

С.Г. Орловська, М.С. Шкоропода, Ф.Ф. Карімова

Кінетика зростання оксидних структур на поверхні тугоплавких металів при нагріванні в повітрі

Одеський національний університет ім. І.І. Мечникова,
Одеса, Україна, вул. Дворянська 2, 65082, (048) 723-62-27, svetor@rambler.ru

Проведено дослідження закономірностей і механізму утворення та зростання оксидних кристалічних структур на поверхні дрітків тугоплавких металів (вольфраму, молібдену), які нагріваються електричним струмом в повітрі. Встановлено, що формування оксидних структур на первинній оксидній плівці на поверхні вольфраму починається з ниткоподібних кристалів, які згодом перетворюються в розгалужені кристалічні структури. Оксидні структури на поверхні молібдену формуються у вигляді пластин, які орієнтовані в різних напрямках і, згодом, розростаючись, з'єднуються між собою. Визначено температурні режими, при яких виникають перші кристали, та швидкості зростання їх геометричних розмірів. Встановлено, що утворені кристалічні структури являють собою триоксид вольфраму та триоксид молібдену.

Ключові слова: високотемпературне окислення, вольфрам, молібден, оксиди, кристалічні структури.

Стаття постуила до редакції 04.04.2012; прийнята до друку 15.06.2012.

Вступ

На сьогодні велика увага приділяється отриманню оксидів тугоплавких металів з визначеними властивостями для їх використання в різних галузях промисловості. Оксиди вольфраму і молібдену мають унікальні фізико-хімічні властивості (термохромізм, електрохромізм, фотохромізм) і можуть використовуватись в якості каталізаторів, газових сенсорів, покриттів для оптичних устроїв, сонячних колекторів. В зв'язку з цим дослідження високотемпературних режимів окислення тугоплавких металів являються актуальними. В даній роботі вивчаються температурно-часові режими і особливості формування оксидних кристалічних структур на поверхні вольфрамових і молібденових дрітків, з'ясовуються фізико-хімічні механізми їх зростання.

І. Дослідження температурних режимів і кінетики окислення вольфраму

Одним із перспективних методів отримання тонких плівок оксидів являється метод „гарячої нитки”, який полягає в контрольованому нагріванні металевого дрітика електричним струмом в кисневмісній атмосфері з заданою температурою T_g [1,2].

Для отримання оксидних покриттів і проведення досліджень кінетики окислення вольфраму і молібдену нами було розроблено спеціальний стенд, де реалізовано електротермографічний метод визначення температури та оптико-цифровий метод спостереження в режимі реального часу за поверхнею металевого дрітика в процесі окислення [2,3]. Спостереження ведуться за допомогою цифрової камери, яку встановлено на оптичний мікроскоп зі збільшенням в 135 разів. Для досліджень використовувались вольфрамові дрітики (марки ВА) діаметром $d = 300$ мкм і довжиною

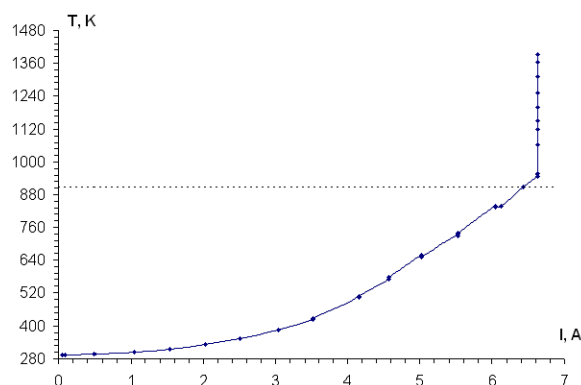


Рис. 1. Залежність температури вольфрамового дрітика від сили струму в стаціонарних станах. $d=300$ мкм, $L = 12$ см, $T_g = 293$ К.

