

ДИЛАТОМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В ФЕРРОЭЛАСТИКАХ СО СТРУКТУРОЙ ПЕРОВСКИТА

*И.О.Троянчук, А.И.Акимов,
Л.А.Близнюк, Н.В.Каспер*

Известно, что орторомбические (O) алюминаты LnAlO_3 (Ln — лантаноид) при нагревании испытывают переход в ромбоэдрическую фазу (R), ромбоэдрические — в кубическую (C) [1,2]. Например, в SmAlO_3 обнаружены два превращения $O-R$ при 770 и $R-C$ при 1950°C [1]. В LaFeO_3 переход $O-R$ был обнаружен при 980°C [2]. Сведений о подобных фазовых превращениях в LnFeO_3 ($\text{Ln}-\text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$) мы не обнаружили. Высокотемпературные фазовые превращения в перовскитах LnVO_3 ($\text{V}-\text{Al}, \text{Fe}, \text{Cr}$) исследовались в основном методами рентгенографии, тогда как дилатометрические исследования не проводились. Между тем дилатометрические исследования могут дать ценную информацию о поведении материала под нагрузкой в температурном интервале фазового превращения.

Образцы соединений были получены по обычной керамической технологии из стехиометрической смеси простых оксидов в виде цилиндров диаметром 8 и длиной 10–15 мм. Температура синтеза 1480°C. Пористость не превышает 5%. Рентгенофазный анализ проведен на дифрактометре ДРОН-3 в FeK_α излучении. Все образцы получены в однофазном (с точностью 2%) состоянии, параметры элементарных ячеек хорошо согласуются с литературными данными. Дилатометрические исследования проводились на дилатометре Д1-24 ADAMEL LHOMARGY. Скорость изменения температуры 2–3°C/мин. Преднагрузка на образец при комнатной температуре 0.1 Н. Калибровка дилатометра производилась периодическим измерением коэффициента теплового линейного расширения (КТЛР) образцов плавленого кварца, керамики Al_2O_3 и ZnO_2 , с хорошо известными зависимостями $\Delta l/l_0(T)$.

Дилатометрические измерения LaFeO_3 проводились в следующем режиме: нагрев до 1450°C, выдержка 5 мин, охлаждение (рис. 1, а). Переход $O-R$ при нагревании наблюдался в температурном интервале 973–998°C и при

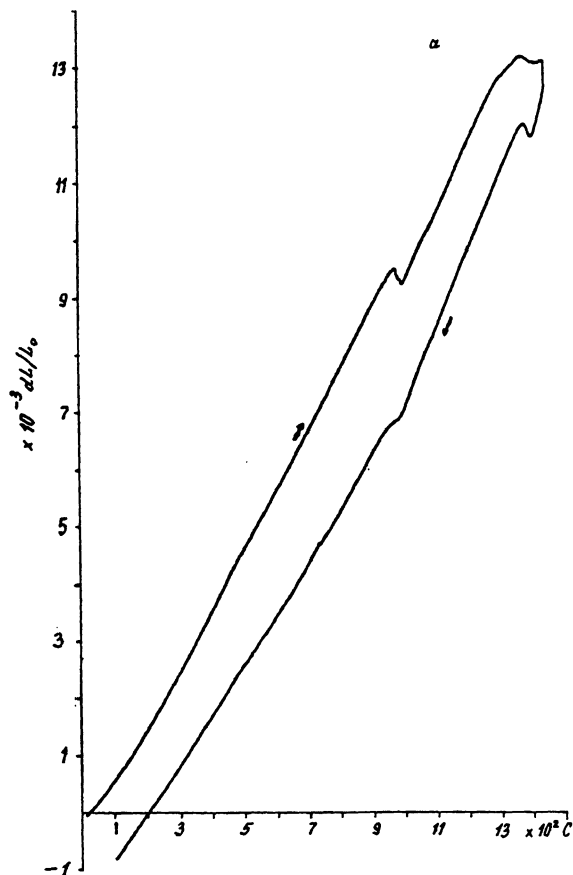


Рис. 1. Зависимость $\Delta l/l_0(T)$: а — LaFeO_3 , $T_{\text{max}} = 1450^\circ\text{C}$, выдержка 30 мин; б — высокотемпературный участок для NdFeO_3 , $T_{\text{max}} = 1450^\circ\text{C}$, выдержка 30 мин.

охлаждении $986\text{--}962^\circ\text{C}$. Еще одна аномалия на кривой $\Delta l/l_0(T)$ при нагревании и охлаждении наблюдалась в интервале $1380\text{--}1400^\circ\text{C}$. Длина образца при 1450°C в режиме изотермической выдержки уменьшается.

