

ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В СИСТЕМЕ Mo–W–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
В УСЛОВИЯХ ВАКУУМА  $1 \times 10^{-5}$  БАР

© 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 02.02.2011 г.

Рассмотрено поведение системы Mo–W–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при  $T = 2400$  К и  $P = 1 \times 10^{-5}$  бар и определены основные химические реакции, которые осуществляют окисление Mo и W продуктами диссоциативного испарения расплава. Для эквимольного соотношения компонентов системы проведен расчет состава газовой фазы с учетом как непосредственного контакта W с Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, так и в случае его отсутствия. Установлено, что в первом случае доминирующими компонентами газовой фазы являются Al и WO<sub>3</sub>, а во втором – Al и Mo, в то время как концентрация WO<sub>3</sub> снижается примерно в 2.5 раза.

## ВВЕДЕНИЕ

Одним из наиболее распространенных способов выращивания кристаллов лейкосапфира из расплава является метод горизонтальной направленной кристаллизации [1]. Кристаллизация может происходить как с использованием контролируемой атмосферы, так и в вакууме [2]. Поскольку диапазон давлений достаточно широк (от 1 до  $1 \times 10^{-5}$  бар), то этот фактор может оказывать заметное влияние на химические процессы, происходящие при кристаллизации. В [3, 4] показано, что химическое взаимодействие продуктов испарения расплава Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с Mo-лодочкой и теплозащитными экранами, а также с W-нагревателем оказывает негативное воздействие на весь ход процесса кристаллизации. Это выражается как в ухудшении качества выращиваемого материала, так и в преждевременном износе конструкций теплового узла и, что является наиболее трагичным – изменением геометрии, а в предельном случае и разрушением нагревателя. В настоящей работе делается попытка проанализировать основные химические процессы, отвечающие данному роду взаимодействиям, которые возможны в условиях вакуума  $1 \times 10^{-5}$  бар при  $T = 2400$  К. Вероятно, знание таких процессов позволит уменьшить влияние негативных химических факторов на процесс кристаллизации.

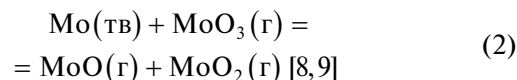
Расчет системы Mo–W–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> осуществлялся методом минимизации свободной энергии Гиббса (программа DIANIK) [5]. Расчет свободной энергии Гиббса и направление отдельной химической реакции проводился по изотерме Вант–Гоффа [6].

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

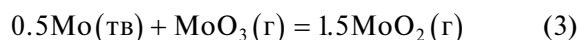
При рассмотрении системы в условиях вакуума  $1 \times 10^{-5}$  бар необходимо учитывать ряд факторов, специфически присущих условиям низких давлений и существенно отличающихся от условий поведения системы в области давлений от 1 до  $1 \times 10^{-4}$  бар. Таковыми факторами являются: возможность непосредственного взаимодействия твердого W с расплавом Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; самопроизвольный распад молекулы O<sub>2</sub> (при  $P \leq 7.52 \times 10^{-5}$  бар), вследствие чего кислород находится преимущественно в атомарном состоянии; наличие прямого взаимодействия газообразных оксидов Mo (твердый MoO<sub>2</sub> переходит в газовую фазу еще при  $P \leq 1.01 \times 10^{-2}$  бар [7]) с твердым Mo как порознь, так и совместно. Сказанное можно проиллюстрировать следующими реакциями:



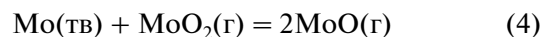
( $P \leq 1.08 \times 10^{-5}$  бар, с газообразным Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> аналогичная реакция может начаться при  $P \leq 8.36 \times 10^{-4}$  бар),



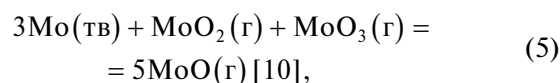
( $P \leq 9.37 \times 10^{-5}$  бар),



( $P \leq 4.75 \times 10^{-5}$  бар),



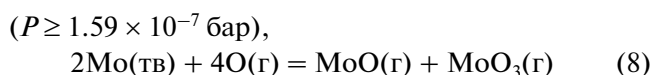
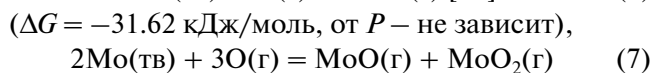
( $P \leq 1.85 \times 10^{-5}$  бар),



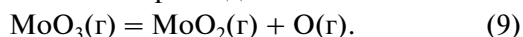
(реакции (3) и (5) представляют собой процессы, обратные реакциям диспропорционирования (реакций, при которых часть катионов восстано-

ливается, а другая часть окисляется) оксидов МоО и МоО<sub>2</sub> [11, 12]).

