

空间和地面生长 LiIO_3 晶体比热的对比研究*

谢华清 奚同庚 王锦昌

(中国科学院上海硅酸盐研究所 上海 200050)

吴清仁

(华南理工大学无机材料系 广州 510641)

摘 要

用差示扫描量热计 (DSC) 测定了空间和地面生长的碘酸锂晶体在 $-100\sim 350^\circ\text{C}$ 温度范围内的比热, 据此分别给出了相应的计算比热的经验方程. 经验方程计算值和实验值之间的最大百分偏差 $< \pm 1\%$. 结果显示, 空间和地面生长 LiIO_3 晶体的比热在测量温度范围内无明显差别.

关 键 词 比热, 空间材料, DSC, 碘酸锂

分 类 号 O 736

1 引言

随着航天技术的发展, 空间材料科学作为新兴学科日益得到重视. 在空间微重力条件下制备的材料, 其品质有望更加优异, 它们的物理性质引起广泛的兴趣, 已开展了许多地面和空间制备材料性能的对比研究.

$\alpha\text{-LiIO}_3$ 晶体是电极性、非线性光学材料, 其点群是 C_6 , 空间群是 C_6^6 . 1968 年发现它具有激光倍频效应后, 可采用溶液蒸发法研究制成优质的大晶体^[1]. 七十年代以来, 该晶体已广泛应用于声、光、电器件. 地面重力场下生长的晶体已有较为系统的研究. 近年来利用返地式人造卫星多次开展了该晶体的制备实验, 对微重力条件下制备的样品的形貌及电、光、声性能均有较多的研究, 但空间生长晶体热物理性质研究较少. 比热是材料关键的物性值之一, 但至今未见报道. 本文给出了空间和地面生长的 LiIO_3 晶体在 $-100\sim 350^\circ\text{C}$ 的范围内比热的测试结果, 并用最小二乘法得到比热和温度的关系曲线.

2 样品制备和测试方法

2.1 样品制备

$\alpha\text{-LiIO}_3$ 晶体采用恒温慢蒸发法生长. 生长温度为 47.6°C . 空间生长晶体的籽晶片取自地面条件生长的左旋 $\alpha\text{-LiIO}_3$ 晶体^[2]. 本工作样品由中国科学院物理研究所提供.

分别把两种样品加工成小片, 放入仪器配制的容器中, 盖上特制的薄片, 便于快速均匀地加热, 容器的尺寸为 $\phi 6\text{mm} \times 2.5\text{mm}$. 实验用空间样品的质量为 39.25mg , 地面样品的质量

* 1998-03-04 收到初稿, 1998-05-15 收到修改稿

国家自然科学基金资助项目 (59576027), 上海自然科学基金资助项目 (95ZE1404)

为 44.43mg.

2.2 测试方法与装置

差示扫描量热计法 (Differential scanning calorimetry), 简称 DSC. 其基本原理是, 待测样品与参比试样以一定的控制速度升 (降) 温度时, 根据两者的温度差讯号, 由差动热功率补偿单元自动调节试样和参比样品的加热功率, 使温度差恒保持为零, 记录为抵消温度差所必需的补偿差动功率随时间和温度变化的值, 再按有关公式计算出真比热 C_p 值. 在 DSC 中, 质量为 m 的试样按线性温度控制加热, 其升温速率为 dT/dt , 则流入试样中的热流速率 dH/dt 为:

$$\frac{dH}{dt} = \frac{dH}{dT} \cdot \frac{dT}{dt} = mC_p \frac{dT}{dt}$$

$$\text{则 } C_p = \frac{dH/dt}{m dT/dt}$$

DSC 法的主要优点是: 连续扫描, 在升温过程中可随时观测到试样热容的变化, 所需试样质量最小时仅数毫克, 且形状规格适应性大, 有较高的测试准确度.

