

固液界面温度的一种测量方法

金 蔚 青

小 松 启

(中国科学院上海硅酸盐研究所) (日本国东北大学金属材料研究所)

1984年7月21日收到

提 要

固液界面处温度的精密测量是晶体生长动力学研究的一个重要实验数据。本实验设计了一种适合于偏光显微镜用的温度调节试样台,用直接动态观察法,借助于直径25微米的铜-康铜热电偶,测量了水杨酸苯酯晶体的固液界面附近的温度分布。在 $\Delta T < 3^\circ\text{C}$ 的低过冷度的生长条件下,铜制试样台的热量输运条件稳定。固液界面处的温度增加值约为熔液过冷度的1%。这种温度调节试样台适合于生长机理的高精度定量实验研究。

一、引 言

熔体晶体生长的机制至今没有搞清楚。理论上存在着互相有分歧的模型^[1,2]。实验上缺少确实可靠的数据^[3],其主要原因是实验条件很难严格控制。因此,为了进一步研究熔体晶体生长机制,高精度的定量实验研究是非常必要的。

本文旨在以生长各向异性较强的水杨酸苯酯晶体(salol)为材料,采用直接动态观察法(in situ observation method),研究熔体晶体生长动力学,提供有关生长机制的可靠实验数据。本文仅描述了测量固液界面温度的实验方法和实验结果。

晶体生长时,在固液界面处要产生结晶潜热,从而在固液界面附近的温度要高于远离晶体的熔液温度。结晶潜热的流动速度影响着晶体生长速度。因此,晶体生长动力学的实验研究,需要直接测量固液界面附近的温度分布函数,但是这种测量非常困难。Kramer和Tiller用“热波法”计算了固液界面处的温度^[4]。但是这种方法比较复杂,而且精度不高。把这种方法运用于锡的生长机制的实验研究,还得到了矛盾的结论^[4,5]。Ovsienko和Alfintsev在生长水杨酸苯酯单晶时,用热电偶测量了固液界面处的温度^[6]。但他们既没有提供生长室内的热流条件数据,也没有完全排除测量热电偶对晶体生长的影响。因此,他们在研究晶体生长动力学时,没有引用自己的固液界面温度测量结果。

固液界面温度的精密测量是至今尚未解决的一个实验问题。它影响了人们对熔体晶体生长机制的实验研究。

二、测 量 方 法

本实验设计了适合于直接动态观察法用的铜制温度调节试样台,用直径为25微米的铜-康铜热电偶详细测量了水杨酸苯酯晶体的二组晶面附近的温度分布情况,分析了本实

验使用的铜制试样台的热量输运条件。

图 1 是本实验研究生长机制时使用的仪器——微观形貌动态观察仪的照片。它由偏光显微镜和显微镜用摄象系统两大部件组成。

图 2(a) 和 (b) 分别是铜制温度调节试样台的照片和示意图, (c) 是生长室的剖面图。试样台的各个元件是: 1——光源; 2——红外线吸收滤波器 (对应于图 1 的 A); 它的作用是吸收光源的红外线, 使生长室里温度分布均匀^[7]; 3——水杨酸苯酯熔液保温管 (对应于图 1 的 B); 4——偏光显微镜的载物台; 5——发热元件; 6——树脂保温罩; 7——生成室; 8——20 根散热槽; 9——物镜; 10——铜盘;

11——热敏电阻; 12——水杨酸苯酯熔液; 13——直径 25 微米的铜-康铜热电偶; 14——完整籽晶。配有温度调节装置的这种试样台具有在室温附近可以进行温度调节, 小型, 升降温速度快等优点, 适合于晶体生长的直接动态观察。生长室内的熔液温度波动小于 $4/1000^{\circ}\text{C}$ ^[7]。

