

ЕКОЛОГІЯ ТА РЕСУРСОЗБЕРЕЖЕННЯ

УДК 544.31

БОРИСЕНКО О.М., к.т.н., докторант¹; ЛОГВІНКОВ С. М., д.т.н., професор²;
ШАБАНОВА Г. М., д.т.н., професор¹

¹Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

²Харківський національний економічний університет імені Семена Кузнеця

АНАЛІЗ СУБСОЛІДУСНОЇ БУДОВИ СИСТЕМИ $Al_2O_3 - FeO - TiO_2$

Проведено термодинамічний аналіз системи $Al_2O_3 - FeO - TiO_2$ та встановлено, що розбиття системи на елементарні трикутники зазнає змін у п'яти температурних інтервалах. Проаналізовано основні геометро-топологічні характеристики субсолідусної будови системи та її фаз: площі елементарних трикутників, ступінь їх асиметрії, площа областей, в яких існують фази, ймовірність існування фаз. На основі отриманих результатів надано рекомендації щодо області складів, які є оптимальними для отримання нових матеріалів з необхідним фазовим складом та бажаними властивостями, що сприятиме розробці новітніх ресурсозберігаючих технологій виготовлення композиційних матеріалів.

Ключові слова: трикомпонентна система, субсолідусна будова, коннода, елементарний трикутник, геометро-топологічні характеристики, герциніт, тїаліт, ільменіт.

DOI: 10.20535/2617-9741.3.2021.241046

© Борисенко О. М., Логвінков С. М., Шабанова Г. М., 2021.

Постановка проблеми. Для цілеспрямованого синтезу композиційних матеріалів із заданими властивостями необхідно враховувати перевагу протікання твердофазних реакцій в багатокомпонентних системах і термодинамічну стійкість сполук, що утворюються, а також оптимальний режим протікання реакцій. З цієї точки зору найбільш доцільним є термодинамічний метод аналізу, який дозволяє охопити всю сукупність складних явищ, що відбуваються при хімічних взаємодіях і фазових переходах. Геометро-топологічні характеристики субсолідусної будови системи технологічно важливі для прогнозування ступеня точності дозування компонентів та необхідного часу їх змішування перед синтезом матеріалів. Також термодинамічний аналіз спрямований на синтез цільових комбінацій фаз в конкретній системі, що в свою чергу дозволяє знизити час та температуру синтезу композиції, та підвищити адаптованість матеріалу до термомеханічних і корозійних навантажень експлуатаційних середовищ (зокрема за рахунок формування специфічної дисипативної мікроструктури матеріалів і комбінацій фаз, здатних до раціональної взаємодії при критичних параметрах навантаження). Тобто науковці отримують композиційний матеріал з підвищеною здатністю адаптувати фазовий склад та мікроструктуру до змін експлуатаційних параметрів, що спрямовано на зниження собівартості матеріалу та ресурсозбереження, за рахунок збільшення часу експлуатації розробленого продукту. Таким чином, дослідження субсолідусної будови багатокомпонентних систем для синтезу композиційних матеріалів із заданими фазовим складом і властивостями є актуальним.

Аналіз попередніх досліджень. Система $Al_2O_3 - FeO - TiO_2$ може бути використана науковцями як основа для створення композиційних матеріалів з високою термостійкістю. Однак її будова досліджена недостатньо. У роботі [1] представлено триангуляцію системи та зазначено: ільменіт співіснує з корундом, які можливо за високих температур утворюють тверді розчини; герциніт повинен співіснувати з ульвошпінеллю і можливо вони утворюють тверді розчини; псевдобрукіти Al_2TiO_5 і $FeTi_2O_5$ повинні утворювати за високих температур непереривний ряд твердих розчинів; корунд не співіснує з $FeTi_2O_5$. Але наведені пояснення до системи не надають повної картини до будови системи. Автори публікації [2] представили розрахункові фазові діаграми системи $Al_2O_3 - FeO - TiO_2$ рівноважні з залізом за температури 1273 і 1573 К, які демонструють характер утворення твердих розчинів трьох типів: псевдобрукітових, корундоподібних та шпінельних, але представлені результати не дають повного уявлення про вихідні співіснуючі стехіометричні сполуки. Представлено ряд публікацій [3–5], у яких система $Al_2O_3 - FeO - TiO_2$ описується лише частково у складі багатокомпонентних систем.