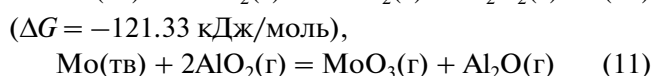
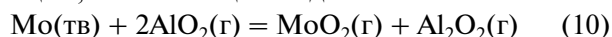
**Взаимодействие с кислородом.** Поскольку при низких давлениях доля атомарного кислорода велика, то именно он и будет основным химическим агентом, окисляющим Мо. При взаимодействиях такого рода возможно образование всех простых оксидов или их смесей:



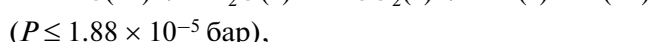
Данные газообразные оксиды Мо в дальнейшем могут взаимодействовать как с Мо (реакции (6)–(8)), так и с W, изменяя свою концентрацию в газовой фазе. Следует заметить, что МоО<sub>3</sub> при давлениях ниже  $1.92 \times 10^{-5}$  бар становится неустойчивым и может распадаться:



При низких давлениях возрастает число реакций окисления Мо Al-содержащими продуктами диссоциативного испарения расплава. Помимо реакций, не зависящих от давления:



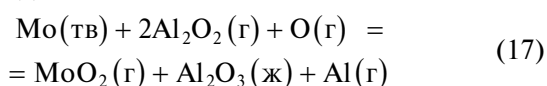
( $\Delta G = -125.41 \text{ кДж/моль}$ ), также добавляются реакции, где наряду с AlO<sub>2</sub> с твердым Мо начинают взаимодействовать низшие оксиды – Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; Al<sub>2</sub>O и AlO:



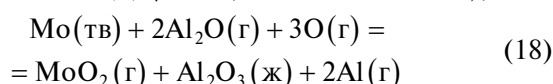
Более того, при  $P \leq 7.48 \times 10^{-5}$  бар появляется возможность взаимодействия Мо даже с газообразным Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (его образование будет объяснено ниже):



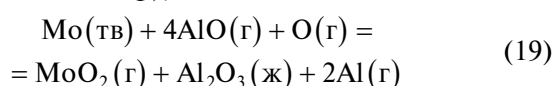
Высокое содержание в системе атомарного кислорода обеспечивает благоприятные условия для более сложных процессов окисления Мо смесью оксидов Al и O:



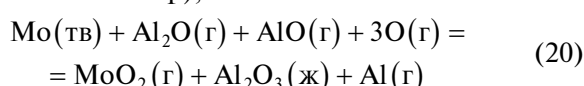
( $\Delta G = -201.88 \text{ кДж/моль}$ , от  $P$  — не зависит),



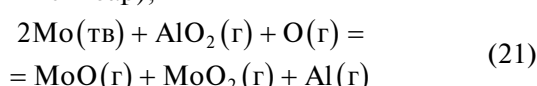
( $P \geq 1.49 \times 10^{-7} \text{ бар}$ ),



( $P \geq 1.60 \times 10^{-7} \text{ бар}$ ),



( $P \geq 5.81 \times 10^{-7} \text{ бар}$ ),



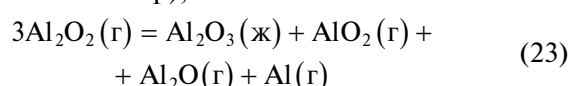
( $P \leq 4.78 \times 10^{-3} \text{ бар}$ );

(все реакции лимитируются только концентрацией O в системе).

Значительное место в образовании химически активных Al-содержащих продуктов испарения расплава занимают реакции диспропорционирования, главными из которых являются:



( $P \geq 2.08 \times 10^{-6} \text{ бар}$ ),



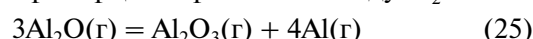
( $\Delta G = -127.55 \text{ кДж/моль}$ , от  $P$  — не зависит),



( $P \geq 3.00 \times 10^{-6} \text{ бар}$ )

(реакция (24) в рассматриваемых условиях играет более важную роль по сравнению с реакцией (23), так как при  $P \leq 2.53 \times 10^{-5}$  бар димер Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub> распадается с образованием AlO [14]).

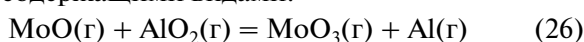
Снижение давления обеспечивает возможность диспропорционирования оксиду Al<sub>2</sub>O:



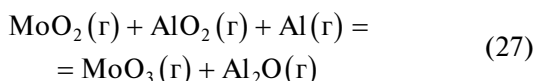
( $P \leq 8.44 \times 10^{-4} \text{ бар}$ ).

Из всех оксидов Al не претерпевает процесса диспропорционирования только AlO<sub>2</sub>, поскольку в нем Al находится в высшей степени окисления +4 [15].

Следует подчеркнуть, что разнообразные Al-содержащие оксиды могут взаимодействовать как друг с другом, так и с другими компонентами: Мо, W и их оксидами. Таким образом, создается ситуация, обеспечивающая протекание многочисленных процессов окисление ↔ восстановление. Чтобы сделать наглядным данное заключение, рассмотрим реакции взаимодействия оксидов Мо с Al-содержащими видами:



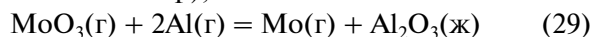
( $\Delta G = -46.79 \text{ кДж/моль}$ , от  $P$  — не зависит),



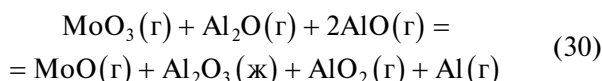
( $P \geq 1.76 \times 10^{-6}$  бар),



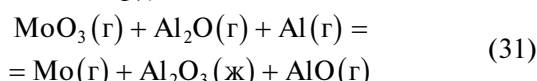
( $P \geq 3.75 \times 10^{-6}$  бар),



( $P \geq 7.25 \times 10^{-6}$  бар),



( $P \geq 3.22 \times 10^{-7}$  бар),

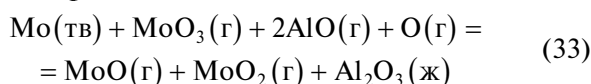


( $P \geq 5.98 \times 10^{-6}$  бар),



( $P \geq 3.40 \times 10^{-7}$  бар),

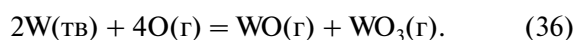
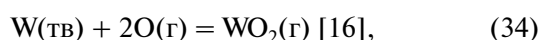
а также отдельно стоящую реакцию с участием еще и твердого Мо:



(параллельно возможна и реакция с участием Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).