直径 25 微米的铜-康铜热电偶水平地固定在离生长室底部约 10 微米高度的位置上。为了防止热量沿着热电偶输运而干扰晶体生长, 约有 30 毫米长的一部份热电偶浸在熔液里 (图 2(c)), 然而通过长度约为 15 厘米的水杨酸苯酯熔液保温管 (图 1 的 B)。

我们用这种仪器测量了固液界面附近的温度。

1. 在生长室里移入一个完整性良好的水杨酸苯酯晶体^[8] 水杨酸苯酯晶体 ($\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_3$) 的空间群是 P_{6ca} , 晶格常数 $a = 7.961$ 埃, $b = 11.258$ 埃, $c = 23.402$ 埃^[7]。籽晶是宽度为几百微米至一毫米, 厚度为几微米的板状晶体。底面 (0001) 面是最稳定的晶面。图 3 是晶体生长时的形貌图。

热电偶固定在熔液内, 它的热端距离籽晶约为 300—400 微米。热电偶与生长室底部之间有 10 微米的间隙。晶体生长时, 晶面可以通过这个间隙继续生长。

2. 在 $\Delta T < 0.3^{\circ}\text{C}$ 的过冷度下 (在这个范围内, 最稳定的 (001) 面不能生长^[8]), 用直接动态观察法测量晶面移动时的熔液温度。即用透光型偏光显微镜观察晶面生长, 并用彩色录象机记录 (112) 面和 (012) 面的动态形貌变化。同时, 通过热电偶记录晶面移动时熔液的温度。

3. 图 4 是 $\Delta T = 2.58^{\circ}\text{C}$, (112) 面生长时测得的数据。图 4(a) 是生长时间 t 和晶面与热电偶热端之间的距离 D 的测量值。由图 4(a) 可知, 固液界面通过热电偶的热端时 ($D = 0$), 固液界面的移动速度不变, 因此, $D(t)$ 成直线关系, 生长速度 $V = 2.0 \times 10^{-5}$ 毫米/秒。这个实验事实证明了热电偶并不干扰熔液的温度。图 4(b) 是生长时间 t 和热

