固体材料比热容随温度变化规律的研究

徐　辉　　邓建兵　　沈江立
（航天材料及工艺研究所，北京　100076）

文　摘　通过对固体比热容构成的分析，导出了固体材料比热容随温度变化的一般关系式，以 Mo、α-Al_2O_3、graphite、W、Si_3N_4、SiC 等六种材料为例，检验了理论模型的可行性，结果表明，其计算数据和标准数据的相对偏差均在±2% 以内，证实了该模型的实用性。

关键词　比热容，温度，标准材料

Temperature Dependence of Specific Heat Capacity of Solid Materials

Xu Hui　　Deng Jianbing　　Shen Jiangli
(Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing　100076)

Abstract　Based on the analysis of specific heat capacity of different solid materials, the relationship between specific heat capacity of solid materials and temperature is studied and the model is built. As the example of Mo, α-Al_2O_3, graphite, W, Si_3N_4 and SiC, the model on specific heat capacity with temperature has been verified. The results indicate that the relative deviation between calculated and standard data is not exceeding 2%.

Key words　Specific heat capacity, Temperature, Standard material

0　引言

固体材料比热容是温度的函数，一般情况下，固体的比热容随温度升高而增加，在低温时增加较快，在高温时增加较慢。如果能够得到实际固体材料的比热容随温度变化的定量表达式，将对材料工程应用和测试技术的进步起到很大的推动作用。世界各国从事固体比热容研究和测试的科学工作者一直在这方面进行不懈的努力，并获取了大量固体材料高温比热容的测试数据，并通过测试数据的拟合分析得到了不同材料的比热容与温度关系的定量表达式[1-4]，但目前这些定量表达式仅仅是对测试数据的总结，并没有形成一个完善的统一的理论模型。

工程中应用的固体材料的温度范围很宽。如果仅仅依赖通过试验来获得材料整个使用温度区间内的比热容数据，需要花费大量的人力物力，这也是目前世界范围内比热容精确测试工作仅仅局限于某些特殊用途材料的原因。

本文从固体材料比热容的构成入手，研究了固体比热容每个组成部分随温度变化的规律，最终合成一个简单易用的通用比热容表达式。

1　理论公式

热容可分为（质量）比热容、摩尔比热容，以下讨论均使用摩尔比热容。

摩尔比热容的定义是使 1 mol 物质升高 1 K 所需的热量，即

$$C = \frac{1}{n} \cdot \frac{\mathrm{d}Q}{\mathrm{d}T} \tag{1}$$

式中，n 为摩尔数，Q 为热量，T 为绝对温度。

物体的温度决定于物体内质点热的强度。在固体中，质点以不同的振幅围绕振动中心——空间点阵的结点振动。在式(1)中 $\mathrm{d}Q$ 包括所有与 T 有关的能量，但不包括在 0 K 时物体的能量，即零点能。如果在所取的温度间隔内物质有相变，那么能量变化将由两部分即 Q_1 和 Q_2 组成。Q_1 为热运动能量的变化，Q_2 则为转变潜热。按转变特性，Q_2 也可为负，比热容仅根据 Q_1 进行计算。

固体在 0 K 时为最小能态，当温度增加时，能量的增加表现在四个方面[5]：

收稿日期：2011-03-09

作者简介：徐辉，1971 年出生，高级工程师，主要从事物理性能的测试工作。E-mail：xuhuim@yeah.net

(1)晶格振动能的增大,原子围绕点阵结点,以一定的振幅和频率振动,温度升高引起振动频率和振幅增大,导致晶格振动能的增大;

(2)具有转动自由度的分子转动能的增大;

(3)电子动能的增大;

(4)原子位置改变所引起的内能的增加,例如空位和间隙原子的形成,固态相变。

另外,由以上四个方面引起物质内能增加的同时,还将伴随着结构熵的增加。

绝大多数固体中不存在转动自由度,通常由转动自由度引起的分子转动能可以不予考虑。

1.1 晶格振动比热容

晶格振动比热容可以使用爱因斯坦模型和德拜模型,室温以上两种模型给出的比热容随温度变化趋势都与实验结果相符,在计算固体材料比热容时,两种模型均能得到应用,一般德拜模型用于处理能量较低的部分声子(声学支),而爱因斯坦模型用于处理能量较高的部分声子(光学支)。

