

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

Дослідження особливостей утворення і росту кристалів оксиду на поверхні вольфраму

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

Проведено дослідження механізму утворення ниткоподібних кристалів оксиду на поверхні вольфрамових дротиків у процесі високотемпературного окислення в повітрі. Визначено умови виникнення ниткоподібних кристалів та особливості їх зростання. Встановлено, що початкові кристали утворюються при температурах вищих за 900K на вуглецевих частинках, які знаходяться на поверхні суцільного оксидного шару. Доказано, що ниткоподібні кристали зростають досить швидко і розгалужуються, перетворюючись в гіллясті та куцисті оксидні структури. Запропоновано фізико-хімічний механізм утворення і зростання оксидних кристалічних структур на поверхні вольфраму. Визначено швидкості росту геометричних розмірів кристалів.

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

Стаття постуила до редакції 08.04.2013; прийнята до друку 15.06.2013.

Вступ

Високотемпературне окислення тугоплавких перехідних металів (вольфраму, молібдену, титану) активно досліджується у зв'язку з різноманітністю властивостей отримуваних оксидів і широкими перспективами їх використання (каталізатори, газові сенсори, оптичні покриття та інше). Зокрема оксиди вольфраму (WO_3 -х) є багатообіцяючими матеріалами для електрохромних пристроїв, прозорих електропровідних електродів, газових сенсорів та польових емітерів [1].

Як відомо, фізико-хімічні властивості оксидів залежать від їх стехіометрії і структури. Тому нано- і мікрокристалічні оксиди (голочки, трубочки, пластівці) мають унікальні властивості поряд з високою питомою поверхнею [2]. В даний час дослідники активно шукають ефективні методи отримання структурованих оксидів вольфраму, які дозволяють регулювати їх властивості. Для вирішення цього завдання необхідне детальне розуміння механізмів утворення і зростання оксидів.

Утворення нано- і мікрокристалів оксидів вольфраму експериментально досліджено у ряді робіт [2 - 4]. Як правило, вольфрамовий зразок нагрівають у присутності кисню або пари води. В цьому випадку зростання кристалів можна описати механізмом пар-тверде тіло (VS): вольфрам випаровується, окислюється в газовій фазі і осідає на підкладку, утворюючи одновимірні кристалічні

структури.

Також можна вирощувати нанодротики на металевій підкладці, нагріваючи порошок оксиду WO_3 . Автори [3] розміщували оксидний порошок на краю алюмінієвого човника, а вольфрамову підкладку з розмірами $10 \times 10 \times 1$ мм (чистота металу 99.9%) розташовували по його центру. Човник вводили в трубчасту піч і повільно нагрівали від кімнатної температури до $900-1000^\circ C$ у вакуумі при залишковому тиску 100 мТор. Після циклу нагріву піч охолоджувалася природним шляхом. В результаті на поверхні металу спостерігався шар ниткоподібних продуктів окислення.

Як відомо, у присутності каталізатора, наприклад, золота, оксидні структури ростуть по механізму пара-рідина-тверде тіло (VLS). Але голки оксиду вольфраму досить швидко зростають і без участі каталізатора. Виникає питання, який механізм реалізується у такому разі.

У роботі [4] описано швидке прискорення (на два порядки величини) зростання голок на окисненій поверхні вольфраму у присутності метану. Хімічний аналіз показав, що голочки складаються з триоксиду вольфраму, а на підкладці виявлено карбід вольфраму. Тому спостережуване швидке зростання голчастих кристалів автори пояснюють деформаційною напруженістю поверхні контакту WC/WO_3 , яка приводить до прискореного утворення та зростання оксидних голочок.