本工作用日本 SHIMADZU(岛津) 生产的 DSC-50 型, 带有 LTC-50 冷却单元的差示扫描量热计, 其灵敏度为 1%. 参比样品为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. 本工作测试时升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$. 为防止试样氧化, 通入的氮气速率为 $20\text{mL}/\text{min}$. 经对标样电解铜测定, 其 C_p 实测值与 TPRC 推荐的标准值^[3] 相比, 其最大偏差 $< \pm 1\%$. 根据国际公认的惯例^[4], 即可确认本仪器的测试误差亦 $< \pm 1\%$.

3 实验结果

实验测量空间生长的 LiIO_3 晶体在各不同温度下的比热 C_{psm} 示于图 1. 用最小二乘法对 $-110 \sim 350^\circ\text{C}$ 温度范围内的 C_{ps} 实测值进行拟合, 可以有以下两个符合较好的方程:

Equation 1:

$$C_{\text{ps}} = 446.18 + 0.40958T - 3.0381 \times 10^{-6}T^{-2}$$

Equation 2:

$$C_{\text{ps}} = 744.94 + 0.21913T - 4788.7T^{-1/2}$$

C_{ps} 随温度 T 变化曲线示于图 1. 在典型温度下 C_{ps} 的实测值和分别按方程 1 与方程 2 计算的百分偏差示于表 1, 百分偏差按下式计算:

$$\delta = (C_{\text{psm}} - C_{\text{ps}})/C_{\text{psm}} \times 100\%$$

从图 1 和表 1 均可看出, 按上述两个方程计算得到的 C_{ps} 值都很好地表示了空间生长 LiIO_3 晶体的比热.

地面生长 LiIO_3 晶体在各实验温度下的比热 C_{pem} 实测值示于图 2. 同样可由 $-110 \sim 350^\circ\text{C}$ 温度范围内的测量数据得到两个拟合方程, 分别为:

Equation 3:

$$C_{\text{pe}} = 475.74 + 0.35830T - 3.3814 \times 10^{-6}T^{-2}$$

Equation 4:

$$C_{\text{pe}} = 803.00 + 0.14620T - 5331.4T^{-1/2}$$

表 1 空间生长的 LiIO_3 晶体比热的实测值 C_{psm} 与二组拟合方程计算值的百分偏差 δ
Table 1 Specific heat of measured and calculated from equations for LiIO_3 crystal grown in space

Temperature/ $^{\circ}\text{C}$	-100	-50	0	50	100	150	200	250	300
$C_{\text{psm}}/\text{Jkg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	417.7	474.2	518.8	544.2	577.7	605.3	630.0	652.6	671.3
Equation 1 $\delta/\%$	0.46	-0.48	0.28	-0.96	0.08	0.45	0.57	0.50	-0.07
Equation 2 $\delta/\%$	-0.26	0.22	0.95	-0.19	-0.07	-0.24	-0.26	0.37	0.10

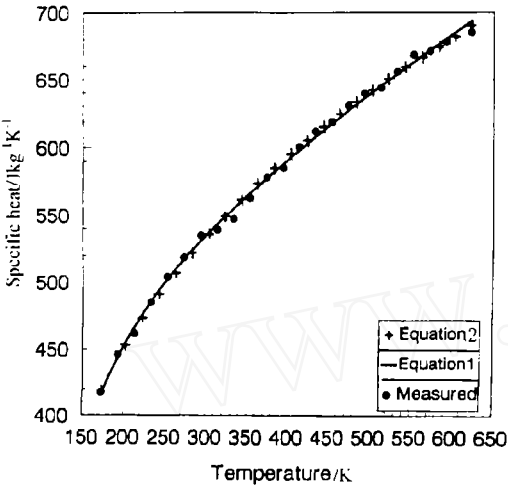


图 1 空间生长 LiIO_3 晶体比热测量值及拟合曲线

Fig. 1 Specific heat measured and its fitting curve of LiIO_3 crystal grown in space

