

УДК 532.5:532.78

ФИЗИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ УСЛОВИЙ ТЕПЛОМАССОБМЕНА ПРИ ВЫРАЩИВАНИИ КРУПНЫХ КРИСТАЛЛОВ МЕТОДОМ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ГОРИЗОНТАЛЬНОЙ НАПРАВЛЕННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

В. В. Гуров, А. Г. Кирдяшкин

Институт геологии и минералогии СО РАН, 630090 Новосибирск
E-mail: vladvg@igm.nsc.ru

Методом физического моделирования исследованы условия тепломассообмена в ростовом контейнере в условиях горизонтальной направленной кристаллизации тугоплавких оксидных соединений. Установлено, что увеличение толщины слоя жидкости не оказывает существенного влияния на характер и интенсивность массообмена в приповерхностной и придонной областях, однако способствует увеличению ширины центральной зоны, в которой конвективный массообмен существенно ограничен.

Ключевые слова: физическое моделирование, тепломассообмен, кристаллизация из расплава, горизонтальная направленная кристаллизация.

Введение. Существенное влияние тепломассообмена в системе на реальную структуру выращиваемых кристаллов обуславливает интерес к этому процессу. Однако специфические условия выращивания тугоплавких оксидных соединений (высокая температура и требования к атмосфере) существенно осложняют непосредственный контроль параметров ростовой системы. В настоящей работе для оценки тепломассообмена при выращивании монокристаллов хризоберилла (BeAl_2O_4) в условиях горизонтальной направленной кристаллизации (ГНК) используется метод физического моделирования.

Определяющими критериями подобия при свободноконвективном теплообмене в горизонтальном слое являются числа Прандтля и Грасгофа

$$\text{Pr} = \frac{\nu}{a}, \quad \text{Gr} = \frac{\beta g \Delta T l^3}{\nu^2}$$

(ν — кинематическая вязкость; a — температуропроводность; β — температурный коэффициент объемного расширения; g — ускорение свободного падения; ΔT — характерный перепад температуры; l — толщина слоя) [1]. В случае горизонтального слоя жидкости, подогреваемого снизу и охлаждаемого сверху, при $\text{Pr} > 15$ определяющим критерием является число Рэлея $R = \text{Gr Pr}$ [2]. В случае свободноконвективных течений, возникающих при наличии горизонтального градиента температуры, определяющим критерием подобия также является число Рэлея [2].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 10-08-00441-а, 11-05-00543) и Совета по грантам Президента РФ по государственной поддержке ведущих научных школ РФ (грант № НШ-65804.2010.5).

© Гуров В. В., Кирдяшкин А. Г., 2012

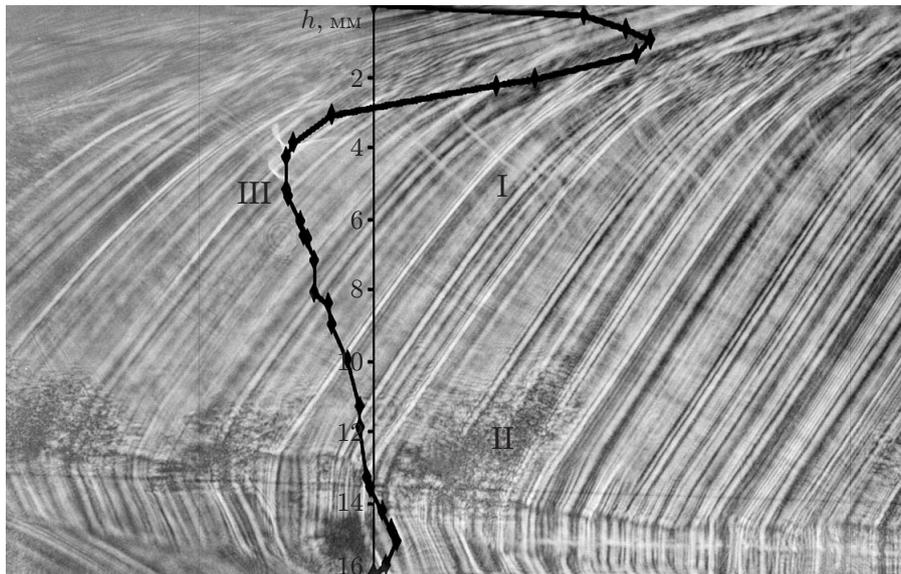


Рис. 1. Теневая картина фрагмента продольного сечения кристалла $\text{BeAl}_2\text{O}_4:\text{Tl}^{3+}$:
 I — концентрационная полосчатость, II — области захвата включений, III — профиль скоростей потоков в слое жидкости толщиной 16 мм