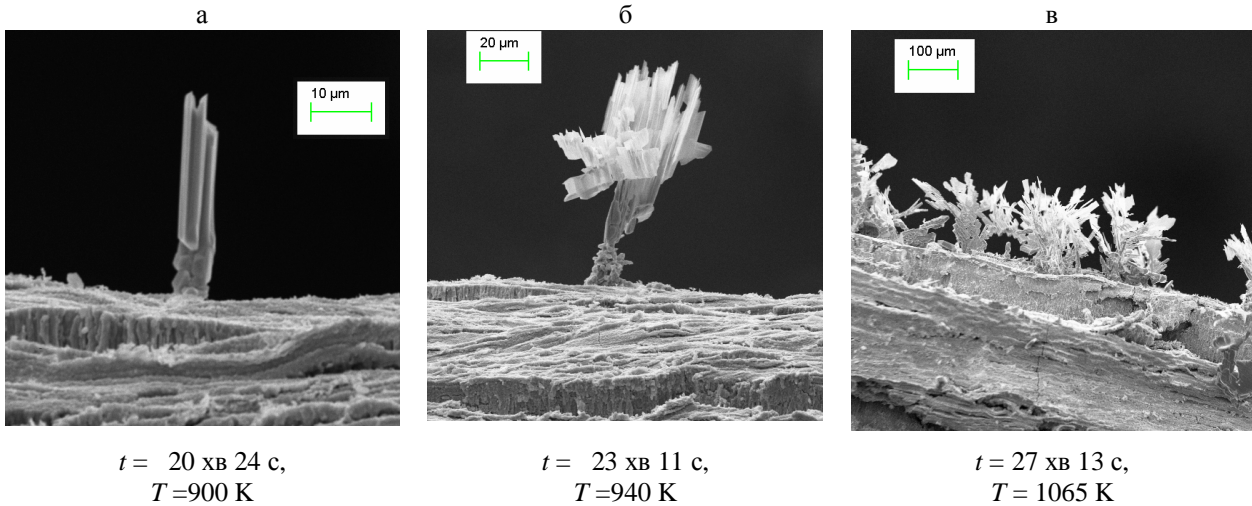


Рис. 2. Фотографії поверхні вольфрамового дротика при різних значеннях температури та часу окислення: t – час від початку нагрівання дротика.

$L = 0,1$ м та молібденові дротики (марки МЧ) діаметром $d = 200$ мкм і довжиною $L = 0,1$ м.

За допомогою електротермографічного методу визначається середня температура металевого зразка. Цифровий метод реєстрації та обробки зображення [4,5] дає змогу отримати розподіл температур на поверхні металевого дротика і, таким чином, отримати більш точне значення температури в окремих точках поверхні дротика. На рис.1 зображена залежність стаціонарної температури вольфрамового дротика від сили струму, що його нагріває, яка отримана нами електротермографічним методом. Горизонтальною пунктирною лінією відзначено температуру, при якій на поверхні вольфраму починають з'являтися оксидні кристалічні структури.

Дослідження поверхні вольфрамових дротиків в стаціонарних станах дало змогу виявити наступну картину утворення оксидного шару. При температурах $T < 880\text{K}$ на вольфрамі виникає оксидний шар без особливостей, з'являються окремі борозни і нерівності. Згодом, приблизно при температурах $T \approx 890 \div 900$ К на дротикі з'являються окремі оксидні кристали у вигляді голок та ниток (рис. 2 а). При збільшенні стаціонарної температури дротика (сили струму) розміри голок та їх густина на поверхні зростають. Згодом вони починають розростатись, перетворюючись у листкоподібні, пластинчаті та гіллясті оксидні структури (рис.2, б,в), які з'єднуються з основним оксидом тонкою перегородкою. Рентгеноструктурний аналіз показав, що утворені оксидні структури являються оксидом WO_3 .

Для вивчення кінетики зростання оксидних утворень було вибрано окремі кристали, за якими спостерігали в процесі їх окислення за допомогою оптико-цифрової зйомки. Обробка цифрових зображень дала змогу визначати зміну геометричних розмірів кристалів в повздовжньому та поперечному напрямках, а також визначити швидкість їх зростання.

В ході спостереження було відмічено наступне: кристали спочатку більше зростали в висоту, ніж в ширину. Деякі кристали зупинялися рости в

довжину, і навіть скорочувалися (внаслідок випаровування молекул оксиду), та активно продовжували зростати в поперечному напрямі. Спостерігалось і випаровування з поверхні окремих кристалів. Процес окислення відбувався 20 хвилин. За цей час температура зразка збільшилась на 550 градусів в результаті протікання екзотермічної реакції окислення, а кристали оксидів перетворились в гіллясті структури і перекрилися між собою.

