

19,11

Высокотемпературная теплоемкость и термическое расширение FeTa_2O_6

© Р.И. Гуляева, С.А. Петрова, В.М. Чумарев, А.Н. Мансурова

Институт металлургии УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

E-mail: pcmlab@mail.ru, gulroza@mail.ru, danaus@mail.ru

Поступила в Редакцию 18 апреля 2019 г.

В окончательной редакции 15 мая 2019 г.

Принята к публикации 16 мая 2019 г.

Теплоемкость синтезированного танталата железа FeTa_2O_6 измерена в температурном диапазоне 323–1103 К методом отношений на термоанализаторе совмещенной термогравиметрии и сканирующей калориметрии. Определены температуры фазовых переходов. Методом высокотемпературной рентгеновской дифракции изучены структурные изменения и термическое расширение оксида в интервале 300–1173 К. Температурные зависимости параметров элементарной ячейки аппроксимированы полиномами третьей степени. Из полученных данных рассчитаны значения коэффициентов термического расширения и оценены факторы анизотропии.

Ключевые слова: танталат железа, теплоемкость, термическое расширение.

DOI: 10.21883/FTT.2019.10.48281.459

1. Введение

Ферротапиполит (FeTa_2O_6) — природный минерал, относящийся к группе соединений с общей формулой $\text{A}^{2+}\text{B}_2^{5+}\text{O}_6$ с тетрагональной структурой. Танталит $(\text{Fe}, \text{Mn})(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_6$ — наиболее распространенный танталсодержащий минерал тетрагональной модификации со структурой трирутила. Авторы [1–3] указывают на существование в танталите твердых растворов со структурами рутила (FeNb_2O_6 , MnNb_2O_6 и MnTa_2O_6) и трирутила (FeTa_2O_6). Например, образование твердого раствора FeNb_2O_6 с колумбитовой структурой в NbO_2 с трирутиловой структурой подтверждено в работе [4]. Фазовые отношения в оксидной системе Fe–Ta–O при 1473 К в зависимости от парциального давления кислорода рассмотрены в работах [5,6].

Магнитные свойства и теплоемкость поликристаллических образцов FeTa_2O_6 в низкотемпературных диапазонах были измерены при 2–60 К в работах [7–9] и при 2–300 К в статье [10]. Исследование антиферромагнитных свойств и теплоемкости монокристаллического образца FeTa_2O_6 было выполнено в области температур 2–250 К [11,12]. Согласно литературным данным, оксид FeTa_2O_6 имеет температуру антиферромагнитного упорядочения при $T_N \approx 8$ К. Изменения теплоемкости FeTa_2O_6 в низкотемпературной области по данным из различных литературных источников представлены на рис. 1. Данные о температурных зависимостях теплоемкости поликристаллического и монокристаллического образцов [7–12] ограничиваются температурным диапазоном 2–313 К. Экспериментальные значения теплоемкости монокристаллического оксида [11] располагаются значительно выше данных работы [10] что, по-видимому, является результатом отличия методик измерения и

свойств образцов. Исходя из результатов исследований термического расширения и магнетокалорических эффектов монокристаллического образца, сделано заключение о существовании небольшого структурного перехода FeTa_2O_6 в ромбоэдрическую форму при температурах, ниже T_N [12]. Данных по измерению высокотемпературной теплоемкости, термического расширения и других сведений о фазовых переходах FeTa_2O_6 нами не выявлено. Имеются лишь данные о термическом расширении образцов природного колумбита в температурном диапазоне 298–1173 К [13].

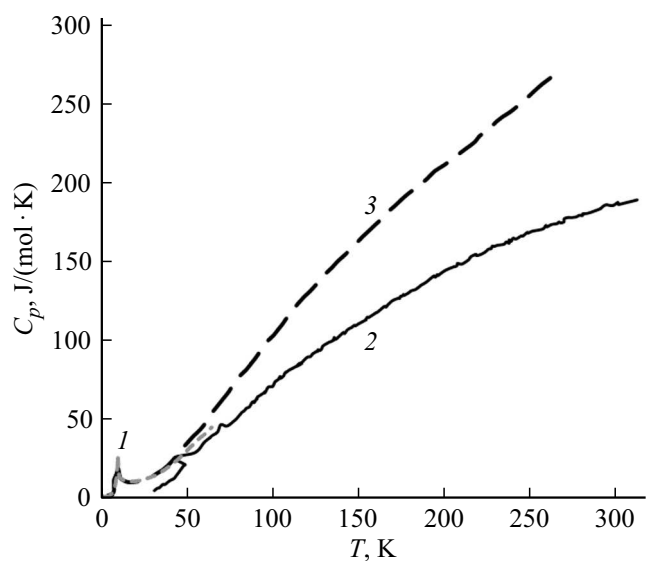


Рис. 1. Литературные данные о температурных зависимостях молярной теплоемкости поликристаллических (1,2) и монокристаллического (3) образцов FeTa_2O_6 : 1 — [8], 2 — [10], 3 — [11].

Целью настоящей работы явилось измерение высокотемпературной теплоемкости и термического расширения FeTa_2O_6 при нагревании.

2. Эксперимент

Синтез оксида FeTa_2O_6 из спрессованной (100 МПа) порошковой смеси FeO (99.2%) и Ta_2O_5 (99.9%) выполнен нагревом при 1473 К в течение 12 h в потоке гелия (99.995% He). Оксид железа (II) получен путем нагрева спрессованной смеси Fe_2O_3 (марка „ч“) и Fe (карбонильное) в течение 360 h при 973 К в герметизированной кварцевой ампуле, а оксид Ta_2O_5 — окислением танталового порошка металлургического сорта „Б“ (99.5% Ta, 0.3% O, 0.2% N) при двукратном нагреве (1373 К) на воздухе в течение 4 h.