Двокомпонентні системи: $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO}$, $\text{FeO} - \text{TiO}_2$ і $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$, що входять до складу трикомпонентної системи $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2$, вивчені доволі повно. У системі $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO}$ єдиною термодинамічно стабільною фазою є герцинит FeAl_2O_4 [2, 6]. За даними [2, 5, 7, 8] у системі $\text{FeO} - \text{TiO}_2$ термодинамічно стабільними є фази: ульвошпінель Fe_2TiO_4 , ільменіт FeTiO_3 і псевдобрукіт FeTi_2O_5 . Відповідно до публікацій [2, 3] термодинамічно стабільною фазою системи $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ є тіаліт Al_2TiO_5 , але автори публікації [3] вказують на ймовірність існування ще однієї фази Al_4TiO_8 , яка утворюється під час взаємодії Al_2O_3 та тіаліту, однак це не доведено.

Таким чином, недостатня вивченість системи $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2$ викликає дослідницький інтерес до будови системи, а також до процесів, які відбуваються у системі в різних температурних інтервалах.

Метою роботи є дослідження геометро-топологічних характеристик субсолідусної будови системи $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2$, яка є основою для створення композиційних матеріалів з заданими фазовим складом і властивостями.

Виклад основного матеріалу. За методикою [9] авторами проведено термодинамічний аналіз системи $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2$ та встановлено, що розбиття системи на елементарні трикутники зазнає змін у п'яти температурних інтервалах:

I – до температури 1413 К термодинамічно стабільними є фази: Al_2O_3 , TiO_2 , FeO , FeTiO_3 , FeAl_2O_4 , Fe_2TiO_4 ; співіснують такі комбінації фаз: $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ (1000), $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeTiO}_3$ (866), $\text{Fe}_2\text{TiO}_4 - \text{FeO}$ (586), $\text{FeTiO}_3 - \text{FeAl}_2\text{O}_4$ (558), $\text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{Fe}_2\text{TiO}_4$ (512), $\text{TiO}_2 - \text{FeTiO}_3$ (474), $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeAl}_2\text{O}_4$ (414), $\text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{FeO}$ (357), $\text{FeTiO}_3 - \text{Fe}_2\text{TiO}_4$ (169), в дужках зазначені довжини коннод (L, %); система розбивається на чотири елементарних трикутників: 1) $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{FeTiO}_3$, 2) $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeTiO}_3 - \text{FeAl}_2\text{O}_4$, 3) $\text{FeTiO}_3 - \text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{Fe}_2\text{TiO}_4$, 4) $\text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{Fe}_2\text{TiO}_4 - \text{FeO}$;

II – в інтервалі температур 1413 – 1537 К: вище температури 1413 К з'являється ще одна термодинамічно стабільна фаза псевдобрукіт (FeTi_2O_5) та відбувається фазовий перехід анатаз – рутил (для спрощення розрахунків приймаємо ~ 1413 К), що вносить корективи до перебудови коннод у системі – співіснують такі комбінації фаз: $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ (1000), $\text{TiO}_2 - \text{FeAl}_2\text{O}_4$ (870), $\text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{FeTi}_2\text{O}_5$ (644), $\text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{FeO}$ (586), $\text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{FeTiO}_3$ (558), $\text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{Fe}_2\text{TiO}_4$ (512), $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeAl}_2\text{O}_4$ (414), $\text{Fe}_2\text{TiO}_4 - \text{FeO}$ (357), $\text{TiO}_2 - \text{FeTi}_2\text{O}_5$ (310), $\text{FeTiO}_3 - \text{Fe}_2\text{TiO}_4$ (169), $\text{FeTi}_2\text{O}_5 - \text{FeTiO}_3$ (164), в дужках зазначені довжини коннод (L, %); система розбивається на п'ять елементарних трикутників: 1) $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{FeAl}_2\text{O}_4$, 2) $\text{TiO}_2 - \text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{FeTi}_2\text{O}_5$, 3) $\text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{FeTi}_2\text{O}_5 - \text{FeTiO}_3$, 4) $\text{FeTiO}_3 - \text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{Fe}_2\text{TiO}_4$, 5) $\text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{Fe}_2\text{TiO}_4 - \text{FeO}$;

