КРИСТАЛЛОГРАФИЯ, 2024, том 69, № 3, с. 557–564

РОСТ КРИСТАЛЛОВ

УДК 548.522:541.118

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ РАСПЛАВА Al_2O_3 С АЗОТОМ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ И ДАВЛЕНИИ 1 БАР

© 2024 г. Д. В. Костомаров[1], В. А. Федоров[1,*]

[1]*Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники НИЦ "Курчатовский институт", Москва, Россия*

**E-mail: fedorov-metrology@yandex.ru*

Поступила в редакцию 06.02.2023 г.
После доработки 19.04.2023 г.
Принята к публикации 21.04.2023 г.

Для температуры 2400 K и давления 1 бар определены основные реакции взаимодействия в системе Al_2O_3–N_2. Установлено, что при отсутствии непосредственного взаимодействия азота (молекулярного и атомарного) с расплавом возможны химические реакции между азотом и продуктами диссоциативного испарения расплава Al_2O_3. Определены реакции окисления азота и реакции взаимодействия оксидов азота с расплавом как непосредственно, так и с участием элементарного кислорода или газообразных оксидов алюминия. Показано, что элементарные формы азота могут взаимодействовать с расплавом совместно с оксидами азота и (или) со всеми Al-содержащими компонентами системы. Методом Монте-Карло рассчитаны концентрации газообразных веществ, находящихся в равновесии с расплавом Al_2O_3.

DOI: 10.31857/S0023476124030229, **EDN:** XNJQUG

ВВЕДЕНИЕ

При выращивании кристаллов из расплава часто используют контролируемую атмосферу [1]. Возможно использование как нейтральной атмосферы [2, 3], так и восстановительной [4]. Преимущество нейтральной контролируемой атмосферы заключается в уменьшении испарения расплава и, следовательно, повышении уровня стехиометричности кристаллизуемого материала. Также снижение доли газообразных компонентов кристаллизуемого вещества уменьшает возможности их взаимодействия с элементами конструкций теплового узла кристаллизационной установки, что обеспечивает более длительный срок эксплуатации. Логично было предположить, что замена аргона на азот в качестве компонента контролируемой атмосферы обеспечит общий положительный эффект кристаллизационного процесса: прежде всего, уменьшит себестоимость каждого ростового цикла. Нами впервые были проведены эксперименты по кристаллизации лейкосапфира в азотсодержащей атмосфере, ранее эта атмосфера использовалась для выращивания кристаллов сложных тугоплавких оксидных соединений (иттрий-алюминиевых гранатов) [5, 6]. Результаты оказались весьма неожиданными: на элементах конструкций теплового узла произошло образование небольших затвердевших "капель" оксида алюминия, а в местах крепления W-нагревателя возникли наросты темно-серого цвета. По-видимому, азот в данных P–T-условиях не является инертным по отношению к оксиду алюминия. Попытке объяснения этого феномена и посвящается настоящая работа.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Для расчета и описания состояния системы Al_2O_3–N_2 использовали метод стохастического моделирования (метод Монте-Карло) [7]. Был применен принцип минимизации свободной энергии Гиббса (программа DIANIK) [8]:

$$G(c,x) = \sum_{i=1}^{N} x_i \frac{G_i}{RT} + \ln P + \ln \frac{x_i}{\sum x_i}, \qquad (1)$$

где x_i – концентрации компонентов системы, G_i – их парциальные энергии.

Минимизацию (1) осуществляли за счет наложения условий материального баланса:

$$\sum_{i=1}^{n} \vartheta_{ij} x_i = b_i, \qquad (2)$$

где ϑ_{ij} – элементы матрицы стехиометрических коэффициентов, b_i – число молей химических элементов, образующих компоненты системы.

Изменение свободной энергии Гиббса индивидуальных веществ рассчитывали по стандартной методике [9]:

$$\Delta G^\circ(T) = \Delta G^\circ - \left[\begin{array}{c} \Delta S_0(T - 298.15) + a(T\ln T - T - \mathrm{T}\ln 298.15) \\ +b\dfrac{(T - 298.15)^2}{2} - c\left(\dfrac{T}{2\cdot 298.15^2} + \dfrac{1}{2T} - \dfrac{1}{298.15}\right) \end{array}\right], \quad (3)$$

где a, b, c – коэффициенты в уравнении Келли [10].

