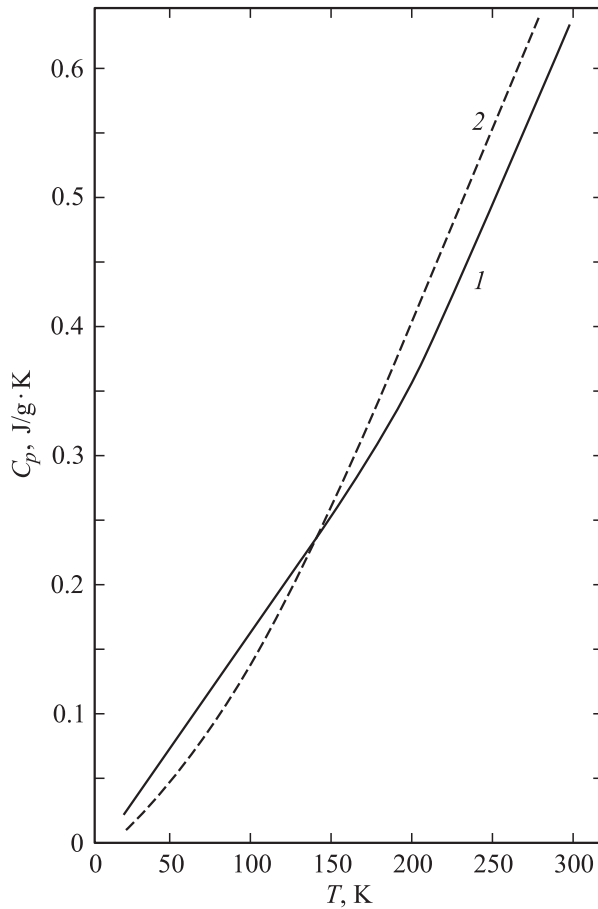


Рис. 2. Температурные зависимости C_p биоуглеродной матрицы белого эвкалипта (1) и углерода (графита) [8,11] (2).

Для расчета длины свободного пробега l в биоуглеродной матрице белого эвкалипта воспользуемся полученными нами ранее данными для фоновой теплопроводности κ из работы [5] (рис. 3). Измерения κ в [5] проводились на образцах, вырезанных вдоль направления роста дерева (кривая 1 на рис. 3). Для расчета l необходимо использовать данные для κ , полученные с учетом пористости образца (κ_0). Такой учет был проведен по формуле [13].

$$\kappa = \kappa_0(1 - p)\sqrt{1 - p}, \quad (1)$$

где p — величина пористости (в нашем случае $p = 0.433$). Результаты расчета κ_0 представлены на рис. 3 (кривая 2).

Длина свободного пробега фононов в биоуглеродной матрице белого эвкалипта определялась по формуле

$$l = 3\kappa_0/C_p v_{\parallel}, \quad (2)$$

где v_{\parallel} — скорость звука, измеренная в биоуглеродной матрице на образце, вырезанном вдоль направления роста дерева. К сожалению, данные для v_{\parallel} биоуглеродной матрицы белого эвкалипта в литературе отсутствуют, и нам пришлось воспользоваться аналогичными данными

для биоуглеродной матрицы тополя [2], полученной путем пиролиза этого дерева при 1000°C (при этой же температуре проводился пиролиз эвкалипта). Согласно [2], величина v_{\parallel} матрицы тополя равна $\sim 5 \cdot 10^3$ cm/s. Исходя из близкой геометрии строения тополя и эвкалипта, а также равенства температур их пиролиза, можно полагать, что v_{\parallel} биоуглеродной матрицы белого эвкалипта будет не сильно отличаться от таковой для тополя.

Расчет $l(T)$ для биоуглеродной матрицы белого эвкалипта в интервале 100–300 К приведен на рис. 4. Оказалось, что l не сильно изменяется в этом интервале (близка к постоянной величине, равной $\sim 13 \text{ \AA}$), что

