

05;12

О причинах пирофорной устойчивости нанопорошка вольфрама, полученного плазмохимическим пиролизом $W(CO)_6$

© Ю.М. Шульга, В.М. Мартыненко, В.И. Берестенко, И.А. Домашнев, Е.Н. Куркин, В.И. Торбов

Институт проблем химической физики РАН
142432 Черноголовка, Московская область, Россия
e-mail: shulga@icp.ac.ru

(Поступило в Редакцию 3 февраля 2011 г.)

Непирофорные порошки вольфрама со средним размером частиц около 30 нм были получены пиролизом гексакарбонила вольфрама в потоке азотной плазмы СВЧ-разряда. Установлено, что они устойчивы на воздухе вплоть до 300°C. Причина этой устойчивости связана с тем, что частицы порошка имеют строение типа ядро–двойная оболочка, где металлическое ядро покрыто оксидной оболочкой толщиной приблизительно 1 нм, которая в свою очередь покрыта рентгеноаморфным слоем, состоящим из атомов углерода, кислорода и азота. Установлено также, что при нагреве в вакууме исследуемые порошки выделяют в газовую фазу в основном оксиды углерода (CO и CO₂) и воду. Из молекул, которые присутствуют в газовой фазе над нагретым образцом в небольших концентрациях, помимо углеводородов C1–C3, следует отметить оксид азота (NO) и формальдегид (H₂CO).

Введение

Добавки наночастиц увеличивают плотность изделий, которые получают спеканием порошков, состоящих из частиц микронного размера — традиционных материалов порошковой металлургии (см., например, [1–2]). Особенно важен этот прием в случае тугоплавких металлов или сплавов. Сказанное в полной мере относится к вольфраму, который имеет высокую температуру плавления (более 3400°C) и самый низкий среди металлов коэффициент теплового расширения ($4.5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). Металлический вольфрам используют в качестве нагревательных элементов, катодного материала, основы быстрорежущих сталей и ультратвердых сплавов [1–6].

Обычно металлический вольфрам получают восстановлением оксида WO₃ водородом, углеродом или кальцием. Эти процессы протекают при высокой температуре (выше 1000°C), и поэтому в рамках этих процессов нельзя получить наноразмерные частицы. Отметим здесь, что порошки вольфрама, получаемые путем водородного восстановления, оказываются, как правило, пирофорными, т.е. способными к самовоспламенению при контакте с воздухом. Низкотемпературные способы химического восстановления комплексных соединений вольфрама формируют, как правило, рентгеноаморфные порошки, которые неудобны для дальнейшей переработки.

Пиролиз гексакарбонила вольфрама $W(CO)_6$ в потоке азотной плазмы СВЧ-разряда позволяет получать хорошо закристаллизованные непирофорные порошки металлического вольфрама со средним размером частиц около 30 нм [7]. Устойчивость порошков на воздухе делает их удобным материалом при изготовлении различных W-содержащих сплавов методами порошковой металлургии. Однако спекание порошков сопровождается заметным газовыделением. В связи с этим возникает

необходимость исследовать состав выделяющихся газов, а также определить особенности строения частиц нанопорошков, которые делают их устойчивыми на воздухе.

Экспериментальная часть

Порошок вольфрама, исследуемый в настоящей работе, был получен путем термораспада гексакарбонила вольфрама в потоке азотной плазмы сверхвысокочастотного разряда. Особенности конструкции плазмохимической установки подробно описаны в работе [7]. Там же указаны параметры процесса, которые были использованы при синтезе наноразмерных частиц вольфрама.

Удельную поверхность полученного образца (12 м²/г) определяли по низкотемпературной адсорбции азота статическим вольюмометрическим методом на приборе Autosorb-1 производства фирмы Quantachrome, США.

Порошковые рентгенограммы были получены с помощью дифрактометра ДРОН АДП-1, используя монохроматическое CuK_{α} -излучение.

Термогравиметрический (ТГ) анализ навесок массой 10 мг проводили на воздухе с помощью прибора Netzsch STA 409 в диапазоне температур 25–900°C и скорости нагрева 10° c/min.

