

## METALLIC SURFACES AND FILMS

PACS numbers: 68.35.Ja, 68.35.Md, 68.47.Gh, 68.47.Jn, 68.70.+w, 81.05.Je, 81.10.Bk

### Дослідження закономірностей утворення і росту кристалів оксиду на поверхні вольфрамових провідників при нагріванні

С. Г. Орловська

*Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,  
вул. Дворянська, 2,  
65082 Одеса, Україна*

Вивчено високотемпературні режими утворення і зростання кристалічних оксидних структур на поверхні вольфрамового провідника, що нагрівається електричним струмом. Встановлено температури, за яких на поверхні вольфраму виникають ниткоподібні кристали, досліджено закономірності їх росту. Проведено фізико-математичне моделювання температурних режимів нагрівання і окиснення вольфрамового дротика на повітрі. Результати розрахунку температурних режимів за допомогою розробленої моделі добре описують експериментальні дані, що одержані нами з використанням електротермографічного методу. Виконані експериментальні дослідження дозволили встановити фізико-хімічний механізм утворення і зростання кристалічних оксидних структур на поверхні вольфрамового провідника. Доведено, що частинки Карбону, що є домішкою, є причиною виникнення на первинній оксидній плівці ниткоподібних кристалів триоксиду вольфраму. З підвищенням температури нитки ростуть, розгалужуються і перетворюються у дендритні структури складної кущистої форми. Доведено, що швидке зростання кристалічних структур відбувається внаслідок осадження кластерів і мікрогранул оксиду  $WO_3$  з газової фази на центри кристалізації на поверхні провідника, якими є частинки домішки. Кластери виникають через великі температурні градієнти біля поверхні провідника. Встановлено, що атоми Карбону мо-

---

Corresponding author: Svitlana Heorhievna Orlovska  
E-mail: svetor25@gmail.com

*Odesa I. I. Mechnykov National University,  
2 Dvoryanska Str., UA-65082 Odesa, Ukraine*

Citation: S. G. Orlovskaya, Study of Patterns of Formation and Growth of Oxide Crystals on the Surface of Tungsten Conductors under Heating, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 42, No. 9: 1231–1243 (2020) (in Ukrainian), DOI: [10.15407/mfint.42.09.1231](https://doi.org/10.15407/mfint.42.09.1231).

жуть мігрувати по гілках оксидних кристалічних структур. Розроблений нами оптико-цифровий метод дозволив спостерігати у режимі реального часу поверхню провідника, що нагрівається, і встановити загальні закономірності зростання і розгалуження кристалів. Доведено, що кристали спочатку інтенсивніше ростуть у поздовжньому напрямку (перпендикулярно осі дроту), потім, коли досягають певного розміру, у поперечному. Визначено швидкості росту кристалічних структур у поздовжньому і поперечному напрямках. Встановлено, що максимальні швидкості росту кристалів складають 0,4–0,6 мкм/с. Визначено фрактальну розмірність оксидних структур, що виникають за різних температур окиснення. Це дозволило деталізувати механізм росту оксидних кристалічних структур на поверхні вольфраму.

**Ключові слова:** кристали вольфраму, оксиди вольфраму, зростання кристалів, високотемпературне окиснення, фрактальна розмірність.

Tungsten oxides are promising materials for their use in solar energy, catalysis, microelectronics. Therefore, obtaining tungsten oxides with desired properties is an urgent task. The aim of the work is to study the patterns of growth of tungsten oxide crystals on the surface of tungsten samples at different temperatures, as well as to study their structure, properties and growth kinetics. The high-temperature stationary regimes of formation and growth of crystalline oxide structures on the surface of a tungsten conductor heated by an electric current in air are investigated. The temperatures at which threadlike crystals appear on the surface of tungsten are determined, the regularities of their growth are investigated. A physical and mathematical modelling of the temperature regimes of heating and oxidation of a tungsten conductor in air is carried out. The results of the calculation of temperature regimes according to the developed model well describe the experimental data obtained by us using the electrothermographic method. Experimental studies conducted are established a physicochemical mechanism of the formation and growth of crystalline oxide structures on the surface of a tungsten conductor. At temperatures of heating up to 900 K, oxidation proceeds without features. A continuous oxide layer is formed on the surface of the conductor and cut by ditches and grooves, which is a consequence of different mechanical stresses in the local areas of the sample. The appearance of the threadlike crystals on the surface of the oxidized tungsten conductor occurs at its average temperatures above 900 K. It is proved that the carbon particles, that are part of the impurity, are the cause of stoning on the primary oxide film of threadlike crystals of tungsten trioxide. With an increase in temperature, due to oxidation, threadlike crystals grow, then branch out and turn into dendritic structures of complex bushy shape. Branched oxide structures are connected with the main oxide by a thin partition. The higher sample temperature leads to the greater rate of sublimation of tungsten trioxide from the surface and the more intense of growth and branching of the oxide crystal structures. It is proved that the rapid growth of crystalline structures occurs as a result of the deposition of clusters and microgranules of  $WO_3$  oxide from the gas phase onto crystallization centres on the surface of the conductor, which are carbon particles. Clusters occur due to large temperature gradients near the surface of the conductor. As established, the carbon atoms