Таким чином, механізм утворення і зростання

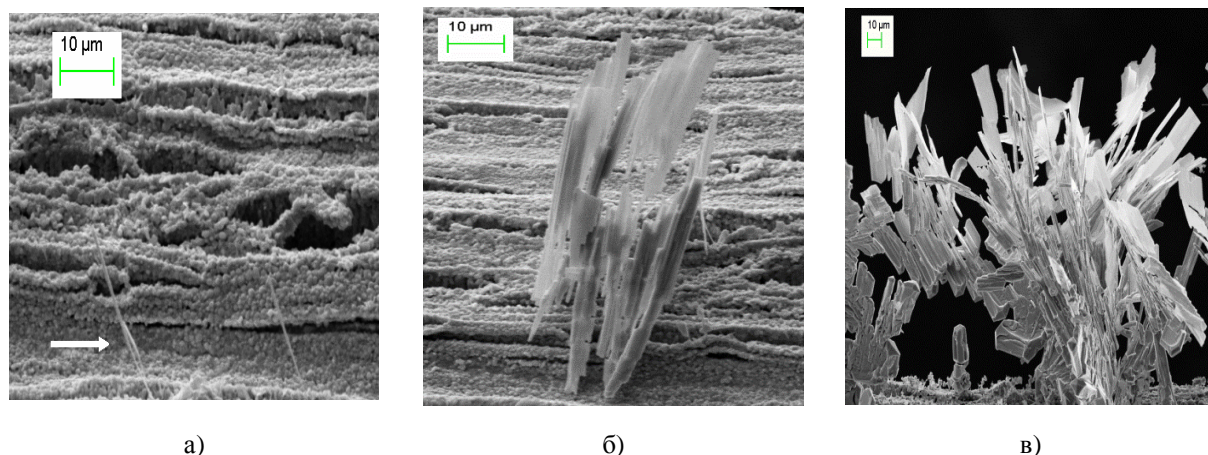


Рис. 1. Фотографії мікроструктур оксиду вольфраму на поверхні вольфрамового дротику.

мікроструктур оксидів вольфраму залежить від умов експерименту (температура, тиск, склад газового середовища, наявність домішок на поверхні металу) і вимагає уточнення в кожному конкретному процесі.

Раніше при дослідженні високотемпературного окислення тугоплавких металів методом «гарячої нитки» ми виявили, що при резистивному нагріві вольфрамового провідника у повітрі на окисленій поверхні металу утворюються ниткоподібні кристали, які розростаються і перетворюються на розгалужені структури [5].

Метою роботи є вивчення механізму виникнення ниткоподібних оксидних кристалів на поверхні вольфрамових дротиків, що нагріваються електричним струмом, закономірностей їх структурного розвитку і зростання.

температурах вищих за 900 К на утвореній неоднорідній поверхні оксидного шару з'являються окремі ниткоподібні кристали (рис. 1,а), які згодом перетворюються в розгалужені оксидні структури (рис. 1,б). З підвищенням температури і часу окислення їх густина та геометричні розміри зростають (рис. 1,в).

Було проведено дослід, спрямований на з'ясування механізму утворення ниткоподібних та гіллястих оксидних структур на поверхні вольфрамового дроту. Як відомо, при волочінні дроту через фільтри в якості мастила використовують аквадаг - суміш колоїдного графіту з аміачною водою. При волочінні нагрівають як дріт, так і фільтр. Після закінчення технологічного процесу відбувається очистка поверхні дроту за допомогою відпалу, хімічного та електролітичного травлення.

I. Експериментальні результати та їх обговорення

Дослідження високотемпературного окислення здійснювали методом «гарячої нитки» на вольфрамових дротиках марки ВА діаметром $d = 300$ мкм і довжиною $L = 12$ см, які нагрівалися електричним струмом в повітрі. За допомогою відео-мікроскопічного пристрою [5] поверхня металу реєструвалася безпосередньо в процесі окислення. Стационарний температурний режим задавався регулюванням сили струму, яку поступово підвищували з інтервалом 2 хвилини, аж до моменту появи на поверхні оксидних кристалічних утворень. Після цього при фіксованій силі струму спостерігали зростання окремих оксидних кристалів на поверхні дротику. Температура вольфрамового дротику в процесі окислення визначалась електротермографічним методом.

Таким чином встановлено, що при поступовому підвищенні температури на поверхні вольфраму спочатку формується суцільна оксидна плівка. Потім, внаслідок різних механічних напружень в металі та оксидній плівці, вона тріскається, виникають повздовжні борозди і рівчаки (рис. 1). При

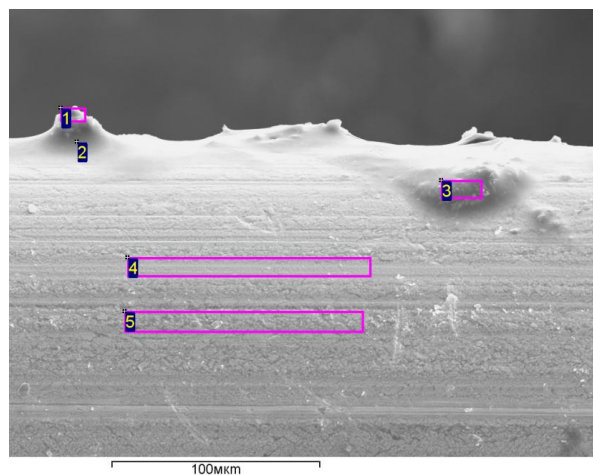


Рис. 2. Фотографія поверхні вольфрамового дротику до експерименту.