Содержание C ($0.28 \pm 0.11 \text{ wt.}\%$), H ($0.000 \pm 0.004 \text{ wt.}\%$), N ($0.06 \pm 0.05 \text{ wt.}\%$) и O ($2.169 \pm 0.818 \text{ wt.}\%$) в образце определяли с помощью стандартной методики элементного анализа, используя анализатор Elementar Vario-Micro „CUBE“.

ЭСХА-спектры получали с помощью прибора Specs (Германия) с полусферическим анализатором Phoibos 150. Спектры возбуждали AlK_{α} -излучением (рентгеновская трубка XR 50M с монохроматором FOCUS 500). Давление в рабочей камере спектрометра при съемке не превышало $5 \cdot 10^{-8} \text{ Pa}$. Образец для съем-

ки ЭСХА-спектров готовили путем нанесения исследуемого порошка на двухсторонний проводящий скотч.

Анализ газов, выделяемых осажденным образцом при нагреве в вакууме, осуществляли с помощью масс-спектрометра МИ 1201 В (энергия ионизирующих электронов — 70 eV). Для изучения газовой выделенности навеску исследуемого вещества массой около 100 мг помещали в кварцевую ампулу пиролизера, соединенную с системой напуска масс-спектрометра через вентиль тонкой регулировки. Чтобы удалить из образца адсорбированные и слабосвязанные газовые примеси, кварцевую ампулу с образцом предварительно откачивали в течение суток при давлении $2 \cdot 10^{-5}$ Па. Затем откаченную ампулу изолировали от вакуумной системы спектрометра, нагревали до температуры 300°C и выдерживали при этой температуре в течение 3 ч. Выделившийся газ через вентиль тонкой регулировки напускали в ионизационную камеру масс-спектрометра. Масс-спектры регистрировали в интервале $1 \leq m/z \leq 200$, где m — атомная масса, z — заряд иона.

Полученные результаты

Все пики на порошковой рентгенограмме полученного порошка соответствуют объемноцентрированной кубической (ОЦК) решетке (рис. 1). Постоянная ОЦК-решетки a_0 в исследуемом образце составляет 0.3166 nm, что с точностью до 0.002 nm совпадает с известными данными для металлического вольфрама (0.3164 nm) [8]. Размер кристаллитов (областей когерентного рассеяния ОКР) в исследуемом образце (в направлении, перпендикулярном плоскости hkl) был оценен по уравнению Шеррера: $D_{hkl} = k\lambda/\beta \cos \Theta_{hkl}$, где k — константа, которая в случае кубической решетки близка к единице, λ — длина волны рентгеновского излучения, Θ_{hkl} — дифракционный угол и β — полуширина дифракционного пика (в радианах). Значения D_{hkl} , рассчитанные для рефлексов (110), (200) и (211), равны 36, 32 и 30 nm соответственно. Эти цифры свидетель-

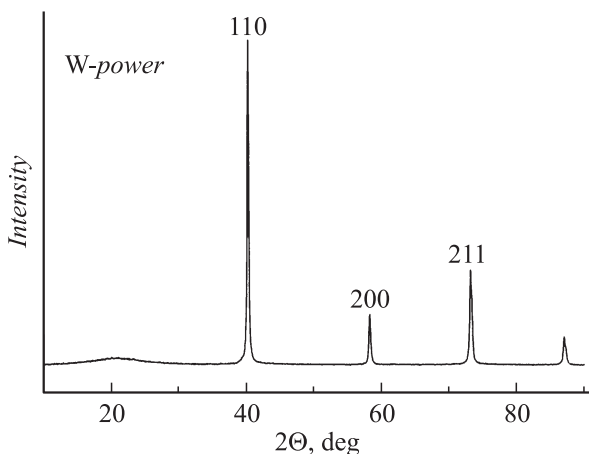


Рис. 1. Порошковая дифрактограмма исследуемого образца.