can migrate along branches of oxide crystal structures. The optical-digital method developed by us allows to observing the surface of the heated conductor in real time and establishing the general laws of growth and branching of crystals. As proved, the crystals first grow more intensively in the longitudinal direction (perpendicular to the axis of the wire), then, upon reaching a certain size, in the transverse direction. The growth rates of crystal structures in the longitudinal and transverse directions are determined. As established, the maximum crystal growth rates are 0.4–0.6  $\mu\text{m/s}$ . The fractal dimension of oxide structures arising at different oxidation temperatures is determined. This made it possible to clarify the growth mechanism of oxide crystal structures at various stages.

**Key words:** tungsten crystals, tungsten oxides, crystal growth, high-temperature oxidation, fractal dimension.

*(Отримано 10 липня 2019 р.; остаточн. варіант — 18 серпня 2020 р.)*

## 1. ВСТУП

Високотемпературне окиснення тугоплавких перехідних металів активно досліджується у зв'язку з різноманітністю властивостей одержуваних оксидів і широкими перспективами їх використання (каталізатори, газові сенсори, оптичні покриття тощо) [1, 2]. Зокрема, оксиди вольфраму є багатообіцяльними матеріалами для електрохромних пристроїв, прозорих електропровідних електродів, газових сенсорів. Нано- та мікрокристалічні оксиди різної форми (нитки, трубочки, пластини) поряд з високою питомою поверхнею мають унікальні властивості. Використання оксидів вольфраму у хімічній промисловості як каталізаторів (дегідратація спиртів, крекінг вуглеводнів) визначає актуальність досліджень температурних режимів і закономірностей їх утворення. Нині дослідники активно шукають ефективні методи одержання структурованих оксидів вольфраму, які дозволяють регулювати їхні властивості. Для вирішення цього завдання необхідне детальне розуміння механізмів утворення і зростання оксидів.

Метою роботи є вивчення температурних режимів і механізму виникнення оксидних кристалічних структур на поверхні вольфрамових дротиків, що нагріваються електричним струмом, встановлення закономірностей їх структурного розвитку і зростання.

## 2. ФІЗИКО-МАТЕМАТИЧНА МОДЕЛЬ І МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

Для оцінки високотемпературних станів вольфрамового провідника, що нагрівається електричним струмом на повітрі, проведемо фізико-математичне моделювання тепломасообміну та кінетики

його окиснення. Джоулева густина теплового потоку, що виділяється у провіднику зі струмом, визначається з виразу:

$$q_j = \frac{4I^2\eta_0(1 + \gamma(T - T_0))}{\pi^2 d^3}, \quad (1)$$

де  $I$  — сила струму, А,  $\eta_0$  — питомий опір вольфраму за температури  $T_0 = 273$  К, Ом·м,  $\gamma$  — температурний коефіцієнт опору,  $\text{K}^{-1}$ ,  $T$  — середня по довжині температура провідника, К,  $d$  — діаметр провідника, м.

Молекулярно-конвективний теплообмін нагрітого дротика з повітрям описується законом Ньютона–Ріхмана:

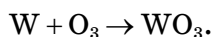
$$q_c = \alpha(T - T_g), \quad \alpha = \frac{\text{Nu} \cdot \lambda_g}{d}, \quad (2)$$

а теплообмін випромінюванням зі стінками установки — законами Кірхгофа і Стефана–Больцманна:

$$q_w = \varepsilon\sigma(T^4 - T_w^4). \quad (3)$$

У виразах (2) і (3):  $q_c$ ,  $q_w$  — густини теплового потоку, обумовлені молекулярно-конвективним механізмом і випромінюванням,  $\text{Вт}/\text{м}^2$ ,  $T_g$  — температура газу, К,  $\alpha$  — коефіцієнт теплообміну,  $\text{Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$ ,  $\lambda_g$  — коефіцієнт теплопровідності газу,  $\text{Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$ ,  $\text{Nu}$  — число Нуссельта ( $\text{Nu} = 1,18(\text{Gr Pr})^{1/2}$  [3],  $\text{Gr}$  — число Грасгофа,  $\text{Pr}$  — число Прандтля),  $\varepsilon$  — коефіцієнт випромінювальності вольфрамового зразка,  $\sigma$  — стала Стефана–Больцмана,  $T_w$  — температура стінок реакційної установки, К.

