

晶粒尺寸对 CVD 钨在 800 °C 下氧化行为的影响

张世辉¹, 王开军¹, 胡 劲¹, 谭成文², 于晓东², 段云彪¹, 张维钧¹

(1. 昆明理工大学, 云南 昆明 650093)

(2. 北京理工大学, 北京 100081)

摘 要: 化学气相沉积法 (CVD) 制备的金属纯钨在不同表面存在较大的晶粒尺寸差异。从氧化膜层的成长规律、相组成及微观结构方面, 研究了在干燥空气、800 °C 下晶粒尺寸对 CVD 钨高温氧化行为的影响。结果表明: 不同表面氧化膜层厚度的差异是由于细晶粒纯钨在氧化时能更快地形成氧化膜, 促进生成连续致密的氧化膜, 提高了钨的抗氧化性能, 晶粒尺寸对钨的氧化行为影响是正效应。随着细晶区的钨全部被氧化, 此时表面和顶面的晶粒尺寸相同, 底面和顶面的氧化速率趋于一致, 此外, 沉积层的氧化速率由于边缘效应的影响而明显增加。

关键词: 高温氧化; CVD 钨; 晶粒尺寸; 正效应

中图分类号: TG146.4⁺11

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2021)11-4073-06

稀有金属钨作为一种难熔金属, 具有高熔点、高密度、良好抗蠕变性能、耐腐蚀、室温下化学稳定等许多优良的物理、化学性能, 使其成为国民经济和现代国防的战略资源, 纯钨及其合金广泛应用于电子、航空航天、机械、半导体等行业^[1-4]。

由于金属纯钨的抗氧化性能差, 限制了它的应用范围。目前, 相关学者通过对温度、时间、气氛、辐射环境等不同条件设置, 大量研究了关于钨的氧化行为^[5-10]。氧化一般会形成多种不同化学计量的化合物, 这些氧化物的性质各异, 其中氧化膜的完整性与致密性直接影响着金属的氧化行为, 氧化物与形成氧化物消耗的金属的体积比(PBR)的提出, 是作为氧化膜致密性的判据^[11]。

另外, 金属钨的氧化行为研究多侧重于氧化条件、氧化产物等, 晶粒尺寸在氧化过程的影响研究较少。纯金属及其合金在氧化过程中, 晶粒尺寸大小对其氧化速率的影响具有两重性, 即有正效应与负效应^[12]。当合金元素浓度达到形成外氧化膜临界浓度时, 金属即具有抗氧化保护作用。晶粒尺寸愈小, 氧化速率常数愈小, 即合金通过晶粒细化可改善抗氧化性能, 这称为晶粒尺寸正效应。许多学者通过不同的制备工艺获得晶粒细化的合金, 其抗氧化性能的效果得到较大的提高^[13-15]。相反, 晶粒尺寸愈细小氧化速度常数愈大, 这种情况, 晶粒尺寸效应为负效应。Singh Raman 等人^[16]发现某些低合金钢晶粒尺寸减小, 氧化速率反而增大。

通过化学气相沉积方法获得的金属纯钨在显微组

织上可以观察到晶粒尺寸的不同, 底面生成的金属钨晶粒细小, 为细晶区, 而表面为粗晶区。鉴于此, 本实验从 CVD 纯钨的显微结构、晶体结构以及生成的氧化膜相组成、微观结构、厚度方面, 研究 CVD 钨在 800 °C、干燥空气下的氧化行为, 探讨晶粒尺寸对金属钨氧化行为的影响。

1 实 验

本实验使用的纯钨材料通过化学气相沉积法制备, 在立式不锈钢冷壁沉积炉中, 以 WF_6 和 H_2 为原料, 在紫铜基体上沉积金属钨, 获得纯度为 99.99% 的钨板。采用线切割机将 CVD 钨板切成尺寸为 10 mm×10 mm×5 mm 的样品。如图 1 所示, 样品的表面粗糙, 底部为铜基体, 使用金相预磨机将其打磨成光滑平整的块体。处理后的 CVD 钨置于 SQFL-1700C 型箱式电炉中, 以 10 °C/min 的升温时间, 干燥空气条件下, 随炉升温至 800 °C 恒温氧化, 一定时间 (0.5、1、3、6、9 h) 后取出样品, 空冷至室温。