Поскольку возникновение свободноконвективных течений в условиях ГНК обусловлено наличием горизонтального градиента температуры, в этом случае определяющим критерием подобия также является число Рэлея $R = \beta g \Delta T l^3 / (a\nu)$.

Методика проведения экспериментов и используемая аппаратура. Значения чисел Прандтля и Грасгофа для расплава хризоберилла рассчитаны в соответствии с теорией подобия в теплопередаче [3]. Поскольку в литературе отсутствуют данные о вязкости и температуропроводности расплава BeAl_2O_4 , в расчетах использованы известные значения для расплава Al_2O_3 , являющегося основным компонентом хризоберилла (массовая доля Al_2O_3 в хризоберилле приблизительно равна 80 %). Необходимые значения теплофизических величин взяты из работы [4]. Для реальных условий процесса кристаллизации хризоберилла методом ГНК с учетом указанных допущений получены значения безразмерных величин $\text{Pr} = 16,67$, $\text{Gr} = 1,74 \cdot 10^6$ при градиенте температуры, определяемом с помощью максимальной температуры теплового поля и температуры фронта кристаллизации.

В качестве модельной жидкости использовался этиловый спирт ($\text{Pr} = 14$, $R = 1,04 \cdot 10^8$, $\text{Gr} = 7,43 \cdot 10^6$) с добавлением алюминиевой пудры для визуализации гидродинамических потоков. Предварительные модельные эксперименты проводились в кювете из органического стекла, длина которой равна 100 мм, толщина слоя жидкости составляла 16 мм [5, 6]. На рис. 1 показан экспериментально полученный профиль скоростей потоков в соответствующем масштабе, наложенный на теневую картину продольного сечения кристалла хризоберилла. Существенное искривление фронта кристаллизации в верхней части рис. 1 обусловлено не термокапиллярной конвекцией, а мощным приповерхностным потоком и большой теплопроводностью расплава. В условиях реального роста термокапиллярная конвекция отсутствует, о чем свидетельствует статичное поведение частиц материала контейнера, плавающих на поверхности расплава, поэтому в модельных экспериментах она не учитывалась. Четко прослеживаемая зависимость между характером, направлениями, скоростями потоков жидкости и секториальным строением и локализацией зон захвата включений реального кристалла свидетельствует о том, что параметры модели выбраны правильно. Поэтому аналогичный методический подход использован при модели-

