

ГРАФИТ С ПИРОУГЛЕРОДНОЙ ПРОПИТКОЙ В ТЕПЛОВОЙ ЗОНЕ ДЛЯ ВЫРАЩИВАНИЯ ПРОФИЛИРОВАННОГО САПФИРА

Е.П. Андреев, А. И. Гайдук, В.А. Гурин, И.В. Гурин*,
П.В. Коневский, Л.А. Литвинов*

НТК «Институт монокристаллов», г.Харьков, Украина;

E-mail: Yevgeniy.Andreyev@gmail.com; тел.+038 (057) 341-83-36;

**Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,
г. Харьков, Украина; E-mail:igor@kipt.kharkov.ua; тел/факс +038 (057) 335-39-83*

Показана возможность полного восстановления электрофизических параметров графитовых концентраторов с использованием газофазного уплотнения пироуглеродом, что позволяет продлить срок службы концентраторов вдвое. Показано, что наиболее перспективным материалом для концентраторов в установках для выращивания сапфира является графит, связанный пироуглеродом (ГСП). Использование графита ГСП позволяет уменьшить разрушение поверхности токоприемника, концентрацию свободного углерода в кристаллизационной камере при выращивании сапфира, снизить загрязнение расплава, уменьшить его расстехиометрию, снизить степень диссоциации, газонасыщенность и повысить качество кристаллов.

ВВЕДЕНИЕ

При выращивании сапфира в установках с индукционным нагревом применяется графитовая оснастка. Основные ее достоинства - дешевизна и технологичность. Однако высокое содержание соединений углерода в зоне кристаллизации приводит к снижению качества выращиваемых кристаллов и долговечности молибденовой оснастки. Поэтому актуальным является разработка вариантов защиты поверхности графитового концентратора и поиск новых углеграфитовых материалов с высокими теплофизическими параметрами, позволяющими снизить массоперенос графита в зоне кристаллизации и повысить долговечность теплового узла.

Цель работы – создание тепловой технологической зоны на базе новых термостойких углеграфитовых материалов с высокими теплофизическими параметрами, позволяющей выращивать кристаллы высокого структурного совершенства.

1. МЕТОДЫ ЗАЩИТЫ ГРАФИТОВОГО КОНЦЕНТРАТОРА

Графитовый концентратор является одним из основных элементов тепловой зоны с индукционным нагревом. Его конфигурация, свойства графита во многом определяют электрические и теплофизические характеристики всего теплового узла. При выращивании кристаллов концентраторы изготавливают из плотных мелкозернистых графитов типа МПГ [1] (таблица [2]).

Разработаны различные конструкции концентратора. Основной целью изменения его конфигурации является формирование заданного теплового поля в зоне роста. В большинстве случаев применяют концентратор в виде полого цилиндра (рис.1, поз.2).

В процессе эксплуатации материал концентратора взаимодействует с продуктами диссоциации расплава и атмосферой кристаллизационной камеры, что приводит к его разрушению, загрязнению среды выращивания и снижению качества кристаллов. Раз-

рушение поверхности концентратора ведет к изменению его формы (рис.2) и, как следствие, к изменению электрических параметров, что является одной из основных причин нарушения параметров тепловой зоны и выхода концентратора из строя.

Физико-механические характеристики графита различных марок

Марка	Плотность, г/см ³ , не менее	Предел прочности на сжатие, МПа, не менее	Элетросопротивление, мкОм·м
МПГ-6	1,72	80	18
МПГ-8	1,78	80	15

Для предотвращения этих явлений применяют защитные покрытия. В [2] описан ряд покрытий, но они эффективны при температурах до 1000°C и не могут быть использованы при выращивании сапфира.

В [3] предложен способ защиты графитового концентратора для выращивания сапфира ($T_{пл.}=2050^\circ\text{C}$). Он заключается в нанесении на внутреннюю поверхность концентратора слоя вольфрама толщиной 2...3 мм. Как показал опыт, вольфрамовое покрытие после нескольких кристаллизаций растрескивается и осыпается из-за образования карбида вольфрама при его взаимодействии с графитом. К тому же вольфрам отслаивается от поверхности графита из-за разности коэффициента линейного расширения, что приводит к неконтролируемому изменению электрических параметров концентратора.

Интерес представляет пироуглерод, как защитное покрытие графита [2]. Это поликристаллический однофазный материал, обладающий высокой температурной и химической стойкостью. Он практически непроницаем для газов и жидкостей, не окисляется на воздухе до 400 °C. В инертной среде пироуглерод сохраняет работоспособность до 2800 °C в течение длительного времени.

