

УДК 536.46

С.Г.Орловская, М.С.Шкоропадо, Ф.Ф.Каримова

Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова

ДИНАМИКА РОСТА ОКСИДНЫХ ОБРАЗОВАНИЙ НА ОКИСЛЕННОЙ ПОВЕРХНОСТИ МОЛИБДЕНА

Изучена динамика роста оксидных образований на поверхности молибденовых проводников (диаметр $d = 200$ мкм, длина $L = 0,1$ м), нагреваемых в воздухе электрическим током, в стационарных температурных режимах. Определена линейная скорость роста оксидных образований. Выполнена оценка спектральной излучательной способности поверхности окисленного молибденового проводника.

Ключевые слова: высокотемпературный теплообмен, яркостная температура, молибден, кинетика окисления, рост кристаллитов.

В настоящее время для развития микроэлектроники и солнечной энергетики требуются материалы с принципиально новыми свойствами. Как известно, оксиды вольфрама и молибдена обладают уникальными физико-химическими свойствами, такими как электрохромизм, газохромизм, кроме того широко используются в качестве катализаторов.

Одним из перспективных способов получения оксидов тугоплавких металлов является так называемый «метод горячей нити». Поэтому рост оксидных кристаллов на поверхности в процессе окисления молибденовой проволоочки представляет значительный интерес с точки зрения получения оксидных слоев с заданными характеристиками. В данной работе приводятся результаты исследования структурных и геометрических характеристик оксидов на поверхности молибденовых образцов и их излучательных свойств.

Объектом исследования служили молибденовые проводники (марки МЧ) диаметром $d = 200$ мкм и длиной $L = 0,1$ м, нагреваемые электрическим током в воздухе. Экспериментальные исследования высокотемпературного теплообмена и окисления проводились при помощи контактных и бесконтактных методов измерения температуры, а именно электротермографического метода, методов яркостной пирометрии и цифровой пирометрии (imaging pyrometry) [1, 2].

С помощью электротермографического метода определялась средняя стационарная температура образца при различных значениях силы тока. Полученная зависимость стационарной температуры молибденового проводника от силы тока нагрева приведена на рис. 1.

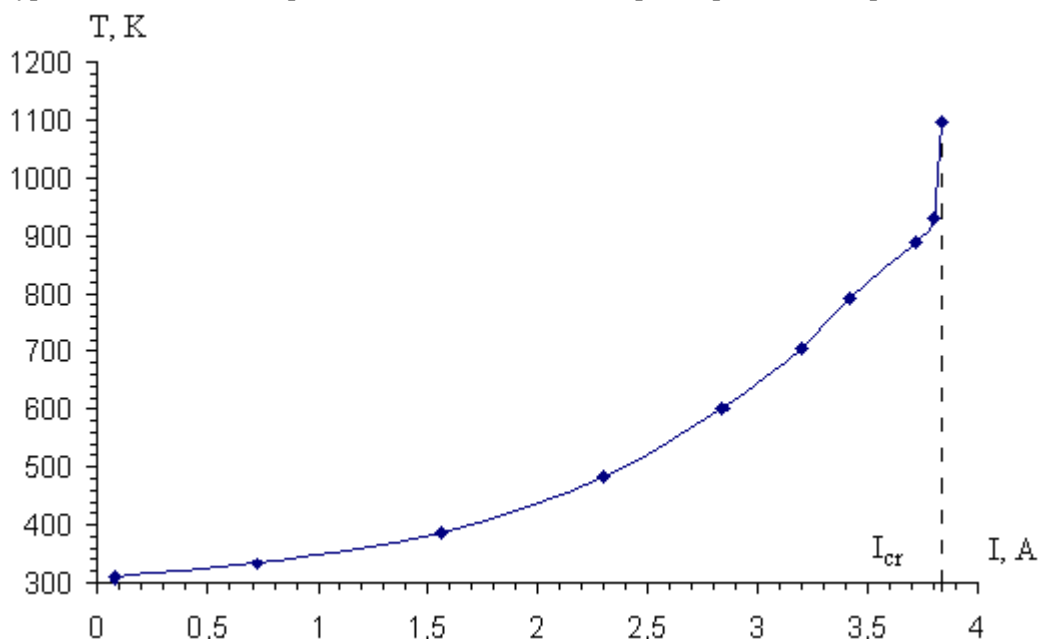


Рис.1. Зависимость стационарной температуры проводника от силы нагревающего тока.

—•— — электротермографический метод.