Таблиця 1
Відсотковий склад вуглецю на поверхні вольфрамового дроту

область	1	2	3	4	5
C,%	51.2	89	60.3	18.6	22.2

На рис. 2 представлена фотографія поверхні вольфрамового дроту до експерименту, отримана на скануючому електронному мікроскопі. Видно наявність на поверхні дроту частинок мікронного розміру (області 1 і 3), які утворюють з первинним оксидом вольфраму суцільний прошарок. Рентгеноструктурний аналіз поверхні дроту у виділених на рисунку областях показав значну присутність вуглецю (таблиця 1).

Саме на таких зразках в процесі їх нагрівання в повітрі з'являються оксидні голки, які потім розростаються в куцисті оксидні структури. Виникає гіпотеза, що саме частинки вуглецю обумовлюють появу первинних кристалів оксидів.

Щоб перевірити це припущення необхідно дослідити окислення ретельно очищених дротиків. Для цього поверхня дротика перед дослідом оброблялась механічним шляхом до металевого блиску. Також використовували і хімічний шлях обробки - травлення оцтовою кислотою. Встановлено, що при окисленні оброблених таким чином вольфрамових дротиків на поверхні виникав оксидний шар без окремих оксидних структур. Таким чином, компоненти аквадагу відіграють важливу роль у процесі утворення і зростання ниткоподібних кристалів оксиду на поверхні дротику.

Рентгеноструктурний аналіз кристалічних оксидних структур показав, що вони складаються переважно з WO_3 . На рис. 3 показаний один із розгалужених кристалів, який знаходиться на поверхні основного оксиду. Цифрами позначено ділянки, де проводилося вивчення спектрів. Аналіз спектрів (таблиця 2) вказує на те, що біля його основи та на гілках кристалу присутній вуглець.

Таким чином можна припустити, що утворення

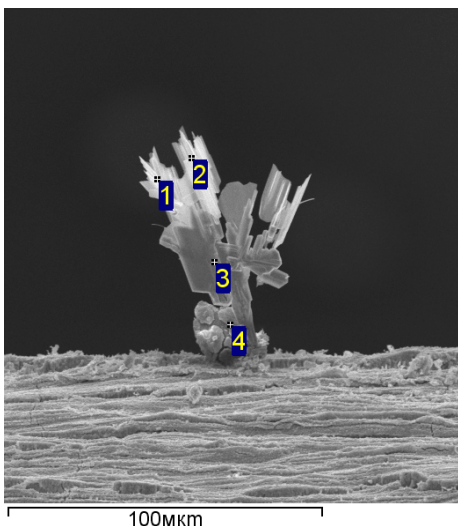


Рис. 3. Кристал оксиду вольфраму на окисленій поверхні.

Таблиця 2

Вміст вуглецю в кристалі оксиду вольфраму

Область	1	2	3	4
C, %	-	3.28	4.21	3.56

ниткоподібних і куцистих оксидних кристалів відбувається наступним чином:

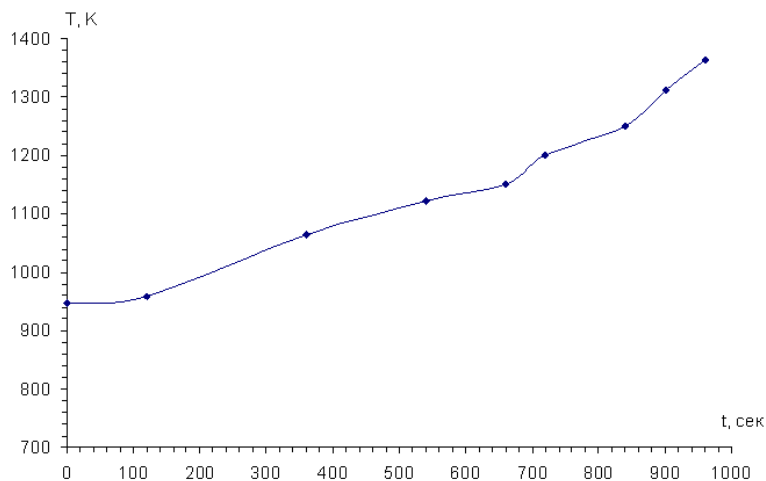
При температурах дротику 850 – 900 К триоксид вольфраму інтенсивно сублимується з поверхні. В газовій фазі молекули WO_3 , попадаючи в область з меншою температурою, починають конденсуватися і адсорбуються частинками вуглецю, які присутні на поверхні вольфрамового дротику (рис. 1,а). На поверхні частинок вуглецю при температурах вище 900 К протікає реакція карботермічного відновлення триоксиду до металевого вольфраму та субоксидів WO_{3-x} [8]. Продукти реакцій відновлення реагують з киснем з утворенням WO_3 та $W_{18}O_{49}$ [2]. Таким чином на поверхні вуглецевих частинок починають формуватись оксидні кристали, які стають центрами конденсації молекул оксиду з газової фази. Відбувається утворення ниткоподібних кристалів оксиду вольфраму.