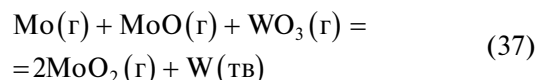
Как видно из приведенных реакций, только в первых двух могут образовываться оксиды, в которых Мо обладает более высокой степенью окисления. Ситуация подобного рода возможна при реакциях с участием сильного окислителя – AlO<sub>2</sub>. В остальных случаях в качестве продуктов образуются либо частично восстановленные формы (низшие оксиды Мо), либо элементарный Мо. Одновременно происходит и воспроизводство расплава Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Реакцию (33) условно можно назвать реакцией “самоокисления”, когда в окислении Мо участвует собственный оксид. Эту реакцию также можно рассматривать как расширенный вариант реакции (2). Забегая вперед, отметим, что для W такая реакция с образованием WO<sub>3</sub> даже при  $P = 1 \times 10^{-5}$  бар идти не может. Наличие в системе газообразного Мо будет обеспечивать протекание целого ряда сложных процессов взаимодействия с расплавом оксидов W.

**Воздействие продуктов диссоциативного испарения расплава на W.** Окисление его атомарным O может проходить вплоть до давлений порядка  $(4-6) \times 10^{-6}$  бар:



Монооксид WO за счет прямого окисления не образуется, поэтому реакция (36) становится единственным источником его образования (ре-

акция образования смеси WO + WO<sub>2</sub> перестает идти при  $P \leq 2.61 \times 10^{-3}$  бар). Что касается реакций диспропорционирования WO и WO<sub>2</sub>, то они могут идти до давлений  $n \times 10^{-11}$  бар, поэтому WO<sub>3</sub> остается самой устойчивой оксидной фазой. Даже увеличение при низких давлениях концентрации газообразного Мо, который мог бы существенно уменьшить концентрацию WO<sub>3</sub> за счет реакции:



( $P \geq 4.69 \times 10^{-6}$  бар),

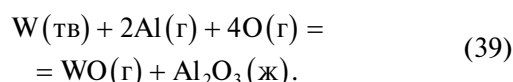
нейтрализуется за счет реакции, имеющей обратное действие:



( $P \leq 2.39 \times 10^{-5}$  бар).

Получается парадоксальная картина – доля Мо в газовой фазе повышается, а его воздействие на WO<sub>3</sub>, наоборот, уменьшается. Следует отметить, что образования при взаимодействиях данного вида пар MoO + WO<sub>2</sub> и MoO<sub>2</sub> + WO не происходит ни при каких давлениях.

Следующую группу процессов составляют реакции окисления W Al-содержащими компонентами газовой фазы. Поскольку при  $P = 1 \times 10^{-5}$  бар преобладающими видами становятся Al и O [17], то логично предположить, что одной из определяющих реакций будет реакция с участием именно этих компонентов:



Среди оксидов главным окислителем W по-прежнему остается AlO<sub>2</sub>:



( $P \geq 9.97 \times 10^{-8}$  бар),



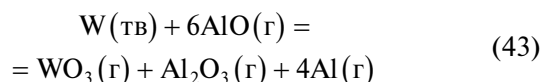
( $\Delta G = -221.71$  кДж/моль),



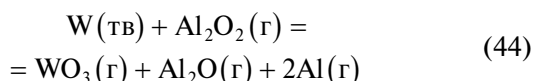
( $\Delta G = -78.71$  кДж/моль)

(реакции (41) и (42) от  $P$  – не зависят, а при  $P \leq 1.28 \times 10^{-3}$  бар начинается реакция, аналогичная (42), но с образованием AlO и поэтому уже при  $P = 1 \times 10^{-5}$  бар ее роль становится выше, чем реакции (42)).

W может вступать во взаимодействие с AlO и Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:



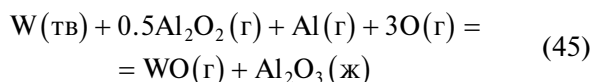
( $\Delta G = -68.04$  кДж/моль, от  $P$  – не зависит),



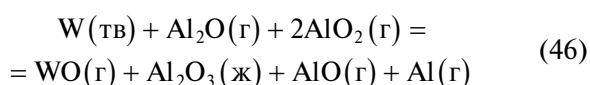
( $P \leq 5.79 \times 10^{-4}$  бар).

Как видно из приведенных реакций, характер их взаимодействия различен, более того, реакция (44) играет подчиненную роль, поскольку по мере снижения давления доля  $Al_2O_2$  по отношению к  $AlO$  уменьшается (вклад реакции (43) возрастает).

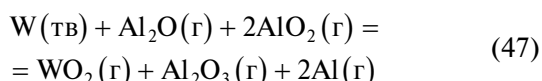
Наряду с простыми реакциями возможно также окисление  $W$  несколькими компонентами:



( $P \geq 9.72 \times 10^{-6}$  бар),



( $\Delta G = -89.41$  кДж/моль, от  $P$  – не зависит),



( $P \leq 7.39 \times 10^{-5}$  бар).