Фазовый состав и кристаллическую структуру синтезированного образца определяли по данным рентгеновской дифракции, полученным на дифрактометре D8 ADVANCE, с использованием программного пакета DIFFRAC^{plus}: EVA [14] и базы данных Международного центра дифракционных данных (ICDD) PDF4 [15]. Расчет параметров элементарных ячеек (ПЭЯ) проводили методом наименьших квадратов в программе Celref [16]. Количественный фазовый состав оценили методом полнопрофильного анализа по Ритвельду [17] с использованием программы TOPAS [18].

Высокотемпературные исследования термического расширения образца методом рентгеновской дифракции проводили на дифрактометре D8 ADVANCE (Cu-K α излучение, 34 kV, 40 mA, позиционно-чувствительный детектор VÅNTEC-1, β фильтр), оснащенный высокотемпературной камерой XRK900 (Anton Paar), на платиновой подложке в вакууме ($P = 10^{-6}$ bar). Скорость нагрева составляла $0.5 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$, шаг — 50 K, интервал температур — 300–1173 K. Полнопрофильное уточнение структуры FeTa_2O_6 проводили по методу Ритвельда [17]. Для количественной характеристики расширения FeTa_2O_6 при нагреве рассчитаны значения коэффициентов термического расширения (КТР) в исследованном температурном интервале и оценены структурные изменения [19,20].

Эксперименты по измерению теплоемкости оксида проведены на термоанализаторе совмещенной термогравиметрии и калориметрии NETZSCH STA 449C Jupiter с использованием специального сенсора — ДСК-С_p в платиновых тиглях с крышками. Теплоемкость FeTa_2O_6 определена методом отношений, согласно стандарту ASTM [21]. Измерения теплоемкости проведены в динамическом режиме при нагреве со скоростью $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ в токе аргона (99.998% Ar, $50 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$) в температурных диапазонах 323–547 K, 496–906 K, 821–1203 K и в изотермических режимах нагрева в течение 15 и 10 min до и после динамического сегмента, соответственно. В качестве стандарта использован образец сертифицированного монокристалла синтетическо-

го сапфира Национального бюро стандартов (National Bureau of Standards — NBS) массой 55.81 mg, высотой 0.5 mm и диаметром 6.0 mm. Масса порошкообразного образца FeTa_2O_6 составила 70.72 mg. Методика измерения теплоемкости включала в себя измерения тепловых потоков DSC пустых тиглей (базовая линия), эталона (сапфира), а также исследуемого образца. Измерения сопровождались получением воспроизводимых данных тепловых потоков DSC базовой линии и сапфира. При определении численных значений теплоемкости использованы стандартные функции и настройки программного пакета NETZSCH Proteus Thermal Analysis [22]. Такая методика измерений высокотемпературной теплоемкости была применена ранее в работах [23–25].

Температуры фазовых превращений определены при двукратном нагревании в диапазоне 303–1923 K и охлаждении образца до 1673 K со скоростью $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ на термоанализаторе NETZSCH STA 449 F3 Jupiter с использованием ДСК сенсора. Опыты проведены в тиглях из сплава платины с крышками и подложками из Al_2O_3 при нагревании в потоке аргона высокой чистоты (99.998% Ar). Масса порошкообразного образца FeTa_2O_6 составила 17.93 mg.

3. Результаты и обсуждение

По результатам рентгенофазового анализа дифрактограмма синтезированного образца FeTa_2O_6 (рис. 2) содержала отражения типичные для тапиолита (PDF 01-085-0072 [15]) и незначительное количество оксида тантала (V) (PDF 04-018-7031 [15]). Уточнение параметров элементарной ячейки показало, что FeTa_2O_6 имел кристаллическую решетку тетрагональной сингонии (пр.гр. $P4_2/mmm$ (136), $Z = 2$) с параметрами элементарной ячейки (ПЭЯ): $a = 4.7539(1) \text{ \AA}$; $c = 9.2016(1) \text{ \AA}$; $V = 207.954(6) \text{ \AA}^3$, близкими к справочным (PDF 01-085-0072). Полнопрофильный анализ дифрактограммы по методу Ритвельда показал, что количество пентоксида, содержащегося в образце, не превышало 2%. Результат полнопрофильного уточнения (дифрактограмма образца, расчетный спектр, разностная кривая и штрих-диаграммы обеих фаз) приведены на рис. 2.

Для определения фазовых превращений в оксиде выполнен термический анализ синтезированного оксида путем двукратного нагрева в потоке аргона. Согласно термограмме образца FeTa_2O_6 (рис. 3), на кривой DSC при повторном нагреве в диапазоне 303–1923 K зарегистрирован слабый эндотермический эффект с температурами начала при $1691 \pm 5 \text{ K}$ и максимума при 1699 K, вероятно, обусловленный, разупорядочением оксида, что требует дополнительного изучения. Кроме этого при нагреве определен эндотермический эффект с температурами начала и максимума при $1887 \pm 5 \text{ K}$ и 1899 K, а при охлаждении — температура начала эффекта составила 1860 K. Полученные эффекты, обусловленные плавлением FeTa_2O_6 при нагреве и кристаллизацией