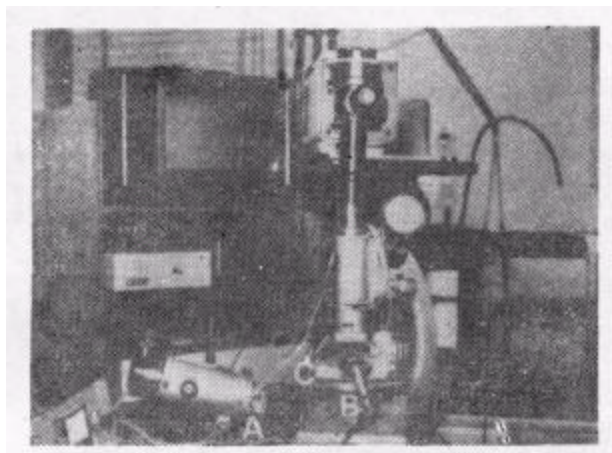


图 1

A 为红外线吸收滤波器; B 为水杨酸苯酯熔液保温管; C 为显微镜上的温度调节试样台

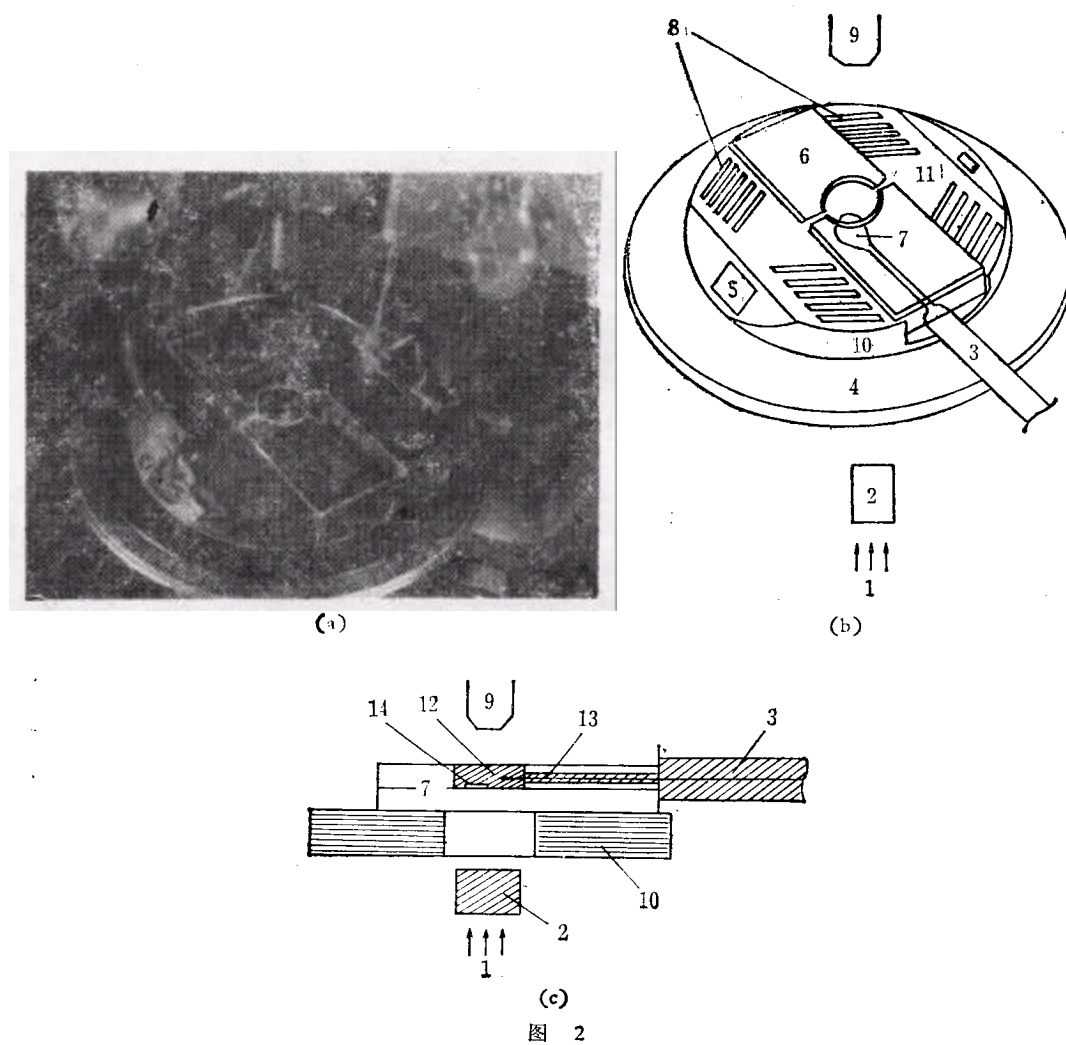
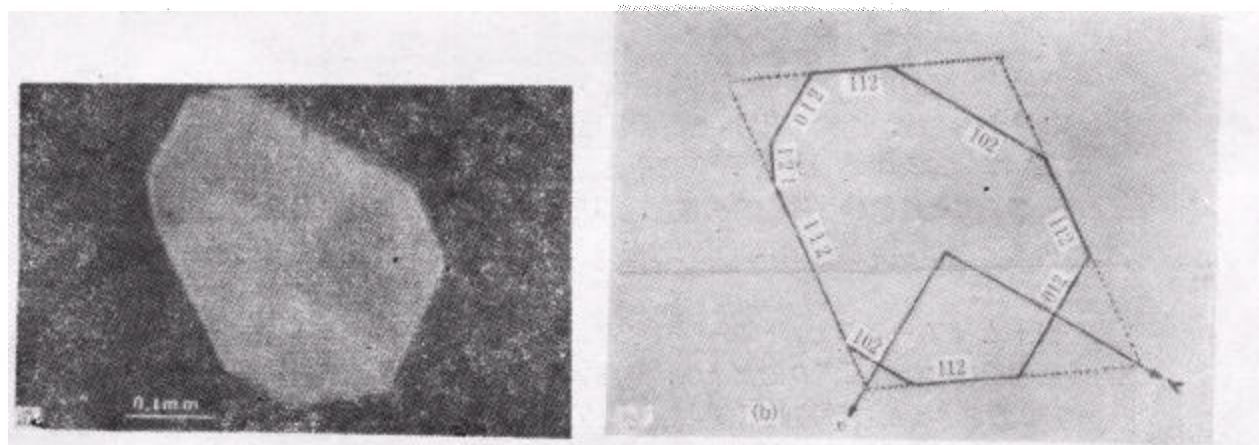