Зі збільшенням струму нагрівання вольфрам починає окиснюватися з утворенням на його поверхні твердого оксидного шару. Відомо, що вольфрам окиснюється за параболічним законом [4, 5]. Остаточним продуктом окиснення є триоксид вольфраму. Одним з основних рівнянь його утворення є:



Тоді густину хімічного тепловиділення реакції окиснення вольфраму визначаємо у вигляді:

$$q_{ch} = QW_{\text{O}_2}, \quad W_{\text{O}_2} = \frac{D_0}{h} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) n_{\text{O}_2} \rho_g, \quad (4)$$

де  $Q$  — тепловий ефект реакції, розрахований на одиницю маси кисню, Дж/кг,  $W_{\text{O}_2}$  — швидкість окиснення за Оксигеном,  $\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ ,  $h$  — товщина оксидної плівки, м,  $n_{\text{O}_2}$  — відносна масова концентра-

ція Оксигену на поверхні металу,  $\rho_g$  — густина повітря,  $\text{кг/м}^3$ ,  $D_0$  — коефіцієнт дифузії Оксигену через шар оксиду,  $\text{м}^2/\text{с}$ ,  $E$  — енергія активації,  $\text{Дж/моль}$ ,  $R$  — універсальна газова стала,  $\text{Дж/(моль}\cdot\text{К)}$ .

Тепловтрати через кінці провідника до струмопідвідних контактів, які знаходяться за температури  $T_g$ , визначають згідно з [6]:

$$q_\lambda = \frac{\alpha S_L (T - T_g)}{S_d \theta}, \quad \theta = \left( 1 - \frac{L\sqrt{B} \operatorname{sh} L\sqrt{B}}{2(\operatorname{ch} L\sqrt{B} - 1)} \right), \quad (5)$$

де

$$S_d = \frac{\pi d^2}{4}, \quad P = \pi d, \quad S_L = PL, \quad B = \frac{\alpha P}{\lambda_w S_s},$$

$L$  — довжина дроту,  $\text{м}$ ,  $\lambda_w$  — коефіцієнт теплопровідності вольфраму,  $\text{Вт/(м}^2\cdot\text{К)}$ .

У разі досягнення вольфрамовим провідником температури топлення оксиду відбувається його топлення і подальше випаровування з поверхні провідника. Визначимо питому теплову потужність, що витрачається на випаровування оксиду:

$$q_{ev} = L_{ev} W_{ev}, \quad W_{ev} = \frac{D_{\text{WO}_3} \rho_g \operatorname{Sh}}{d} n_{\text{WO}_3}. \quad (6)$$

Тут  $W_{ev}$  — швидкість випаровування оксиду з поверхні провідника,  $\text{кг/(м}^2\cdot\text{с)}$ ,  $L_{ev}$  — питома теплота випаровування оксиду,  $\text{Дж/кг}$ ,  $D_{\text{WO}_3}$  — коефіцієнт дифузії  $\text{WO}_3$  в повітрі,  $\text{м}^2/\text{с}$ ,  $\operatorname{Sh}$  — число Шервуда ( $\operatorname{Sh} = \operatorname{Nu}$ ),  $n_{\text{WO}_3}$  — відносна масова концентрація пари  $\text{WO}_3$  поблизу поверхні провідника.

З урахуванням виразів (1)–(6) запишемо диференціальне рівняння, що визначає зміну температури провідника з плином часу:

$$c_w \rho_w \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{4}{d} (q_j + q_{ch} - q_c - q_w - q_{ev} - q_\lambda), \quad T(t=0) = T_b, \quad (7)$$

де  $c_w$ ,  $\rho_w$  — питома теплоємність і густина вольфраму,  $\text{Дж/(кг}\cdot\text{К)}$  і  $\text{кг/м}^3$  відповідно,  $T_b$  — початкова температура провідника,  $\text{К}$ .

