

УДК 568.67

©1994

ДИЛАТОМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ФАЗОВЫХ ПЕРЕВРАЩЕНИЙ В ШПИНЕЛЯХ $A\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($A = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Mn}$)*И.О.Троянчук, А.И.Акимов, Н.В.Каспер, В.В.Михайлов*

Дилатометрическим методом в соединениях Mn_3O_4 , ZnMn_2O_4 и CdMn_2O_4 исследованы фазовые переходы из тетрагональной в кубическую фазу. Характер изменения относительной длины образцов в температурном интервале фазового превращения объясняется эффектом двойной памяти формы.

Соединения Mn_3O_4 , ZnMn_2O_4 и CdMn_2O_4 при комнатной температуре являются нормальными шпинелями с тетрагонально искаженными элементарными ячейками. Искажения обусловлены ферродисторсионным упорядочением d^2 -орбиталей ионов Mn^{3+} вследствие эффекта Яна-Теллера. Mn_3O_4 и ZnMn_2O_4 претерпевают фазовое превращение из тетрагональной в кубическую фазу при 1170 и 1100 °С соответственно. Эти переходы были исследованы методами рентгенографии [1], ДТА [2] и измерением электрофизических параметров [3]. Согласно [1], объем элементарной ячейки при переходе в кубическую фазу увеличивается. Мы не обнаружили сведений о подобном фазовом превращении в CdMn_2O_4 . В литературе отсутствуют сведения об исследованиях фазовых превращений в манганитах со структурой шпинели дилатометрическим методом. Однако методом дилатометрии под нагрузкой можно получить ряд новых данных о механизме фазового превращения.

1. Эксперимент

Соединения CdMn_2O_4 и ZnMn_2O_4 были получены обычным керамическим методом. Оксиды CdO , Mn_2O_3 , ZnO квалификации ОСЧ смешивались в стехиометрическом отношении и прессовались в таблетки диаметром 10 мм. Образцы обжигались при 900 °С, окончательная температура синтеза ZnMn_2O_4 — 1250 °С и CdMn_2O_4 — 1280 °С. Mn_3O_4 был получен частичным восстановлением Mn_2O_3 при 1120 °С, что ниже температуры фазового превращения в кубическую фазу. Рентгеновский фазовый анализ образцов проведен на дифрактометре ДРОН-3 в FeK_α -излучении. Все полученные образцы были однофазны, параметры элементарной ячейки: $a = 8.183 \text{ \AA}$, $c = 9.588 \text{ \AA}$ для CdMn_2O_4 , $a = 8.084 \text{ \AA}$, $c = 9.238 \text{ \AA}$ для ZnMn_2O_4 и $a = 8.145 \text{ \AA}$, $c = 9.460 \text{ \AA}$ для Mn_3O_4 . Пористость керамических образцов ZnMn_2O_4 и CdMn_2O_4 составила 7%, а Mn_3O_4 — около 15%, что связано с низкой температурой синтеза. Дилатометрические исследования проводились на дилатометре DI-24 ADAMEL LHOMARGY на образцах в форме цилиндра

длиной 12–14 и диаметром 8–9 мм. Скорости нагрева и охлаждения составляли 2–3 deg/min, среда – воздух. Предварительная нагрузка на образец 0.07–0.31 N. Калибровка dilatометра проводилась периодическими измерениями коэффициентов термического линейного расширения (КТЛР) образцов плавленого кварца и керамики Al_2O_3 , и ZrO_2 с хорошо известными зависимостями $\Delta l/l(T)$.