Расчет свободной энергии Гиббса для отдельной химической реакции осуществляли по формуле

$$\Delta G = \Delta G^\circ + \mathrm{RT}\ln\prod(P_i)^{\vartheta_i}, \quad (4)$$

где P_i – парциальное давление i-го компонента, ϑ_i – стехиометрические коэффициенты компонентов системы.

Для смеси газов принималось, что любой компонент подчиняется законам идеального газа, т.е. фугитивность компонента численно равна его парциальному давлению, которое определяется законом Дальтона [11]:

$$P = P_{\text{общ}} \cdot \chi_i, \quad (5)$$

где $P_{\text{общ}}$ – общее давление смеси газов, χ_i – мольная доля i-го компонента системы.

Расчеты проводили на 1 моль оксида алюминия при $T = 2400$ K и общем давлении в системе 1 бар (для объема ростовой камеры установки 200 л необходимое количество азота для обеспечения искомого давления составляет 1.015 моль).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты расчетов представлены в табл. 1. В дополнение к составу газовой фазы отметим, что доля Al-содержащих компонентов, удаленных из расплава, не так уж мала и составляет 4.42×10^{-6} на моль вещества. Постараемся разобраться в процессах, обеспечивающих данное состояние системы. Прежде всего видно, что доля перешедшего в газовую фазу (в различных формах) расплава оксида алюминия соизмерима в пределах одного порядка с содержанием атомарного азота и кислорода, хотя по предварительным расчетам было установлено, что в данных P–T-условиях расплав и даже газообразный Al_2O_3 с азотом, в том числе атомарным, не реагирует. С другой стороны, расчеты выявили возможности взаимодействия с расплавом оксидов

Таблица 1. Состав газовой фазы в системе Al_2O_3–N_2 при $T = 2400$ K и $P = 1$ бар

Вид	Количество молей	Мольная доля	Парциальное давление, бар
O	1.66×10^{-6}	1.64×10^{-6}	1.64×10^{-6}
O_2	3.73×10^{-8}	3.67×10^{-8}	3.67×10^{-8}
Al	6.01×10^{-6}	5.92×10^{-6}	5.92×10^{-6}
N	1.08×10^{-6}	1.06×10^{-6}	1.06×10^{-6}
N_2	1.0150	0.999979	0.999979
NO	9.56×10^{-6}	9.42×10^{-6}	9.42×10^{-6}
NO_2	3.41×10^{-12}	3.36×10^{-12}	3.36×10^{-12}
N_2O	5.36×10^{-10}	5.28×10^{-10}	5.28×10^{-10}
N_2O_3	2.16×10^{-23}	2.13×10^{-23}	2.13×10^{-23}
N_2O_4	8.25×10^{-31}	8.13×10^{-31}	8.13×10^{-31}
N_2O_5	$<1 \times 10^{-38}$	$<1 \times 10^{-38}$	$<1 \times 10^{-38}$
AlO	1.20×10^{-6}	1.18×10^{-6}	1.18×10^{-6}
AlO_2	2.10×10^{-8}	2.06×10^{-8}	2.06×10^{-8}
Al_2O	7.99×10^{-7}	7.87×10^{-7}	7.87×10^{-7}
Al_2O_2	5.52×10^{-8}	5.44×10^{-8}	5.44×10^{-8}
Al_2O_3	1.83×10^{-9}	1.81×10^{-9}	1.81×10^{-9}

