

## Thermodynamik heterogener Gasgleichgewichte

II. Gasphasenzusammensetzung und chemische Transportreaktionen in den Systemen Wolfram – Halogen  
(Fluor, Chlor, Brom)

G. M. NEUMANN und G. GOTTSCHALK

OSRAM-Studiengesellschaft, München

(Z. Naturforsch. 26 a, 870–881 [1971]; eingegangen am 17. Februar 1971)

Zur Beurteilung der Frage nach der Möglichkeit und der Richtung eines chemischen Transports von Wolfram in den Wolfram-Halogen Systemen bei Vorliegen eines Temperaturgradienten werden die Gleichgewichtszusammensetzungen der Heterogensysteme berechnet. Die Berechnungen werden mit Hilfe von Computerprogrammen für die mit Wolfram als Festkörper koexistierende Gasphase für Temperaturen von 500–bis 3600 °K und für Halogen-Anfangsdrucke von 1–10<sup>-6</sup> atm durchgeführt.

Aus der Temperaturabhängigkeit der Massenbilanz des Wolframs ergibt sich die prinzipielle Möglichkeit von Transportreaktionen in diesen Systemen. Von besonderem Interesse ist die Umkehr der Transportrichtung, die für die einzelnen Wolfram-Halogen Systeme charakteristisch ist.

Die Ergebnisse der Berechnungen werden durch experimentelle Beobachtungen bestätigt.

### Problemstellung

Die Reaktionssysteme Wolfram – Halogen und Wolfram – Sauerstoff, deren technologische Anwendung von der Herstellung hochtemperaturfester Aufdampfschichten und Bauteile für die Raumfahrt bis zu den modernen Halogenglühlampen reicht, sind zwar bisher in einer großen Anzahl von experimentellen Arbeiten behandelt worden, eine umfassende Beschreibung der chemischen Transportreaktionen in diesen Systemen auf der Grundlage der Thermodynamik stand jedoch bisher noch aus, teils wegen der Schwierigkeit der rechnerischen Erfassung derartig komplexer Reaktionssysteme, teils wegen ungenügender Kenntnis der entsprechenden thermodynamischen Daten.

Erste thermodynamische Berechnungen der Wolfram – Halogen-Systeme sind zwar von KOPelman und VAN WORMER<sup>1, 2</sup> durchgeführt worden, doch beruhen die den Berechnungen zugrunde liegenden thermodynamischen Daten<sup>3</sup> leider auf Ausgangswerten, die inzwischen nicht mehr als richtig angesehen werden können.

In einer Reihe von Arbeiten sollen daher die Systeme Wolfram – Halogen, Wolfram – Sauerstoff sowie die zusammengesetzten Wolfram – Halogen – Sauerstoff-Systeme in ihrer Abhängigkeit von Tem-

peratur und Druck auf der Basis der in den JANAF-Tabellen<sup>4</sup> zusammengestellten thermodynamischen Daten berechnet und der Einfluß von Wasserstoff und Kohlenstoff auf diese Systeme untersucht werden.

### Berechnungsgrundlagen

In einem System reagierender Gase läßt sich die Zusammensetzung der Gasphase als Funktion der Temperatur bei konstantem Druck allgemein mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes in Verbindung mit dem Daltonschen Gesetz und dem Gesetz von der Konstanz der Massensummen berechnen.

### Komponenten und Parameter

Die relevanten Molekülarten der Gasphase werden als *Komponenten* bezeichnet, die für die Angabe des Reaktionssystems mindestens erforderlichen Komponenten dagegen speziell als *Konstituenten*.

Für die Wolfram – Halogen-Systeme (Halogen X = F, Cl, Br) werden bei den nachfolgenden Berechnungen die folgenden  $k=9$  gasförmigen Komponenten berücksichtigt:

$W, X_2, X, WX, WX_2, WX_4, WX_5, WX_6, W_2X_{10}$ , wobei  $l=2$  Konstituenten, W und  $X_2$ , das System

Sonderdruckanforderungen an Dr. G. M. NEUMANN, OSRAM-Studiengesellschaft, D-8000 München 90, Hellbrunnerstr. 1.

<sup>1</sup> B. KOPELMAN u. K. A. VAN WORMER, Trans. IES 1968, 167.

<sup>2</sup> B. KOPELMAN u. K. A. VAN WORMER, Trans. IES 1969, 230.

<sup>3</sup> L. BREWER, L. A. BROMLEY, P. W. GILLES u. N. L. LOFGREN, in: L. QUILL, Chemistry and Metallurgy of Miscellaneous Materials, McGraw-Hill, New York 1950.

<sup>4</sup> JANAF-Thermochemical Tables and Addenda I–III, Dow Chemical Comp., Midland, Michigan 1965–68.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

völlig beschreiben. Eingabegrößen der Rechnung sind die Temperaturen ( $T$ ) und die zugehörigen Gleichgewichtskonstanten ( $K_{pj}$ ) der auftretenden Gasreaktionen ( $j$ ) sowie der Gesamtdruck ( $P_{\text{ges.}}$ ) bzw. Anfangsdruck der Konstituenten ( ${}^0P_a$ ). Ausgabegrößen der Rechnung sind die jeweiligen Partialdampfdrücke ( $P_i$ ) der Komponenten im Gleichgewicht sowie die Massenbilanz des Wolframs als Konstituent der Gasphase (GPW).

### Grundbeziehungen

Als Grundbeziehungen zur rechnerischen Lösung des Problems sind 3 Gruppen von Relationen zwischen den Größen erforderlich.

#### 1. Gleichgewichtsbeziehungen nach dem Massenwirkungsgesetz

Bei homogenen Gasgleichgewichten erhält man  $n = k - l$  Beziehungen für diejenigen Komponenten, die nicht gleichzeitig auch Konstituenten des Systems sind. Bei heterogenen Gleichgewichten, wie im vorliegenden Fall, kommt als weitere Bestimmungsbeziehung die Partialdampfdruckbeziehung des heterogenen Bestandteils hinzu.

Für jede Beziehung gilt:

$$\prod_{i=1}^k P_i^{\nu_{ij}} = K_{pj}(T) \quad i = 1, 2, \dots, k, \quad j = 1, 2, \dots, n,$$

wobei  $P_i$  = Partialdampfdruck der  $i$ -ten Komponente (Dimension: atm);  $\nu_{ij}$  = Umsetzungskoeffizient der  $i$ -ten Komponente für die  $j$ -te Gleichgewichtsbeziehung;  $K_{pj}$  = temperaturabhängige Reaktionskonstante  $K_p$  für die  $j$ -te Gleichgewichtsbeziehung.

#### 2. Gesamtdruck $P_{\text{ges.}}$ im Gleichgewicht nach Dalton

In reinen Systemen folgt  $P_{\text{ges.}}$  als Summe aller  $k$  Komponenten-Partialdampfdrücke

$$P_{\text{ges.}} = \sum_{i=1}^k P_i \quad (\text{atm}). \quad (2 \text{ a})$$

Bei Gegenwart von Inertgasen kommt als additive Größe deren Partialdruck hinzu

$$P_{\text{ges.}} = \sum_{i=1}^k P_i + P_{\text{IN}} \quad (\text{atm}). \quad (2 \text{ b})$$

#### 3. Massenbilanzbeziehungen

Bei homogenen Systemen resultieren  $l$  Beziehungen. Bei heterogenen Systemen ist  $l$  um die Zahl

der Festkörperkonstituenten zu vermindern, da die durch die Reaktion verbrauchte Menge dieses Konstituenten durch den festen Bodenkörper in unbegrenztem Maße nachgeliefert wird. Allgemein gilt für jede der  $l$  Massenbilanzen:

$${}^0P_a = \sum_{i=1}^k \gamma_a P_i, \quad (3)$$

wobei  ${}^0P_a$  = Anfangsdruck des Konstituenten  $a$ ,  $\gamma_a$  = Konstituentenkoeffizient des Konstituenten  $a$  in der  $i$ -ten Komponente.

In den vorliegenden Fällen der Systeme Wolfram-Halogen liegt das Wolfram vereinbarungsgemäß als fester Bodenkörper vor, so daß nur jeweils eine Massenbilanz für den gasförmigen Halogen-Konstituenten resultiert.

Die Grundbeziehungen sind in allgemeiner Form in Tab. 1 zusammengestellt.

Tab. 1. Relationen in den Wolfram-Halogen-Systemen.

