

# 金属线性热膨胀系数的研究

郑伟涛 丁涛 钟凤兰<sup>a</sup> 张建民 张瑞林

(吉林大学材料科学系, 长春 130023)

(a 长春师范学院物理系, 长春 130032)

**摘要** 从温度  $T$  时的压强表达式出发, 结合普适状态方程(UEOS)、Debye 模型和热力学关系式, 给出了计算金属线性热膨胀系数的普遍公式。并对 Al、Cu、Pb 的这一物理量进行了具体计算。结果表明, 理论与实验符合较好。

**关键词** 状态方程 金属 线性热膨胀系数

## 1 引言

由 Rose<sup>[1]</sup>等人提出的结合能与原子间(或分子、离子等)距离的普适关系式

$$E(R) = \Delta E \cdot E^*(a^*) \quad (1)$$

很好地描述了金属的结合、金属表面气体分子的化学吸附以及某些双原子分子的结合。式中:  $E^*(a^*)$  是标度长度  $a^*$  的普适函数,  $\Delta E$  为平衡态时系统总能量。这一关系式导致了 Vinet 等人的普适状态方程的诞生<sup>[2,3]</sup>。即

$$p(V) = 3(1-x)B_0[\exp\eta(1-x)]/x^2 \quad (2)$$

这一状态方程能准确地解释所有类型固体(金属、共价晶体、离子晶体和分子晶体)的压缩性质。式中:  $x = (V/V_0)^{1/3}$ ,  $B_0$  是绝热体弹性模量,  $V_0$  是零压时的体积,  $\eta = (3/2)(B_0 - 1)$ ,  $B_0 = (\partial B/\partial p)_{p=0}$ 。应用这一状态方程, 作者曾对 Al、Cu、Pb 的压力熔化曲线进行了研究<sup>[4]</sup>, 得到了较为满意的结果。本文则应用这一方程式, 结合其它物理模型, 给出计算金属线性热膨胀系数的普遍公式, 并对 Al、Cu、Pb 三种金属进行了实际计算。

## 2 计算模型

在绝热近似的条件下, 处于晶态的系统可以分成两个子系统, 其中一个电子系统, 一个是点阵系统。这样, 系统的总压强就可以写成这两部分的贡献之和。另外, 系统的总压强又可以简单地分成冷的部分和热的部分。因此, 系统的总压强可以进一步表示成<sup>[5]</sup>

$$p(T, V) = p_c(V) + p_n(T, V) + p_e(T, V) \quad (3)$$

式中:  $p_c(V)$  是冷压项, 它与温度无关,  $p_n(T, V)$  是点阵热压项,  $p_e(T, V)$  是电子热压项。注意, 点阵的零点振动对压强的贡献已包含在  $p_c(V)$  中。

在我们的具体计算中,  $p_c(V)$  采用方程(2)来求解, 即

$$p_c(V) = 3(1-x)B_0[\exp\eta(1-x)]/x^2$$

此时,  $B_0, V_0, \eta$  皆为 0K 时的值。

我们采用简谐近似模型来得到  $p_n(T, V)$ 。在简谐近似条件下, 金属的晶格热振动自由能可以写成

$$F_n = kT \sum_{i=1}^{3N} \ln[1 - \exp(-\frac{h\nu_i}{kT})] \quad (4)$$

此处,  $k$  为玻耳兹曼常数,  $h$  为普朗克常数,  $\nu_i$  为晶格振动频率。

应用热力学关系式  $p = -(\partial F/\partial V)_T$  有

$$p_n(T, V) = \gamma \sum_{i=1}^{3N} h\nu_i [\exp(h\nu_i/kT) - 1]^{-1} \quad (5)$$