图 2

图 3 $\Delta T = 0.07^\circ\text{C}$ 时水杨酸苯酯晶体的形貌图

电偶测得的熔液温度 T 的函数关系。图 4(c) 是晶面移动距离 D 和温度 T 的对应关系。由图 4 可知, 固液界面接近热电偶时(约为 $D = 80$ 微米处, 参见图 4(c)), 由于结晶潜热的影响, 热电偶测得的温度开始上升。在经过最大值时温度又逐渐下降。我们把最高温度和最低温度分别称为固液界面处温度 $T_{s/l}$ 和熔液温度 T_{mb} 。从而可以求出固溶界面附近的熔液温度梯度。

三、实验结果

测量了 5 个过冷度下的 (112) 面附近的熔液温度分布函数。都具有与图 4 类似的 $T(D)$ 对应关系。表 1 总结了测量值。其中 ν 是单位时间里 (112) 晶面的凝固量。表 2 是 (112) 面附近的熔液温度梯度 G 与凝固量 ν 的计算值。表 3 是 (112) 面生长时熔液过冷度 ΔT_{mb} 与 $(T_{s/l} - T_{mb})$ 的计算值。

我们还测量了 (012) 面生长时凝固量 ν 和 $(T_{s/l} - T_{mb})$ 的函数关系。表 4 是测量结果。

图 5 是 (112) 面的凝固量 ν 和固液界面附近温度梯度 G 的关系曲线。由图 5 可知, 固液界面附近的温度梯度并不受晶体生长的影响。这个实验事实说明, 在 $\Delta T < 3^\circ\text{C}$ 的低过冷度生长范围内, 本实验设计的铜

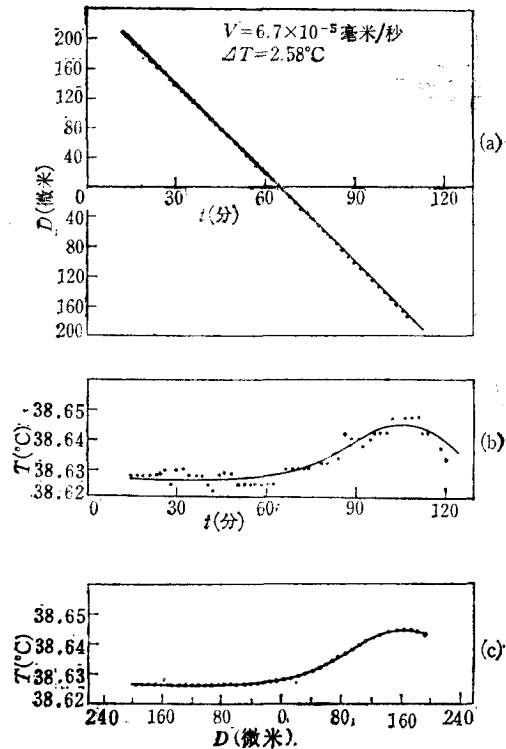


图 4

表 1

$T_{s/l}(^\circ\text{C})$	39.025	38.875	38.845	38.700	38.680
$T_{mb}(^\circ\text{C})$	39.020	38.860	38.825	38.675	38.640
$T_{s/l} - T_{mb}(^\circ\text{C})$	0.005	0.015	0.020	0.025	0.040
$V(\times 10^{-5} \text{毫米/秒})$	2.0	5.5	6.7	9.6	13.0
$\nu(\times 10^{-6} \text{毫米}^3/\text{秒})$	0.24	0.60	0.81	1.2	1.6