1 Gleichgewichtsbeziehungen	
(1) $W_{(f)} \rightleftharpoons W$	$K_W = P_W$
(2) $0,5 X_2 \rightleftharpoons X$	$K_X = P_X / P_{X_2}^{0,5}$
(3) $W_{(f)} + 0,5 X_2 \rightleftharpoons WX$	$K_1 = P_{WX} / P_{X_2}^{0,5}$
(4) $W_{(f)} + 1,0 X_2 \rightleftharpoons WX_2$	$K_2 = P_{WX_2} / P_{X_2}^{1,0}$
(5) $W_{(f)} + 2,0 X_2 \rightleftharpoons WX_4$	$K_4 = P_{WX_4} / P_{X_2}^{2,0}$
(6) $W_{(f)} + 2,5 X_2 \rightleftharpoons WX_5$	$K_5 = P_{WX_5} / P_{X_2}^{2,5}$
(7) $W_{(f)} + 3,0 X_2 \rightleftharpoons WX_6$	$K_6 = P_{WX_6} / P_{X_2}^{3,0}$
(8) $2 W_{(f)} + 5,0 X_2 \rightleftharpoons W_2X_{10}$	$K_7 = P_{W_2X_{10}} / P_{X_2}^{5,0}$
2 Gesamtdruck	
$P_{\text{ges.}} = P_W + P_{X_2} + P_X + P_{WX} + P_{WX_2} + P_{WX_4} + P_{WX_5} + P_{WX_6} + P_{W_2X_{10}} (+ P_{\text{IN}})$	
3 Massenbilanz	
$0 P_{X_2} = P_{X_2} + 0,5 P_X + 0,5 P_{WX} + P_{WX_2} + 2 P_{WX_4} + 2,5 P_{WX_5} + 3 P_{WX_6} + 5 P_{W_2X_{10}}$	

### Lösungsbeziehungen System Wolfram-Halogen ohne Inertgas

Mit Hilfe der Massenwirkungsbeziehungen lassen sich die Partialdampfdrücke der einzelnen Komponenten als Funktion des Halogen-Partialdampfdrückes formulieren, so daß man nach Einsetzen dieser Beziehungen in die Druck- und Massenbilanz der Systeme zwei Gleichungen mit einer Unbekannten zur rechnerischen Lösung des Problems zur Verfügung hat. Die Lösungsbeziehungen lauten dann:

$$P_{\text{ges.}} = K_W + (K_X + K_1) P_{X_2}^{0,5} + (K_2 + 1) P_{X_2} + K_4 P_{X_2}^2 + K_5 P_{X_2}^{2,5} + K_6 P_{X_2}^3 + K_7 P_{X_2}^{5,0} \quad (4)$$

bzw.

$$\begin{aligned} {}^0P_{X_2} = & 0,5(K_X + K_1) P_{X_2}^{0,5} + (K_2 + 1) P_{X_2} + 2 K_4 P_{X_2}^2 \\ & + 2,5 K_5 P_{X_2}^{2,5} + 3 K_6 P_{X_2}^3 + 5 K_7 P_{X_2}^5. \end{aligned} \quad (5)$$

Je nachdem, ob der Anfangsdruck des Halogens oder der Gesamtdruck des Systems vorgegeben ist, erfolgt die Berechnung des Reaktionssystems über die Auflösung der Gl. (5) oder (4) nach dem Gleichgewichts-Partialdampfdruck des Halogens und Einsetzen der berechneten Größe in die entsprechenden Massenwirkungsgesetze zur Berechnung der übrigen Partialdampfdrucke.

Zeitig die Massenbilanz des Inertgases im Reaktionssystem konstant bleibt, muß auch das Mischungsverhältnis von Halogen zu Inertgas eine konstante Größe bleiben, so daß man als weitere Bestimmungsbeziehung die Gl. (6) erhält.

$$\frac{{}^0P_{IN}}{^0P_{X_2}} = \frac{P_{IN}}{P_{X_2} + 0,5 P_X + 0,5 P_{WX} + P_{WX_2} + 2 P_{WX_4} + 2,5 P_{WX_5} + 3 P_{WX_6} + 5 P_{WX_{10}}}. \quad (6)$$

Berücksichtigt werden muß das Inertgas ferner bei der Aufstellung der Druckbilanz, in der es als additive Größe auftritt. Löst man die Gl. (6) nach dem Inertgasdruck auf und setzt den so erhaltenen Ausdruck in die Beziehung für die Druckbilanz ein, so erhält man mit der zur Vereinfachung der Schreibweise eingeführten Größe  $R = {}^0P_{IN}/{}^0P_{X_2}$  und den einzelnen Massenwirkungsgesetzen als Lösungsfunktion des Systems die Beziehung

$$\begin{aligned} P_{ges.} = & K_W + (0,5 R + 1) (K_X + K_1) P_{X_2}^{0,5} + (R + 1) (K_2 + 1) P_{X_2} + (2 R + 1) K_4 P_{X_2}^2 \\ & + (2,5 R + 1) K_5 P_{X_2}^{2,5} + (3 R + 1) K_6 P_{X_2}^3 + (5 R + 1) K_7 P_{X_2}^5. \end{aligned} \quad (7)$$

Wegen der hohen Potenzen der Variablen  $P_{X_2}$  sind die Lösungsbeziehungen nicht streng lösbar, so daß der jeweilige Gleichgewichts-Partialdampfdruck  $P_{X_2}$  über einen iterativen Rechenprozeß bestimmt werden muß.

### Thermodynamische Daten

Die Gleichgewichtskonstanten  $K_{pj}$  wurden teilweise den JANAF-Tabellen<sup>4</sup> entnommen, teilweise in einer vorhergehenden Arbeit<sup>5</sup> nach der 3. Ulichischen Näherung berechnet und in algebraische Ausdrücke der Form

$$\log K_p = A T^{-1} + B \log T + C T + D T^2 + E$$

umgeformt. Die numerischen Koeffizienten sind für die einzelnen Gleichgewichtskonstanten in Tab. 2 zusammengestellt.

### Berechnungsergebnisse und Diskussion

Die Berechnungen wurden für die Systeme mit und ohne Inertgasgegenwart an Hand bekannter

### System Wolfram-Halogen mit Inertgas

Betrachten wir das System Wolfram – Halogen in Gegenwart von Inertgas und verwenden zur Kennzeichnung des Systems die Partialdampfdrucke der Komponenten sowie die Gleichgewichtskonstante  $K_p$ , so bleiben die Massenwirkungsgesetze unabhängig vom Gesamtdruck und damit auch unabhängig vom jeweiligen Inertgaszusatz. Ebenfalls zunächst unberücksichtigt bleibt die Inertgasgegenwart bei der Aufstellung der Massenbilanz des Halogens, die unverändert gültig bleibt. Da aber gleich-

ALGOL-Programme<sup>6</sup> auf der elektronischen Rechenmaschine Siemens 4004/45 für eine Vielzahl von Halogen-Ausgangsdrücken zwischen 1 und  $10^{-6}$  atm (Schrittweite 1; 0,8; 0,6; 0,4; ...) im Temperaturbereich von 500 bis 3600 K (Schrittweite 100 K) durchgeführt.

Die Zuverlässigkeit der Ergebnisse ist dabei verständlicherweise begrenzt durch die Genauigkeit der thermodynamischen Daten und durch die Vollständigkeit der in Betracht gezogenen Komponenten.

Ferner ist noch anzumerken, daß die Verhältnisse insofern vereinfacht wurden, als von einer Berücksichtigung der Thermodiffusion abgesehen wurde. Da im allgemeinen die Beeinflussung der Gasphasenzusammensetzung durch die aus einem Temperaturgradienten resultierenden Diffusionsströme nicht erheblich ist, wie von FRIE<sup>7</sup> für das System Schwefel – Fluor gezeigt worden ist, dürfte diese Vernachlässigung gerechtfertigt sein.

<sup>5</sup> G. M. NEUMANN u. W. KNATZ, Z. Naturforsch. **26a**, 863 [1971]; voranstehende Arbeit.

<sup>6</sup> G. GOTTSCHALK u. G. M. NEUMANN, Metall (im Druck).

<sup>7</sup> W. FRIE, Z. Phys. **201**, 269 [1967].

Tab. 2. Koeffizienten der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten  $K_p$  für die Bildung von atomarem Halogen sowie von Wolframhalogeniden aus den Elementen im Normalzustand (Dimension: atm).