2. Результаты

Результаты первого цикла измерений термического расширения $ZnMn_2O_4$ представлены на рис. 1. Измерения были выполнены по следующей схеме: нагрев до 1260 °С, выдержка в течение 2 h и охлаждение до комнатной температуры. Зависимости относительного удлинения образца от температуры при нагреве и охлаждении в высокотемпературной области существенно отличаются. При нагревании до 900 °С образец характеризуется линейной зависимостью $\Delta l/l(T)$ с КТЛР $\alpha = 1.03 \cdot 10^{-5} K^{-1}$. В интервале температур 1080–1130 °С относительное уменьшение длины образца составляет 0.03%, и при дальнейшем нагревании до 1260 °С длина образца незначительно уменьшается. При выдержке при температуре 1260 °С в течение 2 h происходит уменьшение длины образца на 0.22%. При последующем охлаждении с 1260 до 1075 °С длина образца уменьшалась с КТЛР $\alpha = -1.46 \cdot 10^{-5} K^{-1}$. В интервале температур 1075–1030 °С происходит скачкообразное увеличение относительного удлинения образца на 0.31%, что почти в 10 раз больше, чем при нагреве. Последующее охлаждение образца происходит с таким же КТЛР, как и при нагреве.

Второй цикл измерений термического расширения был проведен по аналогичной схеме: нагрев до 1260 °С, выдержка при этой температуре в течение 6 h и охлаждение образца (рис.1, b). Относительное удлинение образца при нагреве в районе фазового превращения увеличилось

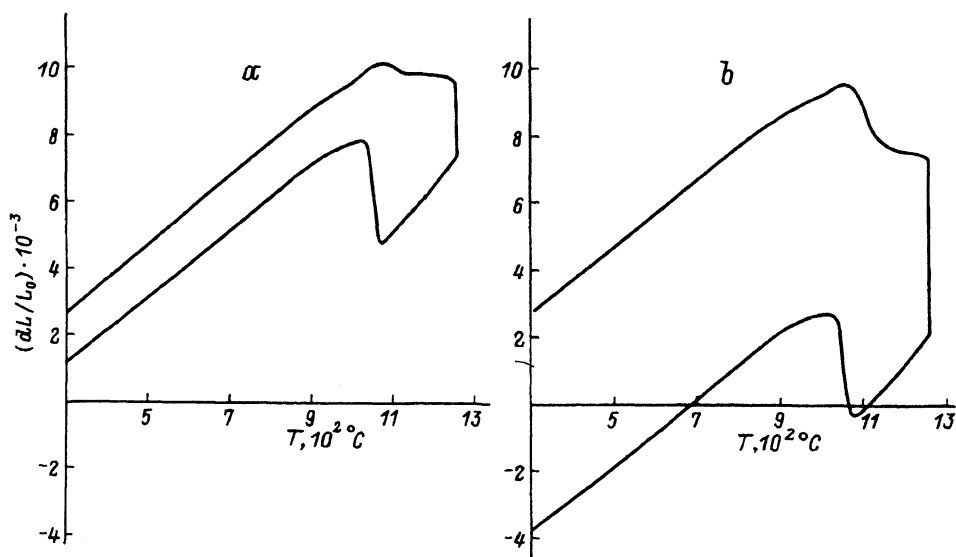


Рис. 1. Зависимости относительного удлинения от температуры для $ZnMn_2O_4$. а, б — первый и второй циклы измерений соответственно.

