

ХИМИЧЕСКИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ Mo–W–Al₂O₃ ПРИ ВЫРАЩИВАНИИ КРИСТАЛЛОВ ЛЕЙКОСАПФИРА ИЗ РАСПЛАВА

© 2012 г. Д. В. Костомаров, Х. С. Багдасаров, Е. В. Антонов

Институт кристаллографии РАН, Москва

E-mail: bagdasarov@ns.crys.ras.ru

Поступила в редакцию 13.12.2010 г.

Рассмотрены основные химические реакции, протекающие в системе Mo–W–Al₂O₃ при $T = 2400$ К и $P = 1$ бар в условиях инертной контролируемой атмосферы. Определены механизмы окисления Mo и W продуктами диссоциативного испарения расплава. Установлено, что при формально невысокой доли испаряющегося Al₂O₃ многократно повторяющиеся процессы испарение–конденсация и окисление–восстановление создают неблагоприятные условия для функционирования W-нагревателя и Mo-содержащих элементов конструкций теплового узла. Определено, что на деградацию W-нагревателя также могут оказывать влияние газообразные оксиды Mo (MoO и MoO₃). Детальное исследование химических процессов должно способствовать оптимизации параметров выращивания кристаллов лейкосапфира из расплава.

ВВЕДЕНИЕ

В процессе кристаллизации лейкосапфира из расплава возможно активное взаимодействие компонентов диссоциативного испарения расплава Al₂O₃ с материалами теплового узла кристаллизационной установки [1]. Такого рода химические процессы оказывают негативное влияние как на качество кристаллизуемого материала, так и на аппаратуру – особенно на W-нагреватель. Ранее были проведены расчеты системы Mo–W–O₂ [2], однако для более полной картины процессов окисления необходимо учитывать и собственно кристаллизуемое вещество. Рассмотрение химических реакций, происходящих в системе Mo–W–Al₂O₃, кроме чисто научных целей позволит оптимизировать параметры процесса выращивания кристаллов лейкосапфира из расплава. Для удобства изложения материала авторы в настоящей работе позволили себе ограничиться рассмотрением системы только при $T = 2400$ К и $P = 1$ бар, что отвечает условиям кристаллизации лейкосапфира в инертной контролируемой атмосфере [3]. Такое допущение вполне обоснованно в силу большого количества химических реакций, описывающих происходящие процессы, действие которых нельзя не учитывать. Расчет свободной энергии Гиббса индивидуальных веществ осуществлялся по стандартной методике [4]; расчет системы проводился методом минимизации свободной энергии Гиббса с использованием программы DIANIK (метод Монте-Карло) [5], а определение направления индивидуальной химической реакции определялось по знаку $\Delta G_{\text{реакц}}$ и по изотерме Вант–Гоффа [6].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Расчет состава газовой фазы системы при соотношении компонентов Mo : W : Al₂O₃ = 1:1:1 приведен в табл. 1. В табл. 2 представлена доля твердых (Mo и W) и жидкой (Al₂O₃) фаз, находящихся в равновесии с газовой фазой. Как видно из приведенных данных, при создании контролируемой атмосферы (аргона) доля испаряющегося расплава Al₂O₃ невелика, следовательно, должна быть и невелика доля окисленных форм Mo и W. На первый взгляд вывод кажется вполне справедливым, но далее будет показано, что это не совсем правильно. Дело в том, что методом минимизации свободной энергии Гиббса можно оценить фазовые и количественные отношения компонентов конечного состояния химической системы без анализа всех реакций в процессе установления такого рода равновесия [7]. В процессе роста кристаллов возможен неоднократный переход фаз из одного агрегатного состояния в другое как в виде обычного физического процесса, так и за счет промежуточных химических реакций с образованием неустойчивых соединений или простых веществ. Таким образом, для более полного понимания процесса необходимо учитывать химические реакции, наиболее полно отражающие ситуацию, возникающую в ростовой камере.