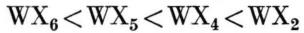
Verbindung	$\log K_p = (A/T) + B \log T + CT + DT^2 + E$				D	E
	A	B	C	D		
F	$-4,11 \cdot 10^3$	0,44	$-2,77 \cdot 10^{-5}$	$+3,07 \cdot 10^{-10}$	$+1,826$	
Cl	$-6,25 \cdot 10^3$	0,64	$-6,04 \cdot 10^{-5}$	$+3,17 \cdot 10^{-9}$	$+0,98$	
Br	$-5,04 \cdot 10^3$	0,052	$+7,27 \cdot 10^{-5}$	$-5,21 \cdot 10^{-9}$	$+2,57$	
WF	$-2,10 \cdot 10^4$	-4,57	$1,03 \cdot 10^{-3}$	$-1,04 \cdot 10^{-7}$	$+19,55$	
WF <sub>2</sub>	$+5,34 \cdot 10^4$	-4,33	$1,29 \cdot 10^{-3}$	$-1,31 \cdot 10^{-7}$	$+6,42$	
WF <sub>4</sub>	$+1,62 \cdot 10^4$	-5,49	$1,42 \cdot 10^{-3}$	$-1,40 \cdot 10^{-7}$	$+18,51$	
WF <sub>5</sub>	$+7,15 \cdot 10^4$	-3,39	$1,25 \cdot 10^{-3}$	$-1,30 \cdot 10^{-7}$	$-1,05$	
WF <sub>6</sub>	$+8,95 \cdot 10^4$	-2,00	$1,07 \cdot 10^{-3}$	$-1,70 \cdot 10^{-7}$	$-9,95$	
WCl	$-2,98 \cdot 10^4$	-4,78	$1,07 \cdot 10^{-3}$	$-1,09 \cdot 10^{-7}$	$+20,24$	
WCl <sub>2</sub>	$-2,87 \cdot 10^2$	-4,90	$1,27 \cdot 10^{-3}$	$-1,21 \cdot 10^{-7}$	$+17,31$	
WCl <sub>4</sub>	$+1,69 \cdot 10^4$	-3,05	$1,04 \cdot 10^{-3}$	$-1,11 \cdot 10^{-7}$	$+3,87$	
WCl <sub>5</sub>	$+2,10 \cdot 10^4$	-2,49	$1,08 \cdot 10^{-3}$	$-1,13 \cdot 10^{-7}$	$-2,22$	
WCl <sub>6</sub>	$+2,53 \cdot 10^4$	-1,64	$1,06 \cdot 10^{-3}$	$-1,16 \cdot 10^{-7}$	$-9,79$	
W <sub>2</sub> Cl <sub>10</sub>	$+4,55 \cdot 10^4$	+2,02	$9,80 \cdot 10^{-4}$	$-1,40 \cdot 10^{-7}$	$-3,02$	
WBr	$-3,07 \cdot 10^4$	-4,66	$1,03 \cdot 10^{-3}$	$-1,06 \cdot 10^{-7}$	$+19,88$	
WBr <sub>2</sub>	$-4,36 \cdot 10^4$	-4,14	$1,10 \cdot 10^{-3}$	$-1,13 \cdot 10^{-7}$	$+15,65$	
WBr <sub>4</sub>	$+1,07 \cdot 10^4$	-2,31	$8,29 \cdot 10^{-3}$	$-9,05 \cdot 10^{-7}$	$-2,04$	
WBr <sub>5</sub>	$+1,71 \cdot 10^4$	-1,29	$9,71 \cdot 10^{-3}$	$-1,07 \cdot 10^{-7}$	$-11,03$	
WBr <sub>6</sub>	$+1,39 \cdot 10^4$	-2,21	$1,01 \cdot 10^{-3}$	$-1,06 \cdot 10^{-7}$	$-3,04$	

### Gasphasenzusammensetzung

Die Temperaturabhängigkeit der Gasphasenzusammensetzung ist für die inertgasfreien Systeme Wolfram – Halogen (Halogen = Fluor, Chlor, Brom) für Halogen-Ausgangsdrücke von  $10^{-1}$  und  $10^{-3}$  atm graphisch in den Abb. 1 – 6 dargestellt.

In Übereinstimmung mit dem Le-Chatelierschen Prinzip wird die Gasphasenzusammensetzung mit steigendem Druck in Richtung auf eine höhere Beständigkeit der höhermolekularen Wolfram – Halogen-Verbindungen verschoben.

Wie auf Grund der freien Bildungsenthalpien  $\Delta G_B^0$  der Verbindungen zu erwarten war, nimmt die Temperaturbeständigkeit dabei in der Reihenfolge



zu, wobei bestimmte Unterschiede in den einzelnen Systemen zu beobachten sind. Die Verbindungen  $WX$  sind nur bei den höchsten Temperaturen beständig, spielen aber insgesamt nur eine untergeordnete Rolle; die dimeren Verbindungen  $W_2X_{10}$  treten überhaupt nicht in Erscheinung.

Die Unterschiede zwischen den verschiedenen Wolfram – Halogen-Systemen sind am bemerkenswertesten zwischen dem System Wolfram – Fluor und den Systemen Wolfram – Chlor und Wolfram – Brom. Während die Zusammensetzung der Gasphase in den Chlor- und Bromsystemen im wesentlichen durch die Verbindungen  $WCl_4$  und  $WCl_2$  bzw.  $WBr_4$

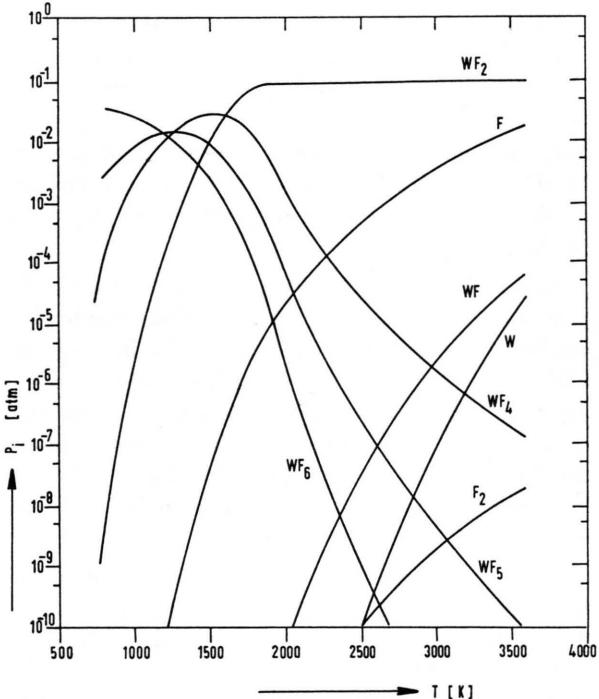


Abb. 1. Temperaturabhängigkeit der Gasphasenzusammensetzung im System Wolfram – Fluor – Inertgas ( ${}^0P_{F_2} = 10^{-1}$  atm).

und  $WBr_2$  sowie die atomaren Halogene Cl bzw. Br bestimmt wird, treten im System Wolfram – Fluor neben den entsprechenden Verbindungen  $WF_4$  und

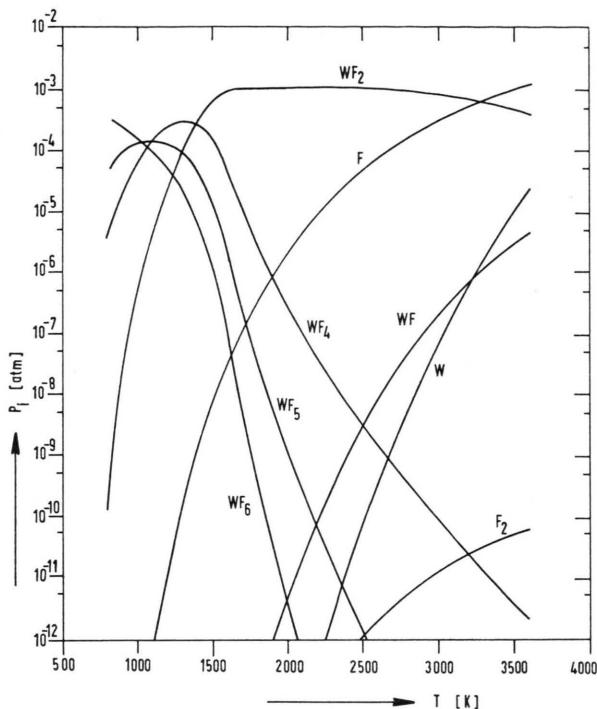


Abb. 2. Temperaturabhängigkeit der Gasphasenzusammensetzung im System Wolfram – Fluor – Inertgas  
 $(^0P_{F_2} = 10^{-3} \text{ atm})$ .

$WF_2$  auch noch die Verbindungen  $WF_5$  und  $WF_6$  in Erscheinung. Erwähnenswert ist in diesem Zusammenhang der breite Beständigkeitssbereich der Verbindung  $WF_2$ .