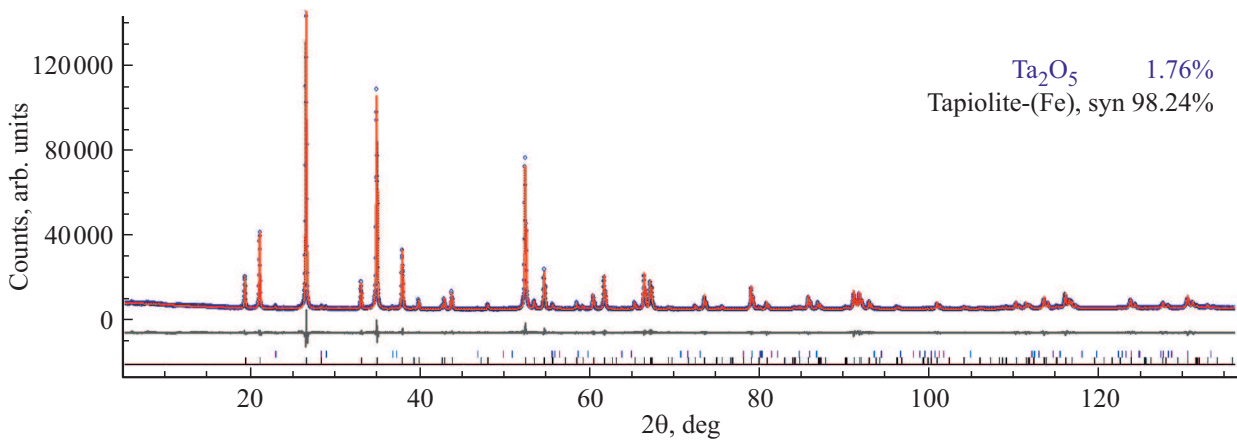


Рис. 2. Дифрактограмма образца $FeTa_2O_6$ при комнатной температуре с результатами полнопрофильного анализа: экспериментальный (точки) и расчетный (линия) профили, разностная кривая и штрих-диаграммы присутствующих фаз (вверху — Ta_2O_5 , внизу — $FeTa_2O_6$).

при охлаждении, указывают на склонность оксида к переохлаждению. Других эффектов при охлаждении до 1673 К не выявлено. Следует отметить, что масса образца в ходе эксперимента практически не изменялась.

Результаты измерений теплоемкости $FeTa_2O_6$ в температурных диапазонах 323–547 К, 496–906 К, 821–1073 К представлены в виде совмещенной температурной зависимости (рис. 4, табл. 1). Экспериментальные данные величин молярной теплоемкости аппроксимированы с использованием функций программного комплекса HSC-6.1 [26] уравнением

$$C_{p,m} = 197.40 + 47.83 \cdot 10^{-3} T - 31.78 \cdot 10^5 T^{-2} - 19.72 \cdot 10^{-6} T^2. \quad (1)$$

При аппроксимации экспериментальных данных ошибка была менее $\pm 1.3\%$. Рассчитанная по уравнению (2) величина $C_{p,m}$ (298.15) $FeTa_2O_6$ составила $174.16 \pm 1.74 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$.

Экспериментальные результаты температурной зависимости молярной теплоемкости $FeTa_2O_6$ приведены

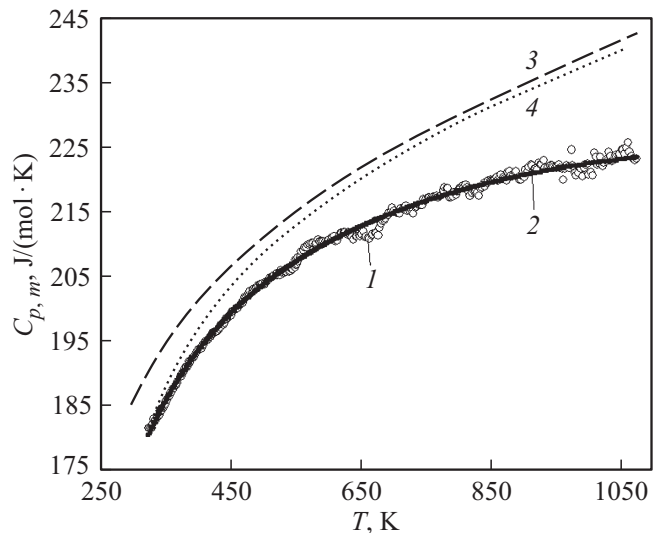


Рис. 4. Температурные зависимости молярной теплоемкости $FeTa_2O_6$: 1 — экспериментальные данные; 2 — аппроксимация экспериментальных данных уравнением (1); 3 — расчет по правилу Неймана–Коппа; 4 — расчет по эмпирическому уравнению (2).

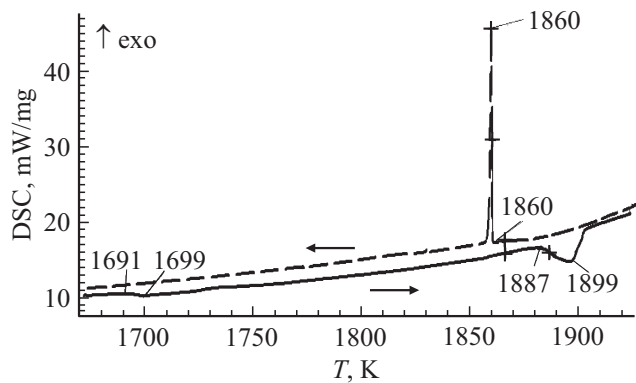


Рис. 3. Термограмма $FeTa_2O_6$ при нагреве и охлаждении со скоростью $10 K \cdot min^{-1}$ в потоке аргона.