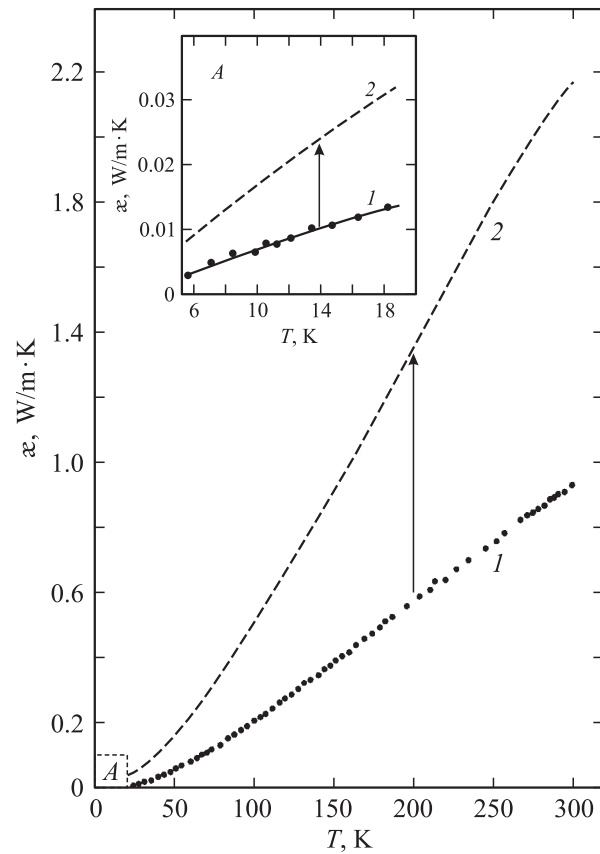


Рис. 3. Температурная зависимость теплопроводности кристаллической решетки биоуглеродной матрицы белого эвкалипта [5] без учета (1) и с учетом пористости образца (2). На вставке — низкотемпературный участок A тех же зависимостей.

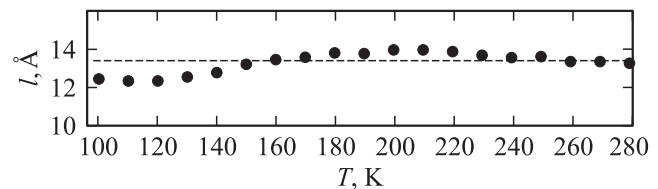


Рис. 4. Температурная зависимость длины свободного пробега фононов для биоуглеродной матрицы белого эвкалипта.

характерно для аморфных и квазиаморфных (аморфно-подобных) твердых тел. По величине l оказалась близка к размерам наименьших графитоподобных кристаллитов ($\sim 12 \text{ \AA}$), определенным для этого материала из рентгеноструктурных данных [5].

Таким образом, в результате проведенного исследования в интервале 3.5–300 К впервые была измерена теплоемкость биоуглеродной матрицы дерева белого эвкалипта при постоянном давлении. С помощью полученных экспериментальных данных для C_p и литературных данных для фоновой теплопроводности и скорости звука была вычислена длина свободного пробега фононов. Она оказалась постоянной в интервале температур 100–300 К и равной $\sim 13 \text{ \AA}$, что близко к величине размеров наименьших графитоподобных кристаллитов ($\sim 12 \text{ \AA}$), находящихся в биоуглеродной матрице белого эвкалипта, определенных из рентгеноструктурных данных.

Обнаруженное в этом материале постоянство l в широком интервале температур, величина и температурная зависимость C_p в области низких температур характерны для аморфных (квазиаморфных) твердых тел.

Список литературы

- [1] A.R. de Arellano-Lopez, J. Martinez-Fernandez, P. Gonzalez, C. Dominguez, V. Fernandez-Quero, M. Singh. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* **1**, 1 (2004).
- [2] S.E. Byrne, D.C. Nagle. *Carbon* **35**, 267 (1997).
- [3] P. Greil, T. Lifka, A. Kaindl. *J. Europ. Cer. Soc.* **18**, 1961 (1998).
- [4] A.K. Kercher, D.C. Nagle. *Carbon* **40**, 1321 (2002).
- [5] Л.С. Парфеньева, Т.С. Орлова, Н.Ф. Каргенко, Н.В. Шаренкова, Б.И. Смирнов, И.А. Смирнов, Н. Misiorek, A. Jezowski, J. Mucha, A.R. de Arellano-Lopez, J. Martinez-Fernandez, F.M. Varela-Feria. *ФТТ* **48**, 415 (2006).
- [6] Б.К. Кардашев, Ю.А. Буренков, Б.И. Смирнов, A.R. de Arellano-Lopez, J. Martinez-Fernandez, F.M. Varela-Feria. *ФТТ* **47**, 860 (2005).
- [7] F.M. Varela-Feria. Ph. D. Thesis. Universidad de Sevilla (2004).
- [8] Физические величины. Справочник / Под ред. И.С. Григорьева и Е.З. Мейлихова. Энергоиздат, М. (1991). 1232 с.
- [9] A.I. Krivchikov, B.Ya. Gorodilov, A. Czopnik. *Proc. Conf. Low Temperature Thermometry and Dynamic Temperature Measurement*. Wroclaw (1997). P. V7.
- [10] D. Wlosewicz, T. Plackowski, K. Rogacki. *Cryogenics* **32**, 265 (1992).
- [11] Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А.А. Равделя, А.М. Пономаревой. Химия, Л. (1983). 231 с.
- [12] R.C. Zeller, R.O. Pohl. *Phys. Rev. B* **4**, 2029 (1971).
- [13] Е.Я. Литовский. *Изв. АН СССР. Неорганические материалы* **16**, 559 (1980).