Испарение расплава Al₂O₃ происходит преимущественно инконгруэнтно с выделением в газовую фазу Al-содержащих соединений (Al₂O₂, Al₂O, AlO₂, AlO), элементарного Al, а также O и O₂ [8]. Как видно из табл. 1, доля этих веществ не превышает $n \times 10^{-5}$ на моль Al₂O₃ [9], тем не менее они способны играть заметную роль в процессах

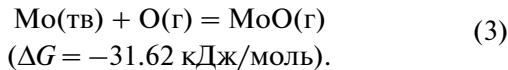
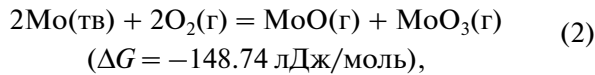
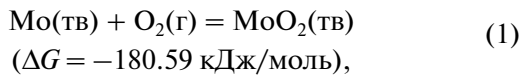
Таблица 1. Состав газовой фазы системы Mo : W : Al₂O₃ = 1 : 1 : 1 (без учета контролируемой атмосферы – Ar)

Компонент	Концентрация (относит. моль %)	Компонент	Концентрация (относит. моль%)
O	2.921	MoO	14.242
O ₂	0.037	MoO ₂	3.441
Al	44.484	MoO ₃	0.164
Al ₂	5 × 10 ⁻⁶	Mo ₂ O ₆	5 × 10 ⁻¹²
AlO	4.976	W	4 × 10 ⁻⁶
AlO ₂	0.049	WO	0.007
Al ₂ O	7.889	WO ₂	0.395
Al ₂ O ₂	0.306	WO ₃	20.474
Al ₂ O ₃	0.006	W ₂ O ₆	9 × 10 ⁻⁷
Mo	0.607	W ₃ O ₉	9 × 10 ⁻¹¹
Mo ₃ O ₉ , Mo ₄ O ₁₂ , Mo ₅ O ₁₅	n × 10 ⁻¹⁵ – n × 10 ⁻²⁹	W ₄ O ₁₂ , W ₅ O ₁₅	n × 10 ⁻¹⁷ – n × 10 ⁻²⁴

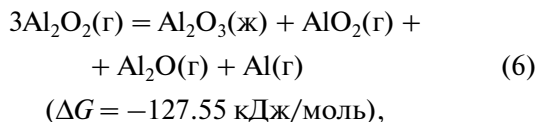
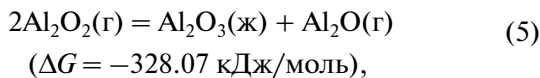
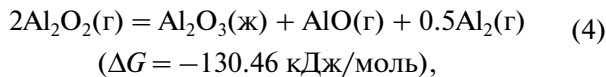
окисления Mo и W. Рассмотрим окисление каждого из металлов по отдельности.

Окисление Mo возможно тремя способами: окисление O или O₂, взаимодействием с Al-содержащими соединениями, совместным действием первых двух процессов [10].

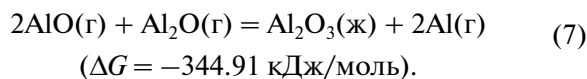
Реакции I типа:



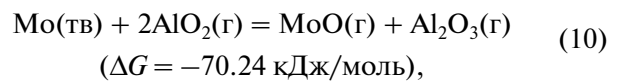
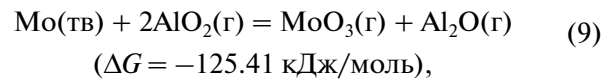
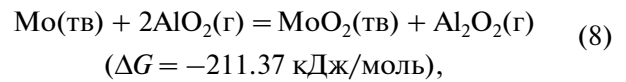
Прежде чем рассмотреть реакции окисления II типа, следует заметить, что химически активные Al-содержащие компоненты преимущественно образуются при диспропорционировании (одновременном окислении одной части Al и восстановлении – другой) Al₂O₂:



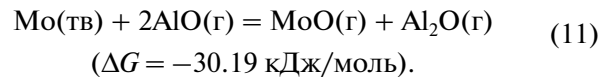
при этом кажущееся возможное преобладание Al₂O над остальными видами устраняется за счет протекания реакции



Таким образом, **II тип процессов окисления Mo** преимущественно происходит с участием AlO₂:



и в меньшей степени с участием AlO:



В реакциях III типа активную роль играют Al₂O₂ и Al₂O, которые в чистом виде реагировать с Mo не могут:

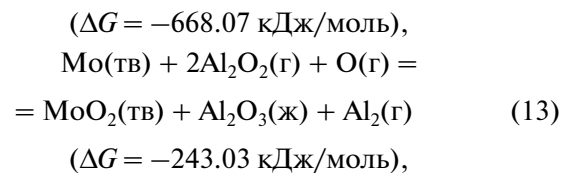
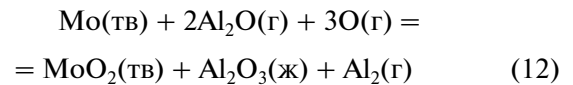
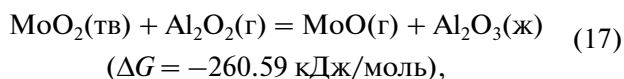
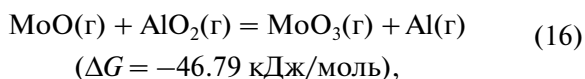
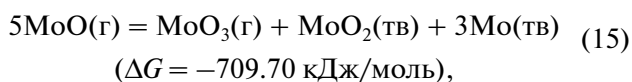
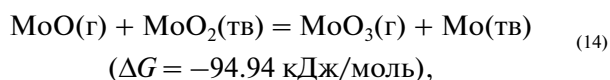


Таблица 2. Состав твердой и жидкой фаз системы Mo : W : Al₂O₃ = 1 : 1 : 1, находящихся в равновесии с газовой фазой (T = 2400 К, P = 1 бар)

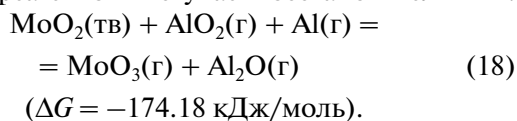
Вещество	Концентрация (в моль вещества)
Mo(тв)	0.99999509
W(тв)	0.99999431
Al ₂ O ₃ (ж)	0.99998994

(параллельно возможно образование Al вместо Al₂, а также вероятны реакции с участием смесей Al₂O + Al₂O₂ (AlO) и O₂ (O)).

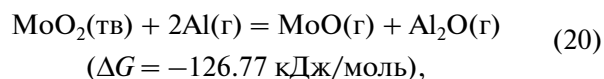
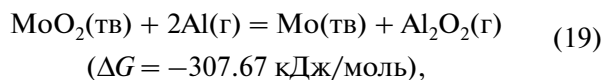
Представленные реакции не исчерпывают весь процесс окисления Mo. Поскольку в системе образуются оксиды с различными степенями окисления Mo, то между ними осуществимы реакции, равно как и реакции с другими компонентами газовой фазы, обладающими восстановительными свойствами. Поэтому, с одной стороны, будут образовываться оксиды Mo с более высокой степенью окисления, а с другой, идти процессы восстановления вплоть до образования элементарного Mo. Эти процессы хорошо описываются реакциями:



а также реакцией окисления, в которой в качестве одного из реагентов выступает восстановитель – Al:



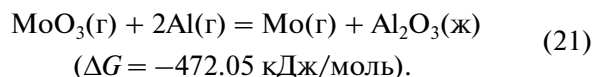
Кажется, что наличие твердого MoO₂ в системе должно оказывать положительное действие: во-первых, пассивировать поверхность Mo-лодочки; во-вторых, выводить кислород из кругооборота и тем самым избежать окисления W-нагревателя, тем более, что диспропорционирование диоксида молибдена начинается при $P \leq 5.26 \times 10^{-2}$ бар [11], а переход в газообразное состояние происходит при $P \leq 1.01 \times 10^{-2}$ бар [12]. В действительности твердый MoO₂, образующийся на ряде этапов эволюции системы, помимо реакций (14), (17), (18) может также взаимодействовать с Al (и Al₂):



что приводит к практически полному его удалению из системы.