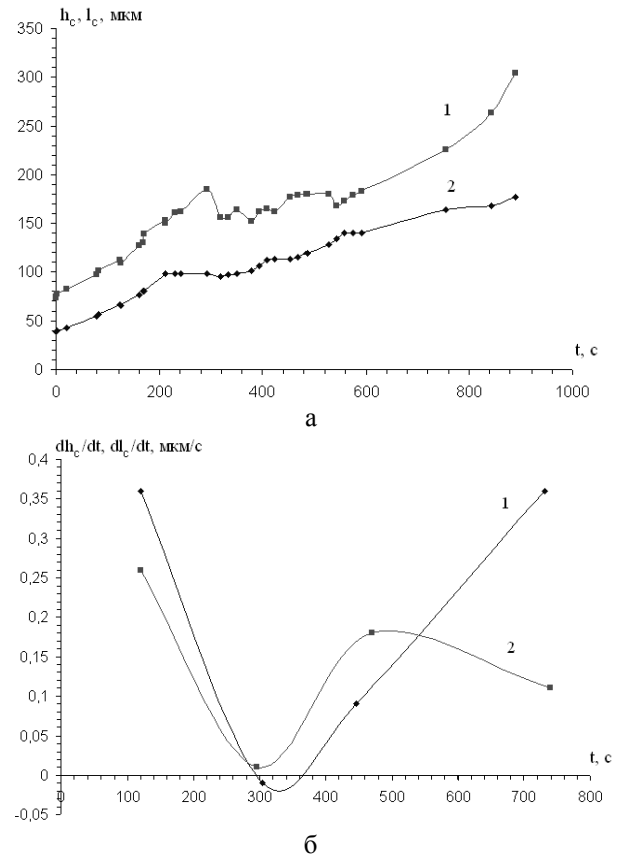


Рис. 3. Зміна лінійних розмірів та швидкості зростання кристалу вольфраму з часом в повздовжньому та поперечному напрямках. 1 – l_c , dl_c/dt , 2 – h_c , dh_c/dt .

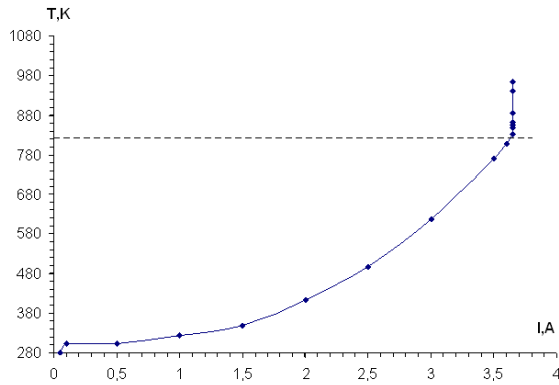


Рис. 4. Залежність температури молибденового дротика від сили струму. $d=200$ мкм, $L = 12$ см, $T_g = 293$ К.

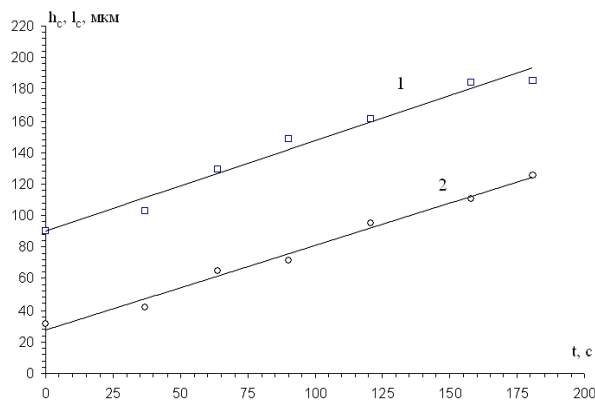


Рис. 5. Часові залежності геометричних розмірів кристалу оксиду молибдену. $d=200$ мкм, $L=10$ см, $I=3.65$ А; 1 – h_c , 2 – l_c .

Починається активне їх випаровування та відпадання, так як на поверхні дротика появляється рідка фаза, внаслідок досягнення температур плавлення оксидів – двоокису та триокису вольфраму.

На рис. 3 представлено залежності лінійних розмірів одного із кристалів (рис.3а), а також швидкості їх зростання (рис.3б) від часу окислення. Кристал було відмічено на поверхні вольфрамового дротика при температурі 948 К, його розміри складали: в висоту $h_c = 38$ мкм, в ширину $l_c = 74,5$ мкм. Згодом розміри кристала збільшувались зі швидкістю $0.2 \div 0.3$ мкм/с по h_c і приблизно $0.3 \div 0.4$ мкм/с по l_c (рис. 3 б).

