

05

Влияние механоактивации на теплоемкость порошкообразного вольфрама

© А.И. Малкин, М.Р. Киселев, В.А. Клюев,
Н.Н. Лознецова, Ю.П. Топоров

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Москва
E-mail: yupt@rambler.ru

Поступило в Редакцию 22 ноября 2011 г.

Приведены результаты исследования теплоемкости механически активированного порошкообразного вольфрама. Установлено, что механоактивация приводит не только к возрастанию теплоемкости порошка при низких температурах, но и к изменению характера зависимости его теплоемкости от температуры. Изучено влияние продолжительности механоактивации на теплоемкость и ее изменение при нагреве порошка. Сделан вывод о том, что наблюдаемые эффекты обусловлены накоплением дефектов в объеме материала при механоактивации и их отжигом при нагреве порошка.

Металлические порошки находят широкое применение во многих современных технологиях, в том числе используются в качестве наполнителей для получения разного рода композитов. При этом в последнее время в ряде случаев порошки металлов предварительно подвергаются механической активации [1,2]. Улучшая совместимость порошкообразного наполнителя с матрицей, механоактивация может существенно изменять его физико-химические свойства, что может приводить к изменению свойств композита.

В то же время влияние механоактивации на физико-химические (и, в частности, на теплофизические) свойства металлических порошков изучено совершенно недостаточно. Данная работа посвящена исследованию влияния механоактивации на теплоемкость порошкообразных металлов. Поскольку механоактивация металлов, как правило, сопровождается дополнительным окислением материала частиц, то для минимизации возможного влияния эффекта окисления в качестве объекта

Значения удельной теплоемкости C_p порошка вольфрама после механоактивации различной продолжительности

Время активации, min	$C_p, \text{J}/(\text{g} \cdot \text{K})$	
	при 40°C	при 100°C
0	0.28	0.30
5	0.30	0.33
15	0.43	0.45
20	0.37	0.38
50	0.31	0.34

исследования был выбран порошкообразный вольфрам, отличающийся, как известно, высокой термостойкостью по отношению к окислению.

Исследовался промышленный порошок вольфрама (марки ПВН) с размером частиц 2–3 μm . Механоактивация порошка осуществлялась в активаторе типа АГО-2У [3], представляющем собой шаровую планетарно-центробежную мельницу. Процесс активации осуществлялся в воздушной среде, в условиях принудительного охлаждения барабанов мельницы проточной водой. Режим активации: шаровая загрузка — 100 стальных шаров диаметром 8 mm, рабочая загрузка материала — 10 g.

Удельная теплоемкость C_p металлического порошка измерялась методом дифференциально-сканирующей калориметрии на приборе DSC Q100 фирмы Intertech Corporation (USA) при скорости нагрева 5°C/min на воздухе в интервале температур 20–300°C.

Измерения теплоемкости исследуемого порошка до и после механической активации показали, что C_p материала (измеренная в интервале температур 20–120°C) в результате активации увеличивается. При этом величина наблюдаемого эффекта, как видно из таблицы, зависит от продолжительности процесса активации. Анализ данных таблицы свидетельствует о немонотонной зависимости C_p от времени обработки. Отсюда следует, что наблюдаемый эффект не обусловлен окислением, так как в противном случае с ростом продолжительности обработки эффект должен был бы монотонно увеличиваться.

Возможно, что определенную роль в эффекте возрастания C может играть дополнительное измельчение частиц металла, неизбежно

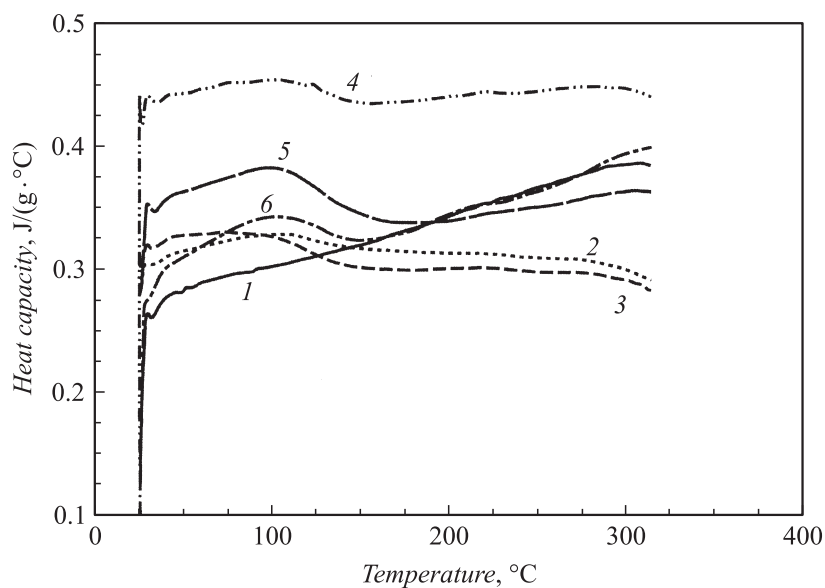


Рис. 1. Температурные зависимости удельной теплоемкости C_p порошков вольфрама: исходного (кривая 1), и подвергнутого механоактивации продолжительностью 5 min (2), 10 (3), 15 (4), 20 (5) и 50 min (6).