Високу лінійну швидкість зростання розгалужених оксидних структур можна пояснити механізмом “grain-by-grain buildup”, який запропоновано в роботі [2]. Як відомо при резистивному нагріванні металевого дротику у повітрі температура газу поблизу поверхні характеризується високою неоднорідністю в декілька сотень градусів на міліметр. Наприклад, в роботі [6] показано, що температура на відстані 1 мм від поверхні дротику нижче на 500 К. У таких умовах пара, віддаляючись від поверхні, швидко стає пересиченою. Тому в газовій фазі відбувається гомогенна нуклеація оксидних молекул з утворенням кластерів та мікрогранул WO_3 .

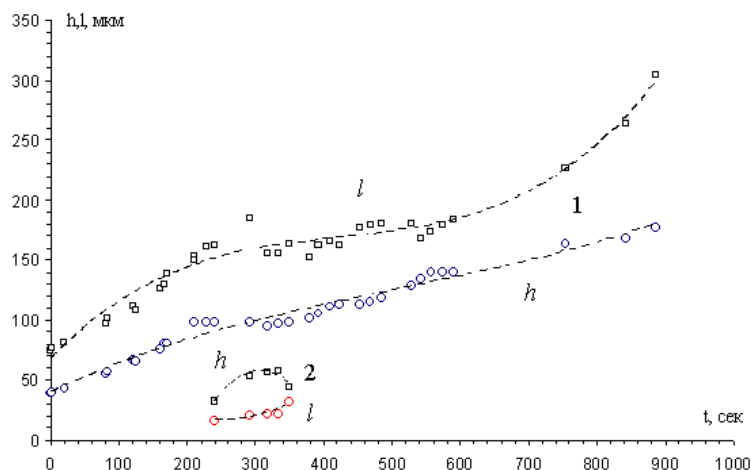
Одночасно йдуть процеси конденсації пари та осідання мікрогранул триоксиду вольфраму на поверхню дротику, які стають центрами конденсації оксиду з газової фази. Таким чином відбувається утворення ниткоподібних кристалів оксиду вольфраму. Саме побудова кристалів переважно з мікрогранул обумовлює досить високу швидкість їх зростання. Підвищення температури дротику за рахунок хімічної реакції окислення веде до збільшення концентрації пари триоксиду вольфраму. Завдяки цьому і відбувається розгалуження ниткоподібних кристалів. Деякі кристали формуються шляхом об'єднання окремих ниток оксиду (рис. 1,б). Розгалужені куцисті структури формуються внаслідок осідання великої кількості кластерів оксиду вольфраму. Атоми вуглецю можуть мігрувати по поверхні кристалу (рис. 3, табл. 2).

Таким чином, можна припустити, що зростання кристалічних оксидних структур на поверхні окисленого вольфрамового дроту відбувається по механізму пар-кристал, а частинки вуглецю забезпечують утворення первинних кристалів за рахунок карботермічного відновлення молекул триоксиду вольфраму.

Експериментально визначено швидкості росту кристалів оксиду на поверхні вольфраму. Цифрова зйомка кристалів в режимі реального часу за допомогою оптичного мікроскопу дала змогу визначити їх геометричні розміри (висоту (h) і ширину (l)), в процесі росту і знайти, таким чином,



а)



б)

Рис. 4. Температурний режим (а) і кінетика росту геометричних розмірів (б) окремих кристалів оксиду вольфраму. 1 і 2 – номери кристалів.