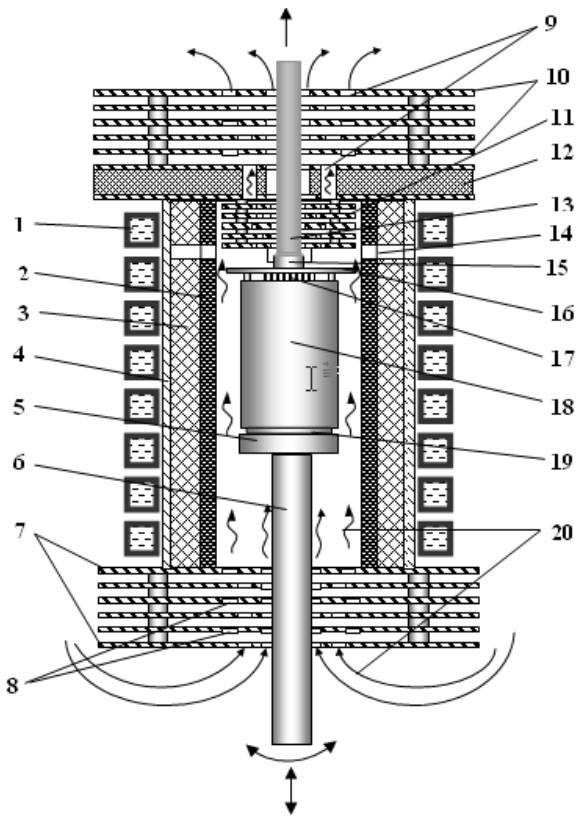


Рис.1. Схема тепловой технологической зоны:
 1 - индуктор; 2 - графитовый концентратор;
 3 - графитовый теплоизолятор; 4 - кварцевый стакан;
 5 - подставка тигля; 6 - нижний шток;
 7 - нижние экраны; 8,9 - шунтирующие отверстия;

10 - верхние экраны; 11 - внутренние экраны;
 12 - пенографитовый экран; 13 - кристалл; 14 -
 смотровое окно; 15 - формообразователь; 16 - от-
 ражающий экран; 17 - пучок капилляров (пьеде-
 стал); 18 - тигель; 19 - дистанционное кольцо; 20 -
 направление конвективных потоков

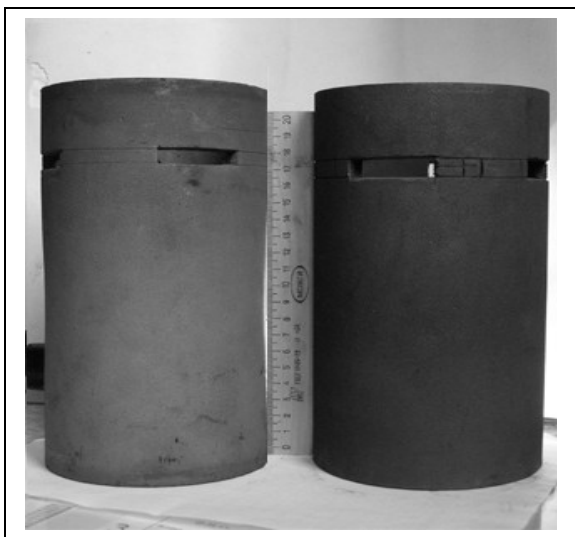


Рис.2. Графитовые концентраторы после наработки: слева – 830 ч, справа – новый

В [4] на поверхность графитового концентратора для его защиты наносили слой пироуглерода толщиной 1...12 мкм, что позволило увеличить срок его службы и повысить оптическую прозрачность ротовой поверхности сапфировых изделий. Однако тонкое защитное пироуглеродное покрытие в процессе эксплуатации не намного продлевает срок службы концентратора так как со временем растрескивается, а графит рекристаллизуется и меняет свои электрические параметры.

2. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПИРОУГЛЕРОДНОГО ГАЗОФАЗНОГО СИНТЕЗА ДЛЯ ВОССТАНОВЛЕНИЯ РАБОЧИХ ПАРАМЕТРОВ ГРАФИТОВЫХ КОНЦЕНТРАТОРОВ

Для восстановления рабочих параметров графитовых концентраторов разработан метод с использованием радиального газофазного синтеза [5] (рис. 3).

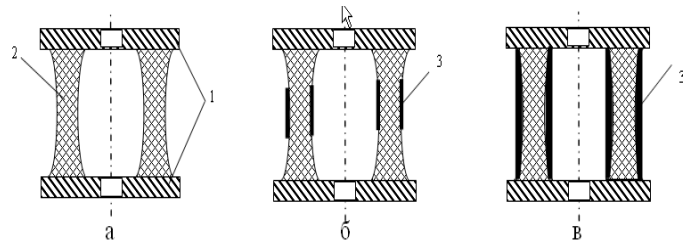


Рис. 3 Схема восстановления графитовых концентраторов:

а – графитовый концентратор, закрепленный между токопроводами до начала восстановления;
 б – начальная стадия восстановления; в – восстановленное изделие; 1 – токопроводы; 2 – графитовый концентратор; 3 – осажденный пироуглерод

Восстановление графитовых изделий заключается в избирательном осаждении пироуглерода в среде углеродсодержащего газа (метана). Толщина осажденного слоя определяется различной величиной нагрева участков концентратора с разной степенью износа при пропускании через него электрического тока. Графитовый концентратор закрепляют между токопроводами в камере с протоком углеродсодержащего газа (метана) и пропускают через концентратор электрический ток (см. рис.3).