Із рис.3 видно, що кристал зростає нерівномірно: при деякому часі окислення спостерігається зменшення швидкості зростання геометричних розмірів, можливо пов'язане зі зміною симетрії оксиду (при температурі 1012 К структура триоксиду вольфраму переходить із орторомбічної в тетрагональну). Надалі відбувається швидке зростання кристала в ширину і уповільнення зростання в висоту. При цьому, розгалужуючись з бокової поверхні, кристал оксиду вольфраму перекривається з сусідніми кристалами (рис.2в), внаслідок чого виникає шорстка поверхня.

Було проведено дослідження, направлені на

з'ясування механізму утворення кристалічних оксидних розгалужених структур на поверхні вольфраму при високотемпературному нагріванні. Рентгеноструктурний аналіз показав, що на поверхні вольфрамового дроту присутні домішки вуглецю, як результат високотемпературного волочіння дроту в присутності графітового мастила. Вуглець знайдено і в кристалах оксиду на гілках розгалужених структур. Можна припустити, що вуглець являється центром конденсації для триоксиду вольфраму, який при температурах близьких до 1100 К починає сублімувати з поверхні металу, а потім конденсується в місцях, де присутні атоми вуглецю. Після очищення поверхні вольфрамових зразків від домішок розгалужені оксидні структури в процесі окислення не утворювались.

Таким чином, встановлено, що утворення пластинчатих та гіллястих кристалів оксиду вольфраму починається з ниткоподібних, причому розгалужені структури розвиваються або шляхом заростання перемичок між сусідніми паралельними ниткоподібними кристалами, або шляхом розширення призматичних граней ниткоподібного кристала в протилежні сторони.

II. Дослідження швидкості зростання оксидних структур на поверхні молибдену

Аналогічні дослідження було проведено з молибденовими дротиками, що нагрівались електричним струмом в повітрі. Дослідження залежності температури молибденового дротика від сили струму в стаціонарних станах наведено на рис.4. Горизонтальна пунктирна лінія вказує на температуру, при якій на поверхні молибдену з'являються оксидні структури. Видно, що ця температура на 100 градусів менша, ніж для вольфраму.

Встановлена наступна картина утворення оксидного шару на поверхні молибденових дротиків.

Для невеликих значень сили струму оксид на поверхні не утворюється. Подальше збільшення сили струму (відповідно температури) призводить до утворення щільно прилеглого до поверхні металу оксидного шару MoO_2 . При досягненні зразком температури, більшої за 800 К, на поверхні дротика спостерігається утворення окремих пластинчатих кристалів. Інтенсивне окислення дротика спостерігається при досягненні температури 900 К. З часом, кількість кристалів оксиду молибдену збільшується, а також збільшуються їх геометричні розміри (рис. 5).

Видно, що кінетика зростання кристалів на даному етапі описується лінійною залежністю. Причому кристали ростуть в висоту (h_c) і в ширину (l_c) приблизно з однаковою швидкістю: 0,55 мкм/с і 0,53 мкм/с, відповідно.

Процес окислення продовжувався 35 хвилин при незмінному значенні сили струму до моменту

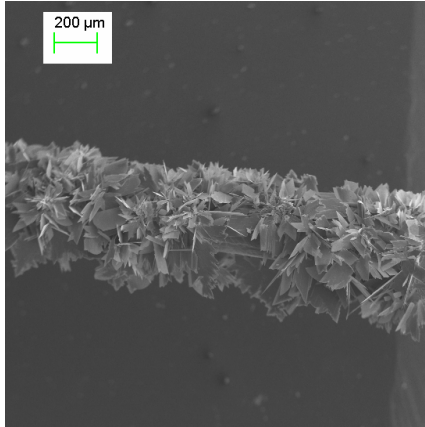


Рис. 6. Фотографія поверхні молібденового дротика. $T = 915 \text{ K}$.

перекриття кристалів. Але за цей час, в результаті протікання екзотермічної реакції окислення, температура зразка зросла на 160 градусів (рис. 4). Оксидні структури збільшувались в повздовжньому та поперечному напрямках, перекривались і зрощувались між собою (рис. 6).