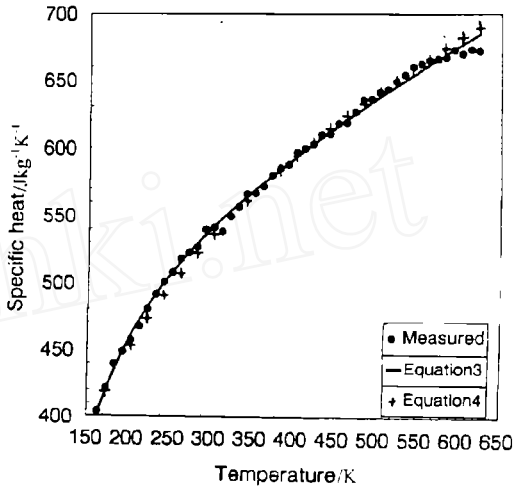


图 2 地面生长 LiIO_3 晶体比热测量值及拟合曲线

Ffig. 2 Specific heat measured and its fitting curve of LiIO_3 crystal grown on the earth

图 2 也表示了 C_{pe} 随温度的变化关系. 表 2 给出了典型温度下地面生长磷酸锂样品的比热实测值和按方程 3、4 计算的数值的百分偏差.

表 2 地面生长的 LiIO_3 晶体的实测量值 C_{pem} 与二组拟合方程计算值的百分偏差 δ
Table 2 Specific heats measured and calculated from two fitting equations for LiIO_3 crystal grown on the earth

Temperature/ $^{\circ}\text{C}$	-100	-50	0	50	100	150	200	250	300
$C_{\text{psm}}/\text{Jkg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	421.4	480.4	522.7	549.9	580.3	603.4	626.8	649.3	666.2
Equation 3 $\delta/\%$	0.44	-0.40	-0.04	-0.70	0.08	0.05	0.31	0.58	0.11
Equation 4 $\delta/\%$	0.36	0.37	0.45	-0.68	-0.23	-0.06	-0.43	0.31	0.32

图 2 和表 2 均可看出, 按上述两个方程计算得到的 C_{pe} 值都很好地表示了地面生长 LiIO_3 晶体的比热.

对比空间和地面生长碘酸锂晶体在 $-110\sim 350^{\circ}\text{C}$ 温度范围内的比热实测值发现,二者无明显差别.因而用前面拟合的四方程在给定的温区内比热计算值,都可以满足实际需要.

4 结论

1. 在本工作测试温度范围内,未发现两种样品的比热测量值有明显的差别.
2. 用文中给出的四个拟合方程计算 $-100\sim 350^{\circ}\text{C}$ 温度范围内,空间和地面生长碘酸锂的比热,其与实测值偏差 $< \pm 1\%$.

致谢 本工作试样材料由中科院物理研究所陈万春教授提供,谨此表示感谢.

参 考 文 献

- 1 Chen W C, Mai Z H, Ma W Y. *Journal of Crystal Growth*, 1990, **99**: 1273-1276
- 2 陈万春. 中国空间科学进展 (文集), 国防工业出版社, 1995. 413-416
- 3 Touloukian Y S, Buyco E H. *Thermophysical properties of Matter*, Vol 4, Special heat, IFV plenum press, New York, 1970
- 4 奚同庚等. 无机材料热物性学. 上海: 上海科技出版社, 1981. 203-221
- 5 奚同庚等. 固体热物理性质导论 - 理论和测量. 北京: 中国计量出版社, 1987. 68-80

Specific Heats of LiIO_3 Crystal Grown in Space and on the Earth

XIE Hua-Qing XI Tong-Geng WANG Jin-Chang

(Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences Shanghai 200050 China)

WU Qing-Ren

(South China University of Technology Guangzhou 510641 China)

Abstract

The specific heat of LiIO_3 crystal grown in space and on the earth from $-110\sim 350^{\circ}\text{C}$ was measured by the DSC method. The fitting equations from experimental data of specific heat were given. The maximal deviation of the values calculated by empirical equation from experiment data was about $\pm 1\%$. The results show that the specific heats of LiIO_3 crystals grown in space and on the earth have no obvious differentiation.

Key words specific heat, space material, DSC, LiIO_3