Оцінка теплових потоків (1)–(6) показала, що за температур близьких до температури топлення оксиду, тепловтратами на випаровування оксидного шару можна знехтувати. З огляду на це, для стаціонарних режимів нагрівання провідника рівняння (7) набуває вигляду

$$q_j + q_{ch} - q_c - q_w - q_\lambda = 0. \quad (8)$$

Підставивши вирази (1)–(5) для густин теплових потоків у рів-

няння (8), одержуємо залежність, що пов'язує стаціонарну температуру провідника та силу струму

$$I^2 = \frac{\pi^2 d^2}{4\rho_0(1 + \gamma(T - T_0))} \times \left[ \left(1 + \frac{1}{\theta}\right) \alpha(T - T_g) + \varepsilon\sigma(T^4 - T_g^4) - Q \frac{D}{h} n_{O_2} \rho_g \right]. \quad (9)$$

Для проведення експериментальних досліджень кінетики окиснення вольфраму нами розроблено спеціальний стенд, де для вимірювання температури застосовують електротермографічний [7, 8] і пірометричний [9] методи. Для вивчення поверхні провідника у процесі окиснення розроблено оптико-цифровий метод [10, 11]. Спостереження за поверхнею провідника проводили у режимі реального часу за допомогою цифрової камери, встановленої на оптичний мікроскоп. Для досліджень використовували вольфрамові дротики марки ВА діаметром  $d = 200$  мкм і довжиною  $L = 0,11$  м. Випробування проводили на повітрі за нормальних умов (тиск  $p = 101,3$  кПа, температура  $T_g = 293$  К).

Стаціонарний температурний режим задавали регулюванням сили струму, яку поступово підвищували через певні інтервали часу аж до моменту появи на поверхні оксидних кристалічних утворень. Після цього за фіксованої сили струму, спостерігали за зростанням окремих кристалів оксиду на поверхні дротика.

Температуру вольфрамового провідника, який нагрівали електричним струмом, визначали з температурної залежності питомого опору:

$$T = \left( \frac{R}{R_k} - 1 \right) \left( \frac{1}{\gamma} - T_0 \right) + \frac{R}{R_k} T_k,$$

де  $R, R_k$  — відповідно опори провідника у стаціонарному стані за температури  $T$  і за кімнатної температури  $T_k$  (перед початком дослідження), Ом.

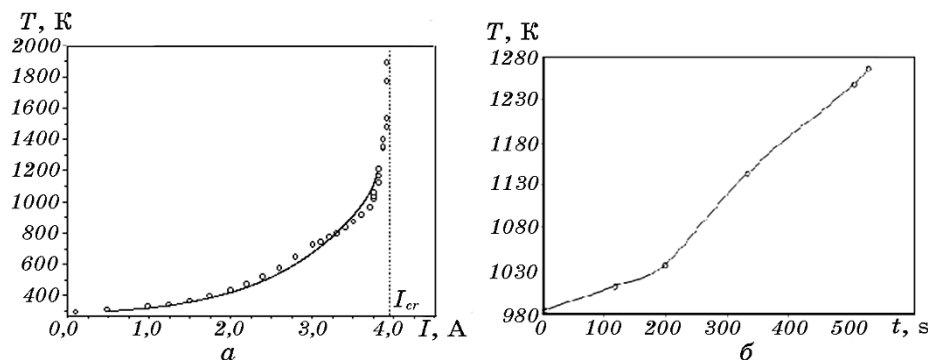
### 3. ОДЕРЖАНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ АНАЛІЗ

У результаті експериментальних і розрахункових досліджень вивчено стаціонарні високотемпературні стани вольфрамового провідника, що нагрівається електричним струмом. На рисунку 1, а представлено залежність стаціонарної температури провідника від сили струму, яку одержано експериментальним шляхом (кружечки) і розраховано за формулою (9) (крива). Спостерігається хороша узгодженість експериментальних і теоретичних результатів, що

свідчить про достовірний опис теплових і кінетичних механізмів процесу. Різке збільшення температури за критичного значення сили струму  $I_{cr} = 3,9$  А пов'язано з переходом до нестационарного режиму окиснення провідника і подальшого його руйнування (перегорання). Поблизу критичних умов на окисненій поверхні дротика спостерігалось утворення окремих кристалічних структур.

Зростання кристалів відбувалося за фіксованого значення сили струму, однак температура провідника продовжувала збільшуватись за рахунок тепловиділення хімічної реакції окиснення (рис. 1, б).