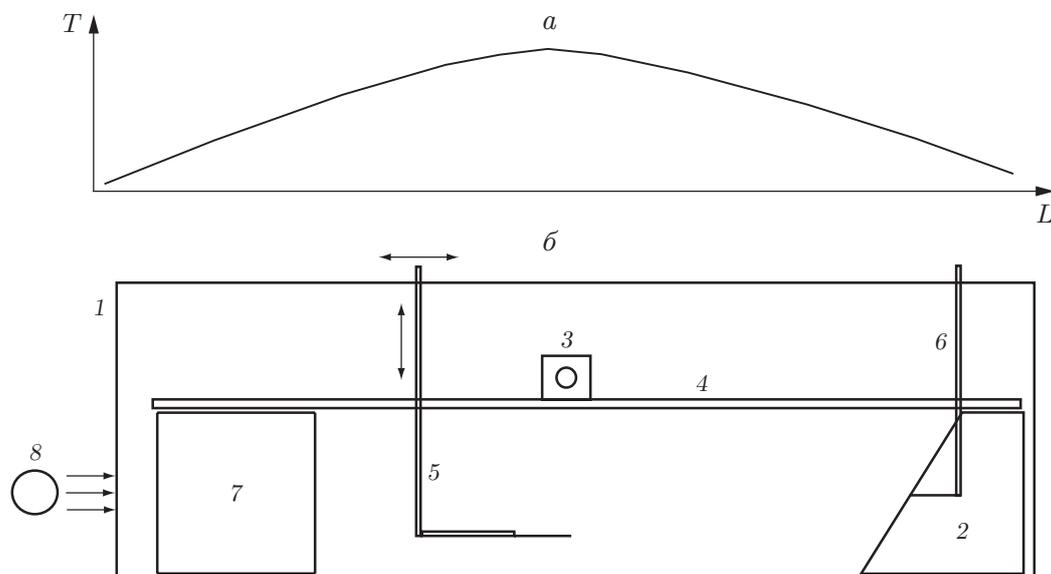


Рис. 2. Схема модельного эксперимента:

a — конфигурация теплового поля, *b* — схема модельной экспериментальной установки (1 — кювета, 2 — изотермический блок, 3 — нагреватель, 4 — металлическая пластина, 5, 6 — термопары, 7 — перемещаемый блок из оргстекла, 8 — щелевой осветитель)

ровании изменений условий теплообмена при увеличении геометрических размеров кристаллизационного контейнера.

Для проведения модельных экспериментов использовалась прямоугольная кювета размером $100 \times 100 \times 260$ мм (рис. 2) из органического стекла толщиной 8 мм. Для уменьшения потерь тепла лицевая стенка кюветы изготавливалась в форме пакета из двух трехмиллиметровых пластин оргстекла с воздушной прослойкой толщиной 3 мм. Изотермическая поверхность, моделирующая фронт кристаллизации, представляла собой наклонную боковую стенку пустотелого медного блока, через который постоянно прокачивалась вода фиксированной температуры. Угол наклона моделирующей фронт кристаллизации поверхности к плоскости нагревательной пластины составил 60° , что соответствует реальному углу наклона фронта кристаллизации. Нагреватель представлял собой бифилярно навитый спиральный элемент из нихрома, герметично встроенный в отверстие алюминиевого бруска размером $15 \times 15 \times 100$ мм. Последний крепился в середине пластины из титана толщиной 1 мм, передающей тепло при непосредственном контакте с модельной жидкостью, при этом формировалась требуемая конфигурация теплового поля.

Конструкция нагревателя и используемые материалы подбирались таким образом, чтобы полученная конфигурация теплового поля соответствовала реально существующей в процессе роста кристаллов. Нагревательная пластина одним концом опиралась на изотермический медный блок, а другим — на блок из оргстекла, перемещение которого позволяло менять горизонтальный размер слоя жидкости. Температура контролировалась нихром-константановыми термопарами (диаметры проводников равны 100 мкм), одна из которых была закреплена на рабочей поверхности медного изотермического блока, а другая — на специальном кронштейне, позволяющем перемещать ее спай горизонтально и вертикально в объеме жидкости. Положение спая этой термопары в пространстве кюветы контролировалось и измерялось катетометром КМ-8, закрепленным на специальной перемещаемой платформе. Холодные спаи термопар были погружены в дьюаровский сосуд с водно-ледовой смесью. Величина термоЭДС измерялась цифровыми вольтметрами Ш-58003.

