

УДК 539.42:539.375:539.3:534.1

## Влияние механической обработки на структуру пероксида бария

И. А. МАССАЛИМОВ<sup>1</sup>, А. Р. КИЛЬМАМЕТОВ<sup>2</sup><sup>1</sup>Институт механики Уфимского научного центра РАН,  
ул. К. Маркса, 12, Уфа 450000 (Россия)

E-mail: ismail@bashnet.ru

<sup>2</sup>Институт перспективных материалов, УГАТУ,  
ул. К. Маркса, 12, Уфа 450000 (Россия)

### Аннотация

Представлены результаты структурных исследований образцов  $\text{BaO}_2$ , подвергнутых интенсивной механической обработке в дезинтеграторе. Результаты рентгеновских исследований показали существенное уширение и сдвиг рентгеновских пиков на определенной стадии механической обработки. Высказаны предположения относительно причин скачкообразного изменения параметров элементарной ячейки и уширения отдельных рентгеновских линий. Установлена корреляция между структурной неустойчивостью и растворимостью  $\text{BaO}_2$ .

### ВВЕДЕНИЕ

Возрастающий интерес к механически обработанным порошковым материалам вызван возможностью использования их необычных (повышенная реакционная способность, растворимость и др.) свойств в материаловедении, порошковой технологии и в процессах переработки сырья [1, 2]. Пероксид бария с успехом используется в различных технологических процессах в качестве источника химически связанного и в то же время легко выделяемого при повышенных температурах кислорода. В работах [3, 4] проведен дифференциальный термический и гравиметрический анализ механически активированных образцов  $\text{BaO}_2$ . Обнаружено появление экзотермических пиков в интервале температур 150–350 °С и существенное понижение температуры разложения механически активированного  $\text{BaO}_2$ . Установлена нелинейная зависимость интенсивности экзотермических пиков и потери массы образцов от продолжительности механической обработки. В настоящей работе исследована зависимость параметров элементарной ячейки и интегральной шири-

ны рентгеновских линий от продолжительности механической обработки  $\text{BaO}_2$ . Проведено сравнение результатов с данными работ [3, 4].

### МЕТОДЫ

Образцы готовили измельчением химически чистого  $\text{BaO}_2$  в дезинтеграторе DEZI-1420. Частицы порошка подвергаются действию нескольких мощных ударов и покидают дезинтегратор. Согласно [5], частицы проходят через дезинтегратор за время порядка 0.01 с. Шесть активированных образцов  $\text{BaO}_2$  получены повторным пропуском порошка через дезинтегратор. Все образцы нумеровали так, чтобы номер образца  $N$  и время обработки  $t$  были связаны соотношением  $t = 0.01N$ .

Седиментационный анализ проведен при помощи центрифугального седиментометра СВ-3 путем непрерывной регистрации процесса оседания частиц в центробежном поле. Рентгеновские данные получены на дифрактометре ДРОН-4.0 с использованием медного излучения. Для расчета параметров элементарной ячейки использован метод наименьших квадратов.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Распределение частиц по размерам, рассчитанное по данным седиментационного анализа, показало, что максимальный размер частиц исходного образца равен 20 мкм. Установлено, что процесс измельчения завершается после двукратной обработки, в результате которой размер частиц не превышает 5 мкм.

На дифрактограммах исходного и механически обработанных образцов обнаружены только линии тетрагонального  $\text{BaO}_2$ . Сравнение параметров элементарной ячейки исходного образца ( $a = 3.806(4)\text{\AA}$ ,  $c = 6.843(6)\text{\AA}$ ) с соответствующими параметрами из библиотеки структурных данных ICDD ( $a = 3.807\text{\AA}$ ,  $c = 6.841\text{\AA}$ ) указывает на их хорошее согласие. Зависимость параметров  $a$  и  $c$  от продолжительности механической обработки, полученная в данной работе, приведена на рис. 1. Видно, что у образцов № 1 – 3 никаких изменений не наблюдается. Однако у образца № 4 обнаружено резкое уменьшение обоих параметров решетки ( $a = 3.782(4)\text{\AA}$ ,  $c = 6.797843(5)\text{\AA}$ ). Полученное модифицированное состояние