Рентгеноструктурний аналіз показав, що дані оксидні структури складаються з триоксиду молібдену MoO_3 . В високотемпературній області, при температурах, більших за 1100 K, починається інтенсивне випаровування оксиду з поверхні дротика.

Висновки

Визначено механізми формування оксидних шарів на поверхні молібденових та вольфрамових дротиків, які нагріваються електричним струмом. Встановлено, що зростання оксидних кристалічних

структур на первинній оксидній плівці на поверхні вольфраму починається з ниткоподібних кристалів, які згодом перетворюються в розгалужені структури внаслідок розростання призматичних граней і в подальшому можуть перекриватись одна з іншою. Оксидні структури на поверхні молібдену формуються у вигляді пластин, які орієнтовані в різних напрямках і, згодом, розростаючись, з'єднуються між собою. Встановлено температурні режими, при яких на поверхні дротиків тугоплавких металів з'являються перші оксидні структури у вигляді ниток, голок, пластин: для вольфраму – 900 K, для молібдену – 800 K.

Вивчення геометричних розмірів оксидних структур в процесі окислення дало змогу визначити інтервали швидкостей зростання кристалів в поперечному та повздовжньому напрямках. Доведено, що швидкість зростання кристалів триоксиду вольфраму в поперечному напрямі дещо перевищує швидкість зростання в повздовжньому напрямі. Інтервали швидкостей для різних кристалів становлять відповідно в довжину і ширину 0.1-0.5 мкм/с і 0.1-0.8 мкм/с. Кристали триоксиду молібдену в довжину та ширину зростають приблизно з однаковою швидкістю: від 0,2 мкм/с до 0,55 мкм/с.

Таким чином, існує можливість регулювання розмірів та форми поверхневих оксидних структур за рахунок вибору відповідного температурно-часового режиму окислення.

Орловська С.Г. – к. ф.-м. н., доцент, зав. науково-дослідної лабораторії,

Шкоропадо М.С. – молодший науковий співробітник науково-дослідної лабораторії,

Карімова Ф.Ф. – науковий співробітник науково-дослідної лабораторії.

- [1] В.В. Барелко, В.Г. Абрамов, А.Г. Мержанов. Термографический метод исследования кинетики газофазных гетерогенно-каталитических реакций // *Журнал физической химии*, **XLIII** (11), сс. 2828-2829 (1969).
- [2] С.Г. Орловская, Т.В. Грызунова, Ф.Ф. Каримова. Экспериментальное исследование высокотемпературного окисления металлических проводников, нагреваемых электрическим током в воздухе // *Физика аэродисперсных систем*, (43), сс. 34 – 39 (2006).
- [3] С.Г. Орловская, Ф.Ф. Каримова, М.С. Шкоропадо. Исследование высокотемпературных режимов теплообмена вольфрамовых проводников, нагреваемых электрическим током // *Инженерно физический журнал*, **84** (2), сс. 368-373 (2011).
- [4] M.S. Shkoropado, S.G. Orlovskaya, F.F. Karimova. High Temperature Oxidation and Destruction of Metal Filaments in Air // *Ukr. J. Phys.*, **56** (12), pp.1312-1315 (2011).
- [5] С.Г. Орловская, Ф.Ф. Каримова, М.С. Шкоропадо. Закономерности образования оксидов на поверхности вольфрамовых проводников, нагреваемых электрическим током // *Порошковая металлургия*, (5/6), сс. 125-130 (2010).

S.G. Orlovskaya, M.S. Shkoropado, F.F. Karimova

Growth Kinetics of Oxides Structures on Refractory Metal Surface During Heating in Air

Odessa National I.I. Mechnikov's University
Odessa, Ukraine, Dvoryanskaya str. 2, 65082, (048) 723-62-27, svetor@rambler.ru

The growth characteristics of oxide structures on the surface of metal wires (tungsten, molybdenum), heated electrically in air, are studied. It is found that at first oxide microfilaments appear on the primary oxide film formed on tungsten surface. Then they grow and transform into branched crystalline structures. When heating molybdenum wire, the oxide platelets are formed, which are oriented in different directions and with time link each other as a result of growth. The temperature histories of crystals formation and growth are defined as well as their growth rates. It is found that considered structures consist essentially of tungsten trioxide and molybdenum trioxide.

Keywords: high temperature oxidization, tungsten, molybdenum, oxides, crystalline structures.