(рис. 4) в сравнении с зависимостью, рассчитанной по правилу Неймана–Коппа, основанного на аддитивном сложении значений молярных теплоемкостей простых оксидов [27]. Данные теплоемкостей оксидов FeO и Ta_2O_5 в интервале температур 298–1100 К заимствованы из базы данных HSC-6.1 [26]. Рассчитанные по правилу Неймана–Коппа величины теплоемкостей превышают экспериментальные данные во всем измеренном температурном интервале. Расчетная по методу Неймана–Коппа величина $C_{p,m}$ (298.15) составила $184.86 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$. Величина $C_{p,m}$ (298.15), оцененная исходя из литературных данных [10], равна $184.56 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$. Отличия экспериментальных ве-

Таблица 1. Экспериментальные значения молярной теплоемкости и расчетные величины $H^0(T)-H^0(323.15)$, $S^0(T)-S^0(323.15)$ и $\Phi^0(T)$ оксида FeTa_2O_6 в зависимости от температуры

T, K	$C_{p,m}, \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	$H^0(T)-H^0(323.15), \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$S^0(T)-S^0(323.15), \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	$\Phi^0(T), \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
323.15	181.5	—	—	—
373.15	189.5	9.26	26.64	1.78
423.15	196.0	18.92	50.93	6.19
473.15	201.9	28.87	73.15	12.08
523.15	205.4	39.05	93.58	18.96
573.15	210.1	49.40	112.5	26.31
623.15	211.7	59.91	130.0	33.86
673.15	211.5	70.53	146.5	41.72
723.15	215.1	81.27	161.8	49.42
773.15	217.4	92.09	176.3	57.19
823.15	217.8	103.0	190.0	64.87
873.15	219.7	114.0	202.9	72.38
923.15	222.5	125.0	215.2	79.81
973.15	224.6	136.1	226.9	87.08
1023.15	222.4	147.2	238.0	94.16
1073.15	223.1	158.3	248.6	101.07

Таблица 2. Коэффициенты полинома $a(c, V) = p_0 + p_1T + p_2T^2 + p_3T^3$ зависимостей параметров элементарной ячейки (ПЭЯ) FeTa_2O_6 от температуры в интервале 323–1173 К

ПЭЯ	Коэффициенты полиномов, Å				R^2
	p_0	$p_1T \cdot 10^{-3}$	$p_2T^2 \cdot 10^{-6}$	$p_3T^3 \cdot 10^{-9}$	
a	4.74716(65)	0.0241(30)	-0.0101(42)	0.0083(19)	0.99977
c	9.1868(11)	0.0378(48)	0.0439(69)	-0.0111(30)	0.99995
V	207.027(74)	2.97(34)	0.10(48)	0.50(21)	0.99989

Примечание. R^2 — фактор достоверности. Цифры в скобках обозначают погрешность двух последних знаков числа.

личин молярной теплоемкости FeTa_2O_6 и литературных данных, по-видимому, связаны с условиями синтеза образцов и методиками измерения теплоемкости.

Коэффициенты A , B и C нормализованного уравнения температурной зависимости теплоемкости оксида FeTa_2O_6

$$C_{p,m} = A + B \cdot 10^{-3} T + C \cdot 10^5 T^{-2}, \quad (2)$$

находили согласно работам [28,29] по формулам:

$$A = [T_{\text{пл}} \cdot 10^{-3} (C_{p,m}(298.15) + 4.7n) - 1.25n \cdot 10^5 T_{\text{пл}}^{-2} - 9.05n] / (T_{\text{пл}} \cdot 10^{-3} - 0.298), \quad (3)$$

$$B = (25.6n + 4.2n \cdot 10^5 T_{\text{пл}}^{-2} - C_{p,m}(298.15)) / (T_{\text{пл}} \cdot 10^{-3} - 0.298), \quad (4)$$

$$C = -4.2n, \quad (5)$$

где n — количество атомов в молекуле, $T_{\text{пл}}$ — экспериментальная температура плавления оксида (К), $C_{p,m}(298.15)$ — молярная теплоемкость оксида, полученная из экспериментальных данных ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$).

Рассчитанная по уравнениям (2)–(5) температурная зависимость теплоемкости оксида FeTa_2O_6 (рис. 4) несколько отличается от экспериментальных данных, а в области более высоких температур близка к результатам, полученным по правилу Неймана–Коппа.

Исходя из температурной зависимости молярной теплоемкости, рассчитаны величины изменения энтальпии $H^0(T)-H^0(323.15)$, энтропии $S^0(T)-S^0(323.15)$ и приведенной энергии Гиббса $\Phi^0(T)$ по известным уравнениям. Полученные значения $H^0(T)-H^0(323.15)$, $S^0(T)-S^0(323.15)$ и $\Phi^0(T)$ представлены в табл. 1.

Данные высокотемпературной рентгенографии подтвердили отсутствие фазовых превращений при нагреве оксида FeTa_2O_6 в интервале температур 300–1173 К (рис. 5). Температурные зависимости параметров элементарной ячейки, описанные полиномами третьей степени (рис. 6, табл. 2), свидетельствуют о возрастании их значений с ростом температуры. Отношение параметров c/a во всем температурном интервале возрастает по зависимости, описанной выражением

$$c/a = 0.0652 - 4.1518 \cdot 10^{-5} T + 0.2146 \cdot \ln T + 18.362/T^{0.5} - 21.111 \ln T/T \quad (6)$$