Bei der bisherigen Darstellung wurde stillschweigend angenommen, daß die Volumeninkremente einheitlicher Temperatur nicht miteinander in Wechselwirkung stehen, so daß sich in den Reaktionssystemen ein Gradient des Gesamtdruckes aufbaut. Betrachtet man die Ergebnisse der Berechnungen daher als Beschreibung der Zustände in abgeschlossenen Systemen einheitlicher Temperatur, so ist die Darstellung in sich konsistent.

Geht man dagegen zu offenen Systemen mit einem tatsächlichen Temperaturgradienten über, so muß man eine Wechselwirkung zwischen den einzelnen Volumeninkrementen zulassen, als deren Folge ein Druckausgleich eintreten wird, bis im gesamten Reaktionssystem ein einheitlicher Gesamtdruck herrscht. Die Temperaturabhängigkeit der Gasphasenzusammensetzung in einem derartigen offenen System ist in Abb. 7 für das System Wolfram – Chlor bei einem Gesamtdruck von  $10^{-2}$  atm graphisch dargestellt. Es zeigt sich, daß infolge der geänderten Randbedin-

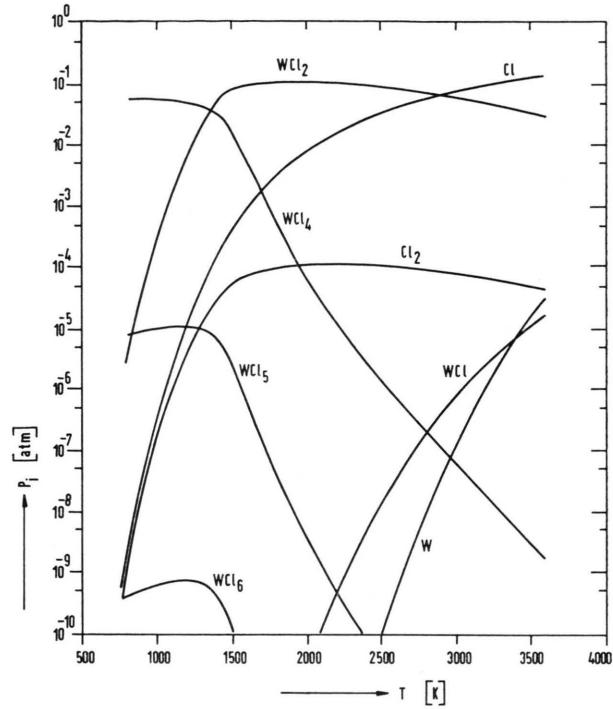


Abb. 3. Temperaturabhängigkeit der Gasphasenzusammensetzung im System Wolfram – Chlor – Inertgas  
 $(^0P_{Cl_2} = 10^{-1} \text{ atm})$ .

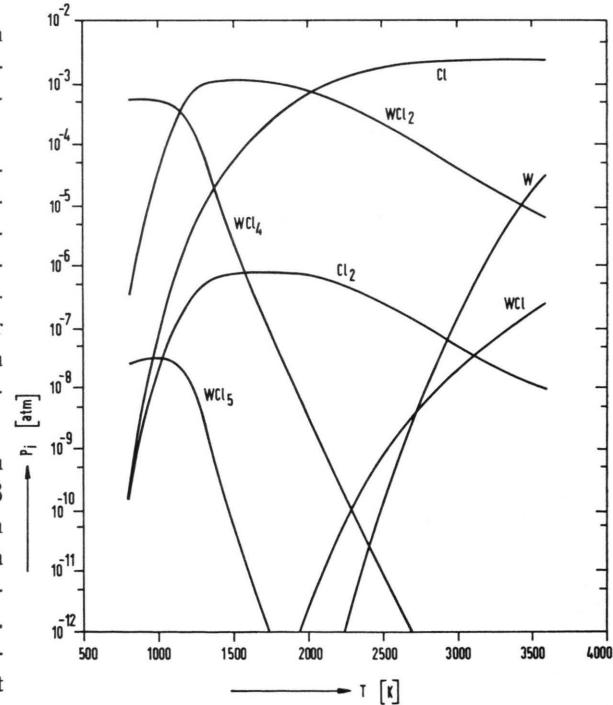


Abb. 4. Temperaturabhängigkeit der Gasphasenzusammensetzung im System Wolfram – Chlor – Inertgas  
 $(^0P_{Cl_2} = 10^{-3} \text{ atm})$ .

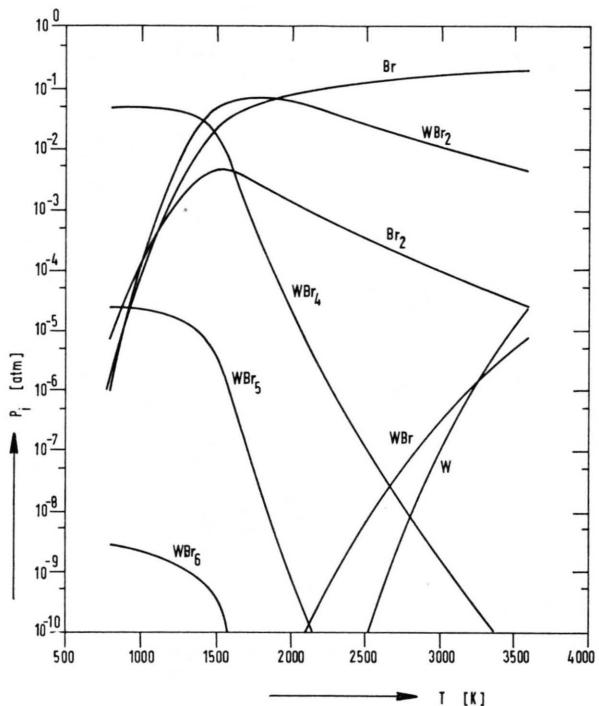


Abb. 5. Temperaturabhängigkeit der Gasphasenzusammensetzung im System Wolfram-Brom-Inertgas ( ${}^0P_{Br_2}=10^{-1}$  atm).

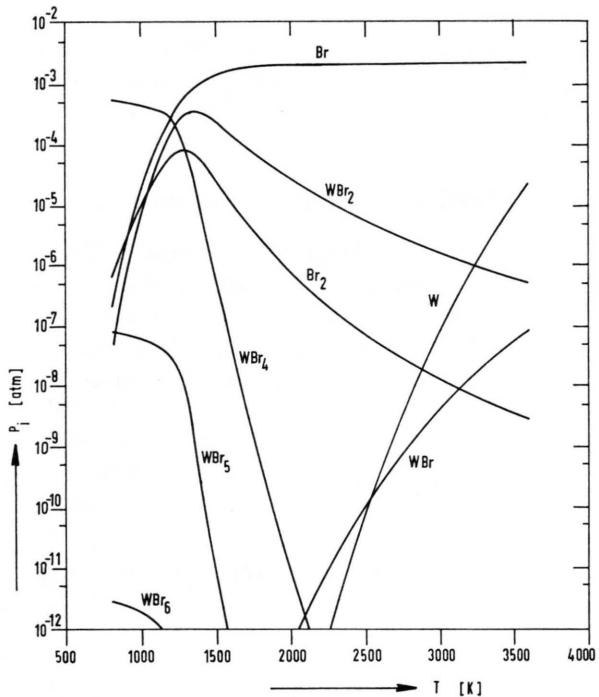


Abb. 6. Temperaturabhängigkeit der Gasphasenzusammensetzung im System Wolfram-Brom-Inertgas ( ${}^0P_{Br_2}=10^{-3}$  atm).

gungen durch den Druckausgleich eine Verschiebung der Konstituentenbilanz stattfindet. Das heißt, das System baut sich so auf, als ob im Ausgangszustand ein Gradient im Halogen-Ausgangsdruck  ${}^0P_{X_2}$  vorhanden wäre.

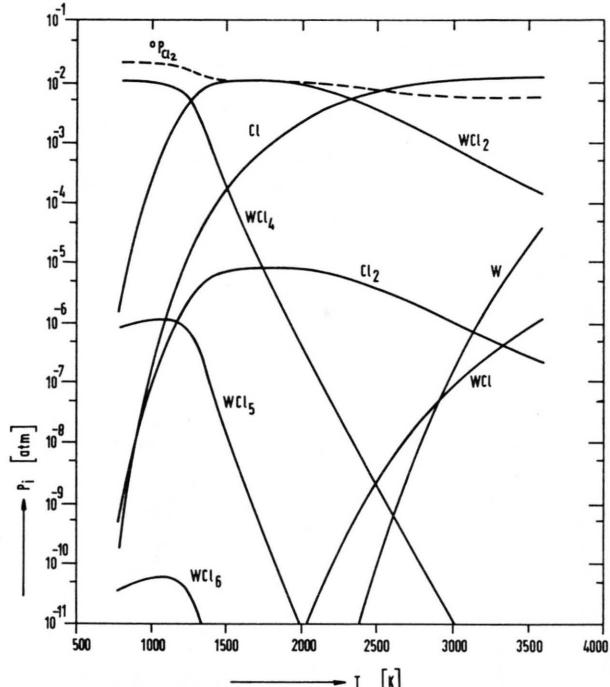


Abb. 7. Temperaturabhängigkeit der Gasphasenzusammensetzung im System Wolfram-Chlor ( $P_{\text{ges.}}=10^{-2}$  atm).