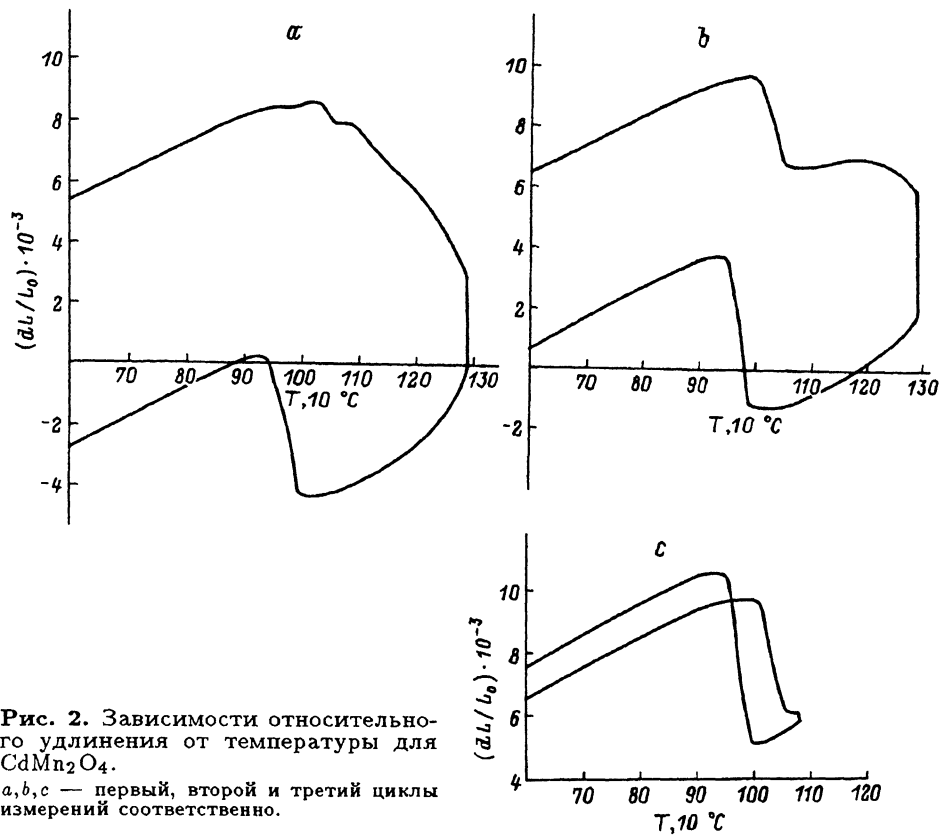


Рис. 2. Зависимости относительного удлинения от температуры для CdMn_2O_4 .

a, b, c — первый, второй и третий циклы измерений соответственно.

до 0.18%, а в режиме охлаждения уменьшилось до 0.30%. Уменьшение длины образца в процессе выдержки при 1260 °C составило 0.52%.

На рис. 2, a представлены результаты исследования образца CdMn_2O_4 , проведенные в режиме нагрева до 1290 °C, выдержки в течение 30 min при 1290 °C и последующем охлаждении. Фазовый переход при нагреве происходит в температурном интервале 1020–1060 °C, а при охлаждении — при 1010–935 °C. Уменьшение длины образца при фазовом переходе в режиме нагрева составило 0.07%, тогда как в режиме охлаждения наблюдалось увеличение длины образца на 0.45%. Во втором цикле измерений (выдержка при 1290 °C, 1.5 h) скачок длины образца при фазовом переходе в режиме нагрева составил 0.30%, а в режиме охлаждения 0.50%.

Третий цикл измерений термического расширения CdMn_2O_4 был выполнен в режиме нагрева до 1080 °C, выдержки 10 min и охлаждения (рис. 2, c). Скачок длины при нагреве составил 0.37%, тогда как при охлаждении 0.55%.

Измерения термического расширения образца Mn_3O_4 были выполнены в режиме нагрева до 1400 °C, выдержки в течение 30 min и охлаждения до комнатной температуры (рис. 3). Переход при нагреве наблюдался в интервале 1160–1190 °C, а в режиме охлаждения — при 1150–1120 °C. Изменение длины образца при фазовом переходе в режиме нагрева составило 0.25%, а в режиме охлаждения 0.32%.

3. Обсуждение

Анализируя приведенный экспериментальный материал, можно сделать следующие обобщения.

1. Длина образца при переходе в кубическую фазу уменьшается, а обратно в тетрагональную фазу увеличивается. Ширина перехода составляет 40–60 °С с гистерезисом — 40–60 °С.

2. Во всех случаях скачкообразное изменение длины образца при переходе в тетрагональную фазу больше, чем при переходе в кубическую фазу.

3. Величина скачкообразного изменения длины образца при переходе как в кубическую, так и в тетрагональную фазу увеличивается при последующих повторных измерениях термического расширения. Увеличение времени выдержки при высоких температурах может влиять на эту закономерность.