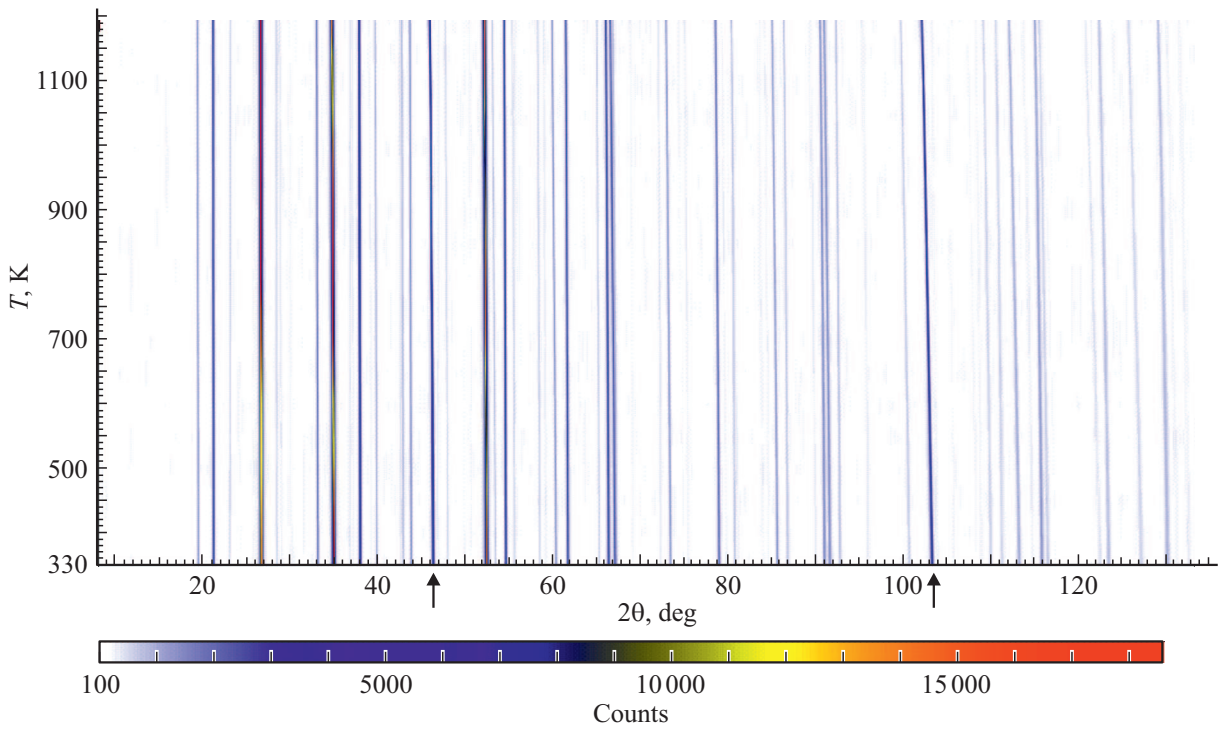


Рис. 5. X–Z проекция 3D изображения дифрактограмм FeTa_2O_6 , снятых последовательно при повышении температуры в интервале температур 300–1173 К. Стрелками показаны отражения от платиновой подложки.

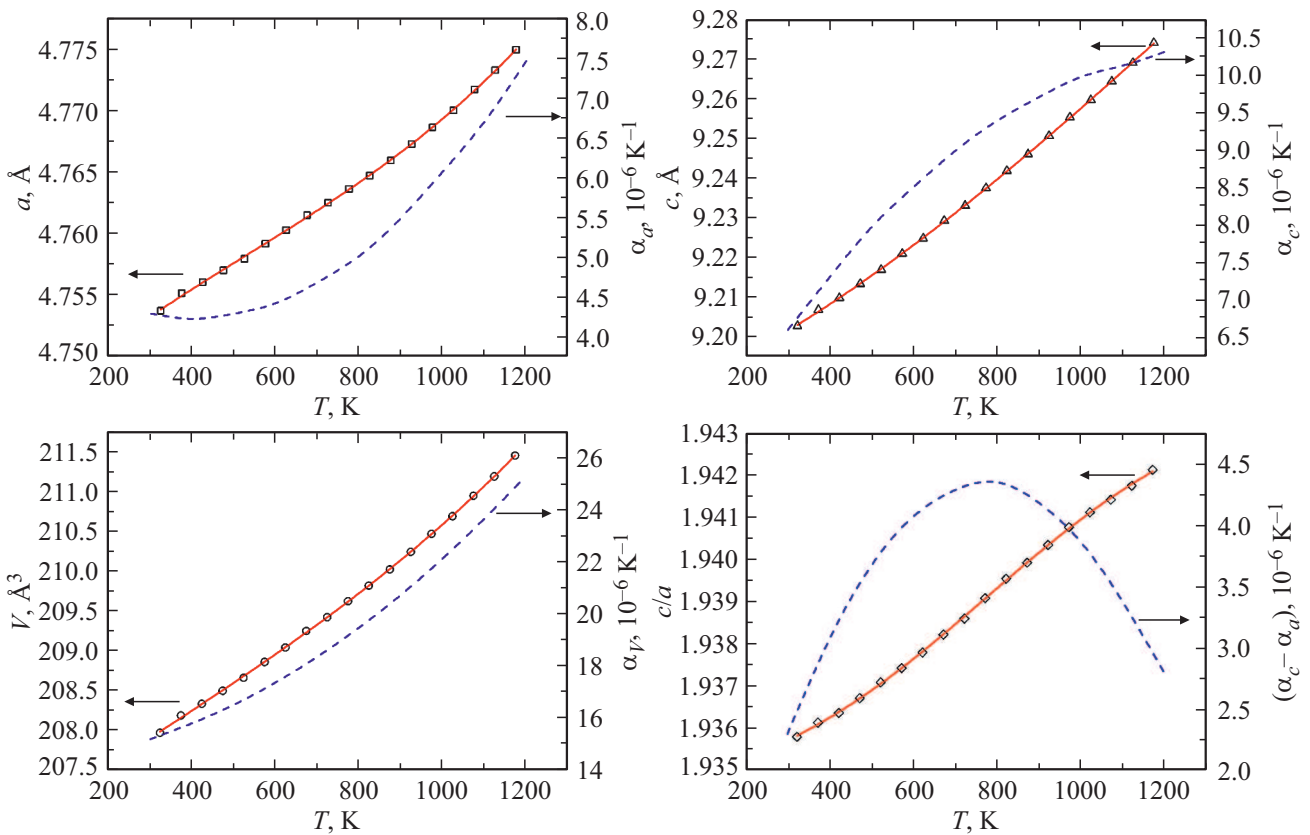


Рис. 6. Температурные зависимости параметров элементарной ячейки (a , c , V , c/a), фактора анизотропии $A = (|\alpha_c - \alpha_a|) \cdot 10^6$ и соответствующих коэффициентов термического расширения FeTa_2O_6 .