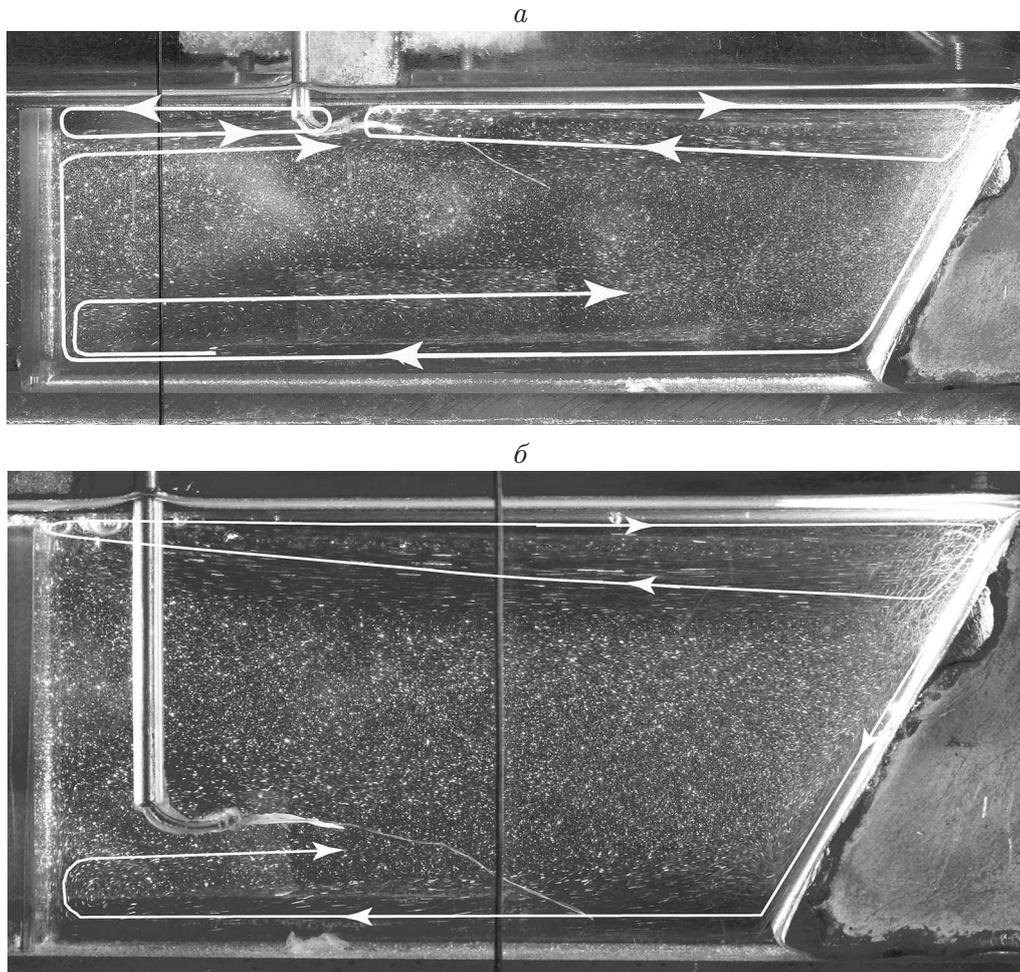


Рис. 3. Направления основных потоков жидкости:

a — градиенты температуры на начальной стадии кристаллизации разнонаправлены; *б* — градиент температуры с максимумом вблизи заднего (левого) края кюветы однонаправлен

Для визуализации потоков в рабочую жидкость добавлялась мелкая фракция алюминиевой пудры. Фотосъемка конфигурации потоков и скоростей движения частиц проводилась с помощью цифровой зеркальной фотокамеры Canon-20D. Обработка фотографий и измерение длины треков частиц осуществлялись с использованием графического редактора Adobe Photoshop 10.

В данных экспериментах моделировались две существенно различающиеся стадии процесса. В первом случае рассматривалась начальная стадия кристаллизации, на которой контейнер располагается относительно нагревателя таким образом, что его части находятся в зонах с разными знаками градиентов температур (рис. 3,*a*), во втором случае — конечная фаза кристаллизации, когда задний борт контейнера прошел точку, в которой температура максимальна (рис. 3,*б*). Измерения температур и скоростей потоков проводились на расстоянии $5 \div 8$ мм от изотермической поверхности, вблизи заднего борта ($10 \div 12$ мм) и в окрестности точки, в которой значения температуры максимальны (в первом случае).

Результаты исследований. Проведенные эксперименты позволили построить профили температур (рис. 4) и скоростей потоков жидкости (рис. 5) на разных участках исследуемой системы. Распределение температуры по высоте (см. рис. 4) свидетельствует об устойчивой стратификации жидкости в слое. В таких условиях свободноконвективные