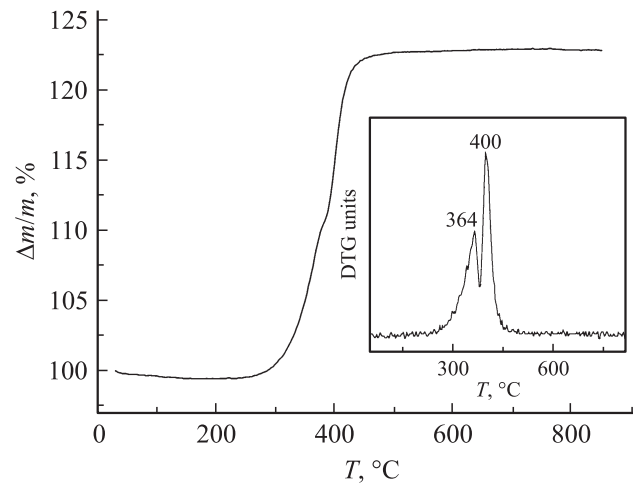


Рис. 2. Дериватограмма исследуемого образца. На вставке — дифференциал полученной кривой.

ствуют о достаточно больших размерах ОКР. Аморфная часть в случае исследуемого образца проявляется в виде широкого гало в области $15 \text{ deg} < 2\Theta < 25 \text{ deg}$ с максимумом при $2\Theta \approx 20 \text{ deg}$. Расчетный размер частиц дает значение 26 nm, что меньше значений ОКР. Следовательно, существенный вклад в измеренную удельную поверхность дает аморфная часть образца.

Термогравиметрическое исследование на воздухе показало (рис. 2), что увеличение веса нашего образца за счет окисления начинается при температурах выше 250°C. На дифференциальной кривой имеются 2 максимума — при 364 и 400°C. Следовательно, образец состоит из частиц 2-х типов, различающихся по своей устойчивости к окислению.

Таким образом, для исследуемого образца с высокой удельной поверхностью имеем, с одной стороны, дифрактограмму металлического вольфрама, а с другой — ТГ-кривую, свидетельствующую о стабильности на воздухе вплоть до $T > 200^\circ\text{C}$. Информация о строении приповерхностных слоев устойчивых на воздухе дисперсных частиц металлического вольфрама была получена при исследовании его ЭСХА-спектров.

Обзорный ЭСХА-спектр (рис. 3) свидетельствует о том, что в образце помимо вольфрама присутствуют такие элементы, как кислород, углерод и азот. Поскольку на рентгеновской дифрактограмме отсутствуют пики оксида, карбида и/или нитрида вольфрама, то для этих соединений, если они существуют, можно предполагать только поверхностную локализацию. Аналогичные рассуждения можно применить и к другим углерод-, кислород- и азотсодержащим соединениям. Состав образца в зоне анализа по методу РФС, рассчитанный из интегральных интенсивностей фотоэлектронных линий C1s, N1s, O1s и W4f с использованием сечений фотоионизации [9], соответствует брутто-формуле $\text{C}_{0.66}\text{O}_{0.26}\text{N}_{0.07}\text{W}_{0.01}$. Объемный состав образца, рассчитанный из данных элементного анализа, существенным

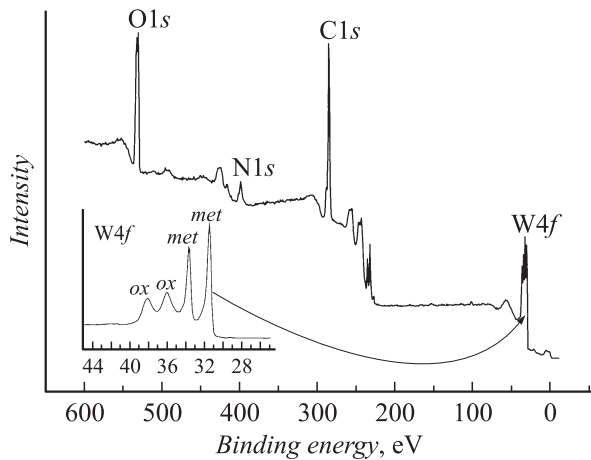


Рис. 3. Обзорный ЭСХА-спектр исследуемого порошка. На вставке — полученный с высоким разрешением фрагмент спектра в области W4f-пикув.