采用金相显微镜 (OM, LEICA DMI5000 M) 观察 CVD 纯钨的显微结构。金属纯钨晶体结构以及氧化物结构采用 X 射线衍射仪 (XRD, Ultima IV) 进行物相分析。采用场发射扫描电子显微镜 (SEM, JSM-7800F) 观察氧化后的样品表面以及截面积貌。

2 分析与讨论

收稿日期: 2020-11-19

基金项目: 昆明理工大学分析测试基金 (2019M20182230062)

作者简介: 张世辉, 男, 1995 年生, 硕士生, 昆明理工大学材料科学与工程学院, 云南 昆明 650093, E-mail: 2387776730@qq.com

2.1 CVD 钨的显微组织结构

图 1 为铁氰化钾溶液腐蚀得到的 CVD 钨显微组织照片。从图 1c 可以看出，采用冷壁气相沉积系统制备的钨材呈现为三晶区形貌——细晶区、混合晶区、柱状晶区，框线内的为细晶区和混合晶区。图 1a 为沉积在紫铜基体上的 CVD 钨底面，图 1b 为 CVD 钨顶面。可以观察 CVD 钨底面和顶面的显微组织存在较大的差异，其中底面为 CVD 钨的细晶区，晶粒细小均匀，通过 Image J 软件计算平均晶粒大小为 18 μm；顶面的显微组织为粗晶结构，晶粒大小不均，平均晶粒尺寸为 335 μm，它们的晶粒尺寸大约相差 20 倍。

通过化学气相沉积制备金属纯钨时，WF₆ 和 H₂

发生的氧化还原反应，会先在紫铜基体表面形成钨晶核，钨晶核沿着各个方向快速地长大，底面表现为细小晶粒。随着反应时间的增加，金属钨厚度的增加，CVD 钨沉积层的显微组织以柱状晶的生长方式紧密排列，而顶面的钨晶粒尺寸大小明显大于底部，表现为粗晶结构，这与文献[17]结果一致。

图 2 为化学气相沉积法制得钨不同表面的 XRD 图谱。从图中可以看出，在 CVD 钨底面观察到不同晶面的衍射峰；随着沉积时间的增加，CVD 钨顶面为粗晶，部分晶面衍射峰并不明显。根据纯钨标准粉末与 CVD 钨的 XRD 图谱比较，CVD 钨沉积层柱状晶具有 (100) 择优取向^[18]。