азота. Каким образом в системе появляются оксиды азота? Основным является процесс прямого синтеза:

$$N_2 + 2O = 2NO, \quad (6)$$

$$0.5N_2 + 2O = NO_2, \quad (7)$$

а также реакция с оксидом AlO:

$$2AlO + 0.5N_2(N) = Al_2O + NO \quad (8)$$

(атомарный O и AlO образуются за счет диссоциативного испарения расплава [12]). Появление в газовой фазе оксидов азота обеспечивает образование атомарного азота:

$$2Al(г) + 2NO = Al_2O_2 + 2N, \quad (9)$$

$$2AlO + NO = Al_2O_3(г) + N, \quad (10)$$

$$2Al(г) + 2NO_2 = Al_2O_3(г) + 2N + O. \quad (11)$$

Как только в системе появляется атомарный азот в достаточных количествах, возникает благоприятная ситуация для образования других оксидов азота (в данных P–T-условиях молекула N_2 практически не диссоциирует [13]). Оксид N_2O может образовываться даже с участием молекулярного азота:

$$2N + 0.5O_2 = N_2O, \quad (12)$$

$$N + 0.5N_2 + O = N_2O. \quad (13)$$

Оксид NO_2 в дополнение к реакции (7) может получаться за счет прямого синтеза:

$$N + O_2(2O) = NO_2, \quad (14)$$

Также его образование возможно за счет окисления оксида NO:

$$NO + 0.5O_2(O) = NO_2. \quad (15)$$

Оксид NO_2 сам становится необходимым реагентом необходимым для образования других оксидов азота:

$$3NO_2 = 0.5N_2 + N_2O_3 + 1.5O_2, \quad (16)$$

$$AlO + NO_2 = AlO_2 + NO, \quad (17)$$

$$2NO_2 + 2Al(г) + O_2 = Al_2O_2 + N_2O_4 \quad (18)$$

(оксид N_2O_4 в данном случае за счет полимеризации NO_2 не возникает).

Оксид N_2O_3 образуется не только за счет реакции прямого синтеза:

$$2N + 3O = N_2O_3 \quad (19)$$

(аналогичные реакции с участием молекулярных форм не идут), но и при диспропорционировании N_2O_4:

$$1.5N_2O_4 = 0.5N_2(N) + 1.5O_2(3O) + N_2O_3. \quad (20)$$

В свою очередь, оксид N_2O_3 сам может диспропорционировать, порождая другие оксиды азота:

$$1.5N_2O_3 = N_2O + NO_2(0.5N_2O_4) + 0.75O_2. \quad (21)$$

Высший оксид азота образуется исключительно как промежуточная фаза при участии низшего оксида:

$$5N_2O = 4N_2 + N_2O_5, \quad (22)$$

$$N_2O + N_2O_4 = N_2O_5 + N_2, \quad (23)$$

$$N_2O + NO + N_2O_3 = N_2O_5 + N_2. \quad (24)$$

Возникновение некоторых оксидов алюминия происходит без участия оксидов азота. Приведем характерные реакции [14–16] (табл. 2):

$$AlO + 0.5O_2(O) = Al_2O, \quad (25)$$

$$3AlO = Al_2O + AlO_2. \quad (26)$$

Проанализировав образование оксидов азота в исследуемой системе, переходим к рассмотрению главного вопроса – взаимодействие азота и его соединений с расплавом. Оксиды азота взаимодействуют с расплавом по-разному (табл. 3). Низший оксид способен вступать в реакцию с расплавом при минимальном соотношении 1 : 2:

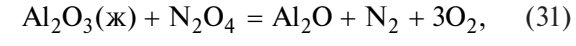
$$Al_2O_3(ж) + 2N_2O = Al_2O_2 + 2N_2 + 1.5O_2. \quad (27)$$

Оксид NO оказывается наиболее инертным по отношению к расплаву – самопроизвольно реакция начинает идти при соотношении 1 : 9:

$$Al_2O_3(ж) + 9NO = Al_2O_2 + 4.5N_2 + 5O_2, \quad (28)$$

учитывая невысокую концентрацию NO (табл. 1), становится ясно, что вклад такого взаимодействия в общую картину процесса крайне мал. Напротив,

оксиды N_2O_3, N_2O_4, N_2O_5 могут взаимодействовать с расплавом уже при соотношении 1 : 1:



$$Al_2O_3(ж) + N_2O_3 = Al_2O_2 + N_2 + O_2, \quad (29)$$

$$Al_2O_3(ж) + N_2O_4 = Al_2O_2 + N_2 + 2.5O_2, \quad (30)$$

$$Al_2O_3(ж) + N_2O_4 = Al_2O + N_2 + 3O_2, \quad (31)$$

$$Al_2O_3(ж) + N_2O_5 = Al_2O_2 + N_2 + 3O_2, \quad (32)$$

$$Al_2O_3(ж) + N_2O_5 = Al_2O_2 + N_2O + 2.5O_2, \quad (33)$$

Таблица 2. Значения свободной энергии Гиббса и констант реакций образования оксидов азота и оксидов алюминия

