

## ТЕПЛОЁМКОСТЬ И ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ ТАНТАЛАТА ИТТРИЯ

А. В. Хорошилов<sup>1</sup>, А. А. Ашмарин<sup>1</sup>, В. Н. Гуськов<sup>1,\*</sup>, Е. Г. Сазонов<sup>2</sup>, К. С. Гавричев<sup>1</sup>,  
академик РАН **В.М. Новоторцев**

Поступило 12.07.2018 г.

Методами адиабатической и дифференциальной сканирующей калориметрии измерены изобарные теплоемкости двух моноклинных ( $M'$  и  $M$ ) модификаций ортотанталата иттрия при температурах 5–1300 К. Показано, что различие в строении кристаллических решёток  $M'$  и  $M$  фаз слабо влияет на теплоёмкость, а разность теплоемкостей этих фаз  $C_p(M) - C_p(M')$  невелика, всегда положительна и нарастает в области самых низких температур. Определены изменения параметров кристаллической решётки  $M$ - $YTaO_4$  от температуры в диапазоне 300–1173 К.

*Ключевые слова:* иттрия танталат, теплоёмкость, термическое расширение.

DOI: <https://doi.org/10.31857/S0869-56524842181-183>

Ортотанталаты редкоземельных элементов (РЗЭ) характеризуются высокой плотностью, химической стойкостью и биологической инертностью. Это наряду с уникальными физико-химическими свойствами определяет перспективность ортотанталатов для создания функциональных материалов. Повышенное внимание к ортотанталатам РЗЭ и, в частности к  $YTaO_4$ , связано с возможностью их использования в качестве основы термобарьерных материалов для энергетических газотурбинных установок, а также в качестве стабилизирующих добавок к диоксиду циркония [1, 2].

Ортотанталат иттрия кристаллизуется в моноклинной сингонии  $M$  (фергюссонит) и при температуре ~1700 К обратимо переходит в высокотемпературную тетрагональную модификацию  $T$  (шеелит) [3]. В тех случаях, когда используют обычные методы синтеза сложных оксидов, например золь-гель или соосаждение из растворов с последующим отжигом, образуется моноклинный ортотанталат  $M'$ , а иногда получают и более симметричную форму — тетрагональный ортотанталат  $T'$  [4]. Нагревание модификации  $T'$  приводит к необратимому превращению ортотанталата иттрия в моноклинную форму  $M'$ , которая вполне устойчива до температуры ~1700 К, однако при дальнейшем повышении температуры происходит необратимый переход в моноклинную модификацию  $M$  с удвоением параметра  $b$  и, соответственно, числа формульных

единиц. Аналогичную картину мы наблюдали для ортотанталата гадолиния [5], причём было зафиксировано одновременное существование двух моноклинных модификаций  $M$  и  $M'$ , так что из двух возможных схем структурных превращений



предпочтительной является вторая. В любом случае при охлаждении обратного превращения в  $M'$  не наблюдается. Это позволяет считать  $M'$ -модификацию метастабильной. Так как модификация  $M'$  устойчива до высоких температур (~1700К), представлялось интересным определить влияние структурных различий на изобарную теплоёмкость этих фаз. В работе [6] нами представлены результаты измерения низкотемпературной теплоемкости  $M'$ -ортотанталата иттрия, а в настоящем исследовании была измерена низкотемпературная теплоёмкость  $M$ - $YTaO_4$  методом адиабатической калориметрии (5–350 К) и высокотемпературная теплоёмкость  $M'$ - и  $M$ - $YTaO_4$  методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) (330–1400 К). Как и  $M'$ - $YTaO_4$ , стабильный  $M$ - $YTaO_4$  был синтезирован методом обратного осаждения с последующим прокаливанием при более высоких температурах, чем  $M'$ - $YTaO_4$ . Параметры кристаллических решёток, определённые методом порошковой дифрактометрии при комнатной температуре, составили:

$$M': a = 5,293(1) \text{ \AA}; b = 5,445(1) \text{ \AA}; c = 5,108(1) \text{ \AA}; \\ \beta = 96,45(2)^\circ, V^3 = 146,23 \text{ \AA}^3;$$

$$M: a = 5,325(2) \text{ \AA}; b = 10,934(2) \text{ \AA}; c = 5,051(1) \text{ \AA}; \\ \beta = 95,19(4)^\circ, V^3 = 298,88 \text{ \AA}^3.$$

<sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской Академии наук, Москва  
<sup>2</sup>ООО «Технологические системы защитных покрытий», Москва  
\*E-mail: guskov@igic.ras.ru