Приведенные уравнения химических реакций позволяют сделать заключение, что в системе происходят циклические процессы вида окисление–восстановление, а также многократный переход Mo в виде оксидов в газовую фазу с после-

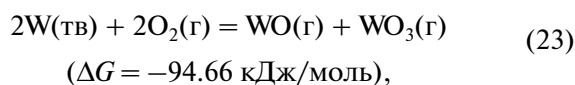
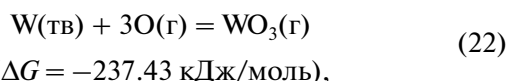
дующим переосаждением в твердую фазу либо в виде MoO₂, либо в элементарном состоянии. Также Mo может переходить и в газообразное состояние в количествах, превышающих значения для обычного физического испарения ($\sim 1 \times 10^{-5}$ моль [13]), за что ответственна реакция



Данные процессы, сопровождающиеся многократными переходами твердое тело → газ, влекут за собой частичное разрушение краев Mo-лодочки, а также образование наростов Mo-содержащих оксидных фаз переменного состава [14] на материалах ростовой камеры, что при многократном повторении ростовых циклов должно приводить к разрушению теплового узла.

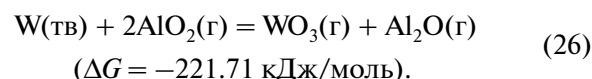
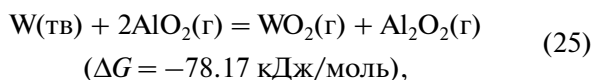
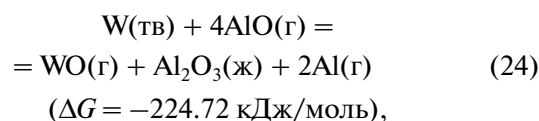
Образование продуктов диссоциативного испарения расплава и газообразных оксидов Mo может негативно сказываться и на состоянии W-нагревателя. Рассмотрим подробнее химические процессы с участием данных компонентов системы.

Прежде всего следует выделить реакции окисления W за счет непосредственного взаимодействия с кислородом:

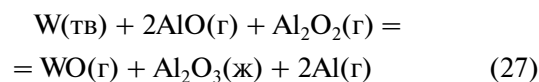


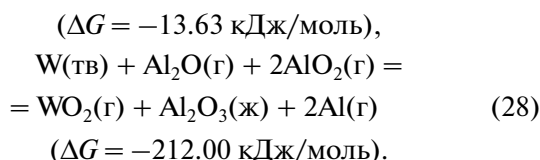
а также реакции окисления с образованием только WO₂ или WO₃ (но не WO). Среди оксидов W при $P = 1$ бар наиболее устойчивой формой является WO₃, в то время как WO₂ и WO могут самопроизвольно диспропорционировать [15], а твердый WO₂ в данных термодинамических условиях вообще не может образовываться [16].