爱因斯坦模型中,定容比热容 C_V 为

$$C_V = 3\,Nk_B\left(\frac{\theta_E}{T}\right)^2\frac{e^{\frac{\theta_E}{T}}}{\left(e^{\frac{\theta_E}{T}}-1\right)^2} \tag{2}$$

式中,N 为阿伏伽德罗常数,$N=6.022\times10^{23}$,k_B 为玻尔兹曼常数,1.38×10^{-23} J/K,T 为绝对温度,这里引入了爱因斯坦温度 θ_E:$\hbar\omega_E=k_B\theta_E$,$\hbar$ 为约化普朗克常数 1.055×10^{-34},ω_E 为晶格中原子振动角频率。

德拜模型中,定容比热容 C_V 为:

$$C_V = 9\,Nk_B\frac{T^3}{\theta_D^3}\int_0^{\frac{\theta_D}{T}}\frac{x^4e^x}{(e^x-1)^2}dx \tag{3}$$

这里引入了德拜温度 θ_D:$\hbar\omega_D=k_B\theta_D$

$$x=\frac{\hbar\omega}{k_BT}$$

式中,ω、ω_D 分别为晶格中原子振动角频率、截止角频率。

爱因斯坦模型和德拜模型均只有一个参数,分别是 θ_E 和 θ_D,由于这两个模型的建立均对晶体的简谐振动进行了简化,现代实验研究表明,即使相对较完善的德拜模型中的德拜温度在不同温度下也不能看作一个常数,例如美国普渡大学热物性研究中心(TPRC)给出的石墨在 0 和 298 K 的德拜温度分别为 402 和 1 550 K[6],所以这些近似与实际情况有一定的差距,直接使用爱因斯坦和德拜模型进行复杂材料比热容的计算是不适合的。

应该注意到爱因斯坦模型是一个指数形式,德拜模型为一个积分形式,虽然二者的形式不同,但其得到的比热容与温度关系相似,爱因斯坦模型和德拜模型所得到的晶格振动比热容随温度的变化均应是一个无限趋近 $3Nk_B$ 的指数型变化。。

分析两个模型晶格振动比热容对温度(T/θ)的一阶导数和二阶导数,可以更清晰地看到比热容随温度的变化情况,这里的 θ 分别代表爱因斯坦公式和德拜公式中的特征温度。

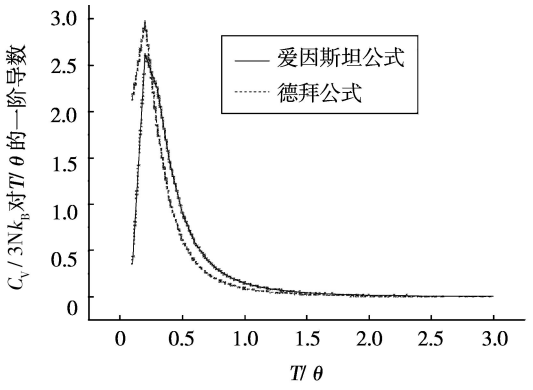


图 1 爱因斯坦和德拜模型中晶格振动比热容对温度的一阶导数

Fig. 1 First derivative of C_V from lattice vibration models of Einstein and Debye