晶体的厚度 h 为 6.05 微米; (112) 面的宽度 l 为 2.0 毫米; 单位时间里 (112) 面的凝固量(体积) $\nu = \nu h l$ 。

表 2

$T_{s/l} - T_{mb}(^\circ\text{C})$	0.005	0.015	0.020	0.025	0.04
D 微米	60	170	200	320	400
$G(= T_{s/l} - T_{mb}/D)$ ($^\circ\text{C}/\text{毫米}$)	0.08	0.09	0.10	0.08	0.10
$\nu(\times 10^{-6} \text{毫米}^3/\text{秒})$	0.24	0.60	0.81	1.2	1.6

表 3

$T_{s/l}-T_{mb}(^{\circ}\text{C})$	0.005	0.015	0.02	0.025	0.04
$\Delta T_{mb}(^{\circ}\text{C})$	2.37	2.55	2.58	2.69	2.79
$T_0(^{\circ}\text{C})$	41.39	41.41	41.405	41.365	41.43

T_0 为晶体熔点; $\bar{T}_0 = 41.40(^{\circ}\text{C})$

表 4

$T_{s/l}(^{\circ}\text{C})$	40.574	40.394	40.30	40.11
$T_{mb}(^{\circ}\text{C})$	40.570	40.388	40.29	40.09
$T_{s/l}-T_{mb}(^{\circ}\text{C})$	0.004	0.008	0.01	0.02
$V(\times 10^{-5}\text{毫米}^3/\text{秒})$	13	19	33	64
$\nu(\times 10^{-6}\text{毫米}^3/\text{秒})$	0.17	0.25	0.44	0.85

晶体的厚度 h 为 8.70 微米; (012) 面的宽度 l 为 0.15 毫米; 单位时间里 (012) 面的凝固量(体积) $\nu = \nu h l$

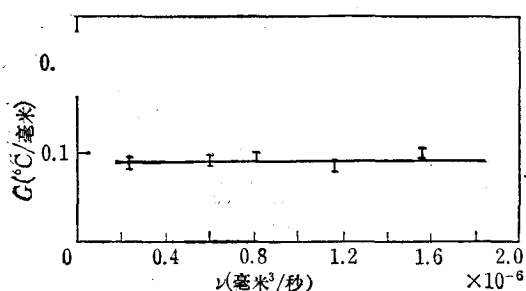


图 5

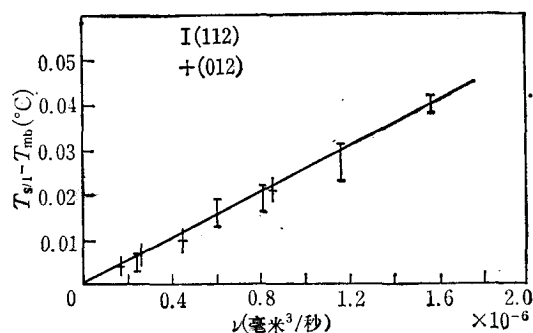


图 6

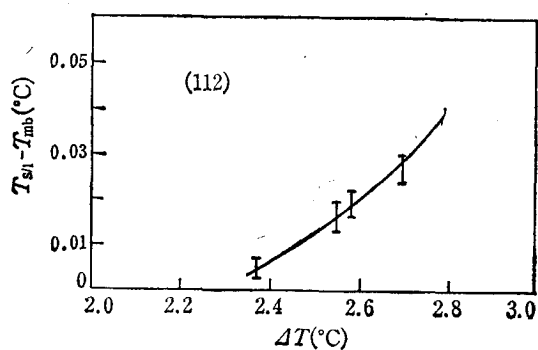


图 7

制温度调节试样台的热流条件是稳定的。这个稳定条件是生长动力学研究的一个重要实验条件。

图 6 是 (112) 面和 (012) 面的 ν 和 $(T_{s,l}-T_{mb})$ 的关系图 (参见表 1 和表 4)。由图 6 可知, 它们之间是线性关系。这个实验事实说明, 固液界面处温度增加值只与凝固量有