Реакция (47) наряду с реакцией (43) объясняется образованием в газовой фазе  $Al_2O_3$  при низких давлениях, т.е. можно считать, что его образование происходит в качестве побочного продукта окисления  $W$ , а не за счет испарения расплава.

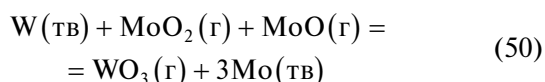
Следующей группой реакций, описывающих окисление  $W$ , становятся процессы взаимодействия с оксидами  $Mo$ . Одна из реакций приведена ранее (38), что касается других, то следует иметь в виду, что обеспечить окисление  $W$  могут все оксиды  $Mo$ , а наличие атомарного  $O$  обеспечивает возможность протекания дополнительных реакций:



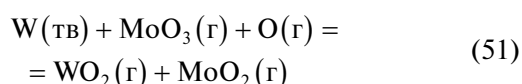
( $\Delta G = -96.30$  кДж/моль, от  $P$  – не зависит; реакция с образованием  $Mo(\text{г})$  начинается при  $P \leq 2.38 \times 10^{-5}$  бар [18]),



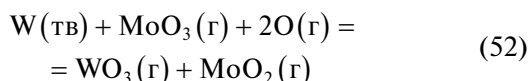
( $P \leq 1.08 \times 10^{-5}$  бар),



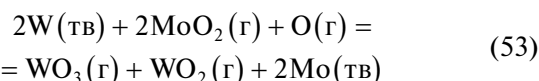
( $P \geq 3.72 \times 10^{-6}$  бар),



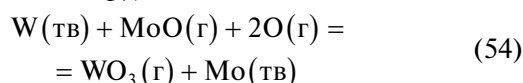
( $\Delta G = -20.79$  кДж/моль, от  $P$  – не зависит),



( $P \geq 6.24 \times 10^{-9}$  бар),

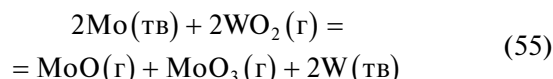


( $P \geq 1.34 \times 10^{-6}$  бар),



( $P \geq 7.63 \times 10^{-5}$  бар).

Если возможно воздействие оксидов  $Mo$  на  $W$ -нагреватель, то возможен и обратный процесс – воздействие газообразных оксидов  $W$  на  $Mo$ -лодочку, и хотя основные реакции:

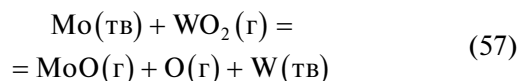


( $\Delta G = -53.94$  кДж/моль),

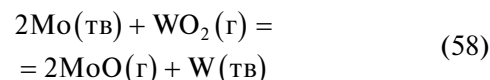


( $\Delta G = -43.15$  кДж/моль)

не зависят от давления, их вклад усиливается по мере снижения  $P$ , при этом доля  $WO_2$  в газовой фазе возрастает. В области низких давлений к указанным реакциям добавляются еще и другие:

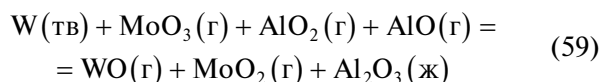


( $P \leq 3.30 \times 10^{-5}$  бар),

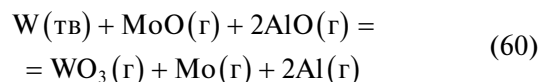


( $P \leq 1.61 \times 10^{-4}$  бар).

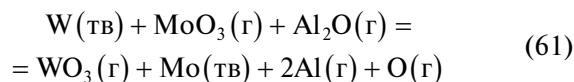
**Сложные процессы окисления  $W$  при совместном взаимодействии с газообразными оксидами  $Mo$  и  $Al$ .** Реакций такого рода достаточно много, поэтому приведем лишь главные из них.



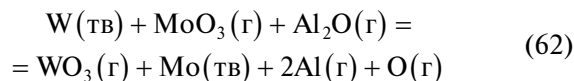
( $P \geq 4.80 \times 10^{-7}$  бар),



( $P \leq 2.19 \times 10^{-5}$  бар),



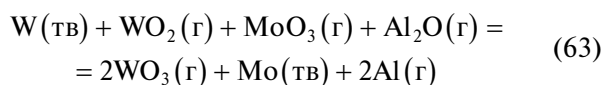
( $P \leq 9.49 \times 10^{-5}$  бар),



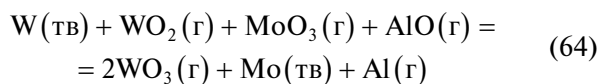
( $P \geq 7.59 \times 10^{-7}$  бар).

Как видно из реакций (61) и (62), сложные процессы окисления  $Al$  могут идти при низких давлениях и с выделением, и с поглощением атомарного  $O$ . Процесс, описываемый реакцией (62), приводит к увеличению общего количества  $Mo$  в газовой фазе.

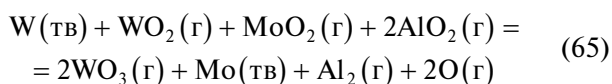
В дополнение к реакциям (60)–(62) следует особо выделить процессы, в которых в качестве окислителя выступает WO<sub>2</sub>:



( $P \leq 0.510$  бар),



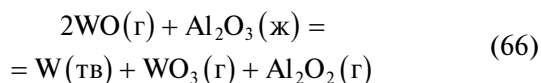
( $\Delta G = -218.75$  кДж/моль, от  $P$  – не зависит),



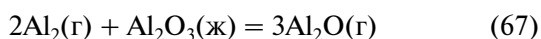
( $P \leq 1.84 \times 10^{-5}$  бар).