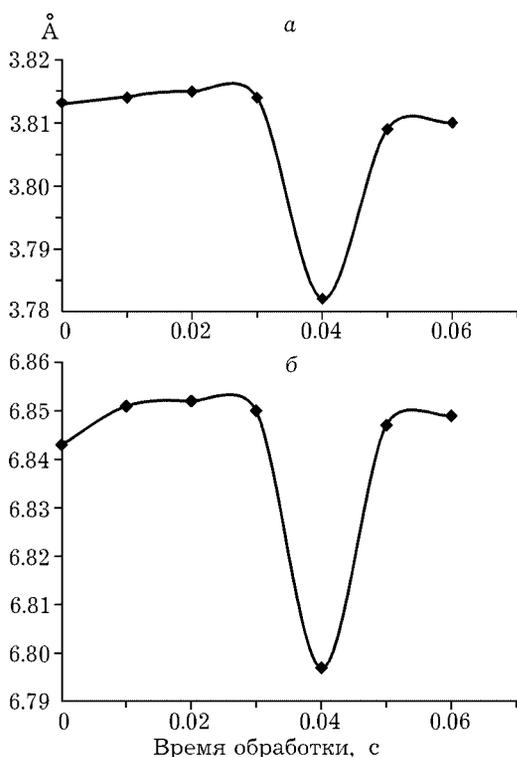


Рис. 1. Зависимость параметров решетки  $a$  (а) и  $c$  (б) от продолжительности механической обработки пероксида бария.

стабильно при комнатной температуре. Дальнейшая механическая обработка привела к возврату параметров решетки к прежним значениям. Необходимо отметить, что у всех образцов отношение  $c/a = 1.80$  оставалось неизменным.

Формирование модифицированного состояния кристаллической решетки (образец № 4) сопровождается увеличением интегральной ширины некоторых линий. Детальный анализ показал, что резкий скачок интегральной ширины испытывают линии (004), (103), (114), соответствующие отражениям от плоскостей, содержащих атомы кислорода. Например, изменение параметра интегральной ширины отражения (004) превышает ошибку измерения этой величины в четыре раза (рис. 2). Необходимо отметить, что для отражений, содержащих только вклад атомов бария, заметного изменения интегральной ширины не отмечено. Типичная зависимость для такого типа отражений, а именно для отражения (002), приведена на рис. 2.

Хорошо известно, что механически активированные материалы содержат структурные несовершенства, которые можно отжечь при более высоких температурах. Для того чтобы прояснить связь между термическими и структурными характеристиками образца № 4, проведен термический отжиг этого образца при различных температурах. Зависимость параметров решетки отожженных образцов от температуры отжига приведена на рис. 3. Видно, что при температурах отжига, превышающих  $150\text{ }^\circ\text{C}$ , наблюдается резкий скачок параметров элементарной ячейки. У этих образцов обнаружено резкое увеличе-

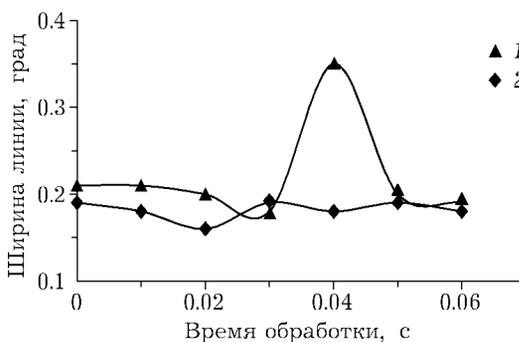


Рис. 2. Зависимость интегральной ширины линий (004) (1) и (002) (2) от продолжительности механической обработки образцов  $\text{BaO}_2$ .

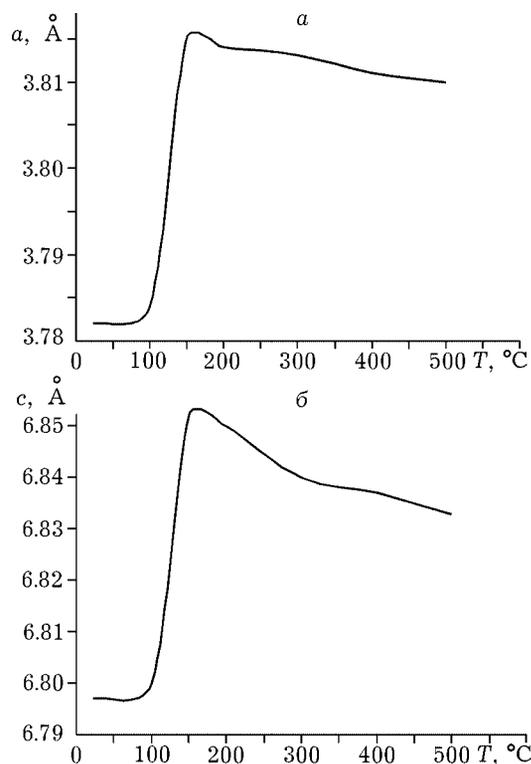


Рис. 3. Зависимость параметров решетки образцов  $\text{BaO}_2$  от температуры отжига.