Приблизительно такой же формы, как и на кривой $\Delta l/l_0(T)$ при переходе $O\text{--}R$ образца LaFeO_3 , обнаружены аномалии в районах фазовых переходов $O\text{--}R$ в LaCrO_3 и SmAlO_3 . Из анализа кривых $\Delta l/l_0(T)$ в районах фазовых превращений можно заключить, что переходы $O\text{--}R$ в перовскитах являются переходами 1 рода и характеризуются малой пластичностью превращения, что, по-видимому, обусловлено незначительным изменением объемов ячеек при превращениях.

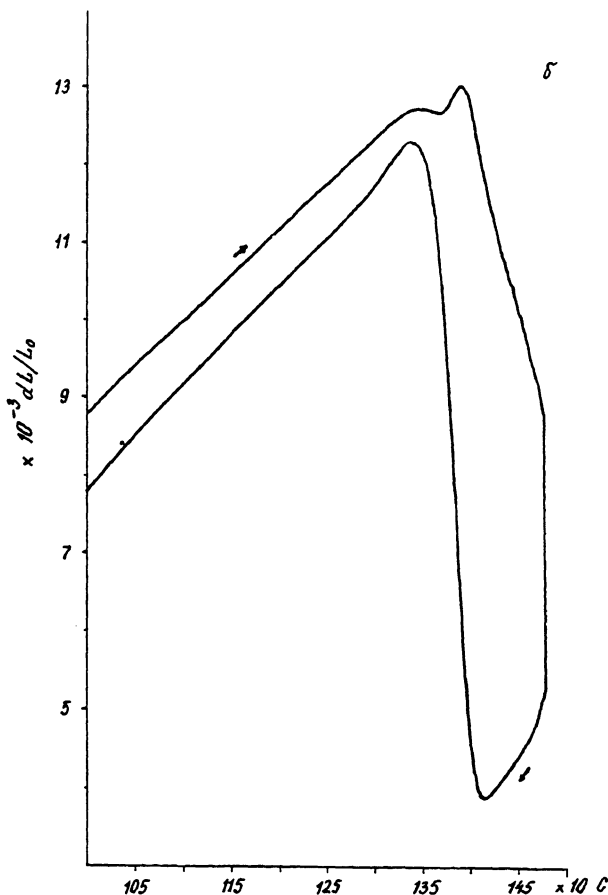


Рис. 1. (продолжение).

Измерения PrFeO_3 и NdFeO_3 были проведены в режиме нагрева до 1480°C , выдержки 30 мин и охлаждения. До 1300°C дилатометрические кривые этих образцов характеризуются, как при нагреве, так и при охлаждении, линейной зависимостью удлинения от температуры. При высоких температурах на зависимостях $\Delta l/l_0(T)$ PrFeO_3 и NdFeO_3 при нагреве и охлаждении наблюдаются резко выраженные аномалии (рис. 1, б).

При охлаждении в интервалах $1397\text{--}1353^\circ\text{C}$ (PrFeO_3) и $414\text{--}1345^\circ\text{C}$ (NdFeO_3) наблюдается значительное скачкообразное удлинение образцов. При повторных измерениях на том же образце NdFeO_3 форма кривой $\Delta l/l(T)$ при нагреве сохранялась, величина скачка при обратном превращении при каждом последующем измерительном цикле не-

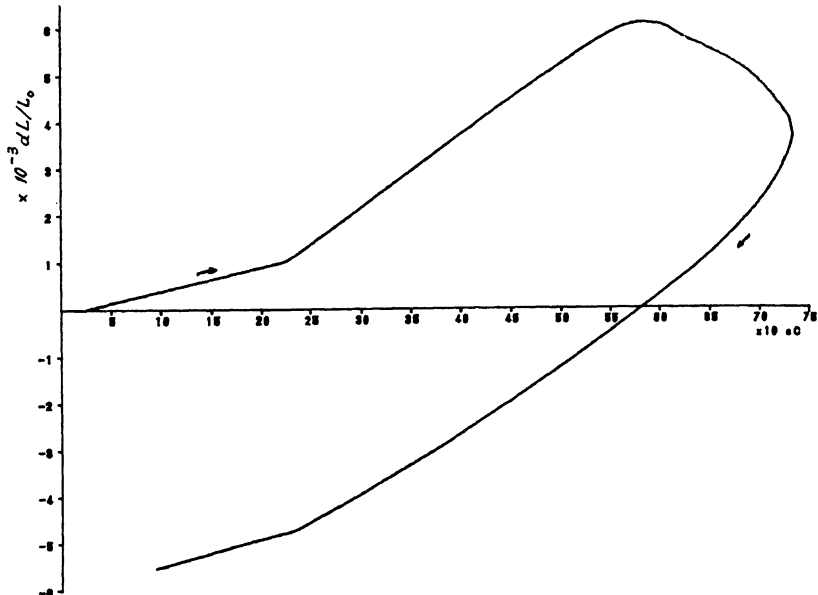


Рис. 2. Зависимость $\Delta l/l_0(T)$ для BiVO_4 , $T_{\text{max}} = 735^\circ\text{C}$, выдержка 2 мин.