此处

$$\gamma = -\partial \log \nu_i / \partial \log V \quad (6)$$

为 Grüneisen 常数。

而电子热压项  $p_e(T, V) = -(\partial F_e/\partial V)_T$  在我们计算的温度范围内可忽略不计<sup>[6]</sup>。这样, 整个系统的压强可表示为

$$p(T, V) = [3(1-x)/x^2] B_0 \exp[\eta(1-x)] + \gamma \sum_{i=1}^{3N} h\nu_i [\exp(h\nu_i/kT) - 1]^{-1} \quad (7)$$

采用 Debye 近似, 则态密度可写成

$$a(\nu) = \begin{cases} 9N\nu^2/\nu_m^3, & 0 < \nu \leq \nu_m \\ 0, & \nu > \nu_m \end{cases} \quad (8)$$

此处,  $\nu_m$  是 Debye 截止频率。由此, (7) 式中的求和号可变成积分, 即

$$\sum_{i=1}^{3N} f(\nu) = \int_0^{\nu_m} f(\nu) a(\nu) d\nu \quad (9)$$

在方程(7)两边同乘以  $V$ , 并进行微分, 应用体膨胀系数定义  $\alpha_V = (1/V)(\partial V/\partial T)_p$ , 注意到(9)式和  $p \approx 0$ , 经整理得到

$$\alpha_V = \frac{3\gamma C_V}{3B_0 V_0 [(2+\eta)x - 1 - \eta_0 x^2] + \gamma^2 kTY} \quad (10)$$

此式即为金属线性热膨胀系数计算的普遍公式。对于立方各向同性金属,  $\alpha_l = (1/3)\alpha_V$ , 因此

$$\alpha_l = \frac{\gamma C_V}{3B_0 V_0 [(2+\eta)x - 1 - \eta_0 x^2] + \gamma^2 kTY} \quad (11)$$

此式即为我们计算中所用的公式, 其中

$$Y = 3[u(x) - C(x)]$$

$$C(x) = \frac{3}{x_D^3} \int_0^{x_D} [\xi^4 e^\xi / (e^\xi - 1)^2] d\xi$$

$$C_V = 3k_B C(x)$$

$$u(x) = \frac{3}{x_D^3} \int_0^{x_D} \xi^3 d\xi / (e^\xi - 1)$$

$$x_D = \theta_D/T, \theta_D = h\nu_m/k$$

对于  $\gamma$ , 可由  $\eta$  求得<sup>[7]</sup>

$$\gamma = 0.3833\eta \quad (12)$$

### 3 计算结果与讨论

应用方程(11),我们对 Al、Cu、Pb 的线性热膨胀系数进行了计算。计算中所用的实验参数已列于表 1,计算结果如表 2 所示。另外,表 2 还同时给出了这三种金属在相应温度范围内的线性热膨胀系数实验值。

表 1 理论计算中所用参数

Table 1 Parameters used in the theoretical calculations

Metals	Parameters		
	$B_0/(\text{GPa})^{[5]}$	$B'_0^{[4]}$	$\theta_D/(\text{K})^{[5]}$
Al	76	4.72	423
Cu	137	5.25	342
Pb	44.7	5.53	102

表 2 理论计算值

Table 2 Theoretical calculation values

$T/(\text{K})$	$\alpha_l/(\times 10^{-6}/\text{K})$					
	Al		Cu		Pb	
	Calc.	Ex. <sup>[8]</sup>	Calc.	Ex. <sup>[8]</sup>	Calc.	Ex. <sup>[8]</sup>
100	11.4	12.0	10.3	10.5	26.4	26.6
150	17.0	17.1	13.6	13.6	27.1	27.5
200	20.0	20.2	15.2	15.2	27.6	28.2
250	21.9	22.0	16.1	16.1	28.1	28.7
293	22.9	23.0	16.6	16.7	28.7	29.3
350	24.0	24.1	17.2	17.3	29.1	29.8
400	24.8	24.9	17.6	17.6	30.2	32.1
500	25.9	26.5	18.2	18.3		
600	26.9	28.2	18.6	18.9		
700	27.9	30.4	19.2	19.6		
800			19.7	20.4		
1000			20.8	22.4		

对实验结果讨论如下:

(1) 表 2 中实验热膨胀系数定义为  $\alpha_l = (1/l_{293})(dl/dT)^{[8]}$ ,  $l_{293}$  表示  $T = 293\text{K}$  时的原子间距离。由理论实验热膨胀系数定义  $\alpha_l = (1/l)(dl/dT)$ , 可知两者的定义相差  $l/l_{293}$ , 因此需要换算, 表 2 中所给的理论计算值就是换算后的值, 而不是方程(11)的直接结果。

(2) 在线性热膨胀系数的具体计算过程中, 可以发现, Grüneisen 常数  $\gamma$  对计算结果有至关重要的影响。由于在低温时,  $\gamma$  随温度变化而显著变化, 因此, 在具体计算时, 把温度限制在  $T > 100\text{K}$  的范围, 在这一温度范围内, 可以认为  $\gamma$  与温度  $T$  近似无关。当然, 实际的  $\gamma$  值是受温度影响的, 尽管在一定温度范围内这一影响是较弱的。这一点可以在 Al、

Cu、Pb 三种金属的线性热膨胀系数计算中得到验证。由于我们得到的 Grüneisen 常数接近室温时的实验值,因此在室温附近的温度范围内,理论线性热膨胀系数计算值与实验值符合较好,而在低温和高温区,两者误差则变大。因此严格来讲,Grüneisen 常数不仅与系统的体积有关,而且也与系统所处的环境温度有关。

(3) Vinet<sup>[9]</sup>等人也曾用普适状态方程计算过固态物质的线性热膨胀,但理论中,应用了一参考温度下的系统线性热膨胀系数的实验值作参数,来求其它温度下的线性热膨胀,这有点先入为主。而本文则未采用任何与线性热膨胀系数实验值有关的假设,理论结果同样与实验符合很好。

(4) 从表 2 可以看到,Al 在 100~700K, Cu 在 100~1000K, Pb 在 100~400K 温度范围内,其线性热膨胀系数的理论值与实验值均符合较好,相对误差皆小于 10%。但是,在熔点温度附近,三种金属的线性热膨胀系数的计算值与实验值的相对误差要大些。这是因为在熔点附近,金属中将会出现空位等缺陷,它们对热膨胀系数也有不可忽略的贡献,这样就需要进一步的理论修正,这一部分的研究内容以后再发表。

#### 参 考 文 献

- 1 Rose J H, et al. Phys Rev Lett, 1981, 45:675~679
- 2 Vinet P, et al. J Phys C, 1986, 19:L467
- 3 Vinet P, et al. J Phys C: Condensed Mat, 1989, 1:1941~1962
- 4 郑伟涛. 高压物理学报, 1993, 7(1):42~46
- 5 徐锡申, 张万箱. 实用物态方程导论. 北京: 科学出版社, 1986
- 6 Midha Y R, et al. J Appl Phys, 1975, 46:3710~3711
- 7 Guinea F, et al. Appl Phys Lett, 1984, 44:53~55
- 8 Taylor B N, et al. American Institute of Physics Handbook. 3rd ed. New York: McGraw-Hill Book company, 1972
- 9 Vinet P, et al. Phys Rev B, 1987, 35:1945~1952

## A STUDY ON CALCULATION OF THE LINEAR THERMAL EXPANSION COEFFICIENTS OF METALS

Zheng Weitao, Ding Tao, Zhong Fenglan<sup>a</sup>,

Zhang Jianmin, Zhang Ruilin

(Department of Materials Science, Jilin University, Changchun 130023)

(a Department of Physics, Changchun Teachers College, Changchun 1300032)

**ABSTRACT** Based on the expression of pressure at temperature  $T$  and in terms of the universal equation of state Debye model and the thermodynamic relations, a general expression for the calculation of the linear thermal expansion coefficients of metals is obtained. This formula applied to the calculation of Al, Cu, Pb. Calculated results are in good agreement with the experiments.

**KEY WORDS** EOS, metal, linear thermal expansion.