ние параметров элементарной ячейки и возврат их к прежним значениям. Более того, при температурах, превышающих  $200^{\circ}\text{C}$ , происходит монотонное уменьшение параметра  $c$ . Подобная зависимость наблюдалась и у исходных необработанных образцов, но в этом случае процесс уменьшения параметра  $c$  начинался при температурах выше  $450^{\circ}\text{C}$ . Подобную зависимость для необработанного образца авторы [6] связывали с процессом выделения кислорода. Таким образом, данные, приведенные на рис. 3, указывают на процесс выделения кислорода при заметно более низких температурах.

Резкое изменение параметров элементарной ячейки отожженных образцов (см. рис. 3) сопровождается соответствующим уменьшением интегральной ширины отражений линий, уширенных в процессе механической обработки. В то же время интегральная ширина остальных отражений не меняется столь существенно. Зависимость интегральной ширины отражений (004) и (002) от температуры отжига приведена на рис. 4.

В работах [3, 4] данные термического анализа механически активированных образцов

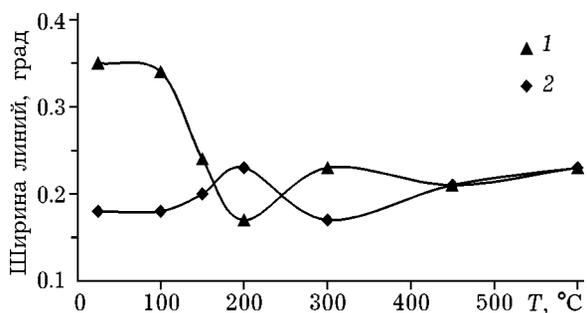


Рис. 4. Зависимость интегральной ширины линий (004) (1) и (002) (2) от температуры отжига.

$\text{BaO}_2$  были использованы для расчета температуры разложения этих образцов. Для каждого образца был рассчитан параметр  $T^*$ , который определялся следующим образом. На кривой потери массы была выбрана температура, соответствующая потере 50 % активного кислорода. Зависимость  $T^*$  и объема элементарной ячейки от продолжительности механической обработки приведена на рис. 5. Видно, что существует четкая корреляция между температурой разложения и объемом элементарной ячейки.

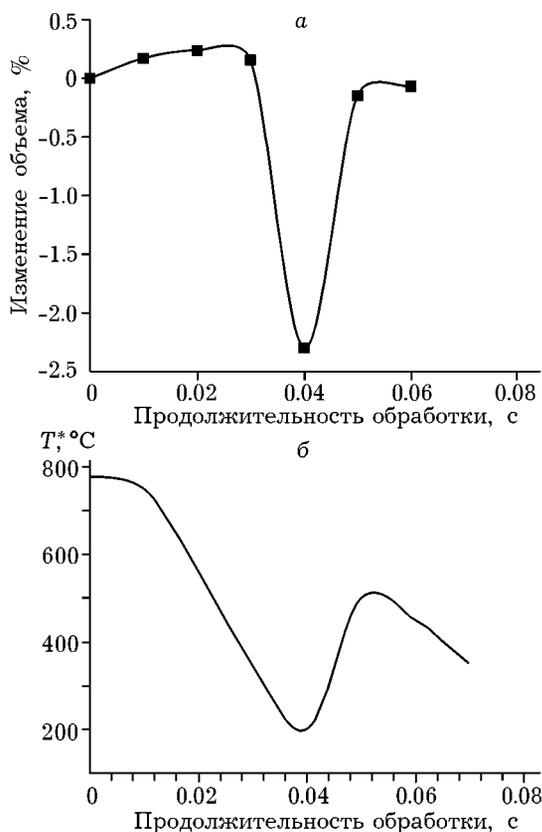


Рис. 5. Зависимость объема элементарной ячейки (a) и параметра  $T^*$  (б) от продолжительности механической обработки образцов  $\text{BaO}_2$ .

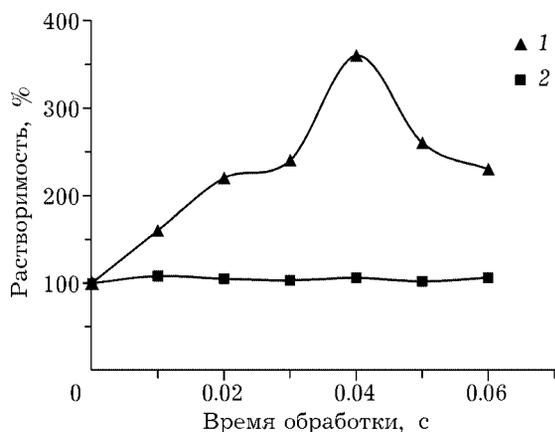


Рис. 6. Зависимость растворимости от продолжительности механической обработки: 1 – активированные образцы; 2 – активированные и отожженные образцы.