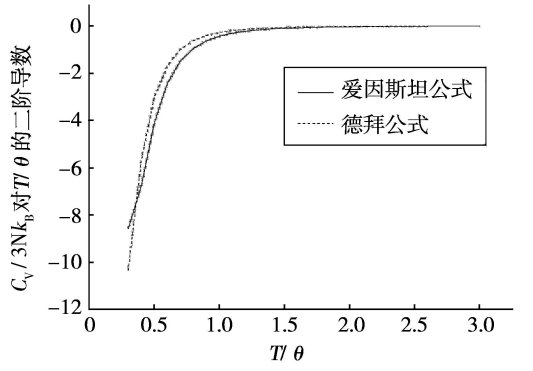


图 2 爱因斯坦和德拜模型中晶格振动比热容对温度的二阶导数

Fig. 2 Second derivative of C_V from lattice vibration models of Einstein and Debye

从图 1 可以看出,晶格振动比热容对温度的一阶导数在一定温度($T/\theta>0.3$)以上呈负指数下降的趋势。从图 2 可以看出,在 $T/\theta>0.3$ 以后,爱因斯坦模型和德拜模型中晶格振动比热容对温度的二阶导数符号不变,说明两个模型的晶格振动比热容对温度曲线没有拐点,减速稳定上升并趋近一个定值。二者的一阶导数和二阶导数在 $T/\theta>0.3$ 后的变化完全符合单分子增长函数的特性[7]。

将晶格振动比热容随温度变化写成如下单分子增长函数的形式。

$$C_{V_1}=a_0-a_1e^{-\frac{T}{\theta_1}} \tag{4}$$

式中,C_{V_1} 是晶格振动比热容,a_0、a_1、θ_1 为正数。

1.2 电子比热容

在费米统计基础上建立的现代金属电子理论认为,金属的电子比热容与温度存在如下关系[8]:

$$C_e = \frac{1}{2}\pi^2 \, N k_B \frac{T}{T_F} = \gamma \cdot T \qquad (5)$$

式中，E_F为费米能，$T_F = E_F/k_B$为与费米能相应的温度称为费米温度，一般约为 $10^4 \sim 10^5$ K。

(5)式表明，电子的比热容与温度成正比，但由于 $T \ll T_F$，所以，电子气的比热容是比较小的。在室温时电子比热容一般只占金属的总比热容的 1%，因此常温下电子比热容是可以忽略不计的。但低温下晶格振动比热容与 T^3 成正比，而电子比热容与 T 成正比，随着温度的降低，晶格振动比热容比电子比热容更快趋近 0，最终在极低温度下电子的比热容将超过晶格比热容。同样在高温下，由于晶格振动比热容趋近常数，电子比热容将对固体的比热容产生一定影响，这里可以不必考虑其定量结果而直接写出电子比热容随温度变化的定性表达式：

$$C_e = a_2 T \qquad (6)$$

式中，C_e是电子比热容，a_2为正数。

1.3 点缺陷比热容

晶体材料中有多种缺陷，其中的空位和间隙原子的形成主要依靠能量涨落，因此与温度有密切的关系，也可以称为热缺陷。热力学分析表明，在高于 0 K 的任何温度下，晶体最稳定的状态是含有一定浓度的点缺陷的状态，这个浓度就称为在该温度下晶体中点缺陷的平衡浓度。如果点缺陷的形成是热能引起的，则需要向晶体提供额外的能量(空位或间隙原子形成能)，因而引起附加比热容。

在一般的金属中，空位形成能的数值约为 1 eV，对应温度在 10^5 K 以上，间隙原子的形成能更高，约为 3 ~ 4 eV[9]。所以在温度不高时，点缺陷的浓度很小，其引起的附加比热容和热焓可以忽略不计，但对于某些高熔点金属，在温度接近熔点时，空位浓度可达到 10^{-3}，特别是某些合金和化合物中外来原子附近，点缺陷出现的几率大大增加，就不能不考虑到点缺陷引起的附加比热容和热焓[10]。

1 mol 晶体中形成点缺陷附加的能量为：

$$\Delta E = \Delta H e^{\frac{\Delta S}{R}} e^{-\frac{\Delta H}{RT}} \qquad (7)$$