Реакция	ΔG, кДж/моль	$\lg K_P$
6	–69.76	+1.52
7	–4.45	+0.10
8	–33.45 (–307.96)	+0.73 (+6.70)
9	–59.51	+1.29
10	–99.57	+2.17
11	–318.24	+6.92
12	–293.57	+6.39
13	–114.07	+2.48
14	–88.93 (–278.96)	+0.93 (+6.07)
15	–40.55 (–135.57)	+0.88 (+2.95)
16	–27.46	+0.60
17	–215.60	+4.69
18	–160.06	+3.48
19	–304.78	+6.63
20	–519.76 (–99.83)	+11.31 (+2.17)
21	–352.89 (–188.79)	+7.68 (+4.11)
22	–448.45	+9.76
23	–125.99	+2.74
24	–16.05	+0.35
25	–86.39 (–181.41)	+1.88 (+3.95)
26	–52.17	+1.14

Таблица 3. Термодинамические характеристики реакций взаимодействия расплава с различными компонентами газовой фазы

Реакция	ΔG, кДж/моль	$\lg K_P$
27	–6.34	+0.14
28	–36.64	+0.80
29	–24.71	+0.54
30	–194.79	+4.24
31	–77.28	+1.68
32	–324.25	+7.06
33	–68.80	+1.50
34	–203.98	+4.44
35	–78.54	+1.71
36	–52.17	+1.14
37	–128.51	+2.80
38	–98.14	+2.14
39	–270.64	+5.89
40	–40.27	+0.88
41	–50.80	+1.11
42	–289.40	+6.30
43	–183.31	+3.99
44	–254.52	+5.54
45	–392.70	+8.55
46	–181.61	+3.95
47	–684.22 (–493.00)	+14.88 (+10.75)
48	–49.71	+1.08
49	–78.04	+1.70
50	–81.57	+1.77
51	–281.29 (–91.26)	+6.12 (+1.99)
52	–201.86	+4.39
53	–397.58	+8.65
54	–269.12	+5.86
55	–128.81	+2.80
56	–72.65	+1.58
57	–333.19	+7.25
58	–170.75	+3.72
59	–271.59	+5.91
60	–1.50	+0.03
61	–71.25	+1.53
62	–540.80	+11.77
63	–19.19	+0.42
64	–98.38	+2.14
65	–85.63	+1.86
66	–457.40	+9.95
67	–118.14 (–23.12)	+2.57 (+0.50)
68	–237.50	+5.17

$$Al_2O_3(ж) + N_2O_5 = Al_2O_2 + 2NO + 2O_2, \quad (34)$$

$$Al_2O_3(ж) + N_2O_5 = Al_2O_2 + NO_2 + NO + 1.5O_2. \quad (35)$$

Диоксид азота в отличие от своего димера N_2O_4 может взаимодействовать с расплавом при соотношении не менее 1 : 3:

$$Al_2O_3(ж) + 3NO_2 = Al_2O_2 + 1.5N_2 + 3.5O_2, \quad (36)$$

т.е. он является, за исключением оксида NO, более инертным по отношению к расплаву, нежели остальные оксиды.

Механизмы взаимодействия с расплавом могут быть и более сложными – с участием Al-содержащих компонентов газовой фазы. Газообразный алюминий взаимодействует совместно с атомарными азотом и кислородом, либо с атомно-молекулярными смесями. Покажем наиболее характерные реакции (табл. 4):