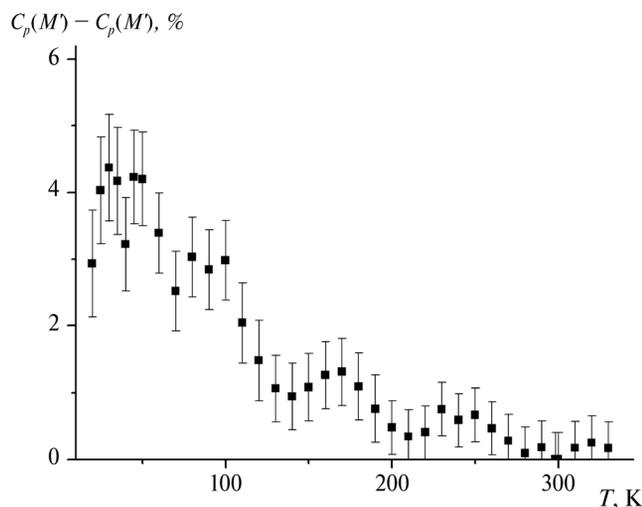


Рис. 1. Разность низкотемпературных теплоёмкостей  $M$ - и  $M'$ - $\text{YTaO}_4$ .

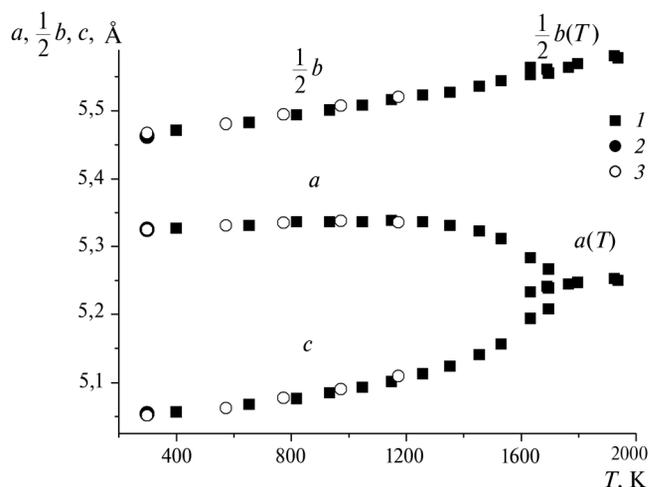


Рис. 2. Температурная зависимость параметров кристаллической ячейки  $M\text{-YTaO}_4$ : 1 – данные [9], 2, 3 – настоящая работа.

Таблица 1. Зависимость параметров кристаллической решётки  $M\text{-YTaO}_4$  от температуры 300–1600 К,  $\sum_{i=0}^n a_i T^i$

$a$	$a(T), \text{Å}$	$b(T), \text{Å}$	$c(T), \text{Å}$	$V^3, \text{Å}^3 (300\text{--}900 \text{ К})$
$a_0$	$5,32938 \pm 0,02484$	$5,45261 \pm 0,00284$	$5,07094 \pm 0,02059$	$290,960 \pm 0,297$
$a_1$	$-(6,67343 \pm 1,66613) \cdot 10^{-4}$	$(4,25927 \pm 0,60063) \cdot 10^{-5}$	$-(1,59992 \pm 1,08328) \cdot 10^{-4}$	$(57,500 \pm 8,936) \cdot 10^{-4}$
$a_2$	$(2,68156 \pm 4,03443) \cdot 10^{-7}$	$(1,07101 \pm 0,28998) \cdot 10^{-8}$	$(4,16642 \pm 1,89733) \cdot 10^{-7}$	$(1,9031 \pm 0,5987) \cdot 10^{-7}$
$a_3$	$-(3,89103 \pm 4,50765) \cdot 10^{-10}$		$-(3,46339 \pm 1,35016) \cdot 10^{-10}$	
$a_4$	$(2,72846 \pm 2,35949) \cdot 10^{-13}$		$-(1,08963 \pm 0,33577) \cdot 10^{-13}$	
$a_5$	$-(7,70815 \pm 4,68051) \cdot 10^{-17}$			
$R^2$	0,99653	0,9953	0,9969	0,9993

Полученные значения хорошо согласуются с данными [7, 8].

На рисунке 1 приведена разность изобарных низкотемпературных теплоемкостей двух моноклинных фаз  $C_p(M) - C_p(M')$ . Различия в значениях теплоемкости невелико, однако выходит за пределы доверительного интервала и наибольших относительных значений достигает в области самых низких температур. Измерения при высоких температурах (330–1400 К) позволили описать изобарную теплоемкость в общепринятом виде уравнением Майера–Келли:

$$C_p(M), \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}) = 141,89 + 0,011\,588T - 2663\,694/T^2, \quad (3)$$

$$C_p(M'), \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}) = 135,75 + 0,010\,951 \cdot T - 1\,942\,740/T^2. \quad (4)$$

Температурная зависимость разности теплоемкостей составляет

$$C_p(M) - C_p(M'), \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}) = 6,14 + 0,000\,6337 \cdot T - 720\,954/T^2 \quad (5)$$

и также всегда положительна, однако максимальное значение не превышает 4,2%, что сравнимо с погрешностями метода дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Тем не менее можно утверждать, что высокотемпературная теплоемкость стабильной фазы несколько выше, так же, как и в случае низких температур, несмотря на более высокую плотность  $M'$ -модификации. Необходимо отметить, что на зависимостях теплоемкостей от температуры для обеих фаз отсутствуют какие-либо аномалии в интервале температур 5–1400 К.