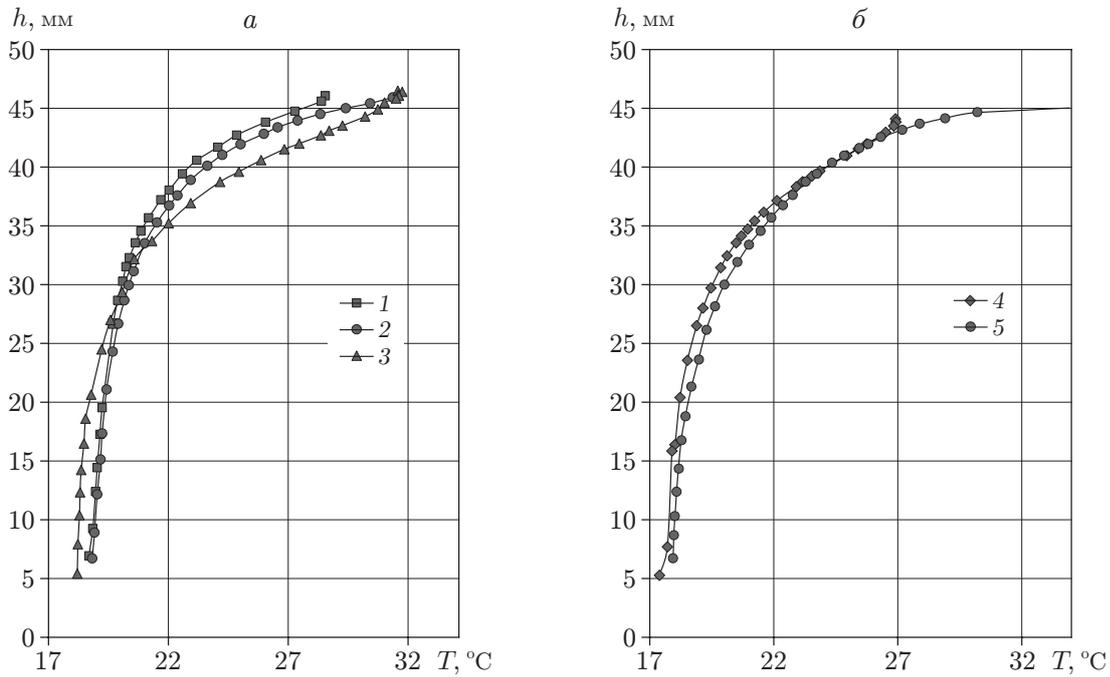


Рис. 4. Профили температур в кювете при моделировании тепломассопереноса на начальной (а) и конечной (б) стадиях ГНК на различных расстояниях от “носика” контейнера:

1 — $l = 25$ мм, 2 — $l = 72$ мм, 3 — $l = 146$ мм, 4 — $l = 30$ мм, 5 — $l = 82$ мм