Die Auswirkungen eines Inertgases in den Reaktionssystemen lassen sich an Hand der Grundgleichungen nicht einfach absehen, sondern müssen aus der Durchrechnung eines Reaktionssystems entnommen werden.

Während die Inertgasgegenwart keinen Einfluß auf die Gleichgewichtskonstanten  $K_p$  und damit auf die Massenwirkungsgesetze ausübt, greift sie über die Druckbilanz sowie die Massenbilanzverhältnisse in die Reaktionssysteme ein. Betrachtet man die Druckbilanz, in der der Inertgasdruck als additive Größe auftritt, so kann man die Gasphasenzusammensetzung in 1. Näherung zunächst berechnen, wenn man die Berechnung der Partialdampfdruckverteilung erst einmal für einen konstanten Ausgangsdruck des Halogens durchführt und anschließend den Inertgasdruck als konstante Größe berücksichtigt. Für den Gesamtdruck des Systems resultiert dann der Aufbau eines Druckgradienten, da

der Gesamtreaktionsdruck der Wolfram-Halogen-Systeme als nicht konstante Größe dem Inertgasdruck überlagert wird. Bei einem sehr großen Inertgasanteil im Reaktionssystem wird daher die Näherung recht gut, bei geringem Inertgasanteil weniger gut sein.

Verdeutlichen lässt sich der Inertgaseinfluß auf die Reaktionssysteme recht deutlich an Hand einer Betrachtung des Gesamtreaktionsdruckes nach Gl. (2 a). Die Temperaturabhängigkeit dieses Gesamtreaktionsdruckes ist in Abb. 8 graphisch für verschiedene Zusammensetzungswertigkeiten von Halogen zu Inertgas am Beispiel des Systems Wolfram-Chlor dargestellt. Die Kurven stellen, bei konstanter Chlor-Ausgangsmenge, die maximalen Verschiebungen beim Übergang von inertgasfreien Systemen zu Systemen mit Inertgas dar.

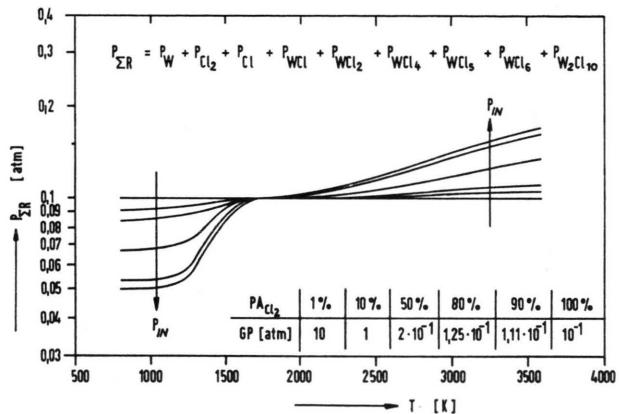


Abb. 8. Temperaturabhängigkeit des Gesamtreaktionsdruckes  $P_{\Sigma R}$  im System Wolfram-Chlor-Inertgas ( $G\bar{P}$ =Gesamt- druck des Reaktionssystems,  $P_{A\text{Cl}_2}$ =Chlor-Anteil).

Die Auswirkungen dieser Verschiebungen auf die Partialdampfdruckverteilung ist als Funktion der Temperatur ebenfalls für das Wolfram-Chlor-System graphisch in Abb. 9 dargestellt.

Es zeigt sich, daß eine Berechnung der Gasphasenzusammensetzung nach der oben erwähnten 1. Näherungsmethode für Systeme mit einem Inertgasgehalt von mehr als 99% exakte Ergebnisse liefert und die Abweichungen auch bei einem größeren Halogengehalt, d. h. einem Inertgasgehalt von mehr

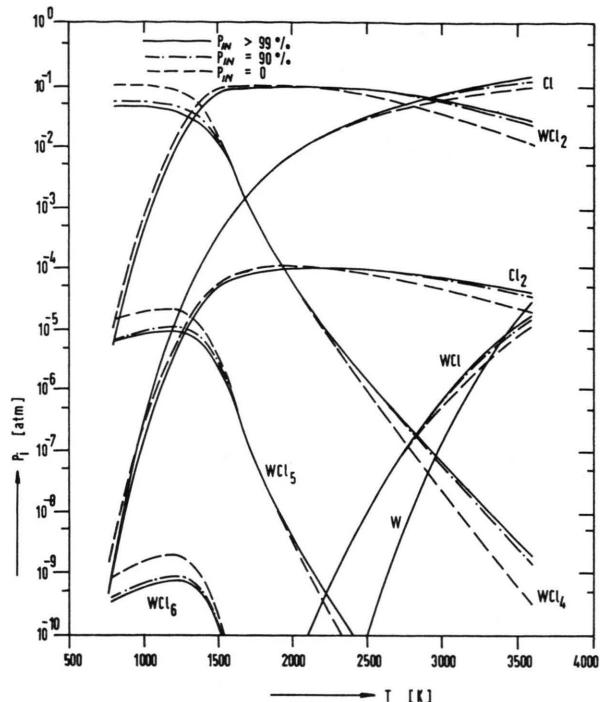


Abb. 9. Temperaturabhängigkeit der Partialdampfdruckverteilung im System Wolfram-Chlor mit und ohne Inertgas ( ${}^0P_{\text{Cl}_2}=10^{-1}$  atm).

als 90%, nur äußerst gering sind. Erst bei noch höheren Halogengehalten müssen die Reaktionssysteme mit dem vollständigen Lösungsansatz berechnet werden.

### Chemische Transportreaktionen

Aussagen über die Möglichkeit chemischer Transportreaktionen und über die Richtung dieser Prozesse lassen sich in Anlehnung an SCHÄFER<sup>8</sup> aus einer Betrachtung der Temperaturabhängigkeit der Massenbilanz des heterogenen Konstituenten gewinnen. Übersichtlicher noch lassen sich die Verhältnisse darstellen, wenn man nicht die Massenbilanz selbst, sondern das Massenbilanzverhältnis von transportiertem Konstituenten zu Transportmittel betrachtet.

In den Abb. 10 – 12 ist die Temperaturabhängigkeit dieses Massenbilanzverhältnisses

$$\frac{W}{X_2} = \frac{{}^0P_W}{{}^0P_{X_2}} = \frac{P_W + P_{WX} + P_{WX_2} + P_{WX_4} + P_{WX_5} + P_{WX_6}}{P_{X_2} + 0,5(P_X + P_{WX}) + P_{WX_2} + 2P_{WX_4} + 2,5P_{WX_5} + 3P_{WX_6}} \quad (8)$$

<sup>8</sup> H. SCHÄFER, Chemische Transportreaktionen, Verlag Chemie, Weinheim 1962.

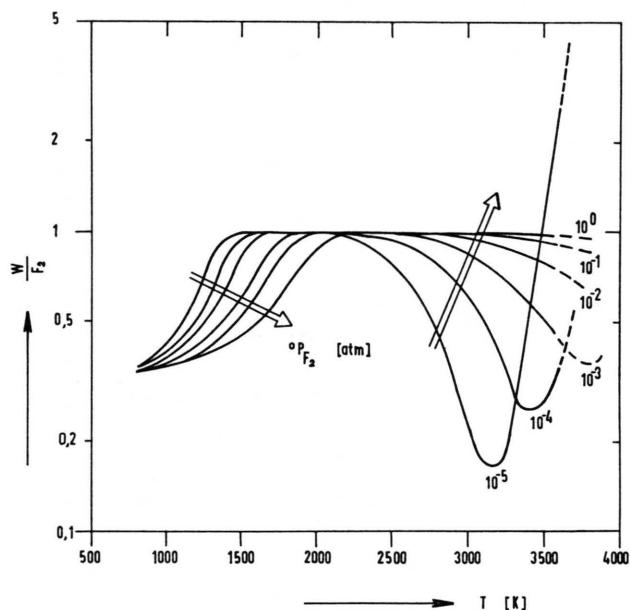


Abb. 10. Temperaturabhängigkeit des Massenbilanzverhältnisses von Wolfram zu Fluor im System Wolfram—Fluor—Inertgas.