Также активное окисление W возможно и газообразными Al-содержащими соединениями:

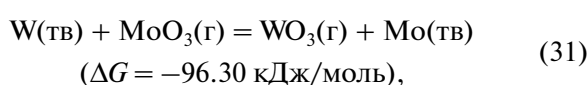
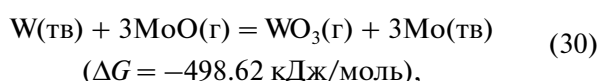
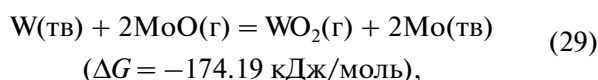


Другие Al-содержащие оксиды, непосредственно взаимодействующие с W, не могут участвовать в процессах окисления: Al₂O₂ в паре с AlO; а Al₂O – с AlO₂:

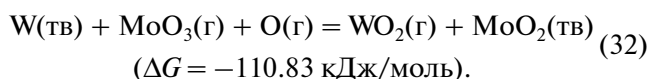




Окисление W-нагревателя возможно и за счет взаимодействия с газообразными оксидами MoO и MoO₃ (твердый MoO₂ взаимодействовать с W не может, так как конструктивно они не соприкасаются):



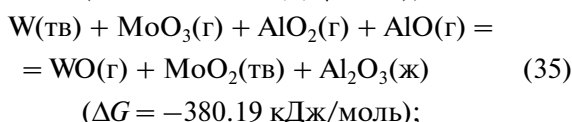
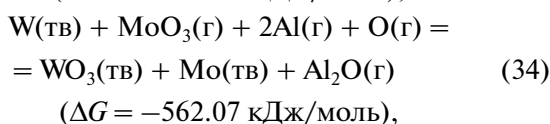
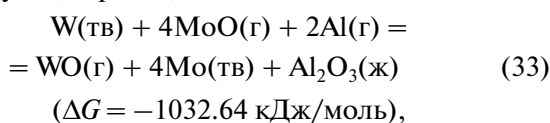
а также стоящей несколько обособленно реакции с участием не только MoO₃, но и атомарного O:



Приведенные реакции объясняют губительное воздействие процессов подобного рода на W-нагреватель, так как при взаимодействии происходит удаление с его поверхности части материала в виде газообразных оксидов, при этом не исключено и одновременное осаждение на нагреватель твердой фазы (Mo и MoO₂).

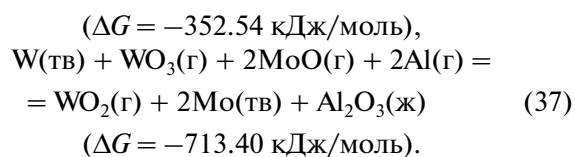
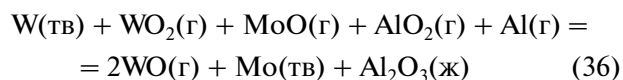
Еще одной группой реакций, описывающей окисление W, являются реакции совместного воздействия на нагреватель оксидов Mo и Al-содержащих продуктов испарения расплава. Подобные реакции скорее всего являются преобладающими и, следовательно, должны наиболее полно описывать химическую картину поведения системы. Ключевую роль играют

следующие реакции:



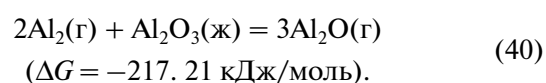
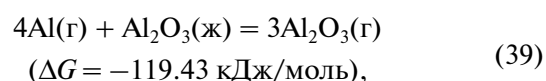
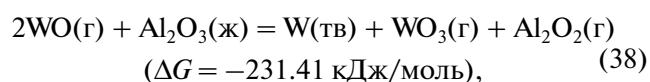
(также возможны и реакции с участием Al₂ и O₂).

Наконец, возможны и реакции, в которых с W-нагревателем взаимодействуют не только соединения Mo и Al, но и образовавшиеся ранее газообразные продукты окисления самого W:

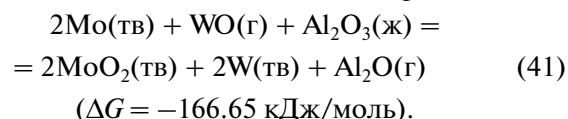


Образование твердого Mo по реакциям (33), (34), (36) и (37) подтверждает высказанную ранее мысль о его активном переосаждении на стенки ростовой камеры и на нагреватель. Образование в ряде случаев жидкой фазы Al₂O₃ также является негативным фактором, поскольку осаждение расплава возможно не только обратно в контейнер, но и в других местах (все тот же нагреватель, теплозащитные экраны и т.д.).