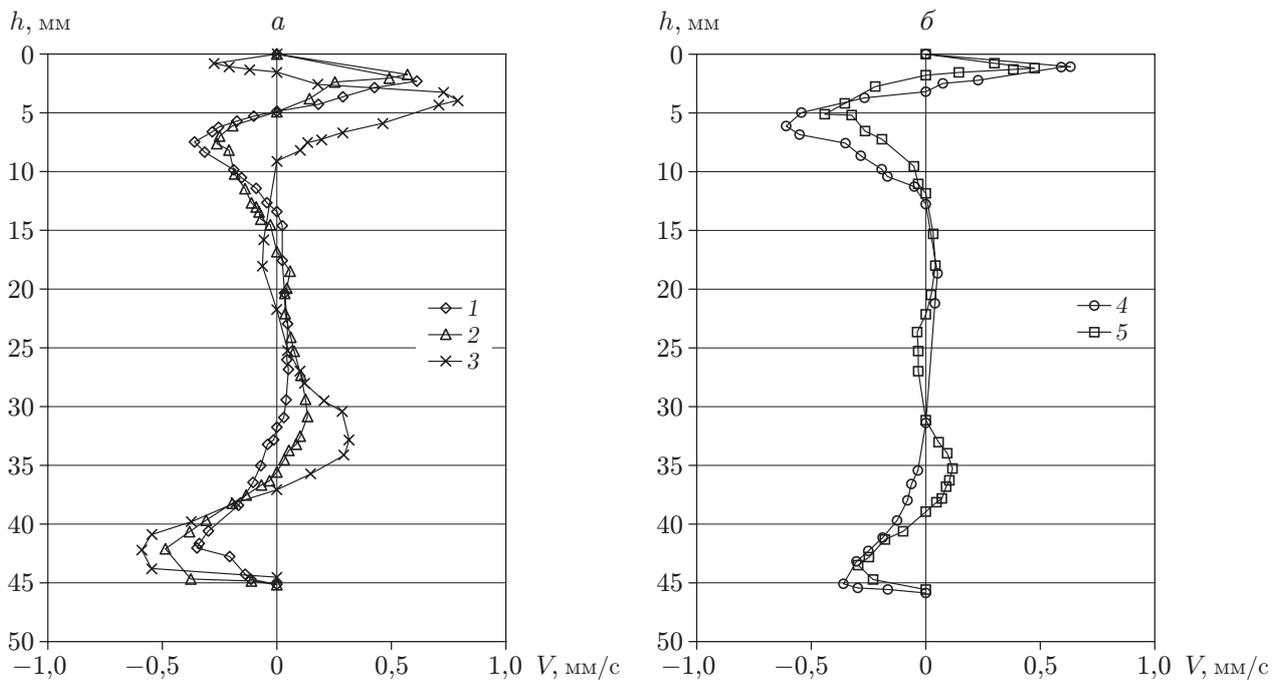


Рис. 5. Профили скоростей потоков жидкости на начальной (а) и конечной (б) стадиях ГНК на различных расстояниях от “носика” контейнера (обозначения те же, что на рис. 4)

течения могут существовать только при наличии горизонтального градиента температуры.

Сравнительный анализ данных, полученных для слоя жидкости толщиной 16 мм, с данными моделирования тепломассопереноса в слое жидкости толщиной 46 мм показал, что вследствие увеличения толщины слоя жидкости процессы массообмена существенно изменяются. В первом случае характерное тепловое поле с максимальным значением температуры в его середине обуславливает формирование симметричных несвязанных гидродинамических структур, но при увеличении толщины слоя жидкости подобная обособленность нарушается — в приповерхностной области образуются два симметрично расположенных вихря (см. рис. 3, *a*). Однако мощный поток, движущийся вдоль поверхности от зоны нагрева к фронту кристаллизации, формирует не только приповерхностный вихрь, но и достаточно интенсивный поток, направленный вниз, вдоль изотермической поверхности фронта кристаллизации, и переходящий затем в обратное придонное течение, которое обеспечивает активный массоперенос по всей длине нижней части жидкого слоя. Далее этот поток, достигнув конца контейнера, частично поднимается вдоль заднего борта и сливается с обратным потоком второго приповерхностного вихря, образовавшегося за зоной с максимальной температурой. Однако большая его часть разворачивается, замедляется и рассеивается в средних слоях, в результате чего формируется обширная область, которая характеризуется достаточно слабым конвективным массообменом (см. рис. 3, *a*).

Поскольку геометрические и тепловые параметры установок для выращивания кристаллов остаются неизменными и допускают изменения в рассматриваемом диапазоне размеров ростовых контейнеров, граничные условия выращивания кристаллов толщиной 16 и 46 мм можно считать подобными. На основе полученных данных о влиянии характера тепломассообмена в слое толщиной 16 мм на реальную структуру выращенных кристаллов хризоберилла проанализированы изменения структуры гидродинамических потоков в более толстых слоях и проблемы, которые могут возникнуть в процессе получения крупных кристаллов методом ГНК в результате этих изменений.

Приповерхностные потоки, определяющие интенсивность массообмена в области свободной поверхности расплава и, таким образом, контролирующие процессы испарения и выноса растворенных и механических примесей, в двух рассматриваемых случаях подобны. Поэтому очевидно, что эти процессы сохраняются независимо от толщины слоя расплава. Появление интенсивного придонного потока при увеличении толщины слоя жидкости должно приводить к уменьшению концентрации отесняемых фронтом кристаллизации газовых примесей в придонной области и, следовательно, уменьшать вероятность захвата в нижней части растущего кристалла “шторок” газовых включений, характерных при выращивании кристаллов небольшой толщины. В случае выращивания хризоберилла интенсивный массообмен, возникающий в придонной области, потребует дополнительного контроля на стадии термоподготовки расплава вследствие возможности сохранения и переноса в область кристаллизации порций расплава, сохраняющих структурный мотив высокотемпературной модификации, что может препятствовать процессу метастабильного затравления низкотемпературной фазы [7]. В то же время модельные эксперименты показали, что увеличение толщины слоя жидкости наряду с формированием интенсивных гидродинамических потоков в приповерхностной и придонной областях обуславливают появление обширной центральной зоны, в которой скорости движения жидкости незначительны. При этом, если сопоставить структуру потоков (см. рис. 3) и профили скоростей (см. рис. 5), нетрудно заметить, что по мере выхода контейнера из области с максимальной температурой теплового поля конвективный массообмен становится еще более слабым.