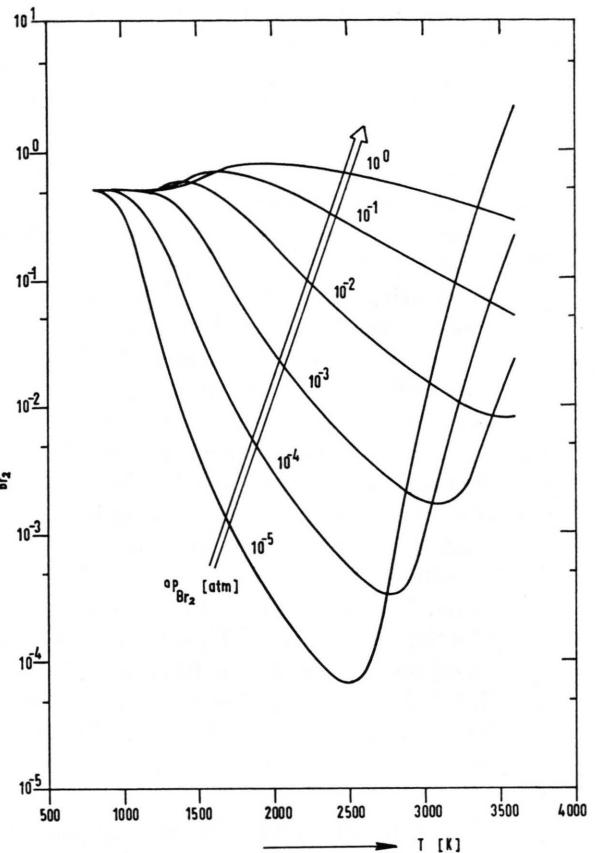


Abb. 12. Temperaturabhängigkeit des Massenbilanzverhältnisses von Wolfram zu Brom im System Wolfram—Brom—Inertgas.

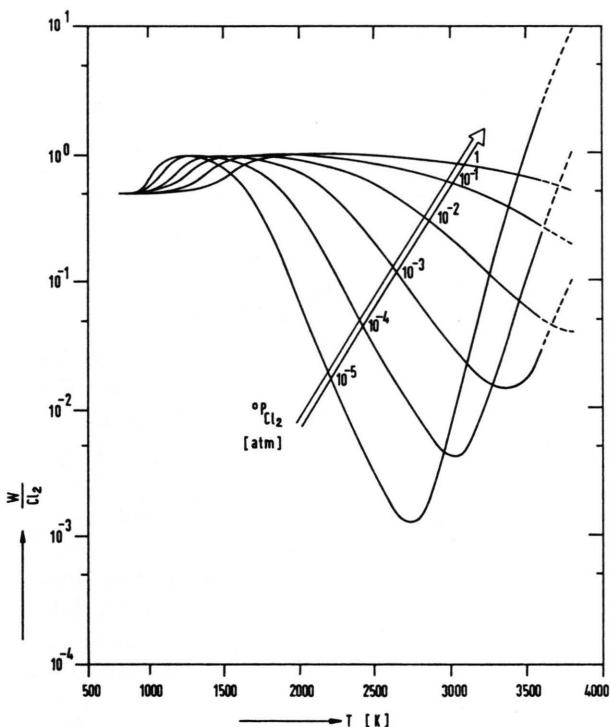


Abb. 11. Temperaturabhängigkeit des Massenbilanzverhältnisses von Wolfram zu Chlor im System Wolfram—Chlor—Inertgas.

für eine Reihe von Halogen-Ausgangsdrücken  ${}^0P_X$ , von 1 bis  $10^{-5}$  atm für die Wolfram—Halogen-Systeme graphisch dargestellt. Die Richtung der chemischen Transportprozesse wird durch die jeweilige Steigung der Bilanzkurve bzw. des Bilanzverhältnisses festgelegt. Da die Transportreaktionen stets in Richtung von einem höheren Wert zu einem niedrigeren Wert dieser Größen verlaufen, bedeutet daher:

*positive* Steigung: Transport von heiß nach kalt  
 $T_2 \rightarrow T_1$ ,

*negative* Steigung: Transport von kalt nach heiß  
 $T_1 \rightarrow T_2$ .

Die Kurvenzüge zeigen einen interessanten, für die einzelnen Wolfram—Halogen-Systeme charakteristischen Verlauf. Für das Reaktionsgeschehen in den heterogenen Systemen lassen sich bei Vorliegen eines Temperaturgradienten in einem offenen System die folgenden Schlußfolgerungen ziehen:

Ein chemischer Transport von Wolfram mit Halogenen als Transportmittel ist über weite Temperaturbereiche hinweg möglich. Dabei sind zwischen den einzelnen Wolfram-Halogen-Systemen merkliche Unterschiede zu erkennen, die sich weniger in der Art der Transportreaktionen als im Temperaturbereich, in dem diese Prozesse stattfinden, äußern. Die Transportrichtung ist ferner in erheblichem Maße von der Halogenkonzentration abhängig. Im Bereich niedriger Temperaturen erfolgt der Transport zunächst von heiß nach kalt, um bei mittleren Temperaturen seine Richtung umzukehren und von kalt nach heiß zu verlaufen. Im Bereich sehr hoher Temperaturen kommt es dann zu einer erneuten Umkehr der Transportrichtung. In den Zwischenbereichen dagegen, d. h. im Bereich des Maximums und Minimums der Kurvenzüge, findet kein Transport statt. Die Umkehr der Transportrichtung im Bereich mittlerer Temperaturen bzw. das Maximum der Kurvenzüge in diesem Bereich ist am ausgeprägtesten im System Wolfram-Fluor; während im System Wolfram-Brom dieser Reaktionsablauf nur noch bei höheren Halogenkonzentrationen auftritt. Die Umkehr der Transportrichtung im Bereich hoher Temperaturen tritt dagegen in allen Systemen auf.

In den Abb. 13 – 15 ist die Druckabhängigkeit des Umkehrpunktes der Transportrichtung im Bereich höherer Temperatur graphisch dargestellt. Die Kurvenzüge begrenzen die Bereiche des Transports von kalt nach heiß und desjenigen von heiß nach kalt voneinander ab.

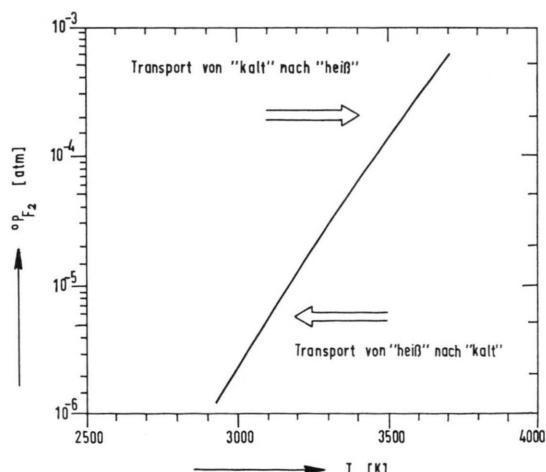


Abb. 13. Druckabhängigkeit der Transportrichtung im System Wolfram-Chlor-Inertgas.

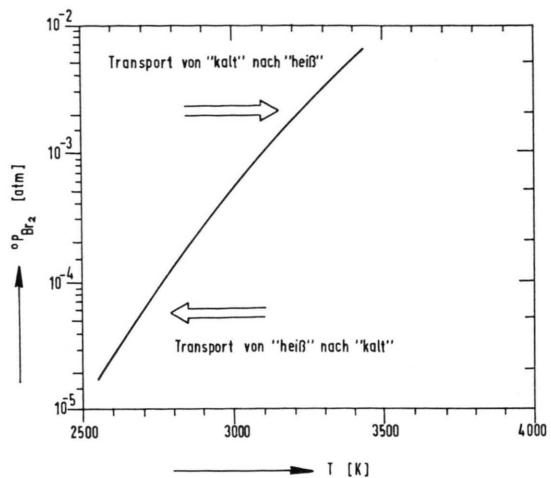


Abb. 14. Druckabhängigkeit der Transportrichtung im System Wolfram-Chlor-Inertgas.