式中，ΔH 为 1 mol 点缺陷生成焓，ΔS 为 1 mol 点缺陷引起的振动熵变，对于一定的晶体均可视为常数。

1 mol 晶体中点缺陷引起的附加比热容为：

$$\Delta C = \frac{d\Delta E}{dT} = \frac{\Delta H^2}{RT^2} e^{\frac{\Delta S}{R}} e^{-\frac{\Delta H}{RT}} \qquad (8)$$

$$C_d = \frac{a_3 \theta_2}{T^2} e^{-\frac{\theta_2}{T}} \qquad (9)$$

式中，C_d是点缺陷附加比热容，a_3、θ_2为正数。

1.4 定压比热容

应该注意到描述的晶格简谐振动比热容使用的是 C_V，而使用的测试数据是 C_P。在进行理论分析时使用 C_V是比较方便的，理论上也更容易推导，但固体的定容比热容很难测量，一般的测试方法所提供的固体比热容均为定压比热容，高温下一般固体的定压比热容要大于定容比热容，原因就是由于晶体内的原子还存在非简谐振动，非简谐振动除动能增加外还可造成体积膨胀并带来额外的内能增加。在温度不太高时，固体的体积膨胀很小，或者说非简谐振动相对影响较小，通常可以忽略这部分差异，但在高温时，二者的差异就不能被忽略。一般地说，在实验的测量精度范围内，高温时的定压比热容可以近似地表示为随温度呈线性增加[5]，可以把这部分比热容的增加值与电子比热容一并包含在一个线性项中。

综上所述，综合固体材料比热容的各部分构成，可以重新写出固体定压比热容随温度变化的一般表达式：

$$C_P = b_0 - b_1 e^{-\frac{T}{\theta_1}} + b_2 T + \frac{b_3 \theta_2}{T^2} e^{-\frac{\theta_2}{T}} \qquad (10)$$

式中，b_0、b_1、θ_1、b_2、b_3、θ_2均为正数；表达式中的第一、二项为晶格简谐振动对比热容的贡献，第三项为电子比热容和非简谐振动的贡献，第四项为点缺陷的贡献。

一般来说，式(10)的使用具有如下特点：

(1)材料应该是纯物质，可允许其他物质的掺杂，但杂质含量不能明显影响比热容变化规律，即一种物质应占主导地位；

(2)对于大多数金属及合金来说，在温度不靠近熔点的情况下，可不考虑指数项，因为金属元素的德拜温度很低，在室温以上的晶格简谐振动比热容趋近常数，点缺陷附加比热容没有显著影响时，即使用二次多项式即可得到满意的结果。由于多项式的加和性，非纯物质也可以应用；

(3)对于碳材料和其他结构以共价键为主的高温非金属材料来说，由于共价键是定向配位的强键，点缺陷不容易产生，其附加比热容不会对最终的比热容造成太大影响，可不考虑系数为 b_3的指数项；

(4)对于高温金属和某些离子晶体化合物来说，点缺陷附加比热容是不可避免的，由于存在两个指数项，可能造成拟合结果不收敛，可以使用远离熔点温度的部分数据做前几项的拟合，固定其他参数后再利用靠近熔点的高温数据拟合 b_3指数项。

2 理论公式的验证

使用式(10)，利用 Origin 软件中的非线性拟合功能对文献[11]中给出的 Mo、α−Al_2O_3、graphite、W、Si_3N_4、SiC 等六种材料的定压比热容标准数据进行了拟合分析，拟合结果见图 3，拟合参数在表 1 中给出，拟合结果与标准数据的相对偏差见图 4。从图 3、图 4 的结果可以看到使用式(10)对标准比热容数据的

拟合是相当成功的,所有拟合公式计算结果的相对偏差均在±2% 以内。在对测试数据进行分析时,式(10)给出的计算结果完全可以满足工程需要。

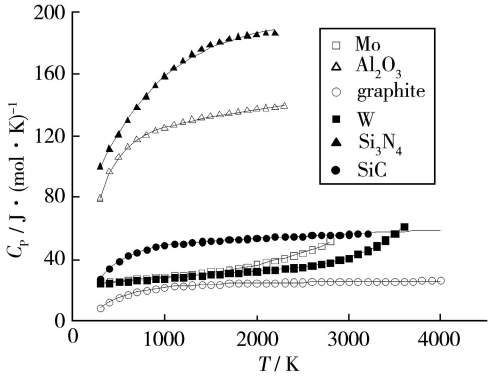


图 3　六种纯物质定压比热容拟合结果

Fig. 3　Fitting C_p of six pure substances

表 1　几种纯物质定压比热容使用式(10)的拟合参数[1)]