Так как толщина стенок концентратора в местах износа меньше, чем на других участках, то электрическое сопротивление изношенных участков выше, поэтому они нагреваются сильнее. Температуру этих участков контролируют термопарой. При достижении температуры пиролиза метана (~850 °С) на дефектной области начинается осаждение пироуглерода (см. рис. 3, б). Скорость осаждения пироуглерода прямо пропорциональна температуре на поверхности концентратора. С ростом толщины стенки электрическое сопротивление в этом месте падает. Температура участка понижается, скорость осаждения пироуглерода падает. Таким образом, процесс восстановления концентратора – саморегулируемый. Регулируя величину тока и контролируя

температуру концентратора, можно добиться полного восстановления его первоначальной формы (см. рис.3, в).

На рис 4 показаны изменения мощности на нагревателе (при температуре расплава) в процессе эксплуатации при использовании восстановленного и обычного токоприемника. После восстановления геометрической формы практически полностью восстанавливаются электрофизические параметры токоприемника. Таким образом, срок службы токоприемника увеличивается в среднем в два раза.

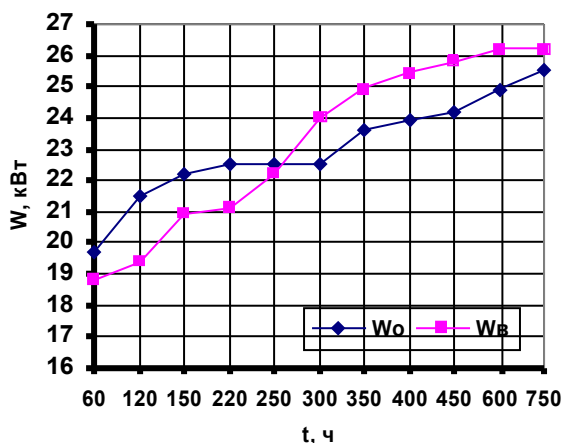


Рис. 4. Изменение мощности на графитовом концентраторе (точка плавления сырья в тигле) со временем эксплуатации: W_o – не восстановленный и W_b – восстановленный концентратор

3. ГРАФИТ С ПИРОУГЛЕРОДНОЙ ПРОПИТКОЙ (ГСП) И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ В ТЕПЛОВОЙ ЗОНЕ УСТАНОВКИ ДЛЯ ВЫРАЩИВАНИЯ САПФИРА

Проведены сравнительные испытания концентраторов из графита марок МПГ-8, ГМЗ и ГСП плотностью $1,7...1,8 \text{ г/см}^3$ в тепловой зоне установки индукционного типа «Кристалл-606» (см. рис.1). Толщина стенки концентратора для всех марок графита была 10 мм. Нагрев осуществлялся машинным или тиристорным генератором с частотой 8 кГц.

Графитовые концентраторы эксплуатировались до полного выхода их из строя. Опыты показали, что уже после 200...300 ч работы концентраторы из графитов МПГ-8 и ГМЗ начинали терять форму, что связано с выгоранием связующего графитового порошка. Частицы графита, увлекаясь конвекционными потоками, переносятся на элементы технологической оснастки и в тигель, что приводило к загрязнению газовой среды кристаллизационной камеры и расплава. Полная потеря работоспособности концентратора наблюдалась после ~1000 ч работы. При этом толщина стенки концентратора в зоне максимальной температуры уменьшалась до 6...7 мм (рис. 5), а мощность на нагревателе при получении расплава в тигле увеличивалась на 30...40% по сравнению с новым концентратором.

Концентраторы из графита ГСП показали большую стойкость к разрушению и сохраняли свои рабочие параметры в течение 1800...2000 ч (см.

рис. 5). Осыпание графита не наблюдалось, но изменение толщины стенки концентратора было такое же, как и при использовании графитов МПГ-8 и ГМЗ и начиналось в среднем после 800 ч работы. После 1800...2000 ч толщина стенки составляла 6...7 мм. При этом тепловая зона незначительно меняла свои теплофизические параметры. Мощность на нагревателе при получении расплава в тигле была в среднем на 10% выше, чем на новом концентраторе.