Дослідження поверхні вольфрамових провідників у стаціонарних станах у режимі реального часу дало можливість виявити наступну картину утворення шару оксиду. За всіх досліджуваних температур  $T < 900$  К на поверхні вольфраму виникає суцільний оксидний шар, з'являються окремі борозни і нерівності. До того ж відомо, що первинна оксидна плівка утворюється у такий спосіб: початковою стадією реакції між металом і Оксигеном є адсорбція газу на поверхні металу [4]. Адсорбовані атоми Оксигену в подальшому шикуються по поверхні у вигляді впорядкованих структур, поверхня покривається хемосорбованим киснем. Важлива особливість початкового етапу утворення оксиду полягає у тому, що окремі зародки оксиду розташовуються по поверхні хаотично, можливо у тих місцях, де є недосконалість поверхні, домішкові атоми, механічні деформації. Після утворення хаотично розташованих зародків оксиду окиснення йде шляхом зростання окремих кристалітів



**Рис. 1.** Залежність стаціонарної температури провідника від сили струму (а) і температури провідника від часу на стадії росту кристалів (б). а — кружечки — експеримент, крива — розрахунок за формулою (9); б — експеримент при  $I = 3,82$  А.

**Fig. 1.** Dependence of the stationary temperature of the conductor on the current strength (a) and temperature on the time at the crystal growth stage (b). a—circles—experiment, curve—calculation by the formula (9); б—experiment at  $I = 3.82$  А.

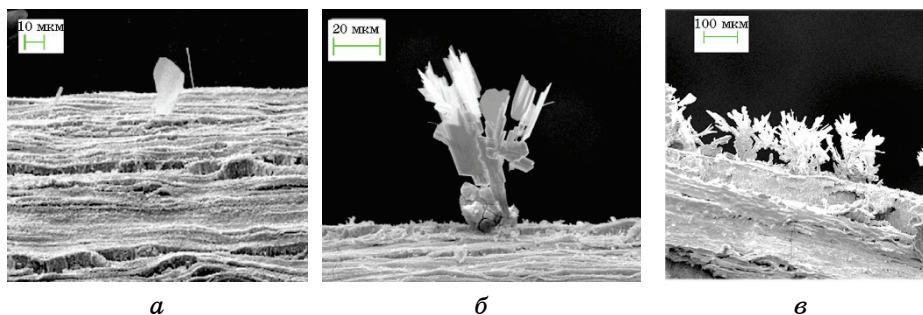
до тих пір, поки поверхня повністю не покриється оксидною плівкою [4].

Нами відмічено, що за середніх температур провідника  $T \cong 900$  К на поверхні основного оксиду починають з'являтися окремі кристали оксиду у вигляді ниток і пластин (рис. 2, а), які потім розростаються у гіллясті структури (рис. 2, б). Оптико-цифровим методом [8, 11] встановлено, що температура поверхні провідника у місці утворення кристалів перевищує 1100 К. Зі збільшенням температури і часу окиснення розміри кристалів і їхня щільність на поверхні вольфраму зростають (рис. 2, в). Рентгеноспектральний аналіз кристалічних оксидних структур показав, що вони складаються переважно з  $WO_3$ .

Проведено дослідження, спрямовані на з'ясування механізму утворення кристалічних оксидних структур на поверхні оксидної плівки під час нагрівання. Рентгеноспектральний аналіз вихідних зразків показав, що на поверхні вольфрамового дроту присутні домішки Карбону як результат високотемпературного волочіння дроту у присутності графітового мастила. Карбон знайдено і у кристалах оксиду на гілках дендритних структур. Виникає припущення, що саме частинки Карбону зумовлюють появу первинних кристалів оксиду.

Щоб перевірити це припущення досліджено окиснення ретельно очищених провідників. Для цього перед дослідом поверхню зразка обробляли механічним шляхом до металевого блиску. Також використовували і хімічний спосіб обробки. У результаті встановлено, що на очищених зразках під час нагрівання розгалужені оксидні структури не виникали.

Таким чином, Карбон може бути центром конденсації для триоксиду вольфраму, який за температур вищих 900 К починає сублиму-



**Рис. 2.** Зображення поверхні вольфрамового провідника у процесі окиснення за його середніх температур:  $T = 900$  К (а),  $T = 940$  К (б),  $T = 1065$  К (в).

**Fig. 2.** Images of the surface of a tungsten conductor during the oxidation process at average temperatures:  $T = 900$  К (а),  $T = 940$  К (б),  $T = 1065$  К (в).