сколько уменьшалась. Выдержка при 1480°C сопровождалась уменьшением длины образцов.

На дилатометрической кривой SmFeO_3 , измеренной в режиме нагрева до 1500°C , выдержки 30 мин и охлаждения, никаких аномалий не наблюдалось. Выше 1350°C происходит пластическая деформация образца под действием толкателя дилатометра.

Известно [3], что в системе $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3$ в случае Ln-La-Nd образуется только одно соединение — перовскит LnFeO_3 , а в случае Ln-Sm-Dy — два соединения: перовскит LnFeO_3 и гранат $\text{Ln}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$. В работе [4] в системах $\text{Ln}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Ln-Eu-Er) выявлено образование эвтектик состава $\approx 15\% \text{Ln}_2\text{O}_3$, $85\% \text{Fe}_2\text{O}_3$. Температура образования эвтектики в случае Ln-Eu — 1460°C , в остальных системах она так же лежит в интервале $1400\text{--}1500^\circ\text{C}$. Это позволяет предположить образование приблизительно при этих температурах эвтектик в системах $\text{LnFeO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Ln-La-Nd). Поэтому мы считаем, что аномалии, наблюдаемые при высоких температурах на кривых $\Delta l/l_0(T)$ LaFeO_3 , PrFeO_3 и NdFeO_3 , обусловлены появлением в образцах эвтектических расплавов. В системе $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ образуется соединение $\text{Sm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, а в системе гранат-перовскит при $T < 1500^\circ\text{C}$ эвтектик не выявлено [4]. Поэтому на кривой $\Delta l/l_0(T)$ SmFeO_3 при нагревании до 1500°C аномалий не обнаружено.

Анализируя дилатометрические кривые LaFeO_3 , PrFeO_3 и NdFeO_3 , можно сделать следующие предположения:

1. При появлении эвтектики образцы переходят в сверхпластическое состояние и могут деформироваться под действием толкателя дилатометра. Деформация в этом случае осуществляется в значительной мере обратимыми носителями (перестройка системы структурных доменов, обратимое смещение дефектов [5] и т.п.), и при охлаждении в процессе кристаллизации эвтектики эта деформация восстанавливается.

2. В процессе деформации при образовании эвтектики протекает два конкурирующих процесса перестройки доменной структуры, один из которых вызывает увеличение, а другой уменьшение длины образца.

Обратимая деформация образцов при появлении эвтектики, возможно, осуществляется следующим образом:

Как известно, эвтектики характеризуются высокой энергией смачивания. Поэтому давление, оказываемое эвтектикой на зерна вследствие кривизны поверхности при размерах зерен 1–10 мкм, составляет порядка 1–10 МПа. Если это давление одноосно, то его достаточно, чтобы вызвать переключение ферроэластических микродоменов в образце. Внешнее давление, оказываемое дилатометром на образец, по-видимому, приводит к перераспределению эвтектики в образце, что вызывает упорядоченную перестройку доменной структуры и, как следствие, обратимую деформацию образца. При кристаллизации эвтектики доменная структура переключается в обратном направлении, что выявляется как скачок длины образца при охлаждении.

Появление эвтектики не всегда сопровождается обратимым переключением доменной структуры под действием малой внешней нагрузки. При нагревании ферроэластика BiVO_4 обнаружены две аномалии, тогда как при охлаждении — одна (рис. 2). Низкотемпературная аномалия обусловлена ферроэластическим фазовым превращением II рода, а высокотемпературная — плавлением эвтектики в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--V}_2\text{O}_5$. Как видно из рис. 2, кристаллизация не сопровождается аномалиями на дилатометрической кривой.

Работа поддержана Фондом фундаментальных исследований Республики Беларусь.

Список литературы

- [1] *Contures J., Contures J.P.* // J. Sd. St. Chem. 1984. V. 52. N 4. P. 95–100.
- [2] *Geller S., Raccah P.M.* // Phys. Rev. 1970. V. 132. P. 1167–1172.
- [3] *Katsura T., Sekine T., Kitayama K., Sugihara T., Kimizuka N.* // J. Sol. St. Chem. 1978. V. 23. N 1–2. P. 43–57.
- [4] *Beretka J.* // Austral. J. Appl. Phys. 1964. V. 15. N 1. P. 1–9.
- [5] *Лузачев В.А., Кузьмин С.Л., Каменцева З.П.* Эффект памяти формы. Л.: 1987. 216 с.