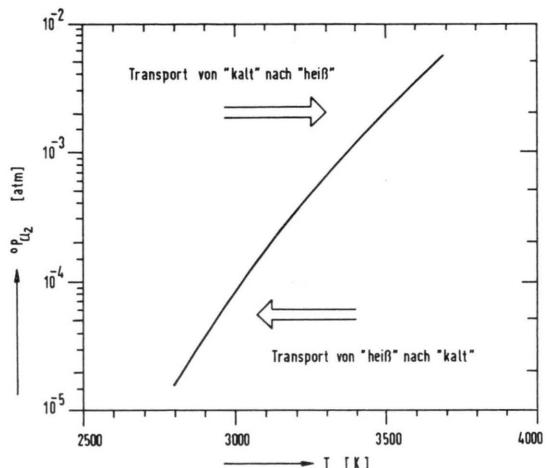


Abb. 15. Druckabhängigkeit der Transportrichtung im System Wolfram-Brom-Inertgas.

Für einen aktuellen Fall eines Wolfram-Bodenkörpers in diesem Temperaturbereich bedeutet das, daß sowohl im Gebiet oberhalb des Minimums als auch im Gebiet unterhalb des Minimums der Massenbilanzverhältnisse ein Abbau des Wolframs stattfindet, während im Bereich der Minimumstemperatur eine Abscheidung des Wolframs erfolgt. Dabei wird auf der einen Seite durch die heterogene Reaktion so viel an Bodenkörper verbraucht, wie auf der anderen Seite im Minimum abgeschieden wird.

Ferner lassen sich an Hand der Berechnungen Aussagen über die prinzipielle Möglichkeit der isothermen Abscheidung von Wolfram in einem Strömungssystem auf einem inerten Substrat erhalten. So wird eine Abscheidung von Wolfram in einem

isothermen System stattfinden, wenn das Konstituentenverhältnis  $W/X_2$  von Wolfram zu Halogen in der strömenden Gasphase größer ist als das entsprechende aus den Gleichgewichtsbedingungen resultierende Konstituentenverhältnis. Ist letzteres dagegen größer, so wird in einem isothermen System mit einem Wolfram-Bodenkörper ein Abbau von Wolfram bis zur Einstellung des Gleichgewichtsverhältnisses zu beobachten sein, d. h. das Substrat wird korrodiert.

### Experimentelle Tatbestände

Zur Beurteilung der Berechnungsergebnisse und der zugrunde liegenden Modellvorstellungen bedarf es einer Überprüfung am Experiment.

In einer neueren Arbeit von SCHRÖDER und GREWE<sup>9</sup> wird über einige Beobachtungen von Transportreaktionen im System Wolfram – Fluor berichtet. Danach wurde in einer Atmosphäre von 1–10 Torr  $WF_6$  (+ 500 Torr Ar) an einem Wolframdraht bei Drahttemperaturen oberhalb 2200 °C ein schneller Wolframtransport bzw. eine Wolframabscheidung an den heißesten Stellen des Glühdrahtes beobachtet. Bei Erniedrigung der Drahttemperatur unter einen kritischen Wert wurde ferner eine Umkehr der Transportrichtung des Wolframs vom heißen Glühkörper zur kälteren Wand des umhüllenden Glaskolbens beobachtet.

Die Umkehrtemperatur betrug dabei ca. 1700 °C in einer Gasatmosphäre von 10 Torr Ar + 1 Torr  $WF_6$  und ca. 2200 °C in einer solchen von 10 Torr Ar + 10 Torr  $WF_6$ . Rechnet man die  $WF_6$ -Drücke in  $F_2$ -Drücke um, so ergibt sich aus den Beobachtungen folgendes Bild:

- a)  $P(F_2)$ :  $4 \cdot 10^{-3} - 4 \cdot 10^{-2}$  atm  
W-Transport:  $2500\text{ K} \rightarrow T_2$ ,
  - b)  $P(F_2)$ :  $4 \cdot 10^{-3}$  atm  
W-Transport:  $2000\text{ K} \rightarrow T_1$ ,
  - c)  $P(F_2)$ :  $4 \cdot 10^{-2}$  atm  
W-Transport:  $2500\text{ K} \rightarrow T_1$ ,
- wobei  $T_1 < 2000\text{ K}$  und  $T_2 > 3000\text{ K}$  ist.

Zum Vergleich der experimentellen Daten mit den Berechnungsergebnissen ist in Abb. 16 das Massenbilanzverhältnis von Wolfram zu Fluor in seiner Temperaturabhängigkeit für die entsprechenden Fluor-Ausgangsdrücke graphisch dargestellt.

<sup>9</sup> J. SCHRÖDER u. F. J. GREWE, Chem. Ber. **103**, 1536 [1970] sowie J. SCHRÖDER, Philips Techn. Rundschau **25**, 359 [1964] und A. RABENAU, Angew. Chem. **79**, 43 [1967].

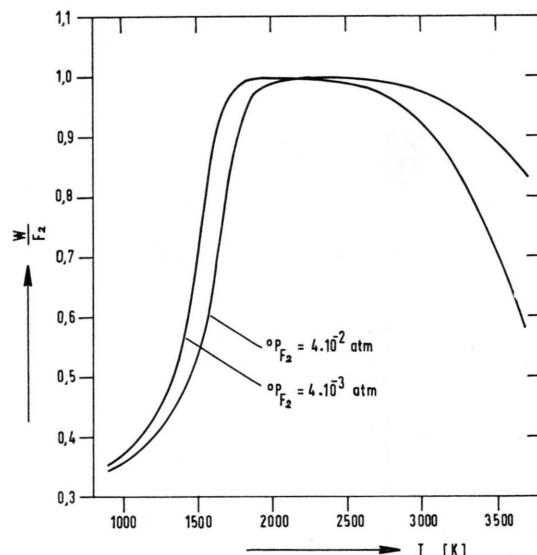


Abb. 16. Temperaturabhängigkeit des Massenbilanzverhältnisses von Wolfram zu Fluor im System Wolfram – Fluor – Inertgas.

Danach erhält man für das Einsetzen von Transportreaktionen die folgenden Bedingungen ( $T_1 < T_2$ ):

- a) W-Transport  $T_1 \rightarrow T_2$   
 $P(F_2)$ :  $4 \cdot 10^{-2}$  atm;  $T > 2400\text{ K}$ ;  
 $P(F_2)$ :  $4 \cdot 10^{-3}$  atm;  $T > 2600\text{ K}$ ;
- b), c) W-Transport  $T_2 \rightarrow T_1$   
 $P(F_2)$ :  $4 \cdot 10^{-3}$  atm;  $T < 1900\text{ K}$ ;  
 $P(F_2)$ :  $4 \cdot 10^{-2}$  atm;  $T < 2100\text{ K}$ .

Die beobachteten Transportrichtungen stimmen im Rahmen der Erwartungen sehr gut mit den Ergebnissen der Berechnungen überein.

Die Richtung der Transportreaktionen im Hochtemperaturbereich des Systems Wolfram – Chlor – Inertgas wurde in einigen eigenen Vorversuchen untersucht. Der Transport von Wolfram in einem Temperaturgradienten wurde, ähnlich wie in einer Arbeit von CAMPBELL<sup>10</sup> für die Untersuchung des Systems Wolfram – Sauerstoff – Inertgas beschrieben, am Verhalten von Halogenglühlampen 220 V / 1000 W untersucht. In diesen Lampen werden die Wendeln durch mehrere Halterungen (s. Abb. 17) in der Achse des Lampenkolbens gehalten. Gleichzeitig werden aber durch diese Halterungen in den Windungen der Wendeln Temperaturgradienten, wie schematisch in Abb. 18 dargestellt ist, hervorgeru-

<sup>10</sup> R. J. CAMPBELL, High Temperature Sci. **1**, 303 [1969].