вати з поверхні металу. Біля поверхні провідника формується зона конденсації.

Так як температура газу поблизу поверхні характеризується високою неоднорідністю у кілька сотень градусів на міліметр (різко падає), то у разі віддалення від поверхні пара оксиду  $WO_3$  стає перенасиченою.

Тому молекули  $WO_3$ , потрапивши в область з меншою температурою, починають конденсуватися на поверхні вольфрамового провідника. У місцях розтріскування основного оксиду, що містить Карбон, починають формуватися оксидні кристали, які стають центрами конденсації молекул  $WO_3$  з газової фази. Відбувається утворення ниткоподібних кристалів триоксиду вольфраму.

Отже, можна припустити, що зростання кристалічних оксидних структур на поверхні окисненого вольфрамового провідника відбувається згідно з механізмом «пар-кристал» [12], а частинки Карбону забезпечують утворення зародків оксидних дендритних структур. Окрім того, слід зазначити високу лінійну швидкість росту розгалужених оксидних структур.

Збільшення тривалості нагрівання провідника на кілька секунд призводить до утворення більш розгалужених оксидних структур і появи нових кристалів. Можна припустити, що в газовій фазі відбувається гомогенна нуклеація молекул оксиду з утворенням кластерів і мікрогранул  $WO_3$ . Можливо, що на деякому етапі побудова кристалів переважно з кластерів  $WO_3$  обумовлює досить високу швидкість їхнього зростання. Підвищення температури дроту за рахунок хімічної реакції окиснення веде до збільшення концентрації пари триоксиду вольфраму. Завдяки цьому відбувається швидке зростання розгалужених оксидних структур. Деякі кристали формуються шляхом об'єднання окремих ниток оксиду (рис. 3, а). Розгалужені куцисті структури можуть формуватися у результаті осідання великої кількості кластерів оксиду вольфраму (рис. 3, б).

Застосована методика відеоспостереження за кристалами у процесі їх росту дала змогу вивчити форму і поточні розміри кристалів, а також визначити їх швидкість росту на певних стадіях.

Встановлено, що загальною закономірністю формування кристалів є те, що вони спочатку інтенсивніше росли у поздовжньому напрямку (за висотою, перпендикулярно осі дроту), а потім у поперечному (за шириною). Деякі кристали росли нерівномірно: спостерігалось зменшення швидкості росту, потім швидкість розгалуження збільшувалася. З підвищенням температури провідника, внаслідок окиснення, спостерігалось також випаровування окремих кристалів. Це обумовлено випадковими локальними змінами температурного поля поблизу поверхні провідника і відповідними змінами тиску насиченої пари оксиду.

Аналіз розмірів кристалів, проведений нами після закінчення

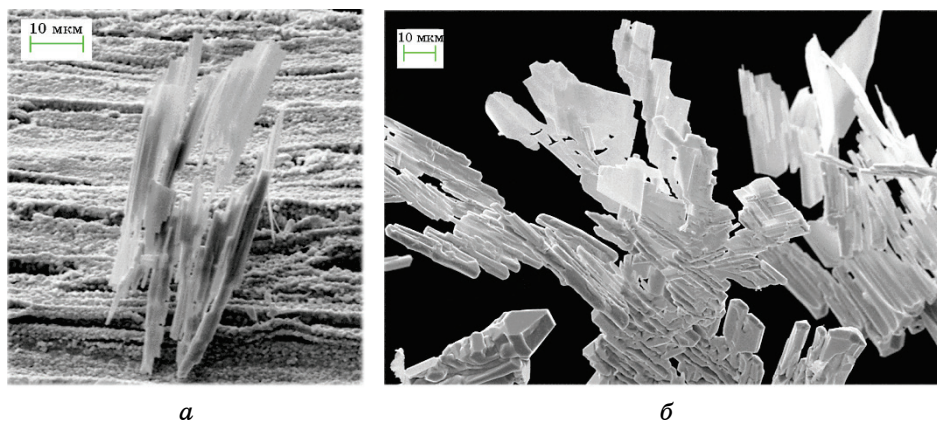
дослід, показав, що у багатьох кристалів їхній розмір вздовж осі дроту (ширини) більше, ніж перпендикулярно осі. Це пояснюється фіксованою висотою зони конденсації на поверхні провідника, розмір якої залежить від його температури. Великі градієнти температури біля поверхні провідника обмежують зростання кристалів за висотою. Кристали, що розрослись за шириною, можуть перекриватися і, за великої тривалості окиснення, зростатися між собою бічними гранями.