Изучение механизма и скорости роста оксидного слоя на поверхности молибденовых проводников в стационарных высокотемпературных состояниях проводилось при помощи оптического микроскопа. Процесс роста оксидного покрытия регистрировался цифровой камерой. Установлено, что при небольших значениях температуры (малой силе тока) химические реакции на поверхности не протекают (рис. 2 а). Увеличение силы тока и, соответственно, рост температуры проводника приводит к появлению отдельных оксидных образований в виде бугорков. На поверхности проводника образуется плотный слой диоксида MoO_2 . При этом поверхность становится рельефной – появляются отдельные борозды и неровности (рис. 2 б). При достижении температуры 590 К на поверхности проводника образуются отдельные «усы» (вискерсы) (рис.2 в). В процессе последующего окисления «усы» превращаются в пластинчатые кристаллы (рис.2 г-е). По мере роста температуры и продолжительности процесса окисления увеличивается поверхностная плотность пластинчатых кристаллитов, и возрастают их геометрические размеры. В результате суммарная площадь поверхности образца значительно увеличивается (рис. 2 ж-з). По данным рентгеноструктурного анализа поверхностные оксидные образования состоят из триоксида молибдена MoO_3 .

Когда температура образца превышает 800 К, процесс тепломассообмена становится менее устойчивым. При неизменном токе накала температура проводника возрастает в результате экзотермической реакции окисления. Активизируется процесс испарения оксида с поверхности проводника, в результате чего интенсифицируется реакция окисления. Таким образом, теплообмен переходит на нестационарный высокотемпературный режим, который заканчивается перегоранием проводника при $\bar{T} \approx 2000$ К.

Значение силы тока, при котором происходит переход к нестационарному высокотемпературному режиму окисления, является критическим и для данных условий равно $I_{\text{кр}} = 3,81$ А.

Обработка видеоматериала позволила определить линейный размер оксидных образований (h) в направлении, перпендикулярном к поверхности проводника. В таблице 1 представлены значения высоты кристаллитов в зависимости от времени окисления.

Таблица 1

Линейный размер кристаллитов в зависимости от времени окисления при температуре $T = 592 \div 600$ К.

t , мин	14,36	15,41	17,39	18,29
h , мкм	40	70	120	170

В результате использования опытных данных рассчитана скорость роста оксидных образований в радиальном направлении к поверхности молибдена, которая составила в среднем 7 мкм/с. Установлено, что максимальная высота оксидных образований ограничена значением 200 мкм.