сопровождает процесс активации. Известно [4], что с уменьшением размера частиц металлических порошков их теплоемкость повышается. При этом для частиц всех размеров в диапазоне температур выше 30 К выполняется закон $C \sim T^3$ [4].

В то же время результаты исследования температурных зависимостей теплоемкости исследуемых порошков, представленные на рис. 1, показали, что характер этих зависимостей у механоактивированных порошков существенно отличается от характера зависимостей, соответствующих классическим законам Дюлонга и Пти и теории Дебая. Если C_p исходного порошка с увеличением температур возрастает, подчиняясь закону Дюлонга и Пти, то у порошков после активации при высоких температурах наблюдается спад величины C_p .

Наблюдаемые отклонения температурных зависимостей от классических, как и увеличение абсолютной величины C_p при низких

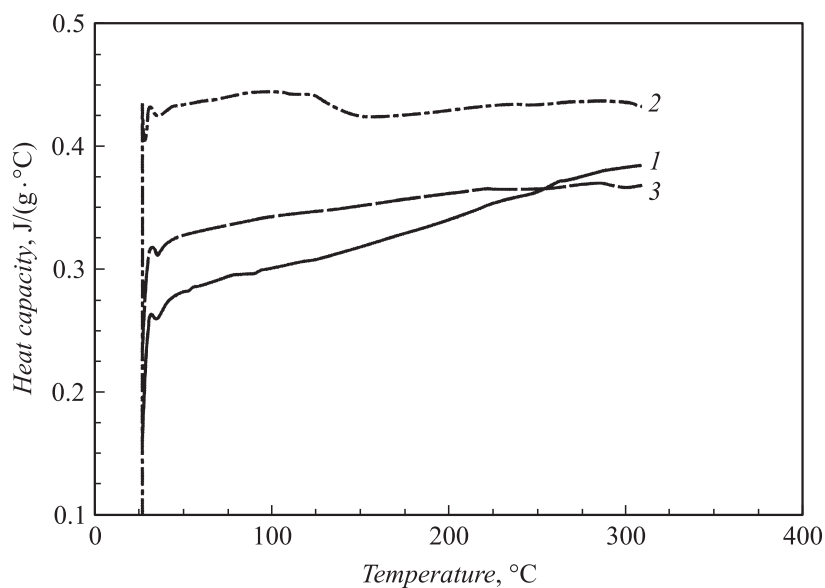


Рис. 2. Температурные зависимости удельной теплоемкости C_p исходного порошка вольфрама (кривая 1) и механоактивированного в течение 15 min (кривая 2 — первичные измерения, кривая 3 — повторно на том же образце).

температурах, а также зависимость величины C_p от времени активации, легко объясняются изменением степени дефектности материала частиц. В частности, уменьшение C_p при высоких температурах обусловлено отжигом дефектов в объеме материала частиц. Действительно, измерения C_p порошка при повторном нагреве (рис. 2), показали, что снимаемые кривые $C_p(T)$ приближаются к кривой зависимости $C_p(T)$ исходного порошка, а у отожженного в аргоне образца кривая $C_p(T)$ подчиняется закону Дюлонга и Пти.

Следует отметить, что немонотонный характер зависимости C_p времени обработки свидетельствует также о том, что процесс дефектообразования в процессе механоактивации носит сложный характер: одновременно с образованием дефектов в процессе активации происходит и их ликвидация под действием механических сил. В начале процесса активации превалирует процесс образования дефектов, концентрация

которых в объеме материала частиц возрастает (при этом возрастает и C_p). После достижения предельного значения (приблизительно через 15 min обработки) начинают превалировать процессы „механического отжига“ дефектов, что сопровождается уменьшением их концентрации и снижением величины C_p . Можно сделать вывод о том, что максимальная концентрация дефектов в объеме активируемого порошка достигается при той продолжительности обработки, при которой у порошка наблюдается максимальная теплоемкость.

Проведенные эксперименты показали, что в результате механоактивации частиц вольфрама их удельная теплоемкость увеличивается за счет образующихся в объеме дефектов структуры. Отжиг активированного порошка, устраняющий влияние дефектности структуры, приводит его теплоемкость к исходному значению.

Исследования показали также, что наибольшее отличие в теплоемкости и, по-видимому, в других физико-химических свойствах достигается при максимальной концентрации дефектов в объеме металлических частиц при определенном (разном для разных условий активации) времени механоактивации.

Список литературы

- [1] *Авакумов Е.Г.* Механические методы активации химических процессов. Новосибирск: Наука, 1986. 305 с.
- [2] *Григорьева Т.Ф., Баринаева А.П., Ляхов Н.З.* Механохимический синтез в металлических системах. Новосибирск: Параллель, 2008. 311 с.
- [3] *Патент 975068.* МКИ В 02С17/08 РФ. Планетарная мельница / Авакумов Е.Г., Поткин Ф.З., Самарин О.И. 1979.
- [4] *Морохов И.Д., Трусов Л.И., Лаповок В.Н.* Физические явления в ультрадисперсных средах. М.: Энергоатомиздат, 1984. 224 с.