Последняя реакция очень важна, поскольку объясняет поступление в систему (наряду с реакцией (22)) реакционноспособного компонента Al<sub>2</sub> даже при низких давлениях.

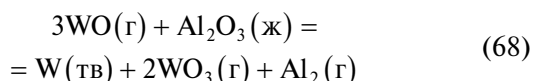
**Реакции взаимодействия компонентов газовой фазы с расплавом.** Некоторые реакции могут идти и при  $P = 1$  бар, но большая часть их характерна для области низких давлений. К первым можно отнести:



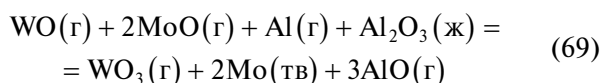
( $\Delta G = -231.41$  кДж/моль),



( $\Delta G = -217.21$  кДж/моль),



( $\Delta G = -216.17$  кДж/моль),



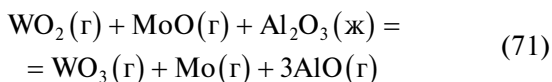
( $\Delta G = -71.92$  кДж/моль)

(все реакции от  $P$  – не зависят).

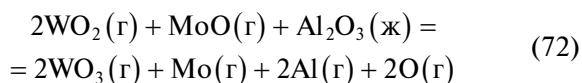
К реакциям второго вида следует отнести:



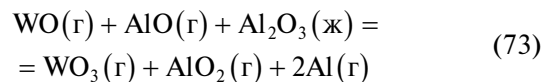
( $P \leq 6.64 \times 10^{-3}$  бар),



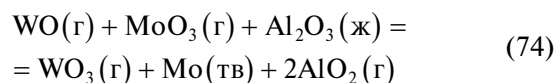
( $P \leq 6.00 \times 10^{-4}$  бар),



$P \leq 1.17 \times 10^{-5}$  бар),



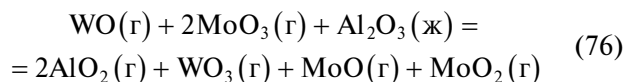
( $P \leq 7.20 \times 10^{-5}$  бар),



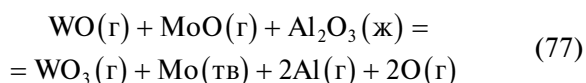
( $P \leq 1.24 \times 10^{-5}$  бар),



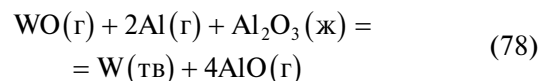
( $P \leq 1.13 \times 10^{-5}$  бар),



( $P \leq 3.41 \times 10^{-5}$  бар),

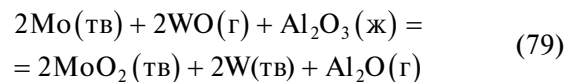


( $P \leq 4.62 \times 10^{-5}$  бар),



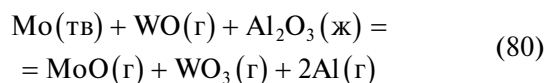
( $P \leq 1.28 \times 10^{-5}$  бар).

Негативное воздействие газообразных компонентов на Mo-лодочку усиливается именно в области низких давлений, хотя и при  $P = 1$  бар возможна единственная реакция подобного рода:

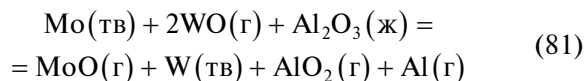


( $\Delta G = -166.65$  кДж/моль; при  $P \leq 0.714$  бар возможна и реакция с образованием газообразного MoO<sub>2</sub>).

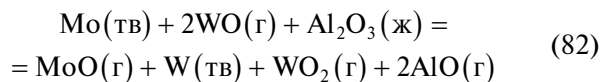
В области низких давлений в качестве реагента к WO добавляется и WO<sub>2</sub>, и количество возможных реакций с участием WO возрастает. Приведем главные из них:



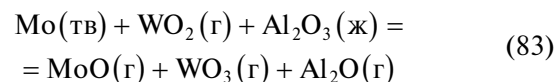
( $P \leq 1.33 \times 10^{-4}$  бар),



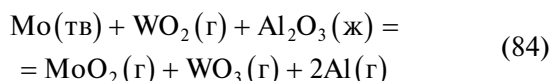
( $P \leq 1.45 \times 10^{-4}$  бар),



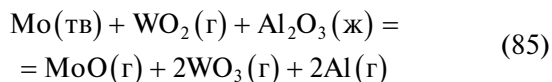
( $P \leq 4.89 \times 10^{-4}$  бар),



( $P \leq 2.39 \times 10^{-5}$  бар),

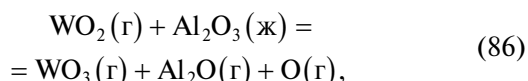


( $P \leq 2.22 \times 10^{-5}$  бар),



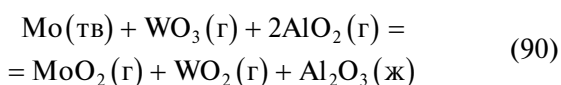
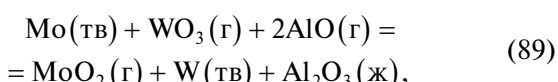
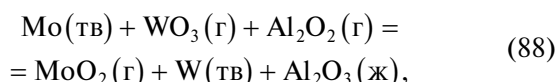
( $P \leq 1.33 \times 10^{-4}$  бар).