образом отличается — $W_{0.76}O_{0.21}C_{0.03}N_{0.006}$. Сравнение результатов объемного и поверхностного анализов показывает, что углерод и кислород можно приписать поверхностным загрязнениям, которые могут образовываться на поверхности металла в ходе синтеза и/или при контакте с воздухом. Частично высокое содержание углерода и кислорода можно объяснить тем, что порошок для съемки спектра был нанесен на двусторонний скотч. Присутствие в образце атомов азота, несомненно, связано с технологией получения порошка.

Полученный с высоким энергетическим разрешением спектр W4f (вставка на рис. 3) показал, что поверхность металлических частиц покрыта оксидной пленкой. Сдвиг $W4f_{7/2}$ -уровня в оксиде относительно его положения в металле составляет 4.5 eV, что в соответствии с литературными данными означает — состав оксидной пленки соответствует WO_3 . Толщина оксидного слоя была рассчитана по формуле

$$A = I_{ox}I_{met} = [l/(l + 2b)]^2 \exp(b/\Lambda_{ox}) - 1,$$

где I_{met} — интегральная интенсивность линии W3d, относящейся к металлическому вольфраму; I_{ox} — интегральная интенсивность линии оксида на его поверхности; Λ_{ox} — длина свободного пробега фотоэлектронов W3d в оксиде; l — средний размер частиц [10]. Согласно зависимости Λ от энергии фотоэлектрона, представленной в [11], в нашем случае можно принять $\Lambda = 1.5$ nm. Средний размер частиц в исследуемом образце возьмем равным 30 nm (см. выше). Отсюда следует, что $b = 0.98$ nm.

На спектре N1s можно выделить 3 пика (рис. 4). Пик с минимальной энергией связи по своему положению может быть приписан нитридному азоту [12]. Малая интенсивность этого пика свидетельствует о том, что этот нитрид существует в виде тонкого слоя в промежутке между металлом и оксидом. Часто такие тонкие нитридные слои затрудняют диффузию кисло-

рода к металлу. Наиболее интенсивный азотный пик можно отнести к оксинитриду на основе WO_3 . Наконец, пик с максимальной величиной энергии связи может быть отнесен к NO-группам, которые связаны либо с оксинитридом, либо с аморфным углеродом. Как можно будет видеть далее, азотсодержащие молекулы можно удалить из образца нагревом.

На рис. 5 представлены масс-спектры газа, образующиеся при нагреве образца. Наиболее интенсивным в спектре является пик с $m/z = 44$, который обусловлен ионами $[CO_2]^+$. Второй по интенсивности пик можно приписать ионам $[CO]^+$ и/или $[N_2]^+$. Присутствие молекулярного азота в газовой фазе вытекает из того факта, что пик с $m/z = 14$ расщепляется (рис. 5, вставка 1). Достаточно высокой интенсивностью обладает также пик с $m/z = 18$ (ионы $[H_2O]^+$).

Углеводородные загрязнения проявляются в масс-спектре в виде двух групп пиков, соответствующих C2 ($m/z = 25-29$), C3 ($m/z = 39-43$) и C4 ($m/z = 50-57$) углеводородам. Характерной особенностью этих групп

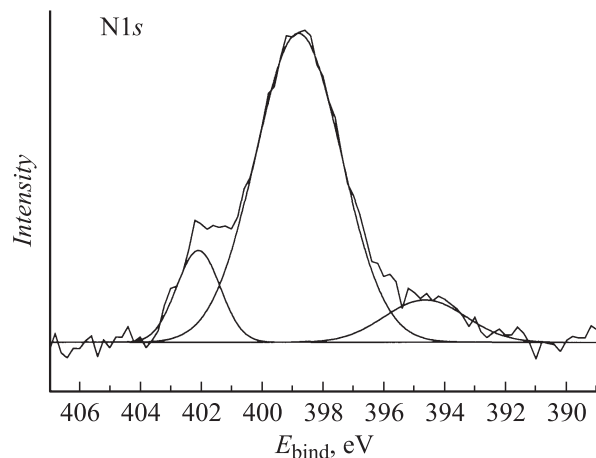


Рис. 4. N1s-спектр исследуемого порошка.