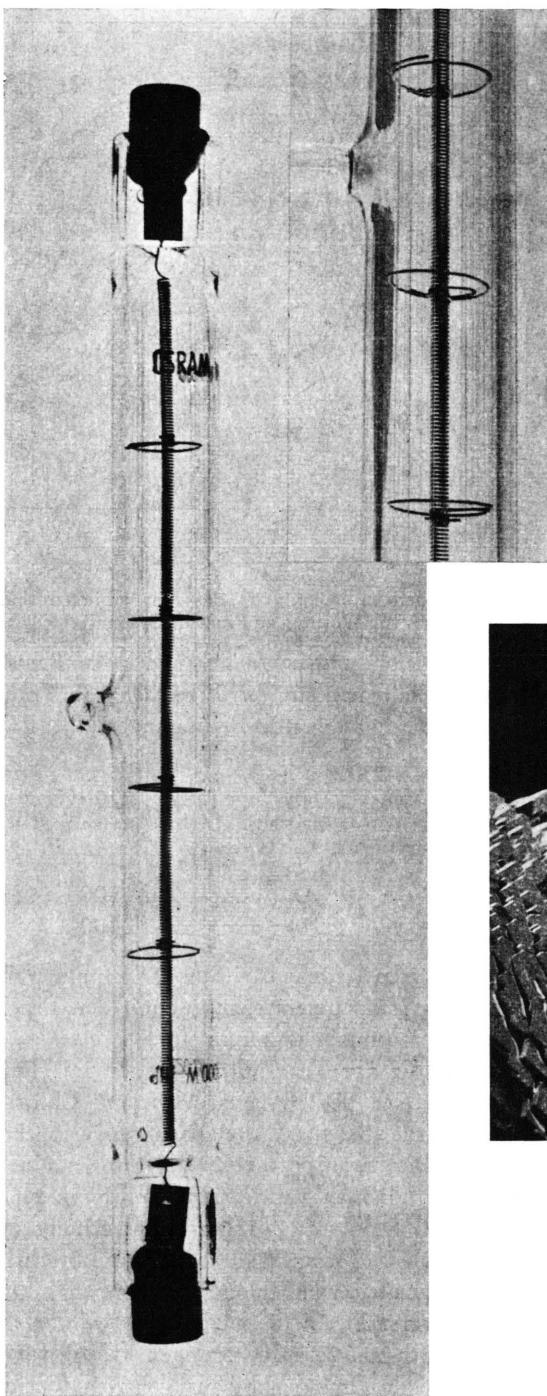


Abb. 17. Photographie einer 220 V/1000 W-Halogen- glühlampe.

fen, an denen die Transportvorgänge bzw. deren Auswirkungen gut verfolgt werden können.

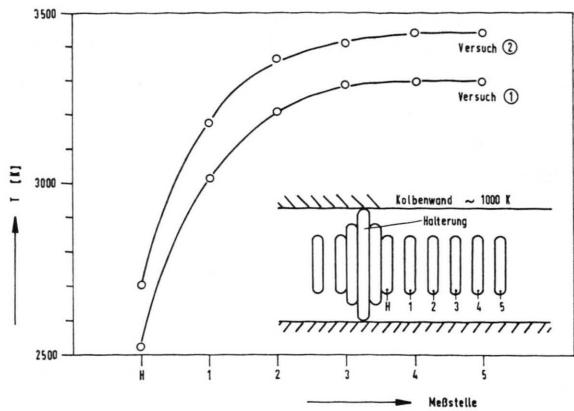


Abb. 18. Temperaturverteilung einer Wendel in der Umgebung einer Halterung (Lampenkolben:  $\phi = 10$  mm, Steigung der Windungen  $S = 0,24$  mm).

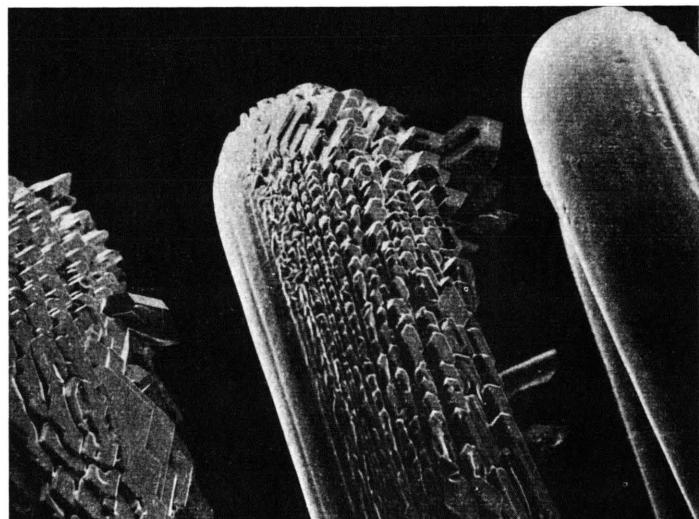


Abb. 19. Versuch (1): Transport von Wolfram in Richtung heiß  $\rightarrow$  heiß von 2500 K nach 3000 K im System Wolfram—Chlor ( ${}^0 P_{\text{Cl}_2} = 5,3 \cdot 10^{-3}$  atm).  
a) Vergrößerung 1 : 45; b) Vergrößerung 1 : 180.

Für die Experimente wurden die Lampen mit Inertgas ( $\text{N}_2$  oder  $\text{Ar}$ ) und definierten Prozentsätzen von Tetrachlorkohlenstoff, der beim Hochbrennen der Lampe das nötige Chlor liefert, gefüllt. Die Lampen wurden etwa 10 Stunden bei bestimmten Wendeltemperaturen gebrannt und anschließend die Oberflächenstruktur des Wolframdrahtes untersucht. Aus der räumlichen Anordnung der Aufwachungen an den Windungen im Temperaturgradienten lässt

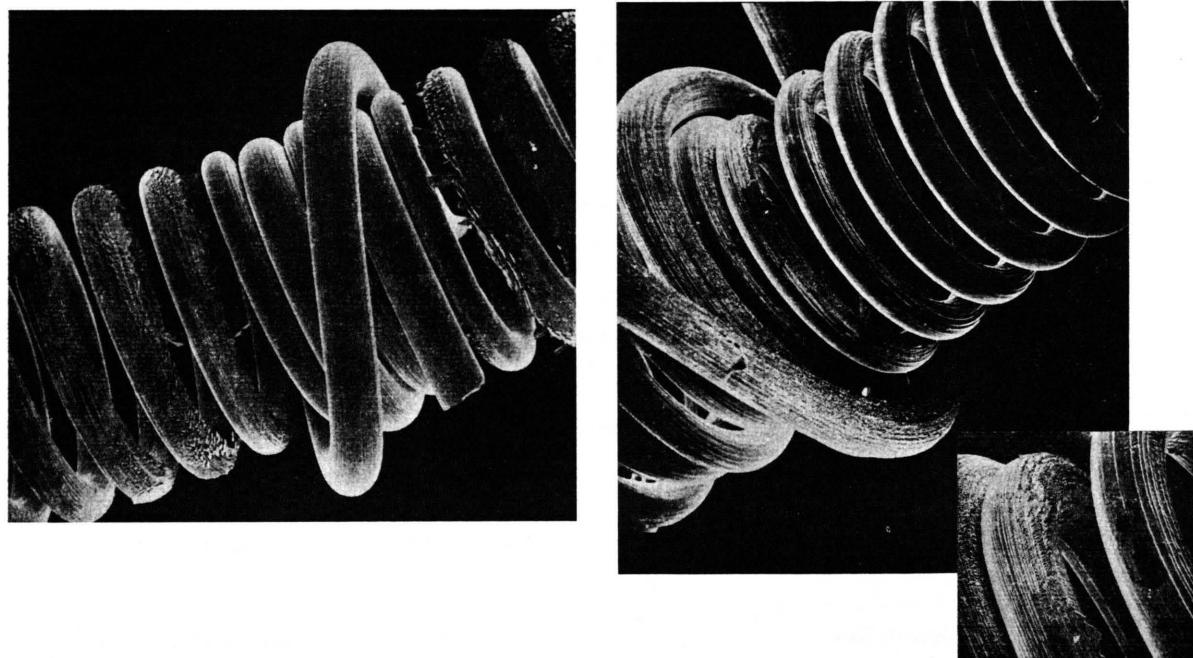


Abb. 20. Versuch (2) : Transport von Wolfram in Richtung heiß → kalt von 3400 K nach 3000 K im System Wolfram—Chlor ( ${}^0P_{\text{Cl}_2}=5,3 \cdot 10^{-5}$  atm). Vergrößerung 1 : 50 bzw. 1 : 200.

sich dann leicht die Richtung des Wolframtransportes ablesen. Die Ergebnisse der vorläufigen Experimente sind in Form von Raster-Elektronen-Mikroskop-Aufnahmen<sup>11</sup> in den Abb. 19 und 20 gezeigt. Auch diese beobachteten Transportrichtungen stimmen im Rahmen der Erwartungen gut mit den Berechnungsergebnissen (s. Abb. 11 und 14) überein.

Die Richtigkeit der Modellvorstellungen von der Einstellung thermodynamischen Gleichgewichtes

auch noch für Systeme mit relativ geringen Halogenpartialdampfdrücken — allerdings in Gegenwart meist höherer Inertgasdrücke ( $P_{\text{IN}} > 90\% \approx 1$  atm) — wird durch die experimentelle Überprüfung der Berechnungsergebnisse sehr gut bestätigt.

Für die Hilfe bei der Programmierung und Berechnung der Systeme danken wir Herrn W. KNATZ.

<sup>11</sup> Für die REM-Aufnahmen danken wir Herrn Dr. H. KLINGELE, Institut für Raster-Elektronen-Mikroskopie, München.