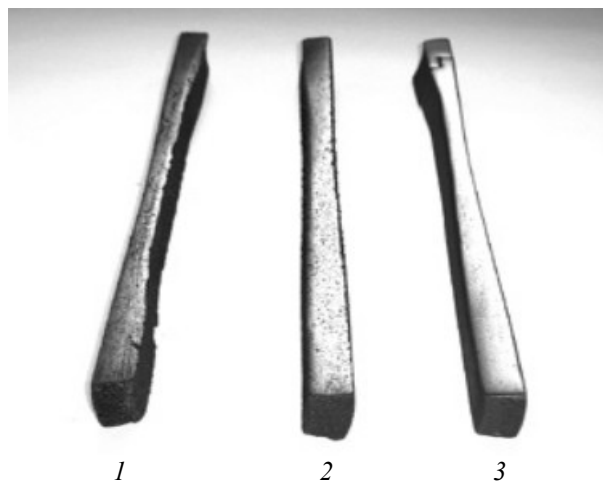


Рис. 5. Поперечный срез токоприемника в конце эксплуатации при наработке: 1 – графит ГСП – 2000 ч; 2 – графит ГМЗ – 300 ч; 3 – графит МПГ-8 – 950 ч

ВЫВОДЫ

1. Рассмотрены варианты защиты поверхности графитовых концентраторов от разрушений в условиях эксплуатации при высоких температурах.
2. Показана возможность полного восстановления геометрических и электрофизических параметров графитовых концентраторов с использованием радиального газофазного синтеза, что позволило продлить срок службы концентраторов вдвое.
3. Наиболее перспективным материалом для концентраторов в установках для выращивания сапфира является графит с пироуглеродной пропиткой (ГСП). По своим электрическим параметрам этот графит не уступает графитам марок МПГ, а по механической прочности превосходит их в несколько раз. Высокая механическая прочность графита ГСП позволяет уменьшить разрушение поверхности токоприемника и, следовательно, концентрацию свободного углерода в кристаллизационной камере при выращивании сапфира. Это позволяет снизить загрязнение расплава, уменьшить его расстехиометрию, снизить степень диссоциации, газонасыщенность и повысить качество кристаллов.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Свойства конструкционных материалов на основе углерода*: Справочник / Под ред. В.П. Соседова. М.: «Металлургия», 1975, 336 с.
2. В.С. Островский, Ю.С. Виргильев и др. *Искусственный графит*. М. «Металлургия», 1986, 272 с.

3. U. S. Patent 3,953,174 1976.
4. T.N.Yalovets, P.A.Gurjiyanis, V.N.Kurlov et al // *Cryst. Res. Technol.* 1999, №7, p.821.
5. В.А.Гурин, В.Ф.Зеленский. Газофазные методы получения углеродных и углерод-углеродных

материалов // *ВАНТ. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение».* 1999, в.4(76), с.13 - 31.

ГРАФІТ ІЗ ПІРОВОУГЛЕЦЕВИМ ПРОСОЧЕННЯМ У ТЕПЛОВІЙ ЗОНІ ДЛЯ ВИРОЩУВАННЯ ПРОФІЛЬОВАНОГО САПФІРУ

Е.П. Андреев, А.И. Гайдук, В.А. Гурин, И.В. Гурин, П.В. Коневский, Л.А. Литвинов

Показана можливість повного відновлення електрофізичних параметрів графітових концентраторів із використанням газофазного ущільнення піровуглецем, що дозволяє удвічі подовжити час роботи концентраторів. Показано, що найбільш перспективним матеріалом для концентраторів в установках для вирощування сапфіру є графіт, зв'язаний піровуглецем (ГЗП). Використання графіту ГЗП дозволяє зменшити руйнування поверхні струмоприймача, концентрацію вільного вуглецю у кристалізаційній камері при вирощуванні сапфіру, зменшити забруднення розплаву, зменшити расстехіометрію, знизити ступіть дисоціації, газонасиченість та підвищити якість кристалів.

IMPREGNATED BY THE PYROCARBON GRAPHITE IN THE HOT ZONE FOR THE PROFILED SAPPHIRE GROWING

E.P. Andreev, A.I. Gajduk, V.A. Gurin, I.V. Gurin, P.V. Konevskiy, L.A. Litvinov

The possibility of the total renovation of the electrical and physical parameters of the graphite concentrators with the use of the densification by the pyrocarbon is shown. It allows increasing of the working life of such concentrators in two times. It is shown that graphite bonded by the pyrocarbon (GBP) is the most promising material for the concentrators in the equipment for the sapphire growing. GBP usage make it possible decreasing of the current supplier surface ruining, free carbon concentration in the crystallizing chamber during the sapphire growing, melt impurity, nonstoichiometry, degree of dissociation, gas saturation and increasing of the crystal quality.