а) $t = 8,23$ мин $T = 523$ Кб) $t = 12,42$ мин $T = 575$ К

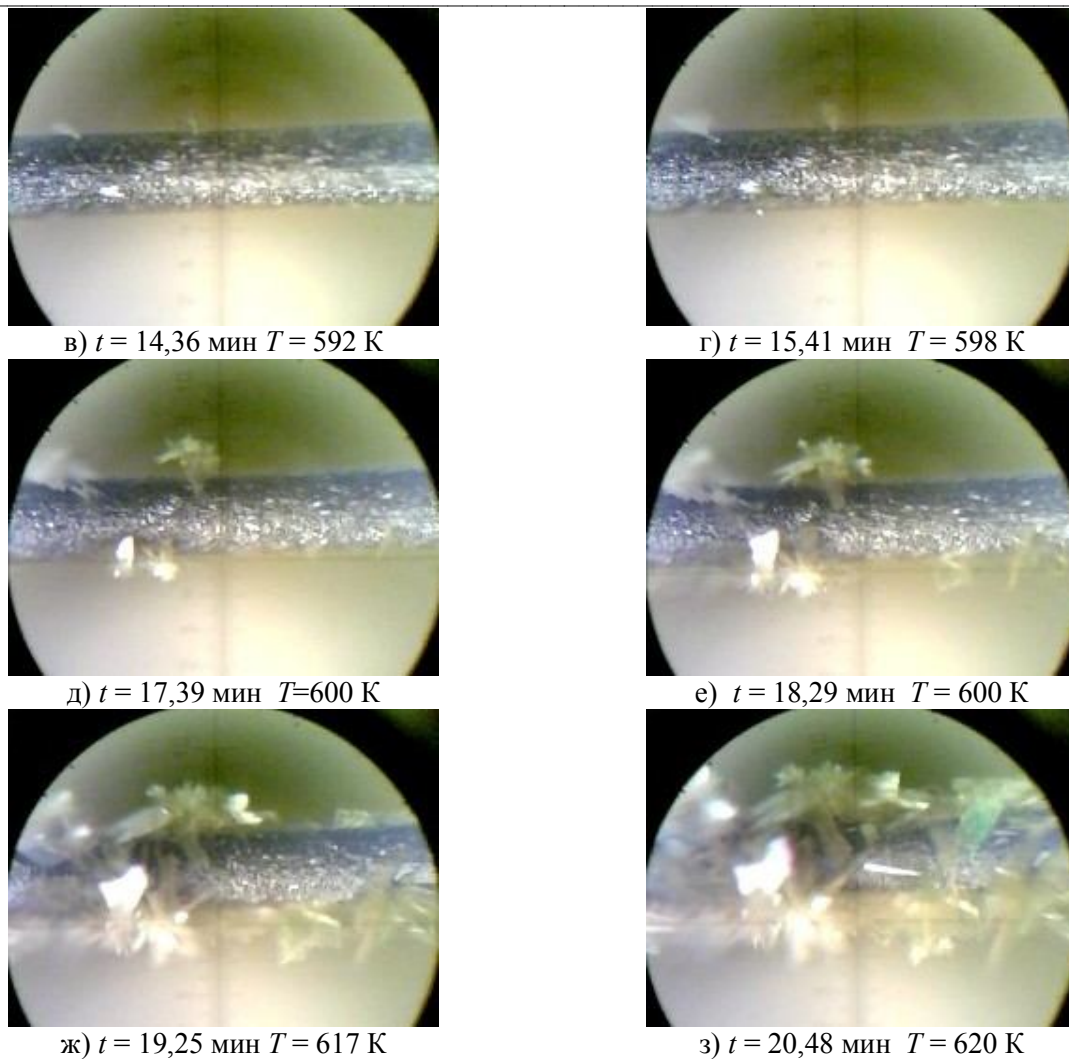


Рис. 2. Последовательные стадии окисления молибденового проводника при различных значениях температуры и времени окисления.

Аналогичные исследования были выполнены для вольфрамового проводника (марка ВА, $d = 300$ мкм, $L = 0,1$ м) [4]. Установлено, что рост оксидных структур в виде иголок начинается при $T = 1050$ К. При дальнейшем окислении увеличивается высота иголок и их поверхностная плотность, затем иголки превращаются в листовидные и пластинчатые кристаллиты. Скорость роста кристаллитов оксида вольфрама (WO_3) заметно ниже, чем оксида молибдена: на начальном этапе появления и роста иголок составляет $2 \div 1.4$ мкм/с, а затем уменьшается до значений $0.6 \div 0.3$ мкм/с. Скорость роста пластинчатых кристаллов оксида в ширину составляет $0.5 \div 1.2$ мкм/с. Учитывая, более высокую летучесть паров оксида молибдена, можно сделать вывод, что рост оксидных кристаллитов на поверхности молибдена происходит из газовой фазы.

В работе проводилась оценка коэффициента излучательной способности молибденового проводника с помощью разработанной методики, которая основывается на одновременном использовании электротермографического [2], пирометрического и цифрового методов [5].

Следует подчеркнуть, что излучательная способность окисленной поверхности молибдена в значительной мере зависит от режимных параметров процесса (времени и скорости реакции окисления, фазовых переходов и др.). Излучательные свойства проводника изменяются по мере образования и роста оксидного слоя, а также в результате фазовых переходов, протекающих на поверхности. Наличие неоднородностей (оксидных кристаллитов) на поверхности может существенно изменить локальное значение коэффициента излучательной способности.

Омическое сопротивление проводника линейно зависит от его температуры, следовательно, электротермографический метод позволяет нам определить среднее по длине проводника значение

температуры \bar{T} . С помощью метода относительной яркостной пирометрии [5] был определен профиль яркостной температуры вдоль проводника (рис.3, кривая 3), а затем найдено среднее значение яркостной температуры проводника $\bar{T}_{br}=1098$ К (рис.3, прямая 2) для центральной равномерно окисленной части. Распределение температуры, соответствующее несветящимся участкам проводника вблизи холодных концов, аппроксимировано линейной зависимостью. Рассчитаны сопротивления этих участков, и найдено среднее омическое сопротивление центральной части проводника $\bar{T}=1173$ К (рис.3, прямая 1).