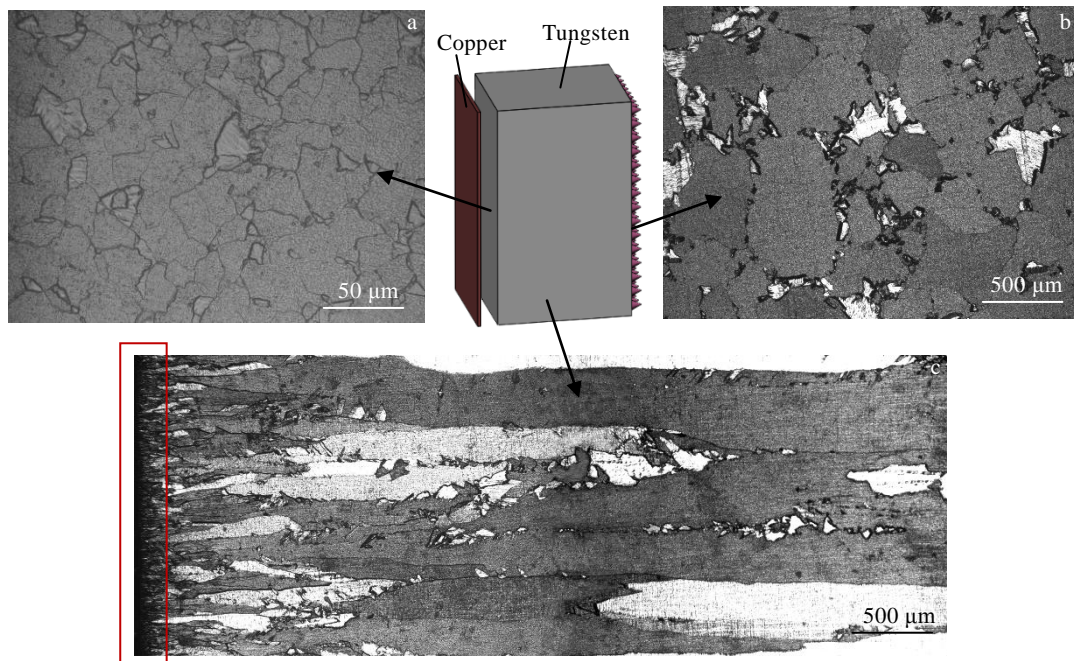


图 1 化学气相沉积钨的显微组织

Fig.1 Microstructures of tungsten by chemical vapor deposition: (a) the bottom face, (b) the top face, and (c) the deposited layer

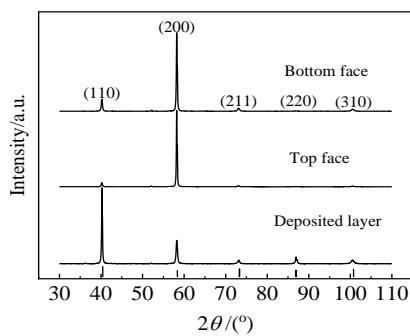


图 2 CVD 钨不同端面的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of different surfaces of CVD tungsten

2.2 氧化膜层的成长规律

众所周知，金属钨在 300~400 °C 已经发生氧化，在 800 °C 氧化 0.5 h 的时候，观察到样品表面被氧化物全部覆盖，表明高温下金属钨氧化更加剧烈。对 800 °C 氧化后的钨块使用冷镶膏镶样，如图 3 所示，光滑表面的氧化膜厚度比边缘的薄，使用金相预磨机处理样品，减少边缘氧化膜的厚度对实际情况的影响，通过扫描电镜测量出不同表面生成氧化膜的厚度。图 4 是 CVD 钨不同表面氧化后，氧化膜层的厚度随时间变化的曲线。从图中可以明显看出，在氧化过程中，底面生成的氧化膜层厚度较薄，而顶面和沉积层生成的氧化膜层厚度较厚。氧化 1~3 h 之间，CVD 钨底面生成的氧化膜层厚度与时间关系的曲线斜率较小，氧化速

率也明显较低。表 1 为 CVD 钨高温氧化 30 和 60 min 的氧化膜厚度增长速率与晶粒尺寸之间的关系，由表可知，在氧化初期，细晶粒的底面氧化膜增长速率已低于粗晶粒的顶面和柱状晶的沉积层。

CVD 钨底面的显微组织呈现为细小的晶粒尺寸，平均晶粒尺寸仅为 18 μm，而表面的晶粒尺寸粗大，约为 335 μm；由图 4 和表 1 分析结果可知，在 800 °C 氧化初期，CVD 钨底面的氧化膜厚度以及氧化速率明显低于表面和沉积层。根据晶粒尺寸大小对金属氧化速率的两重性而言，金属钨的晶粒尺寸对钨的氧化行为的影响为正效应。

随着氧化时间的延长，在 3~6 h 之间，底面和顶面的曲线斜率趋于一致，那么两个表面的氧化速率在此时相近，且在 6 h 后，它们的氧化膜层厚度差距略有缩减。由图 1 中可知，冷壁气相沉积系统制备的钨表现为三区形貌，底面细晶区的含量较少，并且混合晶区的晶粒尺寸也是远低于柱状晶区，通过测量可知细晶区和混合晶区的尺寸范围约为 100 μm。在 3 h 之后出现氧化速率趋于一致的现象，可能是 CVD 钨底面的细晶区以及混合晶区被氧化至沉积层的柱状晶区，此时底面和顶面的晶粒尺寸无明显差异，那么晶粒尺寸对钨的氧化行为影响相同。

金属钨在 800 °C 下氧化表现为明显的边缘效应，这与文献[19]结果一致，如图 3 所示。在边缘效应的影响下，氧化膜因为内应力在样品的 12 条棱边处裂开，阻止了氧化膜在三维方向连续生长。在边缘效应的影响下，增加更多的通道使氧气进入，而切割后得到的 CVD 钨样品尺寸约为 10 mm×10 mm×5 mm，钨块厚度较薄，约 5 h 之后，沉积层的氧化膜厚度和氧化速率明显高于其它 2 个表面。