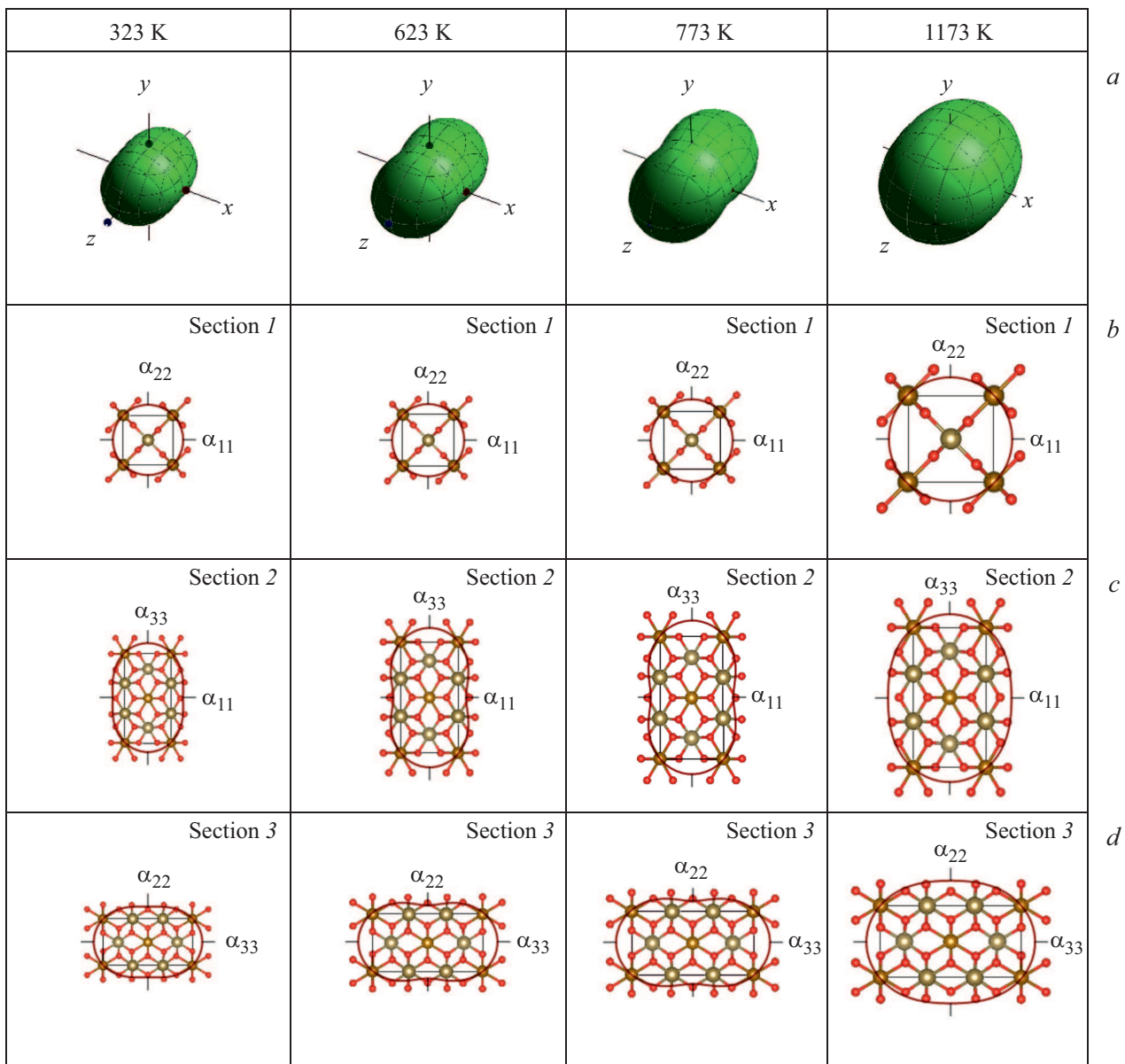


Рис. 7. Фигуры коэффициентов тензора термического расширения FeTa_2O_6 при 323, 623, 773 и 1173 К: *a* — трехмерные; *b–d* — двумерные проекции.

(фактор достоверности $R^2 = 0.9998$), что указывает на анизотропное расширение оксида. При этом кривая температурной зависимости c/a имеет небольшой перегиб в области 750 К (рис. 6).

На основе данных ПЭЯ рассчитаны коэффициенты термического расширения (α) при нагреве [20,30] (табл. 3). Исходя из расчетов, КТР всех параметров элементарной ячейки FeTa_2O_6 с повышением температуры от 300 до 1200 К возрастают в пределах значений: $\alpha_a = \alpha_b$ от $4.27 \cdot 10^{-6}$ до $7.52 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, α_c от $6.64 \cdot 10^{-6}$ до $10.26 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ и α_V от $15.18 \cdot 10^{-6}$ до $25.31 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Полученные данные показали, что величины α_c превышают значения α_a и, следовательно, α_b во всем исследованном интервале температур.