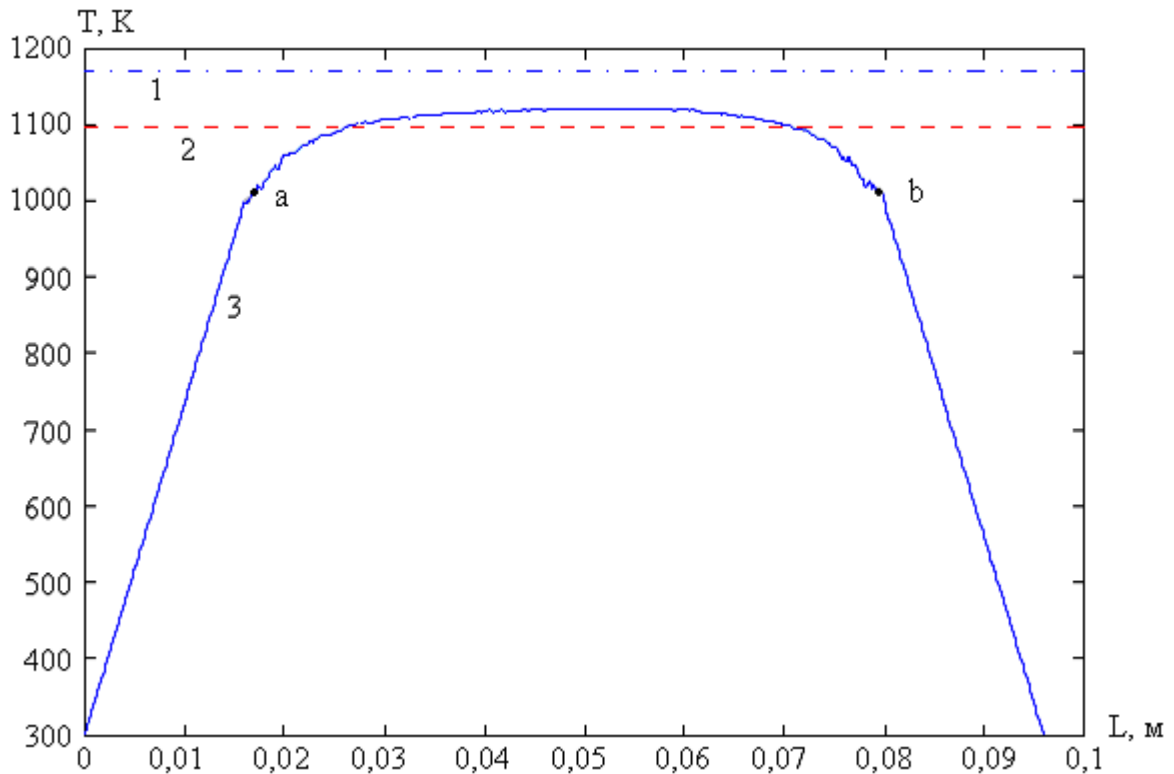


Рис. 3. Распределение температуры по длине молибденового проводника $d = 200$ мкм, $L = 0,1$ м, $T_g = 291$ К; 1 – электротермографическая температура $\bar{T} = 1173$ К; 2 – среднее значение яркостной температуры на участке ab , $\bar{T}_{br} = 1098$ К; 3 – распределение яркостной температуры T_{br} ;

Оценка спектрального коэффициента излучательной способности окисленного металла выполнена согласно формуле:

$$\ln \varepsilon_{\lambda, T} = \left(-\frac{1}{\lambda} C_2 \left[\frac{1}{\bar{T}_{br}} - \frac{1}{\bar{T}} \right] \right), \text{ где } C_2 = 1.4388 \cdot 10^{-2} \text{ м} \cdot \text{К},$$

где λ – длина волны, м.

Полученное значение спектрального коэффициента излучательной способности молибденового проводника в нестационарном режиме окисления при температуре $\bar{T} = 1098$ К, составляет $\varepsilon_{\lambda, T} = 0.27$. При такой температуре окисный слой уже интенсивно испаряется с поверхности молибдена.

Таким образом, изучен процесс образования и роста оксидных образований на поверхности молибденовых проводников. Найдена средняя линейная скорость роста оксидных кристаллитов в направлении нормальном к поверхности – 7 мкм/с, которая значительно превышает скорость роста поверхностных кристаллитов при окислении вольфрамовых проводников. Проведена оценка спектрального коэффициента излучательной способности окисленного молибденового проводника, который оказался равным $\varepsilon_{\lambda, T} = 0.27$ при $\lambda = 0.65$ мкм и температуре $\bar{T} = 1173$ К.

1. Барелко В.В., Абрамов В.Г., Мержанов А.Г. Термографический метод исследования кинетики газофазных гетерогенно-каталитических реакций // Журнал физической химии. – 1969. – Т. XLIII, №11. – С.2828-2829.
2. Орловская С.Г., Каримова Ф.Ф., Шкоропадо М.С., Протас С.К. Исследование высокотемпературного теплообмена и окисления проводников из тугоплавких металлов, нагреваемых электрическим током в различных газовых средах // Физика аэродисперсных систем. –2008. – Вып.45. –С. 20-24.
3. Шкоропадо М.С., Орловская С.Г., Каримова Ф.Ф. Особенности образования микроструктур на поверхности молибденовых и вольфрамовых проводников //4-я международная научная конференции «Физико-химические основы формирования и модификации микро- и наноструктур» (ФММН'2010), 6-8 октября 2010, Харьков, Украина. – С.336-339.
4. Пат. № 44416 Карімова Ф.Ф., Орловська С.Г. Спосіб визначення локальної яскравісної температури в окремих точках нагрітого тіла та розподілу яскравісної температури по поверхні нагрітого тіла. 12.10.2009. Бюл. №19. – 5 с.