Полученные результаты можно объяснить термоупругим характером мартенситного фазового превращения. Согласно рентгеноструктурным исследованиям [1], объем элементарной ячейки при переходе в кубическую фазу увеличивается, тогда как в случае дилатометрических исследований уменьшается (рис. 1–3). Кажущееся противоречие можно объяснить, предположив, что образец в температурном интервале фазового превращения переходит в сверхпластичное состояние, как это наблюдалось в работе [4] в металлах. В этом состоянии достаточно незначительной нагрузки на образец для деформации его путем переориентации кристаллических микродоменов. При термоупругом характере фазового превращения эта деформация обратима.

При температурах больших, чем температура фазового превращения, длина образца опять уменьшается, однако механизм пластической деформации образца при очень высоких температурах под нагрузкой другой, чем при фазовом переходе. Скорее всего деформация обусловлена скольжением межзеренных границ и является необратимой.

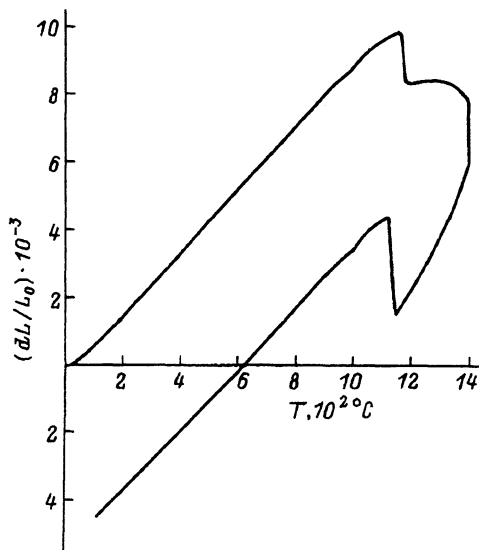


Рис. 3. Зависимость относительного удлинения от температуры для Mn_3O_4 .

Примерно на величину этой деформации уменьшается длина образца при завершении цикла нагрев-охлаждение (рис. 1-3).

Скачкообразное увеличение длины образца при обратном переходе обусловлено эффектом памяти формы. Изменение длины образца при переходе из кубической в тетрагональную фазу больше, чем из тетрагональной в кубическую (рис. 1-3). Возможно, это связано с тем, что образец «запоминает» напряжения, обусловленные увеличением объема элементарной ячейки кубической фазы по сравнению с тетрагональной.

При первом температурном цикле в интервале фазового превращения происходит формирование канала перехода. Если без внешней нагрузки в образце уже создан канал перехода, изменение длины образца при переходе под нагрузкой мало (случай первого сканирования $ZnMn_2O_4$ и $CdMn_2O_4$). Это обусловлено перестройкой канала перехода. Если образец не подвергался термоциклированию в районе перехода, изменение длины при переходе довольно значительное (случай Mn_3O_4). При дальнейшем термоциклировании под нагрузкой происходит совершенствование канала перехода. Это проявляется в росте изменения длины образца при термоциклировании в районе фазового превращения.

Работа частично поддержана Фондом фундаментальных исследований Республики Беларуси.

Список литературы

- [1] Iraui K.S, Sinha A.P.B., Biswas A.B. // J. Phys. Chem. Sol. 1962. V. 23. P. 711-727.
- [2] Oswald H.R., Mattchieu J.P., Wirz M. // Thermochimica Acta. 1977. V. 20. N 1. P. 23-26.
- [3] Keller M., Dieckmann R. // Ber. Bunsenges. Phys. 1985. V. 89. N 10. P. 1095-1104.
- [4] Бойко В.С., Гарвер Р.И., Косевич А.М. Обратимая пластичность кристаллов. М.: Наука, 1991. 280 с.

Институт физики твердого тела
и полупроводников АН Беларуси
Минск

Поступило в Редакцию
8 апреля 1994 г.