Значения КТР при 300 К хорошо согласуются с результатами [12], полученными методом дилатометрии для монокристаллического образца FeTa_2O_6 в области низких температур.

Для количественной оценки анизотропии термического расширения (A) использовали формализм Шнайдер–Эберхарда [31], примененный в работе [13] для природных колумбитов, в виде выражения $A = (\alpha_c - \alpha_a) \cdot 10^6$. Полученные данные подтверждают анизотропное расширение оксида FeTa_2O_6 , наиболее проявляющееся при температурах 700–800 К (табл. 3). Наименьшая анизотропия образца выявлена в области как низких (300–350 К), так и повышенных температур (1200 К). Трехмерные и двумерные фигуры тензоров термической

Таблица 3. Значения коэффициентов термического расширения параметров элементарной ячейки и фактора анизотропии $FeTa_2O_6$ при нагреве

T, K	Коэффициенты термического расширения $\cdot 10^6, K^{-1}$			A, K^{-1}
	$\alpha_a = \alpha_b$	α_c	α_v	
300	4.27(21)	6.64(17)	15.18(29)	4.74
400	4.22(12)	7.333(10)	15.77(19)	6.23
500	4.264(55)	7.955(46)	16.48(13)	7.38
600	4.417(40)	8.503(33)	17.34(12)	8.17
700	4.675(50)	8.978(42)	18.33(13)	8.61
800	5.037(50)	9.380(42)	19.45(13)	8.69
900	5.503(39)	9.709(33)	20.71(12)	8.41
1000	6.073(56)	9.965(47)	22.11(13)	7.78
1100	6.75(12)	10.149(10)	23.64(19)	6.80
1200	7.52(21)	10.26(18)	25.31(29)	5.48

Примечание. $\alpha_a, \alpha_b, \alpha_c, \alpha_v$ — КТР соответствующего параметра, A — фактор анизотропии: $A = (|\alpha_c - \alpha_a|) \cdot 10^6$.

Таблица 4. Изменение межатомных расстояний при нагревании $FeTa_2O_6$

Связь	Межатомные расстояния (Å) при температурах			
	323 K	623 K	773 K	1173 K
Ta–O1	2.047(5)	2.053(5)	2.062(5)	2.056(5)
Ta–O2(1)	1.984(5)	1.983(5)	1.989(5)	1.999(5)
Ta–O2(2)	1.965(6)	1.975(6)	1.978(6)	1.984(6)
Fe–O1	2.032(7)	2.033(7)	2.021(7)	2.046(7)
Fe–O2	2.147(6)	2.149(6)	2.144(6)	2.145(6)

деформации $FeTa_2O_6$ при избранных температурах, полученные с использованием программного пакета [20], наглядно иллюстрируют (рис. 7), что термическое расширение тетрагонального оксида происходит больше вдоль оси c , чем по осям a и b . В области температур несколько превышающих 600 K деформация кристаллической решетки оксида осложняется небольшим сжатием в плоскости $a-b$, что и вызывает повышение анизотропии.

Отличительной чертой природных и синтетических тапиолитов является наличие упорядоченных и неупорядоченных структур [2]. Кристаллическая решетка тапиолита состоит из искаженных октаэдров, образующих прямые цепи, параллельные плоскости (001). В упорядоченной структуре внутри эти цепей имеется последовательность укладки $\dots A-B-B-A-B-B \dots$, где A представляет собой Fe^{2+} и B—Ta. Примыкающие цепи связаны общими углами октаэдров.

Исследуемый образец является достаточно хорошо упорядоченным и при нагревании в исследованном интервале температур порядок укладки остается практически неизменным. Расчет межатомных расстояний (табл. 4) подтвердил асимметричное расположение мо-

стиковых атомов кислорода [32]. С повышением температуры межатомные расстояния, в основном, возрастают, однако при этом имеется тенденция к уменьшению отношений Fe–O2/Fe–O1, Ta–O1/Ta–O2(1), Ta–O2(1)/Ta–O2(2) и Ta–O1/Fe–O1.

Полученные данные по теплоемкости и термическому расширению могут быть использованы для расчета величин изохорной теплоемкости C_V по уравнению [33]

$$C_V = C_p - (V\alpha_v^2/k)T, \quad (7)$$

где V — мольный объем, k — изотермическая сжимаемость, величина которой для $FeTa_2O_6$ нуждается в определении.

4. Заключение

Синтезированный методом твердофазного спекания образец танталата железа $FeTa_2O_6$ имел кристаллическую решетку тетрагональной сингонии пространственной группы $P42/mnm$ и параметрами элементарной ячейки: $a = 4.7539(1) \text{ \AA}$; $c = 9.2016(1) \text{ \AA}$; $V = 207.954(6) \text{ \AA}^3$. Согласно результатам термического анализа начало эндотермического эффекта, относящегося к плавлению оксида $FeTa_2O_6$, наблюдали при $1887 \pm 5 \text{ K}$.

Результаты измерений теплоемкости $FeTa_2O_6$ в диапазоне 323–1073 K представлены в виде совмещенной температурной зависимости. Экспериментальные величины молярной теплоемкости $FeTa_2O_6$ аппроксимированы уравнением: $C_{p,m} = 197.40 + 47.83 \cdot 10^{-3} T - 31.78 \cdot 10^5 T^{-2} - 19.72 \cdot 10^{-6} T^2$. Исходя из температурной зависимости молярной теплоемкости, рассчитаны величины изменения энтальпии, энтропии и приведенной энергии Гиббса.