2.3 氧化表面的 XRD 分析

图 5 为 CVD 钨氧化 1 h 的氧化膜 XRD 图谱。由

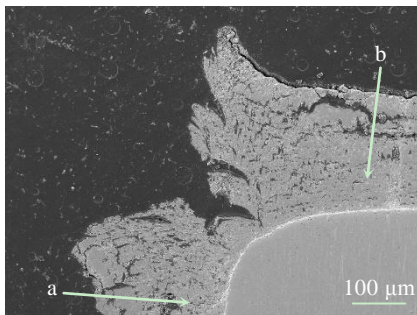


图 3 CVD 钨氧化膜层边缘的 SEM 照片

Fig.3 SEM image of CVD tungsten oxide film: a-the bottom face; b-the deposited layer

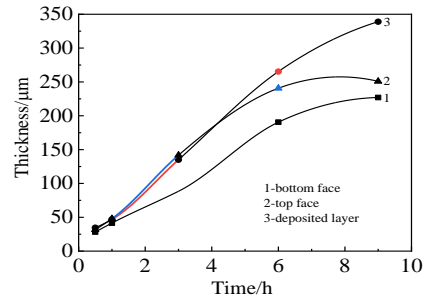


图 4 氧化膜层的成长规律

Fig.4 Growth law of oxide film

表 1 氧化膜层厚度增长速率和晶粒尺寸

Table 1 Growth rate of oxide film thickness and grain size

| Position | Growth rate/ $\mu\text{m min}^{-1}$ | | Grain size/ μm |
|-----------------|-------------------------------------|--------|---------------------------|
| | 30 min | 60 min | |
| Bottom face | 0.940 | 0.690 | 18 |
| Top face | 1.058 | 0.798 | 335 |
| Deposited layer | 1.155 | 0.78 | — |

图谱分析可知，氧化 1 h 未观察到基体金属钨的衍射峰；不同表面生成的氧化膜主要是单斜晶体结构的 $\gamma\text{-WO}_3$ 。底面的氧化膜衍射峰强度较低，衍射峰宽化，这与氧化物晶体结晶度有关，可能是底面生成的氧化钨晶粒结晶度较低，形核长大较慢，氧化钨晶粒小，也可能是氧化钨内部应力导致的衍射峰宽化。

2.4 氧化膜表面的形貌分析

图 6 为高温氧化后的氧化膜 SEM 照片。由图可知，氧化 1 h 的氧化膜形貌(图 6a、6b)与 3 h 的氧化膜(图 6c、6d)存在明显区别，氧化钨晶粒随着氧化时间的增加而形核长大。图中观察到氧化 1 h 后，少量的氧化钨粒径达到 1.0 μm，大部分氧化钨为细小晶粒，尺寸在 0.5 μm 以下；而氧化 3 h 后，外氧化层的氧化钨为等轴晶，氧化钨粒径约为 1.0 μm，长时间的氧化，提供足够的氧使氧化钨形核长大。在图 6a 的 I 区域可以观察到，氧化钨晶粒粒径小于 0.1 μm，生成的氧化膜均匀致密，对于细晶