Нетрудно увидеть, что реакции с участием  $\text{WO}_2$ , как правило, приводят к восстановлению  $\text{W}$  до элементарного состояния (исключение составляет реакция (80)), но процесс на этом не останавливается, так как твердый  $\text{W}$  при соприкосновении с расплавом способен вновь вступать в химическое взаимодействие, тем самым еще более нарушать «баланс сил» и еще более снижать стехиометричность жидкой фазы. Другим важным моментом является то, что реакции (80)–(85) справедливы и для газообразного  $\text{Mo}$ , только возможность их осуществления обеспечивается при давлениях на 1, 2 порядка выше. Еще одним важным моментом становится взаимодействие  $\text{WO}_2$  с расплавом без участия  $\text{Mo}$ :



(обе реакции начинаются при  $P \leq 2.00 \times 10^{-5}$  бар).

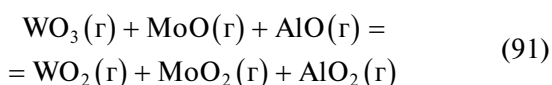
Избыточное содержание в газовой фазе низших оксидов  $\text{Al}$  создает благоприятную ситуацию для окисления  $\text{Mo}$  даже  $\text{WO}_3$ :



(реакции возможны до  $4 \times 10^{-6}$ – $2 \times 10^{-8}$  бар).

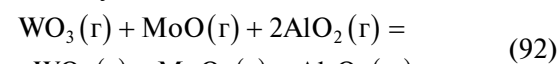
Аналогично сказанному ранее, для реакций (88) и (89) воспроизводство расплава и твердого  $\text{W}$  создает условия для их последующего взаимодействия между собой.

**Химические взаимодействия, приводящие к обогащению газовой фазы химически активными компонентами.** По-видимому, ведущую роль в этом случае играет реакция:

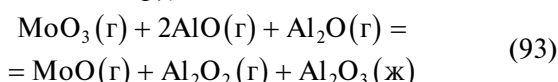


( $\Delta G = -246.23$  кДж/моль),

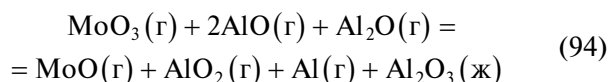
которая не зависит от давления, но влияние которой возрастает в области низких давлений из-за увеличения концентрации монооксидов  $\text{Al}$  и  $\text{Mo}$ . Образование в результате реакции (91) оксидов  $\text{WO}_2$  и  $\text{AlO}_2$  позволяет им в дальнейшем оказывать активное влияние на процессы всех типов взаимодействия: твердое тело  $\leftrightarrow$  газ, газ  $\leftrightarrow$  газ, жидкость  $\leftrightarrow$  газ, жидкость  $\leftrightarrow$  твердое тело. Диоксид молибдена ( $\text{MoO}_2$ ) хотя и обладает меньшей химической активностью, тем не менее играет существенную роль во взаимодействиях в газовой фазе. Среди прочих реакций данного типа следует выделить следующие:



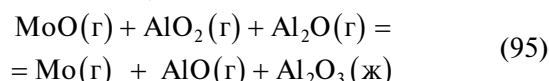
( $P \geq 1.03 \times 10^{-6}$  бар),



( $P \geq 8.48 \times 10^{-7}$  бар),



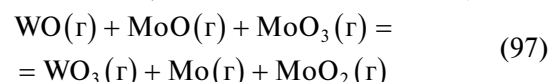
( $P \geq 3.22 \times 10^{-7}$  бар),



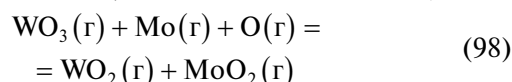
( $P \geq 5.72 \times 10^{-7}$  бар),



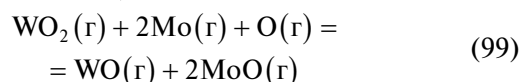
( $\Delta G = -107.09$  кДж/моль, от  $P$  – не зависит),



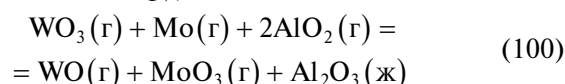
( $\Delta G = -155.37$  кДж/моль, от  $P$  – не зависит),



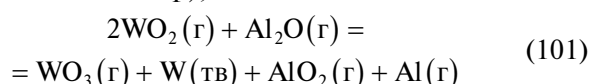
( $P \geq 8.36 \times 10^{-6}$  бар),



( $P \geq 8.67 \times 10^{-8}$  бар),



( $P \geq 1.54 \times 10^{-6}$  бар),



( $\Delta G = -71.62$  кДж/моль, от  $P$  – не зависит).