关。不同的晶面生长时,只要单位时间里的晶面凝固量 ν 相等,固液界面处的温度增加量也一样。

在以后的熔体晶体生长动力学的实验研究里,我们只测量熔体过冷度 ΔT_{mb} ,然后计算单位时间里晶面凝固量 ν 的数值,通过图 6,换算成固液界面处的过冷度。在 $\nu < 0.2 \times 10^{-6}$ 毫米³/秒时, $(T_{s/l} - T_{mb}) < 0.005^\circ\text{C}$ 。从而,我们认为,固液界面处的过冷度近似地等于熔液过冷度。

图 7 是熔液过冷度 ΔT_{mb} 与 $(T_{s/l} - T_{mb})$ 的关系曲线。由图 7 可知,在 (112) 面生长时,当 $\Delta T < 2.4^\circ\text{C}$ 时, $(T_{s/l} - T_{mb}) < 0.005^\circ\text{C}$ 。在 $\Delta T > 2.4^\circ\text{C}$ 时,由于较多结晶潜热的影响,固液界面处温度的增加量约为熔体过冷度的 1%。例如, $\Delta T = 2.58^\circ\text{C}$ 时,由于结晶潜热的影响,固液界面处的过冷度比熔液处的约小 0.02°C 。

参 考 文 献

- [1] K. A. Jackson, *Liquid Metals and Solidification*, Amer. Soc. Metals, (1958), p. 174.
- [2] J. W. Cahn, *Acta Met.*, **8**(1960), 554.
- [3] K. A. Jackson, D. R. Uhlmann and J. D. Hunt, *J. Cryst. Growth*, **1**(1967), 1.
- [4] J. J. Kramer and W. A. Tiller, *J. Chem. Phys.*, **42**(1965), 257.
- [5] D. A. Rigney and I. N. Blakely, *Acta Met.*, **14**(1966), 1375.
- [6] D. E. Ovsienko and G. A. Alfintsev, *Soviet Phys. Crystallogr.*, **8**(1963), 635.
- [7] K. Sigematsu, W. Q. Jin and H. Komatsu, *Jour. J. A. C. G.*, **9**(1982), 182, (in Japanese).
- [8] W. Q. Jin, Doctor Paper: Experimental Studies on Crystal Growth Mechanism from the Melt, Faculty of Science, Tokoku University, Japan, (1983), p. 40 (in Japanese).
- [9] J. H. Bilgram, U. Düring and M. Wächter, *J. Cryst. Growth*, **57**(1982), 1.

AN EXPERIMENTAL METHOD OF MEASURING THE CRYSTALLIZATION FRONT TEMPERATURE

JIN WEI-QING

(Shanghai Institute of Ceramics, Academia Sinica)

HIROSHI KOMATSU

(The Research Institute for Iron, Steel and Other Metals, Tohoku University, Japan)

ABSTRACT

In studying the kinetics of crystal growth from the melt, it is extremely important to measure the crystallization front temperature. In order to carry out in situ observations of growth around room-temperature, a thermally regulating stage on polarized-light microscope was constructed. The temperature at the crystallization front of salol was measured by a c.c. thermocouple with diameter 25 μm . The results of measurement showed that using present apparatus, the rate of latent heat removal was constant in a supercooling stationary melt in the range of $\Delta T < 3.0^\circ\text{C}$. The increament of temperature at the front was about 1% of the supercooling in the melt bulk.

The thermally regulating stage we designed can be useful in the study of the kinetics of crystal growth.