Так как в литературе имеется информация по использованию танталата иттрия как высокотемпературного материала, представляло интересным определить влияние нагревания на параметры моноклинной решетки.

Температурные зависимости параметров решетки стабильной моноклинной фазы были измерены на дифрактометре Shimadzu с приставкой HA-1001 для проведения высокотемпературных

исследований в области 300–900 К. Рисунок 2 позволяет сравнить результаты определения параметров в сравнении с данными работы [9]. Видно их полное совпадение. Повышение температуры приводит к закономерному уменьшению параметра  $a$  и увеличению параметра  $c$  вплоть до полного выравнивания значений при достижении температуры превращения  $YTaO_4$  в тетрагональную модификацию  $T$ . Одновременно наблюдается практически линейное увеличение параметра  $b$ . Аналитический вид температурных зависимостей параметров кристаллической решётки  $M-YTaO_4$ , а также объёма элементарной ячейки ( $Z = 4$ ) приведен в табл. 1 по совокупности наших значений и данных работы [9] в виде полиномов вида  $\sum_{i=0}^n a_i T^i$ . Из рис. 2 видно, что фазовое превращение

из  $M$  в  $T$  фазу протекает постепенно без скачкообразного изменения параметров решётки в точке превращения, аналогично переходам второго рода. Это позволяет предположить, что в процессе циклических изменений температуры не произойдёт разрушения целостности термобарьерного покрытия.

Исследование выполнено за счёт гранта Российского научного фонда (проект № 18–13–00025) с использованием оборудования ЦКП ИОНХ РАН.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang J., Chong X.Y., Zhou R., Feng J. // *Scr. Materialia*. 2017. V. 126. P. 24. DOI:10.1016/j.scriamat.2016.08.019.
2. Feng J., Shian S., Xiao B., Clarke D.R. // *Phys. Rev.* 2014. B. V. 90. P. 094102-1. DOI: 10.1103/PhysRevB.90.094102.
3. Арсеньев П.А., Глушкова В.Б., Евдокимов А.А. и др. Соединения редкоземельных элементов. Цирконаты, гафнаты, ниобаты, танталаты, антимонаты. М.: Наука, 1985. 261 с.
4. Mather S. A., Davies P.K. // *J. Amer. Ceram.Soc.* 1995. V. 78. P. 273–274.
5. Рюмин М.А., Сазонов Е.Г., Гуськов В.Н. и др. // Неорган. материалы. 2017. Т. 53. С. 737. DOI: 10.7868/S0002337X17070120.
6. Рюмин М.А., Сазонов Е.Г., Гуськов В.Н. и др. // Неорган. материалы. 2016. Т. 52. С. 1223. DOI: 10.7868/S0002337X16110142.
7. Wolten G.M. // *Acta Crystallogr.* 1967. V. 23. P. 939. DOI: 10.1107/S0365110X67004098.
8. ICCD PDF-2 # 24–1415
9. Shian S., Sarin P., Gurak M., Baram M., Kriven W.M., Clarke D.R. // *Acta Materialia*. 2014. V. 69. P. 196. DOI:10.1016/j.actamat.2014.01.054.

## HEAT CAPACITY AND THERMAL EXPANSION OF YTTRIUM TANTALATE

A. V. Khoroshilov, A. A. Ashmarin, V. N. Guskov, E. G. Sazonov, K. S. Gavrichev,

Academician of the RAS **V. M. Novotortsev**

Received July 12, 2018

The isobaric heat capacities of two monoclinic ( $M'$  and  $M$ ) modifications of yttrium orthotantalate at temperatures 5–1300 K have been measured by the adiabatic and differential scanning calorimetry methods. It has been demonstrated that the difference in structure between the crystal lattices of  $M'$  and  $M$  has small effect in the heat capacity, and the difference between the heat capacities of these phases  $C_p(M) - C_p(M')$  is small, always positive, and increases in the range of the lowest temperatures. The unit cell parameters of  $M-YTaO_4$  have been determined as a function of temperature in the range 300–1173 K.

*Keywords:* ittria orthotantalates, heat capacity, thermal expansion.