швидкість зростання в повздовжньому і поперечному напрямках.

Окислення вольфраму являє собою екзотермічну хімічну реакцію, тому, при незмінному значенні сили струму ($I=6,61$ А), температура дротика з часом зростає (рис. 4,а). Час спостереження за кристалами обмежувався моментом їх перекриття внаслідок збільшення геометричних розмірів в поперечному напрямі.

Для аналізу було вибрано 2 кристали з різною якістю зростання. Загальною особливістю являється те, що ці кристали спочатку інтенсивніше росли в висоту, ніж в ширину (рис. 4,б). Потім зростання в повздовжньому напрямі припинялося, а в поперечному швидкість росту кристала починала збільшуватись. Перший кристал виріс в гіллясту деревовидну структуру, натомість другий проіснував 110 с, почав випаровуватись і зник з поверхні вольфрамового дротика (рис. 4,б). Швидкість його випаровування в повздовжньому напрямі під кінець складала 0,8 мкм/с.

Встановлено, що максимальна швидкість зростання геометричних розмірів кристалів складає $0,4 \div 0,6$ мкм/с. Висота утворених кристалів може сягати 200 – 250 мкм.

Висновки

Вивчено закономірності утворення і зростання оксидних кристалічних структур на поверхні вольфрамових дротиків, які нагріваються електричним струмом в повітрі. Встановлено, що в присутності частинок вуглецю на поверхні окисленого вольфраму утворюються ниткоподібні кристали триоксиду вольфраму, які згодом, внаслідок швидкого росту, перетворюються в розгалужені куцисті кристалічні структури.

Запропоновано механізм утворення та зростання оксидних розгалужених кристалічних мікроструктур на поверхні вольфрамових дротиків при нагріванні їх у повітрі. Визначено швидкості зростання

геометричних розмірів кристалів в процесі їх розвитку.

- [1] M. C. Rao, *Journal of Non-Oxide Glasses* 5(1), 1 (2013).
- [2] S.M. Cui, G.H. Lu, S. Mao, K.H. Yu, J.H. Chen, *Chemical Physics Letters* 485(1-3), 64 (2010).
- [3] Y. Baek, K. Yong, *J. Phys. Chem. C* 111, 1213 (2007).
- [4] C. Klinke, J. B. Hannon, L. Gignac, K. Reuter, P. Avouris, *J. Phys. Chem. B.* 109(38), 17787 (2005).
- [5] S.G. Orlovskaya, F. F. Karimova, M. S. Shkoropado, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics* 49(6), 352 (2010).
- [6] S.G. Orlovskaya, M.S. Shkoropado, F.F. Karimova, *Physics and Chemistry of Solid State* 3, 733 (2012).
- [7] M. Olivas-Martinez, *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* 15, 237 (2007).
- [8] V.S. Panov, A.M. Chuvilin, *Tehnologija i svojstva spechennyh tverdyh splavov i izdelij iz nih* (MISIS, Moskva, 2001).

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

Peculiarities of Tungsten Oxide Fibers Formation and Growth

*Odessa national I.I. Mechnikov's University Odessa, Ukraine,
Dvoryanskaya str. 2, 65082, e-mail: svetor@rambler.ru*

Promising applications of tungsten oxides stimulate wide studies of tungsten high temperature oxidation. Oxide microcrystals are of particular interest due to their high specific surface and unique physical properties. Formation and growth of tungsten oxide fibers and “bushes” are studied experimentally by “hot filament” method. Tungsten filament is heated electrically in air, the value of an electric current is matched to provide quasi-stationary regime of oxidation. At the beginning a continuous oxide layer is formed on the metal surface. When filament temperature exceeds 900 K, separate needles appear. They grow quickly, branch out and attain a height of 250 microns in ten minutes. So their growth rate is about 0.5 mcm/s. Obtained oxides structures were studied by SEM. A significant amount of carbon is found at the base of the needles and bushes. The carbon particles remain after wire-drawing with aquadag on the filament surface. In case a filament is cleaned carefully from carbon before oxidation no fibers are formed on the oxidized surface. Thus we conclude that primary crystallites are formed on carbon particles as a result of carbothermal reduction of tungsten trioxide molecules adsorbed from a gas and the following oxidation of tungsten and tungsten suboxides. The relatively high growth rate of crystals in our experimental conditions may be explained by mechanism “grain-by-grain buildup”

Keywords: high temperature oxidation, tungsten oxides, oxide microcrystals, carbon.