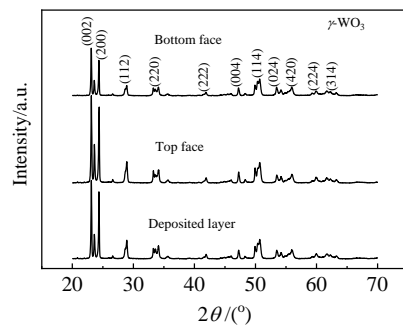


图 5 氧化 1 h 的氧化膜 XRD 图谱

Fig.5 XRD patterns of oxide film oxidized for 1 h

区的底面而言，在氧化过程中，可以增加氧化物的形核点，生成的氧化钨晶粒尺寸也相对较小。

图中氧化膜表面出现了一些裂缝，这种现象是可以预料的；一方面，金属钨氧化成任何一种氧化物都会发生体积的显著变化，其中 $PBR(WO_3) = 3.39 \gg 1$ ，PBR 过大，氧化膜无保护作用^[20]，并且氧化膜内应力过大导致开裂；另一方面可能是冷却至室温过程中，钨与氧化物热膨胀系数差异较大引起应力，导致裂缝的产生。观察图 6a、6b，CVD 钨底面生成的氧化膜的裂缝宽度小于顶面，这种差异的存在是底面的氧化膜厚度小于顶面，随着氧化时间的增加，氧化膜裂缝宽度随着氧化膜厚度的增加变宽，此时两者的差异减小(图 6c、6d)。这些裂缝的存在是由于氧气分子进入氧化膜的通道，充足的氧原子接触金属钨，并不断地氧化。

2.5 氧化截面的分析

将金相预磨机处理后的样品使用碳化硅砂纸打磨，从 400# 依次打磨至 3000#，最后用 1.0 μm 的金刚石抛光膏抛光，通过扫描电镜观察其微观结构。如图 7 所示，明显观察到氧化膜的厚度随着氧化时间增加而增加，CVD 钨底面生成的氧化膜厚度小于顶面生成的氧化膜厚度。

随氧化时间的增加以及氧化膜厚度的增加(图 7d、图 7e、图 7f)，在氧化膜横截面观察到几乎连续的多条空腔带，清晰的呈现出分层状态，并且空腔带随时间和氧化膜厚度的增加而增多。受到磨样过程的影响，部分氧化物填充内部裂缝，但是仍可以看到氧化膜内

部的裂缝延伸至每一层氧化层。内部氧化物为柱状晶的生长形态，这清楚地表明氧化膜的增厚是由向内的氧扩散引起的，在其生长过程中留下大量的空腔，从晶体氧化的角度而言，外表面的等轴外观与生长方向有关。在氧化膜的表面观察到大量的裂缝，同时在氧化膜内部也形成大量的空腔带和裂缝，这是受到 PBR 远大于 1 以及热膨胀差异的影响，氧化膜裂开并导致金属钨持续氧化。

2.6 晶粒尺寸对纯钨氧化的影响机理

根据实验结果，CVD 钨不同端面表现出不同的晶粒尺寸，特别是底面与表面的平均晶粒尺寸相差约 20 倍。800 °C 下氧化产生的氧化物主要为单斜晶体的 $\gamma-WO_3$ ，生成的氧化钨随着时间的不同存在形貌、晶粒尺寸差异；比较不同表面的氧化速率，纯钨金属晶粒细化对其高温氧化行为的影响是正效应。

为了进一步探究晶粒尺寸对钨的氧化行为，根据 Hart^[21]模型公式：

$$D_{\text{eff}} = (1-f)D_b + fD_{\text{gb}} \quad (1)$$

式中， f 为通过晶界扩散系数占比， D_b 和 D_{gb} 分别为体扩散系数和晶界扩散系数。在 800 °C 氧化下，对于 CVD 钨基体底面的细晶区而言，其晶界网络密集，沿着晶界扩散的比例 (f) 大幅度增加，较大程度上缩短了氧化钨的横向生长距离。并且晶粒细化增加氧化钨的形核点，促进连续性、致密性的氧化钨形成，并且生成的氧化钨晶粒细小，从而能够对氧气直接与基体金属钨接触形成一定的阻挡作用，降低金属钨的氧化速率。