$$Al_2O_3(ж) + Al(г) + N + 2O = \\ = Al_2O_2 + AlO_2 + NO, \quad (37)$$

$$Al_2O_3(ж) + Al(г) + N + 3O = \\ = Al_2O_2 + AlO_2 + NO_2, \quad (38)$$

$$Al_2O_3(ж) + 2Al(г) + N + 3O = \\ = Al_2O_2 + Al_2O + 1.5NO_2, \quad (39)$$

$$Al_2O_3(ж) + Al(г) + 2N + O = \\ = Al_2O + AlO + 2NO, \quad (40)$$

$$Al_2O_3(ж) + Al(г) + 2N + 0.5O_2 = \\ = Al_2O + 0.5Al_2O_2 + 2NO, \quad (41)$$

$$Al_2O_3(ж) + 3Al(г) + 0.5N_2 + 4O = \\ = Al_2O_2 + Al_2O + AlO_2 + NO_2, \quad (42)$$

$$Al_2O_3(ж) + 3Al(г) + N + 2O_2 = \\ = Al_2O_2 + Al_2O + AlO_2 + NO_2. \quad (43)$$

Наличие газообразного алюминия в качестве реагента позволяет вовлекать во взаимодействие с расплавом даже инертный оксид NO:

$$Al_2O_3(ж) + 3Al(г) + NO + 3O = \\ = Al_2O_2 + Al_2O + AlO_2 + NO_2 \quad (44)$$

(реакция с участием O_2 не идет).

Взаимодействие смеси газообразного алюминия и триоксида азота осуществляется за счет реакций:

$$Al_2O_3(ж) + 2Al(г) + N_2O_3 = 2Al_2O_2 + 2NO, \quad (45)$$

$$Al_2O_3(ж) + 2Al(г) + N_2O_3 = \\ = Al_2O_2 + 2AlO + 2NO, \quad (46)$$

$$Al_2O_3(ж) + 2Al(г) + N_2O_3 = \\ = 2Al_2O + 2NO + O_2(2O), \quad (47)$$

Совместно с кислородно-азотной смесью с расплавом могут взаимодействовать оксиды алюминия. Выделим наиболее важные реакции:

$$Al_2O_3(ж) + 2AlO + N + 3O = \\ = 2AlO_2 + Al_2O_2 + NO_2, \quad (48)$$

$$Al_2O_3(ж) + 2AlO_2 + 3N + 3O = \\ = 2Al_2O_2 + 3NO_2, \quad (49)$$

$$Al_2O_3(ж) + Al_2O + N + 3O = \\ = 2AlO_2 + Al_2O_2 + NO. \quad (50)$$

В рассматриваемых *P–T*-условиях с расплавом могут взаимодействовать и смеси оксидов азота; непременным условием реакций такого родя является наличие в смеси димера N_2O_4:

$$Al_2O_3(ж) + N_2O_4 + N_2O_5 = \\ = Al_2O_2 + 4NO_2 + O_2(2O), \quad (51)$$

$$Al_2O_3(ж) + N_2O_4 + N_2O_3 = \\ = 2AlO_2 + 2NO + 2NO_2, \quad (52)$$

$$Al_2O_3(ж) + N_2O_4 + N_2O = \\ = Al_2O + 2NO_2 + N_2O_3. \quad (53)$$

Как уже было сказано, атомарный азот с расплавом не взаимодействует, но может вступать в реакции в смеси *со всеми* оксидами азота:

$$Al_2O_3(ж) + 2N + N_2O = 2AlO_2 + 2N_2, \quad (54)$$

$$Al_2O_3(ж) + 3N + NO_2 = Al_2O_2 + N_2O + 2NO, \quad (55)$$

$$Al_2O_3(ж) + 2N + 2N_2O_4 = \\ = 2AlO_2 + 2N_2O + N_2O_5, \quad (56)$$

$$Al_2O_3(ж) + 2N + N_2O_3 = Al_2O_2 + 4NO, \quad (57)$$

$$Al_2O_3(ж) + 2N + N_2O_5 = 2AlO + 2NO + 2NO_2. \quad (58)$$

Поведение оксида N_2O_5 существенно отличается от других: он способен вовлекать во взаимодействия с расплавом не только инертный оксид NO, но и молекулярный азот:

$$Al_2O_3(ж) + N_2O_5 + N_2 = Al_2O + 2NO_2 + N_2O_3, \quad (59)$$

$$Al_2O_3(ж) + N_2O_5 + NO + N = \\ = 2AlO_2 + N_2O + 2NO_2. \quad (60)$$

Возможем еще один вид взаимодействий с расплавом – реакции с участием кислородно-азотных смесей, но без Al-содержащих компонентов. В этом случае с расплавом могут реагировать атомарные смеси или смеси атомарного азота и молекулярного кислорода:

$$Al_2O_3(ж) + 4N + 3.5O_2 = \\ = 2AlO_2 + 2NO + 2NO_2, \quad (61)$$

$$Al_2O_3(ж) + 4N + 2.5O_2 = \\ = Al_2O + 2NO_2 + N_2O_3, \quad (62)$$

$$Al_2O_3(ж) + 2N + O = Al_2O_2 + 2NO, \quad (63)$$

$$Al_2O_3(ж) + 3N + O = Al_2O_2 + N_2O + NO, \quad (64)$$

$$Al_2O_3(ж) + 3N + 2O = Al_2O + 2NO + NO_2, \quad (65)$$

$$Al_2O_3(ж) + 3N + 5O = 2AlO_2 + 2NO + NO_2 \quad (66)$$

(реакция (63) от давления не зависит).

Кислородно-азотные смеси также позволяют вовлекать во взаимодействия с расплавом все тот же оксид NO:

$$Al_2O_3(ж) + 2NO + N + O(0.5O_2) = \\ = Al_2O + NO_2 + N_2O_3, \quad (67)$$

$$Al_2O_3(ж) + NO + 2N + O_2 = \\ = Al_2O + NO_2 + N_2O_3 \quad (68)$$

(с участием молекулярного азота аналогичные реакции не идут).

Особо подчеркнем, что данная система является замкнутой и со временем приходит в состояние динамического равновесия, поэтому наряду с испарением расплава (“физическим” и диссоциативным) или его взаимодействиями с компонентами газовой фазы возможно протекание обратных процессов – синтеза Al_2O_3 за счет химических реакций в газовой фазе с образованием газообразного Al_2O_3 с его последующей конденсацией либо непосредственное образование расплава. Весьма характерно, что в большинстве таких реакций конечными продуктами становятся атомарный азот, а в ряде случаев и атомарный кислород. Чтобы не перегружать статью приведем только реакции с образованием жидкофазного Al_2O_3. Условно разделим все процессы на две группы: независящие и зависящие от давления. К первой группе процессов относятся реакции:

$$2AlO + N_2O + N_2O_3 = Al_2O_3(ж) + 3NO + N, \quad (69)$$

$$Al_2O + NO + N_2O_5 = \\ = Al_2O_3(ж) + N_2O_3 + N + O, \quad (70)$$

$$Al_2O + N_2O + N_2O_5 = Al_2O_3(ж) + N_2O_4 + 2N, \quad (71)$$

$$Al_2O + 2AlO + 3N_2O = 2Al_2O_3(ж) + 6N, \quad (72)$$

$$Al_2O + NO_2 + 2N_2O_3 = \\ = Al_2O_3(ж) + N_2O_5 + 2N + NO, \quad (73)$$

$$Al_2O_2 + NO_2 = Al_2O_3(ж) + N + O, \quad (74)$$

$$2AlO + NO + NO_2 = Al_2O_3(ж) + 2N + 2O, \quad (75)$$

$$2AlO + N_2O + NO = Al_2O_3(ж) + 3N + O, \quad (76)$$

$$Al_2O_2 + NO_2 + 2N_2O_3 = \\ = Al_2O_3(ж) + N_2O_5 + 2NO + N. \quad (77).$$

Особо ценными являются реакции (72) и (76), существенно повышающие концентрацию атомарного азота в газовой фазе.

Реакций, зависящих от давления, существенно больше, поэтому приведем лишь наиболее важные:

$$2Al(г) + 3N_2O = Al_2O_3(ж) + 6N, \quad (78)$$

$$2Al(г) + 3NO = Al_2O_3(ж) + 3N, \quad (79)$$

$$2AlO + N_2O + 2N_2O_5 = Al_2O_3(ж) + 6N + 5O_2, \quad (80)$$

$$2AlO + NO + N_2O_3 = Al_2O_3(ж) + 3N + 1.5O_2, \quad (81)$$

$$Al_2O_2 + N_2O + N_2O_3 = \\ = Al_2O_3(ж) + NO + NO_2 + 2N, \quad (82)$$

$$2AlO_2 + NO_2 + N_2O_5 = \\ = Al_2O_3(ж) + N_2O + N + 7O, \quad (83)$$

$$2AlO_2 + NO + 2NO_2 = Al_2O_3(ж) + 3N + 3O_2, \quad (84)$$

$$Al_2O + 0.5N_2O_4 = Al_2O_3(ж) + N, \quad (85)$$

$$2AlO + 0.5N_2O_4 = Al_2O_3(ж) + N + O, \quad (86)$$

$$Al_2O_2 + Al_2O + N_2O_3 = 2Al_2O_3(ж) + 2N. \quad (87)$$

Таблица 4. Характеристики реакций образования расплава Al_2O_3 за счет взаимодействий в газовой фазе Al-содержащих и N-содержащих компонентов (реакции (69)–(77) от давления не зависят)

Реакция	ΔG, кДж/моль	$\lg K_P$
69	–1045.49	+22.75
70	–612.23	+13.35
71	–457.98	+9.97
72	–457.05	+9.95
73	–428.25	+9.32
74	–320.63	+6.98
75	–222.33	+4.84
76	–112.71	+2.45
77	–515.12	+11.21
78	–112.14	+2.44
79	–349.71	+7.61
80	–981.71	+21.36
81	–481.56	+10.48
82	–494.58	+10.76
83	–354.69	+7.72
84	–143.12	+3.11
85	–697.25	+15.17
86	–695.82	+15.14
87	–1103.01	+24.00

Для данной группы реакций характерно участие всех оксидов азота и параллельно образование атомарного азота.

Анализ состава газовой фазы над расплавом и представленные химические реакции показывают опосредованный характер взаимодействия расплава с контролируемой атмосферой в системе Al_2O_3–N_2. Эти процессы позволяют объяснить как наличие закристаллизованного оксида алюминия на элементах конструкций теплового узла, так и наростов возле нагревателя. Такие наросты преимущественно состоят из смеси алюминатов молибдена переменного состава и дефектных по кислороду оксидов молибдена переменного состава MoO_{n-x}, что согласуется с данными по исследованию систем Mo–Al_2O_3 и окислению молибдена при высоких температурах [17–20].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проанализированные химические реакции и анализ возможности их протекания позволяют сделать вывод о том, что контролируемая атмосфера, состоящая из азота, в данных P–T-условиях на самом деле не является инертной по отношению к расплаву и продуктам его диссоциативного испарения. Простые и более сложные виды взаимодействий с участием как Al-содержащих веществ, так и оксидов азота, равно как и атомарного азота (а в некоторых случаях и молекулярного), существенно изменяют баланс кристаллизуемого вещества. Более того, помимо “химического” испарения расплава Al_2O_3 в системе активно действуют обратные процессы – синтез в газовой фазе оксида алюминия за счет взаимодействий других оксидов алюминия с N-содержащими компонентами.

Отсутствие прямого взаимодействия молекулярного и даже атомарного азота с расплавом Al_2O_3 компенсируется взаимодействиями иного рода, а “химическое” осаждение оксида алюминия может негативно сказываться на процессе кристаллизации, поскольку в данном случае осаждаемый расплав может не только попадать обратно в контейнер, но и конденсироваться на элементы теплового узла кристаллизационной установки, тем самым не только разрушать его, но и менять конфигурацию теплового поля внутри нагревателя. Все эти факторы должны негативно влиять на качестве кристаллизуемого материала.

Анализ процессов в системе Al_2O_3–N_2 и выявленные многочисленные виды химических взаимодействий между контролируемой атмосферой и кристаллизуемым веществом позволяют утверждать, что азотсодержащая среда нежелательна для выращивания высококачественных кристаллов лейкосапфира.