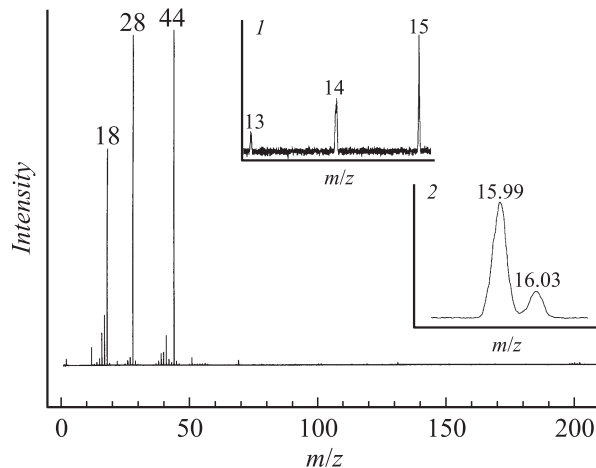


Рис. 5. Масс-спектр газа, который выделился из исследуемого образца при нагреве до 300°C. На вставках — фрагменты спектра в увеличенном масштабе (см. текст).

пиков является то, что внутри группы расстояние между ближайшими пиками составляет 1 a.m.u., что соответствует отрыву одного атома водорода. Для установления присутствия в спектре метана был получен спектр высокого разрешения в области вблизи $m/z = 16$ (рис. 5, вставка 2). Видно, что в этом диапазоне присутствуют два пика с $m/z = 15.99$ и 16.03 , которые обусловлены ионами $[O]^+$ и $[CH_4]^+$. Точные значения массы для этих ионов равны 15.99491502 и 16.03130076 соответственно [13].

Интересная информация была получена из спектра высокого разрешения в диапазоне $29 < m/z < 31$. В этом диапазоне также присутствуют два пика с $m/z = 30.00$ и 30.02 , которые можно приписать ионам $[NO]^+$ и $[H_2CO]^+$. Присутствие оксида азота ожидалось, поскольку азот был обнаружен методами элементного анализа и ЭСХА; присутствие формальдегида в газовой фазе над плазмохимическими образцами установлено впервые.

В заключение отметим, что причиной устойчивости на воздухе дисперсных порошков вольфрама, полученных разложением карбонила в азотной плазме СВЧ-разряда, может быть оксидная пленка на поверхности металлических частиц, а также аморфная углеродная пленка, которая также частично или полностью покрывает металлические частицы. Отметим, что атомы азота также включены в эти защитные слои. Небольшая часть атомов азота по своему зарядовому состоянию близка к нитридному азоту.

Список литературы

- [1] Tolochko O.V., Klimova O.G., Ordanian S.S., Cheong D.I., Kim Y.M. // Rev. Adv. Mater. Sci. 2009. Vol. 21. P. 192.
- [2] Кайдаш Е.А., Несмелов Д.Д., Васильева Е.С. // Вопросы материаловедения. 2008. № 2. С. 202.
- [3] Magnusson M.H., Deppert K.J. // Mater. Res. 2000. Vol. 15. P. 1564.
- [4] Kang H.K. // J. Nucl. Mater. 2004. Vol. 335. P. 1.
- [5] Selcuk C., Bentham R., Morley N., Wood J.V. // Mater. Lett. 2004. Vol. 58. P. 1873.
- [6] Liufeng X., Ting H. // Chem. Mater. 2006. Vol. 18. P. 2211.
- [7] Резникова Т.В., Троицкий В.Н., Алексеев Н.В., Шульга Ю.М. // ЖПХ. 1981. Т. 55. С. 2633.
- [8] JCPDS — International Centre for Diffraction Data (www.icdd.com).
- [9] Goldenberg S.M., Fadley C.S., Kono S. // J. Electron Spectroscopy. 1981. Vol. 21. P. 285.
- [10] Шульга Ю.М., Троицкий В.Н. // Порошковая металлургия. 1979. № 10. С. 1.
- [11] Анализ поверхности методами оже-рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / Под ред. Д. Бриггса, М.П. Сиха. М.: Мир, 1987. С. 598.
- [12] Шульга Ю.М., Троицкий В.Н., Айвазов М.И., Бородько Ю.Г. // Журн. неорг. химии. 1975. Т. 21. С. 2621.
- [13] Audi G., Wapstra A.H. // Nuclear Physics. 1993. Vol. A565. P. 1.