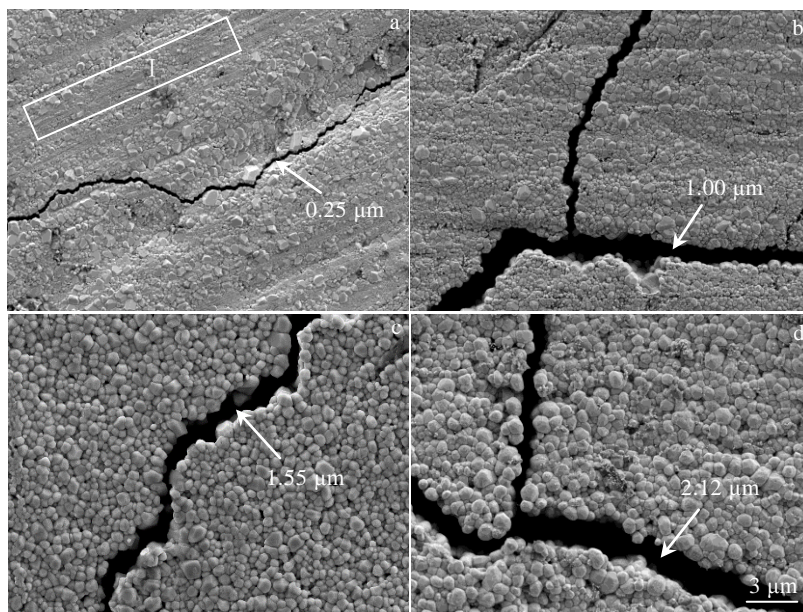


图 6 氧化 1 和 3 h 的氧化膜 SEM 照片

Fig.6 SEM images of oxide film oxidized for 1 h (a, b) and 3 h (c, d): (a, c) the bottom face and (b, d) the top face

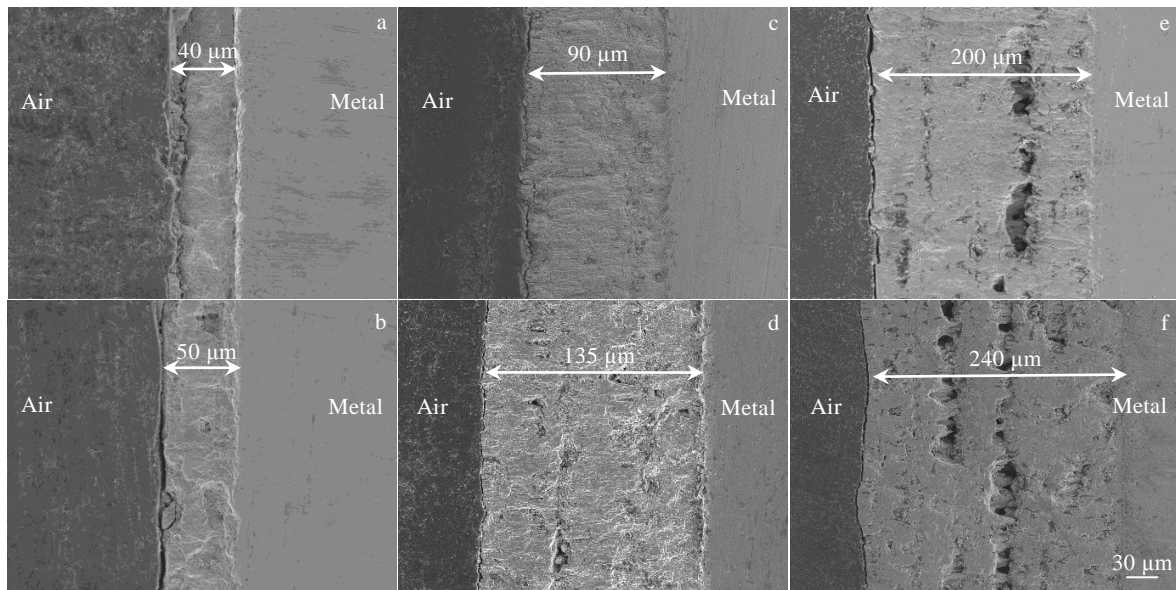


图 7 不同时间氧化的截面 SEM 照片

Fig.7 SEM images of cross section oxidized for 1 h (a, b), 3 h (c, d) and 6 h (e, f): (a, c, e) the bottom face and (b, d, f) the top face