Для решения проблем переработки сырья детально исследовалась растворимость механически активированных твердых материалов. Хорошо известно, что растворимость механически активированных твердых веществ существенно возрастает благодаря измельчению и появлению структурных искажений [1, 2]. Мы исследовали растворимость всех механически активированных образцов  $\text{BaO}_2$  в дистиллированной воде. Зависимость растворимости образцов от продолжительности механической обработки приведена на рис. 6 (кривая 1). Растворимость необработанного образца, равная 0,27 г на 100 мл, была принята за 100 %. Из рис. 6 видно, что максимальная растворимость наблюдается у образца № 4. Именно у этого образца на рис. 1 наблюдалась структурная аномалия. Таким образом, данные, приведенные на рис. 6, указывают на существенное увеличение растворимости механически активированных образцов  $\text{BaO}_2$ . Исследовано также влияние термического отжига на растворимость образцов  $\text{BaO}_2$ , для чего образцы были отожжены при 200 °С. Соответствующая зависимость показана на рис. 6 (кривая 2). Анализ зависимостей, приведенных на рис. 6, показывает, что существенное увеличение растворимости обусловлено напряжениями внутри частиц порошка. Термический отжиг устраняет эти напряжения и приводит к уменьшению растворимости  $\text{BaO}_2$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты работы, а также данные, приведенные в [3, 4], указывают на существование модифицированной метастабильной тетрагональной решетки  $\text{BaO}_2$  на определенной стадии механической обработки. Формирование последней сопровождается изменением объема элементарной ячейки и интегральной ширины некоторых линий. Возможно, изменение ширины линий связано с процессами разупорядочения и упорядочения атомов кислорода относительно соответствующих атомных плоскостей. На основании данных, приведенных на рис. 1 и 3, можно также предположить изменение межатомных расстояний в процессе механической обработки и термического отжига. Найдена корреляция между структурными изменениями, температурой разложения и растворимостью.

Наконец, необходимо отметить, что измельчение твердых веществ может привести к полиморфным переходам с образованием фаз высокого давления. Многочисленные примеры образования таких фаз приведены в [1, 2]. Впервые полиморфный переход в результате простого измельчения был обнаружен в работе [7] для  $\text{PbO}_2$ . Позднее в [8] было установлено, что измельчение в течение нескольких часов в ступке или вибрационной мельнице приводит к образованию определенного количества фаз высокого давления в  $\text{PbO}$ ,  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MnF}_2$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . Во всех этих полиморфных переходах в фазы высокого давления происходит изменение симметрии кристалла. Обнаруженное в настоящей работе метастабильное состояние для образца № 4 похоже на вышеупомянутые переходы в фазы высокого давления, так как формирование структуры образца № 4 сопровождается уменьшением объема элементарной ячейки. Соответствующее значение давления  $DP$  можно оценить, используя соотношение [9]

$$DP = -C \, dV/V$$

Здесь  $C$  – сжимаемость кристаллической решетки, а  $dV/V$  – относительное изменение объема. Учитывая, что  $C \sim 10^{11}$  Н/м<sup>2</sup>, и

для образца № 4  $dV/V \sim 0.03$ , получаем  $DP \sim 3$  ГПа (30 кбар). Это значение  $DP$  близко к соответствующим значениям, приведенным в [2, 8]. В то же время изменения кристаллической решетки  $BaO_2$  происходят без изменения симметрии кристалла, более того, даже отношение  $c/a$  не меняется. Таким образом, на основании полученных результатов можно утверждать, что при комнатной температуре и атмосферном давлении существует метастабильная тетрагональная фаза  $BaO_2$ , которую можно получить без измельчения в дезинтеграторе только приложением гидростатического давления порядка 30 кбар. Скачкообразное поведение параметров элементарной ячейки в зависимости от продолжительности механической обработки и температу-

ры отжига похоже на их поведение при фазовых переходах первого рода.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Е. Г. Аввакумов, Механические методы активации химических процессов, Наука, Новосибирск, 1986.
- 2 Г. Хайнике, Трибохимия, Мир, Москва, 1987.
- 3 И. А. Массалимов, *Баш. хим. журн.*, 5, 1 (1998) 55.
- 4 И. А. Массалимов, Ю. А. Сангалов, *Журн. прикл. химии*, 74, 4 (2001) 545.
- 5 И. А. Хинт, Основы производства силикакальцитных изделий, Госстройиздат, Москва, 1962.
- 6 Н. Фюрер, *Z. Anorg. und allgem. Chem.*, 291 (1957) 46.
- 7 А. Н. Заславский, У. Д. Кондрашев, С. С. Толкачев, *ДАН СССР*, 75, 4 (1955) 559.
- 8 F. Dachile, R. Roy, *Nature*, 186, 4718 (1960) 34, 71.
- 9 Ч. Киттель, Введение в физику твердого тела, Наука, Москва, 1978.