При рассмотрении процессов взаимодействия в исследуемой системе нельзя не учитывать и тот факт, что ряд веществ (WO; Al; Al₂) может непосредственно взаимодействовать с расплавом Al₂O₃:

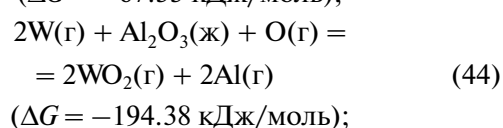
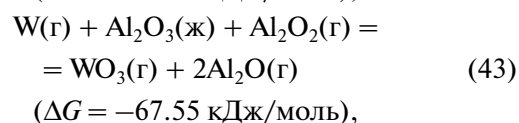
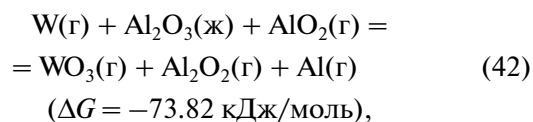


Дополнительное негативное воздействие WO проявляется еще и в том, что в его присутствии возможно взаимодействие Mo-лодочки с расплавом:

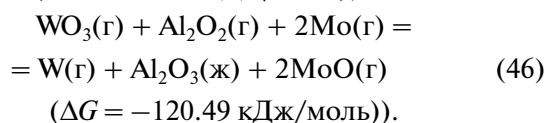
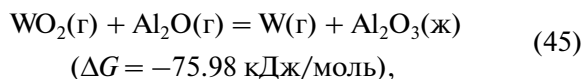


Также в процессах взаимодействия с расплавом важную роль может играть и газообразный W, который, хотя непосредственно сам по себе и не может реагировать с расплавом, может участвовать в реакциях вместе с оксидами Al или с O.

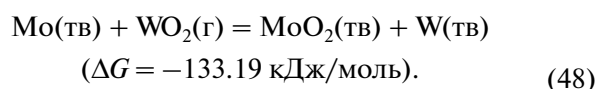
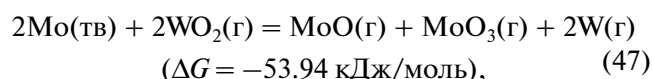
Сам газообразный W не взаимодействует с расплавом (при P = 1 бар), но может вовлекать во взаимодействие газообразные оксиды алюминия:



газообразный W может образовываться по реакциям:



Еще одним негативным фактором, влияющим на поведение системы, является возможное взаимодействие WO_2 с Mo, что может приводить к разрушению не только конструкций теплового узла, но и Mo-лодочки:



Выделяющийся по реакциям (47) и (48) элементарный W может попадать в расплав, хотя при $P = 1$ бар взаимодействия между ними не происходит [17], частицы осажденного W могут захватываться в тело растущего кристалла и впоследствии негативно влиять на ряд свойств лейкосапфира, в частности на уменьшение радиационной прочности [18].

ВЫВОДЫ

Процессы окисления молибдена и вольфрама в системе Mo:W:Al₂O₃ представляют собой сложные многоступенчатые процессы, при которых возможен многократный переход металлов из одного агрегатного состояния в другое, а также неоднократный переход из окисленной в восстановленную форму.

При $P = 1$ бар ни Mo, ни W не могут непосредственно взаимодействовать с расплавом Al₂O₃, даже находясь в газообразном состоянии. Взаимодействие молибдена с расплавом возможно только в присутствии монооксида вольфрама (WO) (последний также может непосредственно взаимодействовать с расплавом). Газообразный вольфрам начинает взаимодействовать с расплавом только в присутствии O, AlO₂ или Al₂O₂.