3 结 论

1) CVD 钨的显微组织在不同表面存在明显的晶粒尺寸差异，底面为细晶粒，顶面为粗晶粒，沉积层为柱状晶。

2) 细晶粒增加氧化钨形核点，促进 CVD 钨底面生成连续致密的氧化膜，降低了氧化速率，晶粒细化明显提高了金属钨的抗氧化性能，对金属钨氧化行为的影响为正效应。

3) 随着细晶区的钨全部被氧化，此时表面和顶面的晶粒尺寸相同，底面和顶面的氧化速率趋于一致，此外，沉积层的氧化速率由于边缘效应的影响而明显增加。

参考文献 References

- [1] Yin Weihong(殷为宏), Zheng Han(郑 汉), Zhang Deyao(张德尧). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 1990, 19(3): 2
- [2] Yuan Shuqiang(袁书强), Zhang Baoyu(张保玉), Chen Ziming(陈子明) et al. *China Tungsten Industry*(中国钨业)[J], 2015, 30(2): 49
- [3] Zhang Menghan(张梦晗), Jiang Guosheng(姜国圣), Wang Pengwei(王鹏为) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2019, 48(5): 1645
- [4] Han Yong(韩 勇), Fan Jinglian(范景莲), Liu Tao(刘 涛) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(7): 1273
- [5] Gulbransen E A, Andrew K F. *Journal of The Electrochemical Society*[J], 1960, 107(7): 619
- [6] Cifuentes S C, Monge M A, Pérez P. *Corrosion Science*[J], 2012, 57: 114
- [7] Webb Watt W, Norton John T, Wagner Carl. *Journal of the Electrochemical Society*[J], 1956, 103(2): 107
- [8] Addab Y, Martin C, Pardanaud C et al. *Physica Scripta*[J], 2016(T167): 014 036
- [9] Schlueter Karsten, Balden Martin. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2019, 79: 102
- [10] Habainy Jemila, Iyengar Srinivasan, Kumar Babu Surreddi. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2018, 506: 26
- [11] Li Meishuan(李美桂), Qian Yuhai(钱余海), Xin Li(辛 丽). *Corrosion Science and Protection Technology*(腐蚀科学与防护技术)[J], 1999, 11(5): 284
- [12] Ye Changjiang(叶长江), Li Tiefan(李铁藩), Zhou Longjiang(周龙江). *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 1995, 31(3): 109
- [13] Xu Wang, Szpunar Jerzy A. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2018, 752: 40
- [14] Basu S N, Yurek G J. *Oxidation of Metals*[J], 1991, 36(3-4): 281
- [15] Yuan Juntao(袁军涛), Wu Ximao(吴细毛), Wang Wen(王 文). *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*(中国腐蚀与防护学报)[J], 2013, 33(4): 257
- [16] Singh Raman R K, Khanna A S, Tiwari R K et al. *Oxidation of Metals*[J], 1992, 37(1-2): 1

- [17] Shen Yanbo(沈艳波), Yu Xiaodong(于小东), Tan Chengwen(谭成文) *et al.* *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2015, 25(6): 1648
- [18] Sun Hongchan(孙红婵), Li Shukui(李叔奎), Yu Xiaodong(于小东) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(8): 1415
- [19] Jepson W B, Aylmore D W. *Formation of Porous Oxides on Metals*[J], 1961, 108(10): 94
- [20] Li Tiefan(李铁藩). *Oxidation and Corrosion of Metals at High Temperature*(金属高温氧化和热腐蚀)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003: 51
- [21] Hart E W. *Acta Metall*[J], 1957, 5: 597

Effect of Grain Size on the Oxidation Behavior of CVD Tungsten at 800 °C

Zhang Shihui¹, Wang Kaijun¹, Hu Jin¹, Tan Chengwen², Yu Xiaodong², Duan Yunbiao¹, Zhang Weijun¹

(1. Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

(2. Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: The pure tungsten metal prepared by chemical vapor deposition (CVD) have distinct grain size on different surfaces. The high temperature oxidation experiment was carried out in dry air and at 800 °C. The effect of grain size on CVD tungsten was studied from the growth curve, phase composition and microstructure of the oxide film. The results show that the fine grain tungsten can form oxide film more quickly during the oxidation process, promote the formation of continuous and compact oxide film, and improve the oxidation resistance of tungsten. The effect of grain sizes on the oxidation behavior of tungsten is positive. As the tungsten in the fine grain part oxidizes to the interior, the grain size of the surface and the top surface are the same, and the oxidation rate of the bottom and top surface tend to be the same. In addition, the oxidation rate of the deposition layer increases obviously due to the influence of the edge effect.

Key words: high temperature oxidation; CVD tungsten; grain size; positive effect

Corresponding author: Wang Kaijun, Ph. D., Senior Engineer, College of Materials Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, P. R. China, E-mail: wkaijun@kust.edu.cn