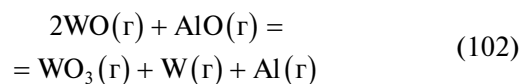
Приведенные реакции показывают, что одним из главных реагентов, влияющих на многоступенчатые процессы окисления металлов в системе, является триоксид вольфрама ( $\text{WO}_3$ ). Возникая на первой стадии окисления  $\text{W}$ , он в сочетании с различными оксидами  $\text{Al}$  (и с элементарным  $\text{Al}$ )

обеспечивает либо образование WO<sub>2</sub> и WO, либо восстанавливается до элементарного состояния. Другим продуктом таких реакций, как правило, становится расплав Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а это, как было показано ранее, крайне нежелательно, поскольку между ними возможна химическая реакция (1). Реакции взаимодействия между различными видами убедительно показывают, что поведение системы характеризуется состоянием динамического равновесия, когда наряду с процессами окисления действуют и обратные процессы – процессы восстановления (полного либо частичного) как металлов (W и Mo), так и продуктов испарения расплава. Восстановленные металлы могут вновь вовлекаться в реакции окисления, образуя химически активные оксиды, которые становятся окислителями не только для другого металла, но и для собственного. Важную роль в химических взаимодействиях начинает играть газообразный Mo, в то время как роль газообразного W при давлениях порядка  $n \times 10^{-5}$  бар становится ничтожно малой. Весьма неожиданным моментом становится образование газообразного Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и димера Al<sub>2</sub>, в результате чего оба этих компонента могут играть немаловажную роль в химических взаимодействиях в системе. Также следует отметить значительную роль низших оксидов (MoO, WO, WO<sub>2</sub>, AlO), элементарного O и AlO<sub>2</sub>. Также возрастает роль элементарного Al в обеспечении протекания ряда химических реакций, тем более, что его относительная концентрация в газовой фазе чрезвычайно высока. В таблице представлены расчеты качественного и количественного состава газовой фазы для двух возможных случаев. В первом (вариант A) расчет проводился с учетом непосредственного контакта W с расплавом Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, т.е. прямой расчет с использованием метода минимизации свободной энергии Гиббса. Для второго случая (вариант B) предполагалось, что контакта между W и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> нет, поэтому расчеты были проведены при помощи экстраполяции данных, полученных для более высоких давлений  $(2-4) \times 10^{-5}$  бар, когда взаимодействия вольфрама с расплавом не происходит, либо использовали другой прием – вводили данные по системе Mo–O для  $P = 1 \times 10^{-5}$  бар, а затем, исходя из предположения, что на первой стадии происходит окисление только Mo, проводился расчет системы Mo–W–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Результаты расчетов показали практически полное совпадение данных, из чего можно сделать вывод, что подобный подход применим и к другим системам. Для случая непосредственного контакта W с расплавом ясно, что большая часть процессов определяется именно реакциями между этими компонентами, а также и вторичным взаимодействием с участием оксидов W. В этом случае в газовой фазе будут преобладать Al и WO<sub>3</sub>, а на окисление Mo просто не

Состав газовой фазы системы Mo–W–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 1 : 1 : 1 (относительные мольные %) при  $T = 2400$  К и  $P = 1 \times 10^{-5}$  бар. A – контакт W с Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; B – отсутствие контакта (пояснения в тексте)

Вещество	A	B
O	6.983	5.255
O <sub>2</sub>	0.067	0.038
Al	56.208	46.701
Al <sub>2</sub>	$2.72 \times 10^{-5}$	$1.87 \times 10^{-5}$
AlO	4.761	2.965
AlO <sub>2</sub>	0.037	0.017
Al <sub>2</sub> O	3.022	1.557
Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.089	0.034
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.001	$3.64 \times 10^{-4}$
Mo	0.001	1.924
MoO	0.022	25.619
MoO <sub>2</sub>	0.004	3.513
MoO <sub>3</sub>	$1.49 \times 10^{-4}$	0.095
W	$1.40 \times 10^{-4}$	$1.41 \times 10^{-4}$
WO	0.018	0.014
WO <sub>2</sub>	0.717	0.404
WO <sub>3</sub>	28.070	11.864

остается реагентов (небольшая часть образующихся оксидов Mo взаимодействует с твердым W с образованием преимущественно того же WO<sub>3</sub>). При отсутствии контакта среди преобладающих компонентов газовой фазы наряду с Al и WO<sub>3</sub> появляется MoO в количествах, превышающих WO<sub>3</sub>. Причина данного явления – реакции прямого окисления (2)–(4), а также реакции в газовой фазе (например, (21), (93), (94)). Снижение общей концентрации WO<sub>3</sub> в первую очередь обусловлено процессом, описываемым реакцией (91). Интересным моментом является увеличение концентрации газообразного Mo более чем на 2 порядка. Этот феномен вполне объясним, если принять во внимание реакции (29), (31), (38), (71), (72), (95). Снижение концентрации AlO примерно в 2 раза связано с его активным взаимодействием с MoO<sub>3</sub> (реакции (30) и (31)), а также за счет более сложных взаимодействий с MoO (реакция (95)). Незначительные количества газообразного W образуются в результате реакции



( $\Delta G = -98.70$  кДж/моль),

которая от давления не зависит, а лимитируется исключительно концентрацией WO и AlO, т.е. влияние данной реакции увеличивается по мере снижения общего давления в системе.

Несмотря на то что в ростовой установке расплав  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и W не соприкасаются, окисление нагревателя происходит опосредованно через газовую фазу с участием газообразных оксидов Al и Mo, что отвечает варианту В. В дальнейшем может происходить и обратный процесс — газообразные оксиды W воздействуют на твердый Mo, что приводит к образованию газообразных оксидов Mo. Такие процессы взаимодействия могут приводить как к частичному разрушению W-нагревателя, так и Mo-лодочки, а также и других Mo-содержащих конструкций ростовой установки. Взаимодействие низших оксидов Mo и W, а также  $\text{Al}_2$  с расплавом приводит к увеличению степени нестехиометричности последнего и, следовательно, к ухудшению качества выращиваемых кристаллов.