Газообразные окисленные формы молибдена (MoO и MoO₃) могут активно взаимодействовать с W-нагревателем как сами по себе, так и вместе с продуктами диссоциативного испарения расплава (Al, O, AlO₂, AlO) или с оксидами вольфрама.

Помимо окисления W оксидами молибдена для системы характерен и обратный процесс – окисление Mo диоксидом вольфрама, что может негативно сказываться на качестве выращиваемых кристаллов лейкосапфира, а также приводить к частичному разрушению Mo-лодочки.

Вовлечение расплава Al₂O₃ во взаимодействие с Mo и W должно приводить к изменению состава расплава, что будет способствовать нестехиометричности кристаллизующего материала.

Несмотря на взаимодействие расплава с Mo и W, создание инертной контролируемой атмосферы (аргона) с $P = 1$ бар более предпочтительно. На процессы кристаллизации при низких давлениях будут оказывать влияние дополнительные негативные факторы: переход MoO₂ в газообразное состояние; увеличение концентрации атомарного кислорода в газовой смеси; увеличение испарения самого расплава Al₂O₃; возможность взаимодействия твердого W с расплавом, что исключает использование W-покрытий в местах их соприкосновения с расплавом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Костомаров Д.В., Багдасаров Х.С., Кобзарева С.А. и др. // Перспективные материалы. 2007. № 6. С. 21.
2. Костомаров Д.В., Багдасаров Х.С., Антонов Е.В. // Докл. РАН. 2010. Т. 434. № 6. С. 1.
3. Данько А.Я., Сидельникова Н.С., Адонкин Г.Т. и др. Функциональные материалы для науки и техники. Харьков: Институт монокристаллов, 2001. 624 с.
4. Костомаров Д.В., Багдасаров Х.С., Антонов Е.А. // Кристаллография. 2010. Т. 55. № 1. С. 162.
5. Шапкин А.И., Сидоров Ю.И. Термодинамические модели в космохимии и планетологии. М.: Едиториал УРСС, 2004. 331 с.
6. Карапетьянц М.Х. Введение в теорию химических процессов. М.: Высш. шк., 1975. 320 с.
7. Гиббс Дж.В. Термодинамические работы. М.; Л.: Гостехтеоретиздат, 1950. 492 с.
8. Казенас Е.К., Цветков Ю.В. Испарение оксидов. М.: Наука, 1997. 543 с.
9. Chervonnyi A.D., Piven V.A., Kashireninov S.E., Manelis G.B. // High Temp. Sci. 1977. V. 9. № 2. P. 99.
10. Костомаров Д.В., Багдасаров Х.С., Кобзарева С.А., Антонов Е.В. // Кристаллография. 2008. Т. 53. № 4. С. 699.
11. Чижиков Д.М., Казенас Е.К., Ермилова И.О. // Журн. неорганической химии. 1976. Т. 50. № 6. С. 1454.
12. O'Neill H.St.C. // Am. Mineral. 1986. V. 71. № 7–8. P. 1007.
13. Казенас Е.К., Чижиков Д.М. Давление и состав пара над оксидами химических элементов. М.: Наука, 1976. 342 с.
14. Harrison W.T.A. // Mater. Res. Bull. 1995. V. 30. № 11. P. 1325.
15. Костомаров Д.В., Багдасаров Х.С., Кобзарева С.А., Антонов Е.В. // Кристаллография. 2009. Т. 54. № 4. С. 688.
16. Куликов И.С. Термодинамика оксидов. М.: Металлургия, 1986. 340 с.
17. Ikeda Y., Tamaki M., Matsumoto G. // Спектры бундэки = Mass Spectrosc. 1978. V. 26. № 2. P. 159.
18. Багдасаров Х.С., Качалов О.В., Мещеряков В.Ф., Мунчаев А.И. // Перспективные материалы. 2002. № 3. С. 32.