Работа выполнена в рамках Государственного задания НИЦ “Курчатовский институт”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Леонидова М.Н., Шварцман Л.А., Шульц Л.А.* Физико-химические взаимодействия металлов с контролируемыми атмосферами. М.: Металлургия, 1980. 264 с.
2. *Багдасаров Х.С., Горяинов Л.А.* Тепло- и массоперенос при выращивании монокристаллов направленной кристаллизацией. М.: Физматлит, 2007. 224 с.
3. *Добровинская Е.Р., Литвинов Л.А., Пищик В.В.* Энциклопедия сапфира. Харьков: Институт монокристаллов, 2004. 508 с.
4. *Данько А.Я., Пузиков В.М., Семиноженко В.П., Сидельникова Н.С.* Технологические основы выращивания лейкосапфира в восстановительных условиях. Харьков: ИСМА, 2009. 272 с.
5. *Kvapil Ji, Kvapil Jo, Manek B. et al.* // J. Cryst. Growth. 1981. V. 52. № 2. P. 542. http://doi.org/10.1016/0022-0248(81)90336-5
6. *Pingxin Song, Zhiwei Zhao, Xiaodong Xu et al.* // J. Cryst. Growth. 2004. V. 270. № 3–4. P. 433. http://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2004.06.042
7. *Гаранин А.В., Шапкин А.И.* // Геохимия. 1984. № 11. С. 1775.

8. *Шапкин А.И., Сидоров Ю.И.* Термодинамические модели в космохимии и планетологии. М.: Едиториал УРСС, 2004. 336 с.
9. *Жариков В.А.* Основы физико-химической петрологии. Изд-во МГУ, 1976, 420 с.
10. *Kelley K.K.* // U.S. Bur. Mines. Bull. 1960. V. 584. № 1. P. 3.
11. *Сивухин Д.В.* Термодинамика и молекулярная физика. М.: Наука, 1990. 592 с.
12. *Багдасаров Х.С.* Высокотемпературная кристаллизация из расплава. М.: Физматлит, 2004. 160 с.
13. *Hastic J.W.* High Temperature Vapors: Science and Technology. Acad. Press, 2012. 496 p.
14. *Семенов Г.А., Николаев Е.Н., Францева К.Е.* Применение масс-спектроскопии в неорганической химии. Л.: Химия, 1976. 152 с.
15. *Kashireninov C.E., Chervonnuyi A.D., Piven V.A.* // High Temp. Sci. 1982. V. 15. № 2–3. P. 79.
16. *Kostomarov D.V., Bagdasarov K.S., Kobzareva S.A., Antonov E.V.* // Crystallography Reports. 2010. V. 55. № 1. P. 153. http://doi.org/10.1134/S1063774510010232
17. *Harrison W.T.A.* // Mat. Res. Bull. 1995. V. 30. № 11. P. 1325. http://doi.org/10.1016/0025-5408(95)00157-3
18. *Kassem M.* // Неорган. материалы. 2006. Т. 42. № 2. С. 201. http://doi.org/10.1134/S0020168506020142
19. *Ressler T., Timpe O., Neisius B. et al.* // J. Catalisys. 2000. V. 191. № 1. P. 75. http://doi.org/10.1006/jcat.1999.2772
20. *Dieterle M., Mestl G.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2002. V. 4. № 4. P. 822. http://doi.org/10.1039/B107012F

Al_2O_3 MELT INTERACTION WITH NITROGEN AT HIGH TEMPERATURES AND PRESSURE 1 BAR

© 2024 D. V. Kostomarov[a], V. A. Fedorov[a,*]

[a]*Shubnikov Institute of Crystallography of Kurchatov Complex of Crystallography and Photonics of NRC "Kurchatov Institute", Moscow, Russia*

Leninskii pr. 59, Moscow, Russia 119333

**e-mail: fedorov-metrology@yandex.ru*

The main chemical reactions of interaction in the Al_2O_3–N_2 system have been determined for a temperature of 2400 K and a pressure of 1 Bar. It was found that in the absence of direct interaction of nitrogen (molecular and atomic) with the melt, chemical reactions between nitrogen and products of dissociative evaporation of Al_2O_3 melt are possible. Nitrogen oxidation reactions and interaction reactions of nitrogen oxides with the melt, both directly and with the participation of elemental oxygen or gaseous aluminium oxides, have been determined. It is demonstrated that elemental forms of nitrogen can interact with the melt together with nitrogen oxides and (or) with all Al-containing components of the system. Concentrations of gaseous substances in equilibrium with Al_2O_3 melt were calculated by the Monte Carlo method.