При  $P = 1 \times 10^{-5}$  бар газообразный Mo в чистом виде еще не представляет опасности для расплава, так как химическая реакция между ними возможна при  $P \leq 7.25 \times 10^{-6}$  бар. Правда, Mo может осаждаться в расплав и уже потом захватываться кристаллом в виде механической примеси [19]. Многочисленные процессы испарение  $\leftrightarrow$  конденсация приводят к изменению геометрии нагревателя, что влечет за собой изменение температурного поля и в предельном случае возможно даже разрушение нагревателя. Для предотвращения таких нежелательных последствий следует использовать восстановительную контролируемую атмосферу в ростовой камере, например  $\text{Ag} + \text{H}_2$  [20].

### ВЫВОДЫ

Система Mo–W– $\text{Al}_2\text{O}_3$  при  $T = 2400$  К в условиях вакуума  $1 \times 10^{-5}$  бар находится в динамическом равновесии, характеризующимся циклическими процессами окисление  $\leftrightarrow$  восстановление Mo и W, а также их оксидов.

В случае непосредственного контакта W с расплавом  $\text{Al}_2\text{O}_3$  между ними начинается химическая реакция, в результате чего в газовой фазе преобладают продукты этой реакции — Al и  $\text{WO}_3$ . В случае отсутствия контакта взаимодействие осуществляется опосредованно через газовую фазу, где в качестве реагентов могут участвовать оксиды как Al, так и Mo. В этом случае в газовой фазе будут преобладать Al и MoO, а содержание  $\text{WO}_3$  по сравнению с первым случаем снижается примерно в 2.5 раза (с 28 до 12%).

Образование оксидов Mo и W создает условия для их взаимодействия с расплавом вместе и по отдельности. Они также могут взаимодействовать с расплавом совместно с оксидами Al, либо с элементарным Al или димером  $\text{Al}_2$ .

Существенное место в окислении W играют реакции “самоокисления”, когда одним из окис-

лителей выступает ранее образованный  $\text{WO}_2$ . Взаимодействия такого рода в конечном итоге приводят к увеличению общей концентрации  $\text{WO}_3$  в газовой фазе.

Образование газообразного  $\text{Al}_2\text{O}_3$  происходит не за счет испарения расплава, а в результате химических реакций между смесью оксидов  $\text{Al}_2\text{O}$  и  $\text{AlO}_2$  либо  $\text{AlO}$  с твердым W. Другим источником образования газообразного  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при давлениях ниже  $8.45 \times 10^{-3}$  бар становится реакция диспропорционирования  $\text{Al}_2\text{O}$ .

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Багдасаров Х.С., Горяинов Л.А. // Инж. физ. журн. 1998. Т. 71. № 2. С. 248.
2. Bagdasarov Kh.S. // J. Adv. Mater. 1994. V. 1. № 2. P. 173.
3. Костомаров Д.В., Багдасаров Х.С., Кобзарева С.А., Антонов Е.В. // Тез. докл. XII Нац. конф. по росту кристаллов. Москва, 22–27 октября 2006. С. 217.
4. Костомаров Д.В., Багдасаров Х.С., Антонов Е.В. // Тез. докл. VI Междунар. науч. конф. Кинетика и механизм кристаллизации. Самоорганизация при фазообразовании. Иваново, 21–24 сентября 2010. С. 192.
5. Гаранин А.В., Шапкин А.И. // Геохимия. 1984. № 11. С. 1775.
6. Борисов М.В., Шваров Ю.В. Термодинамика геохимических процессов. М.: Изд-во МГУ, 1992. 368 с.
7. O'Neill H.St.C. // Am. Mineral. 1986. V. 71. № 7–8. P. 1007.
8. Зеликман А.Н. Молибден. М.: Наука, 1970. 440 с.
9. Dieterle M., Mestl G. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2002. V. 4. № 5. P. 822.
10. Костомаров Д.В., Багдасаров Х.С., Антонов Е.В. // Докл. РАН. 2010. Т. 434. № 6. С. 765.
11. Костомаров Д.В., Багдасаров Х.С., Кобзарева С.А., Антонов Е.В. // Кристаллография. 2008. Т. 53. № 4. С. 699.
12. Казенас Е.К., Цветков Ю.В. Испарение оксидов. М.: Наука, 1997. 543 с.
13. Куликов И.С. Термодинамика оксидов. М.: Металлургия, 1986. 340 с.
14. Alcock C.B. // Trans. Brit. Ceram. Soc. 1961. V. 60. № 2. P. 147.
15. Farber M., Srivastava R.D., Uy O.M. // J. Chem. Phys. V. 55. № 8. P. 4142.
16. Куликов И.С. Термическая диссоциация соединений. М.: Металлургия, 1966. 260 с.
17. Chervonnyi A.D., Piven V.A., Kashireninov S.E., Manelis G.B. // High Temp. Sci. 1977. V. 9. № 2. P. 99.
18. Костомаров Д.В., Багдасаров Х.С., Антонов Е.В. // Кристаллография. 2010. Т. 55. № 6. С. 1207.
19. Костомаров Д.В., Багдасаров Х.С., Кобзарева С.А. и др. // Перспективные материалы. 2007. № 6. С. 21.
20. Багдасаров Х.С. Высокотемпературная кристаллизация из расплава. М.: Физматлит, 2004. 160 с.