Термическое расширение $FeTa_2O_6$ в области температур 300–1173 K является анизотропным и проявляется больше вдоль оси c , чем по осям a и b . Рассчитанные значения коэффициентов термического расширения α_c превышают α_a и α_b во всем температурном интервале. Анизотропия термического расширения оксида наиболее выражена в диапазоне 600–800 K.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-29-24051_мк) с использованием оборудования центра коллективного пользования „Урал-М“ Института металлургии УрО РАН.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] E.J. Kinast, L.I. Zawislak, J.B.M. da Cunha, V. Antonietti, M.A.Z. de Vasconcellos, C.A. dos Santos. *J. Solid State Chem.* **163**, 218 (2002).
- [2] M.A. Wise, P. Černý. *Can. Mineral.* **34**, 631 (1996).
- [3] M. Zema, S.C. Tarantino. A. Giorgiani. *Mineralog. Mag.* **70**, 3, 319 (2006).
- [4] В.П. Марьевич, В.М. Чумарев, С.А. Красиков. *Неорганические материалы* **29**, 12, 1656 (1993).
- [5] A.C. Turnock. *J. Am. Ceram. Soc.* **48**, 5, 258 (1965).
- [6] K. Kitayama. *J. Solid State Chem.* **64**, 162 (1986).
- [7] S.M. Eicher, J.E. Greedan, K.J. Lushington. *J. Solid State Chem.* **62**, 220 (1986).
- [8] L.I. Zawislak, G.L.F. Fraga, J.B. Marimon da Cunha, D. Schmitt, A.S. Carriço, C.A. dos Santos. *J. Phys: Condens. Matter.* **9**, 2295 (1997).
- [9] R.K. Kremer, J.E. Greedan, E. Gmelin, W. Dai, M.A. White, S.M. Eicher, K.J. Lushington. *J. Phys. Colloque* **49**, C8-1495 (1988).
- [10] M.A. White, G.J. Neshvad. *Chem. Thermodynam.* **23**, 455 (1991).
- [11] E.M.L. Chung, M.R. Lees, G.J. McIntyre, C. Wilkinson, G. Balakrishnan, J.P. Hague, D. Visser, D.J. McK. Paul. *J. Phys: Condens. Matter.* **16**, 7837 (2004).
- [12] A.B. Christian, A.T. Schyc, K.O. White, J.J. Neumeier. *J. Phys.: Condens. Matter.* **30**, 19, 195803 (2018).
- [13] S.C. Tarantino, M. Zema, M. Pistorino, M.C. Domeneghetti. *Phys. Chem. Minerals* **30**, 590 (2003).
- [14] *DIFFRAC^{Plus}*: Eva Bruker AXS GmbH, Ostliche Rheinbrückenstraße 50, D-76187, Karlsruhe, Germany (2008).
- [15] Powder Diffraction File PDF4+ ICDD Release 2016.
- [16] J. Laugier, B. Bochu. *LMGP-Suite of Programs for the interpretation of X-ray Experiments.* ENSP. Grenoble: Lab. Materiaux genie Phys. 2003.
- [17] H.M. Rietveld. *J. Appl. Crystallogr.* **2**, 65 (1969).
- [18] *DIFFRAC^{Plus}*: TOPAS Bruker AXS GmbH, Ostliche Rheinbrückenstraße 50, D-76187, Karlsruhe, Germany 2008.
- [19] Руководство по рентгеновскому исследованию минералов / Под ред. В.А. Франк-Каменецкого. Недр. Л. (1975). 399 с.
- [20] Р.С. Бубнова, В.А. Фирсова, С.Н. Волков, С.К. Филатов. *Физика и химия стекла* **44**, 1, 48 (2018).
- [21] ASTM E1269. Specific Heat Capacity by Differential Scanning Calorimeter. Annual Book of ASTM Standards. V. 14.02.
- [22] NETZSCH Proteus Software. Thermal Analysis. Version 4.8.3.
- [23] A.N. Mansurova, R.I. Gulyaeva, V.M. Chumarev, V.P. Mar'evich. *J. Therm. Anal. Calorim.* **101**, 45 (2010).
- [24] A.N. Mansurova, R.I. Gulyaeva, V.M. Chumarev, S.A. Petrova. *J. Alloys Compd.* **695**, 2483 (2017).
- [25] Л.Т. Денисова, Л.Г. Чумилина, В.М. Денисов, В.В. Рябов. *ФТТ* **59**, 2299 (2017).
- [26] Outokumpu HSC Chemistry for Windows. Chemical Reaction and Equilibrium Software with Extensive Thermochemical Database HSC. Version 6.2.8 / <http://hsc-chemistry.net/index.html>.
- [27] J. Leitner, P. Vonka, D. Sedmidubský, P. Svoboda. *Thermochim. Acta* **497**, 1–2, 7 (2010).
- [28] O. Kubaschewski, H. Ünal. *High Temperatures — High Pressures* **9**, 361 (1977).
- [29] J. Leitner, P. Chuchvalec, D. Sedmidubský, A. Strejce, P. Abrman. *Thermochim. Acta* **395**, 1–2, 27 (2003).
- [30] С.К. Филатов. *Высокотемпературная кристаллохимия.* Недр, Л. (1990). 288 с.
- [31] H. Schneider, V.A. Eberhard. *J. Am. Ceram. Soc.* **73**, 2073 (1990).
- [32] E. Peters, Hk. Müller-Buschbaum. *Z. Naturforsch.* **50b**, 712 (1995).
- [33] Л.А. Резницкий. *Калориметрия твердого тела.* Изд-во МГУ, М. (1981) 184 с.

Редактор Т.Н. Василевская