Tab. 1　Fitting coefficients of formula (10) for C_p of six pure substances

纯物质	b_0	b_1	θ_1	$b_2/10^{-3}$	$b_3/10^6$	$\theta_2/10^4$
Mo	23.710	17.679	111.37	4.6907	1.5241	1.5020
$\alpha-Al_2O_3$	117.27	157.68	220.97	9.7008	–	–
C-graphite	23.499	32.495	392.23	0.6209	–	–
W	23.083	–	–	4.4936	176.60	3.5956
Si_3N_4	196.54	145.42	753.15	–	–	–
SiC	48.051	60.911	291.27	2.7237	–	–

注 1):"-"为 针对不同材料,某些比热容组成项可以认为是一个常数或忽略不计。

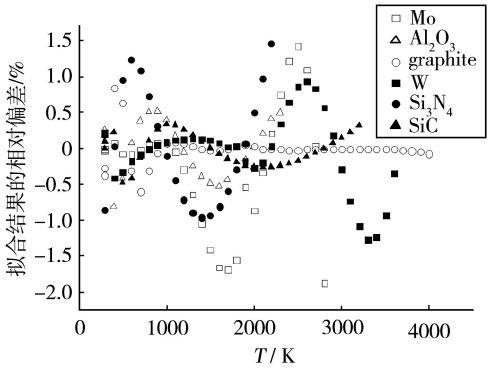


图 4　六种纯物质定压比热容拟合结果与标准数据的相对偏差

Fig. 4　Relative deviation between fitting result and standard data of six pure substances

3　结论

从固体材料比热容理论出发,经过对固体比热容的构成进行近似和归纳,得到了固体材料高温比热容随温度变化一般表达式,描述了绝大多数不发生相变的固体材料比热容随温度变化的规律。在测试时,只需要得到有限几个温度点的比热容数据,即可通过非线性拟合的方法确定公式中的几个参数,从而得到固体材料各个温度的比热容,计算的准确度可以满足一般的工程需要。

参考文献

[1] NIST. SRM certificate . Standard Reference Material 720 Synthetic Sapphire($\alpha-Al_2O_3$) [R]. USA:NBS, 1982

[2] NIST. SRM certificate. Standard Reference Material 781 Molybdenum-Heat Capacity[R]. USA:NBS,1977

[3] Browning Paul. The origin of the specific heat anomaly in solid urania[J]. High Temperature-High Pressures,1983,15:169-178

[4] Choudhury A. Brooks C R. Contributions to the heat capacity of solid molybdenum in the range 300-2890K [J]. International Journal of Thermophysics, 1984(5):403-429

[5] Kingery W D, Bowen H K, Uhlmann D R. 陶瓷导论[M]. 第二版. 北京:高等教育出版社,2010:493-495

[6] TPRC ,Purdue University. Thermophysical Properties of Matter[M]. New York: IFI/Plenum, 1970,4(5):24a

[7] Draper N R, Smith H. 应用回归分析[M]. 第二版. 重庆:重庆大学出版社,1991:187

[8] Kittel C. 固体物理导论 [M] . 北京:科学出版社,1979:185

[9] 冯端,等. 金属物理学,第一卷:结构与缺陷[M]. 北京:科学出版社,1987:217-223

[10] 潘金生,仝建民,田民波. 材料科学基础[M]. 北京:清华大学出版社,1998:212

[11] Barin Ihsan. 纯物质化学手册[M]. 北京:科学出版社,2003:48,209,1063

(编辑　李洪泉)