Встановлено, що максимальна швидкість росту геометричних розмірів кристалів оксиду вольфраму на повітрі за нормальних умов становить 0,4–0,6 мкм/с. Висота утворених кристалів може досягати 200–250 мкм. Після проведення дослідів визначали фрактальну розмірність  $D$  кристалів, вирощених на поверхні вольфрамових провідників за різних температур. Для визначення фрактальної розмірності використовували рівняння:  $N = (1/a)^D$  [13, 14], де  $N$  — число осередків, на яке розбивався кристал,  $a$  — розмір осередку (наприклад, сторона квадрата, радіус сфери),  $D$  — фрактальна розмірність структури. У випадку зменшення розміру  $a$ , збільшується число осередків  $N$ . Експериментальні дані представляли у вигляді залежності

$$\ln(N) = f(\ln a).$$

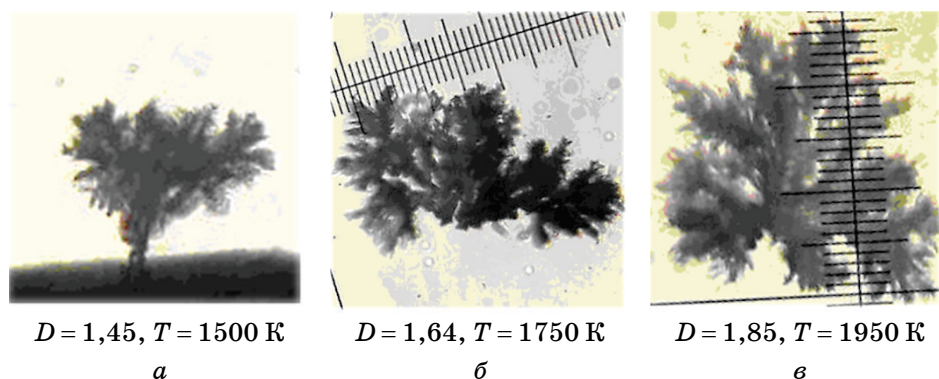
За тангенсом кута нахилу апроксимованої прямої, одержаної лінійною регресією, визначали фрактальну розмірність кристалу  $D$ .

На рисунку 4 представлено результати визначення фрактальної



**Рис. 3.** Зображення кристалів різної форми. Усереднені температури провідника:  $T = 940$  К (а),  $T = 1065$  К (б).

**Fig. 3.** Images of crystals of various shapes. Average conductor temperatures:  $T = 940$  К (а),  $T = 1065$  К (б).



**Рис. 4.** Зображення окремих кристалів триоксиду вольфраму та їхня фрактальна розмірність  $D$ .

**Fig. 4.** The image of individual crystals of tungsten trioxide and their fractal dimension  $D$ .

**ТАБЛИЦЯ 1.** Середня фрактальна розмірність кристалів оксиду вольфраму.

**TABLE 1.** The average fractal dimension of tungsten oxide crystals.

$T, \text{K}$	$D$	Механізм асоціації частинок згідно [14]
1500	1,44	«Броунівський рух, кластер–кластер»
1950	1,65	«Броунівський рух, частинка–кластер»

розмірності типових кристалів, вирощених за високих температур окиснення вольфраму ( $T = 1500\text{--}1950 \text{ K}$ ). Більш гіллясті структури мають вищу фрактальність, фрактальна розмірність слабозвинених кристалів (потовщені нитки, пластинки) лежить у межах  $D = 1,1\text{--}1,2$ . Виходячи з одержаних значень  $D$ , можна дістати інформацію про найімовірніший механізм утворення фракталів [14].

У таблиці 1 узагальнено результати досліджень усередненої фрактальної розмірності оксидних структур для груп кристалів на завершальній стадії їх зростання за температур 1500 K і 1950 K. Для менш розгалужених структур, згідно з даними [14], модель асоціації частинок за характером їхнього руху і об'єднання відповідає механізму «броунівського руху, кластер–кластер», а для гіллястих структур — механізму «броунівського руху, частинка–кластер».

#### 4. ВИСНОВКИ

Вивчено закономірності виникнення і зростання оксидних кристалічних структур на поверхні вольфрамових провідників, які нагрі-

вають електричним струмом на повітрі. Встановлено, що у присутності частинок Карбону на поверхні окисненого вольфраму утворюються ниткоподібні кристали триоксиду вольфраму, які згодом, у результаті швидкого зростання, перетворюються у розгалужені куцисті кристалічні структури.