С одной стороны, слабый массообмен должен способствовать формированию основного объема кристалла сектором роста заданной грани, развитие которого будет определяться

затравочным кристаллом. Однако с другой стороны, подобные условия будут способствовать накоплению на фронте кристаллизации отгесняемых им примесей — загрязняющих посторонних примесей; растворенных газов, состоящих из продуктов диссоциации расплава и атмосферы кристаллизации; присутствующих в расплаве легирующих компонентов с эффективным коэффициентом распределения, не равным единице. Чрезмерное накопление подобных примесей приводит к захвату их фронтом кристаллизации в виде “шторок” включений и формированию интенсивной концентрационной полосчатости. Вследствие наличия подобных дефектов оптическое качество выращенных кристаллов резко снижается.

Таким образом, характерная геометрия теплового поля, определяемая конструктивными особенностями метода ГНК (зональный нагрев и экранировка теплового потока снизу ростовой платформой, на которой расположен контейнер), не способствует созданию оптимальной гидродинамической обстановки в расплаве при выращивании крупных монокристаллов. Поэтому для решения данной задачи требуется уменьшить негативное воздействие указанных факторов. В первую очередь необходимо повысить точность поддержания температурного режима и скорости кристаллизации, а также изменить геометрию теплового поля ростовой системы.

Выводы. В результате проведенных модельных экспериментов показано, что с увеличением толщины слоя жидкости в случае разнонаправленных градиентов температуры, имеющей максимальное значение в середине контейнера, вблизи свободной поверхности расплава сохраняются симметричные гидродинамические структуры. Наблюдаемая в тонких (толщиной 16 мм) слоях жидкости обособленность объемов, находящихся в зонах с разными знаками градиентов температуры, при увеличении толщины нарушается вследствие появления мощного придонного потока, движущегося по всей длине контейнера.

Увеличение толщины слоя жидкости обуславливает формирование в средней части этого слоя обширной области, характеризующейся достаточно слабым конвективным массообменом.

При переходе слоя жидкости в зону температурного градиента одного знака конвективные потоки в его середине становятся еще более слабыми.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Кирдяшкин А. Г., Кирдяшкин А. А.** Возникновение турбулентной свободной конвекции в горизонтальном слое и режим конвекции в нижней мантии // Докл. АН. 1998. Т. 362, № 3. С. 404–406.
2. **Kirdyashkin A. G.** Thermogravitational and thermocapillary flows in a horizontal temperature gradient // J. Heatmass Transfer. 1984. V. 27, N 8. P. 1205–1218.
3. **Шлихтинг Г.** Теория пограничного слоя. М.: Наука, 1969.
4. **Маурах М. А.** Жидкие тугоплавкие окислы / М. А. Маурах, Б. С. Митин. М.: Металлургия, 1979.
5. **Гуров В. В., Кирдяшкин А. Г.** Секториальное строение кристаллов хризоберилла, выращенных методом горизонтальной направленной кристаллизации // Неорган. материалы. 2001. Т. 37, № 1. С. 52–55.
6. **Gurov V. V., Tsvetkov E. G., Kirdyashkin A. G.** Features of beryllium aluminate crystal growth by the method of horizontally oriented crystallization // J. Cryst. Growth. 2003. V. 256. P. 361–367.
7. **Gurov V. V., Tsvetkov E. G.** Specific character of melt growth of low-temperature phase of aluminum beryllate // J. Cryst. Growth. 2008. V. 310. P. 229–233.

*Поступила в редакцию 9/VII 2010 г.,
в окончательном варианте — 28/II 2011 г.*