Запропоновано механізм утворення і зростання оксидних розгалужених кристалічних мікроструктур на поверхні вольфрамових провідників під час нагрівання їх на повітрі. У результаті окиснення на поверхні вольфраму утворюється оксидний шар, зовнішня частина якого складається, в основному, з  $WO_3$ . Подальше нагрівання призводить до розтріскування оксидної плівки і появи каналів і горбків. З поверхні окисненого провідника відбувається сублімація триоксиду вольфраму у приповерхневий шар, створюється зона конденсації. Потім, за середніх температур провідника близько 900 К і локальних температур 1100 К починається утворення кристалів простої геометричної форми: ниткоподібних і пластівчастих. Пара оксиду  $WO_3$  конденсується на наночастинки Карбону, присутні на поверхні зразка, після чого спостерігається швидке зростання ниткоподібних кристалів. У разі підвищення температури провідника, за рахунок окиснення, і збільшення концентрації  $WO_3$  у газовій фазі відбувається розгалуження кристалів: швидке зростання у поперечному і поздовжньому напрямках.

Вивчення геометричних розмірів оксидних структур у процесі окиснення дало змогу визначити інтервали швидкостей росту кристалів у поперечному і поздовжньому напрямках. Доведено, що тільки на початковому етапі кристали інтенсивніше ростуть за висотою. Потім швидкість росту кристалів триоксиду вольфраму у поперечному напрямі трохи перевищує швидкість росту у поздовжньому напрямі.

Встановлено, що в середньому максимальна швидкість росту геометричних розмірів кристалів за нормальних умов на повітрі становить 0,4–0,6 мкм/с. Швидкість зростання окремих кристалів могла досягати 0,8 мкм/с. Зростання кристалів у поздовжньому напрямі обмежено розмірами зони конденсації, у поперечному — перекриттям кристалів бічними гілками один з одним. Доведено, що режими тепломасообміну і окиснення вольфраму, які задають у дослідах, впливають й на фрактальну розмірність кристалів.

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

## ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. A. Hameed, M. I. Ismail Iqbal, M. Aslam, and M. A. Gondal, *Appl. Catalysis A: General*, **470**:327 (2014).

2. G. Xie, J. Yu, X. Chen, and Y. Jiang, *Sensors Actuators B*, **123**: 909 (2007).
3. A. A. Zhukauskas, *Konvektivnyy Perenos v Teploobmennikakh* [Convective Transfer in Heat Exchangers] (Moscow: Nauka: 1982) (in Russian).
4. P. Kofstad, *Vysokotemperaturnoe Okislenie Metallov* [High-Temperature Oxidation of Metals] (Moscow: Mir: 1969) (in Russian).
5. J. Benar, *Okislenie Metallov Vol. II* [Oxidation of Metals] (Ed. Trans. from French Publishing House 'Metallurgy': 1969) (in Russian).
6. S. G. Orlovskaya, F. F. Karimova, and M. S. Shkoropado, *J. Eng. Phys. Thermophys.*, **84**, No. 2: 368 (2011).
7. V. V. Barelko, V. G. Abramov, and A. G. Merzhanov, *J. Phys. Chem.*, **XLIII**, No. 11: 2828 (1969) (in Russian).
8. S. G. Orlovskaya, M. S. Shkoropado, and F. F. Karimova, *Ukr. J. Phys.*, **56**, No. 12: 1311 (2011).
9. A. N. Gordov, *Osnovy Pirometrii* [Fundamentals of Pyrometry] (Moscow: Metallurgiya: 1971) (in Russian).
10. M. S. Shkoropado, S. G. Orlovskaya, and F. F. Karimova, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **33**, Special Issue: 265 (2011) (in Russian).
11. S. G. Orlovskaya, M. S. Shkoropado, and F. F. Karimova, *Phys. Chem. Solid State*, **13**, No. 3: 733 (2012) (in Ukrainian).
12. E. I. Givargizov, *Rost Nitevidnykh i Plastinchatykh Kristallov iz Para* [Growth of Filamentous and Lamellar Crystals from Steam] (Moscow: Nauka: 1977) (in Russian).
13. V. S. Ivanova, A. S. Balankin, I. Zh. Bunin, and A. A. Oksogoev, *Sinergetika i Fraktaly v Materialovedenii* [Synergetics and Fractals in Materials Science] (Moscow: Nauka: 1994) (in Russian).
14. B. M. Smirnov, *UFN*, **149**, No. 2: 177 (1986) (in Russian).