III – в інтервалі температур 1537 – 1630 К: вище температури 1537 К термодинамічно стабільна фаза тіаліт (Al_2TiO_5), яка вносить корективи до перебудови коннод у системі – співіснують такі комбінації фаз: $\text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{TiO}_2$ (870), $\text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{FeTi}_2\text{O}_5$ (644), $\text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{FeO}$ (586), $\text{Al}_2\text{TiO}_5 - \text{TiO}_2$ (560), $\text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{FeTiO}_3$ (558), $\text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{Fe}_2\text{TiO}_4$ (512), $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{TiO}_5$ (440), $\text{Al}_2\text{TiO}_5 - \text{FeAl}_2\text{O}_4$ (428), $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeAl}_2\text{O}_4$ (414), $\text{Fe}_2\text{TiO}_4 - \text{FeO}$ (357), $\text{TiO}_2 - \text{FeTi}_2\text{O}_5$ (310), $\text{FeTiO}_3 - \text{Fe}_2\text{TiO}_4$ (169), $\text{FeTi}_2\text{O}_5 - \text{FeTiO}_3$ (164), в дужках зазначені довжини коннод (L, %); система розбивається на шість елементарних трикутників: 1) $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{TiO}_5 - \text{FeAl}_2\text{O}_4$, 2) $\text{Al}_2\text{TiO}_5 - \text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{TiO}_2$, 3) $\text{TiO}_2 - \text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{FeTi}_2\text{O}_5$, 4) $\text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{FeTi}_2\text{O}_5 - \text{FeTiO}_3$, 5) $\text{FeTiO}_3 - \text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{Fe}_2\text{TiO}_4$, 6) $\text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{Fe}_2\text{TiO}_4 - \text{FeO}$;

IV – в інтервалі температур 1630 – 2076 К: відбувається перебудова коннод і співіснують наступні комбінації фаз: $\text{FeTiO}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ (866), $\text{FeTiO}_3 - \text{FeAl}_2\text{O}_4$ (588), $\text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{FeO}$ (586), $\text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{TiO}_5$ (560), $\text{Al}_2\text{TiO}_5 - \text{FeTiO}_3$ (522), $\text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{Fe}_2\text{TiO}_4$ (512), $\text{FeTi}_2\text{O}_5 - \text{Al}_2\text{TiO}_5$ (486), $\text{Al}_2\text{TiO}_5 - \text{Al}_2\text{O}_3$ (440), $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeAl}_2\text{O}_4$ (414), $\text{Fe}_2\text{TiO}_4 - \text{FeO}$ (357), $\text{TiO}_2 - \text{FeTi}_2\text{O}_5$ (310), $\text{FeTiO}_3 - \text{Fe}_2\text{TiO}_4$ (169), $\text{FeTi}_2\text{O}_5 - \text{FeTiO}_3$ (164), в дужках зазначені довжини коннод (L, %); система розбивається на шість елементарних трикутників: 1) $\text{TiO}_2 - \text{FeTi}_2\text{O}_5 - \text{Al}_2\text{TiO}_5$, 2) $\text{FeTi}_2\text{O}_5 - \text{Al}_2\text{TiO}_5 - \text{FeTiO}_3$, 3) $\text{Al}_2\text{TiO}_5 - \text{FeTiO}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$, 4) $\text{FeTiO}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeAl}_2\text{O}_4$, 5) $\text{FeTiO}_3 - \text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{Fe}_2\text{TiO}_4$, 6) $\text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{Fe}_2\text{TiO}_4 - \text{FeO}$;

V – вище температури 2076 К – вище температури 2076 К умовно враховуємо фазу Al_4TiO_8 , яка є термодинамічно стабільною вище даної температури, відповідно до цього йде перебудова коннод системи: $\text{Al}_4\text{TiO}_8 - \text{FeO}$ (893), $\text{Al}_4\text{TiO}_8 - \text{Fe}_2\text{TiO}_4$ (684), $\text{Al}_4\text{TiO}_8 - \text{FeTiO}_3$ (632), $\text{Al}_4\text{TiO}_8 - \text{FeTi}_2\text{O}_5$ (624), $\text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{FeO}$ (586), $\text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{TiO}_5$ (560), $\text{FeTi}_2\text{O}_5 - \text{Al}_2\text{TiO}_5$ (486), $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeAl}_2\text{O}_4$ (414), $\text{Al}_4\text{TiO}_8 - \text{FeAl}_2\text{O}_4$ (366), $\text{FeO} - \text{Fe}_2\text{TiO}_4$ (357), $\text{FeTi}_2\text{O}_5 - \text{Al}_2\text{TiO}_5$ (310), $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Al}_4\text{TiO}_8$ (282), $\text{Fe}_2\text{TiO}_4 - \text{FeTiO}_3$ (169), $\text{FeTiO}_3 - \text{FeTi}_2\text{O}_5$ (164), $\text{Al}_4\text{TiO}_8 - \text{Al}_2\text{TiO}_5$ (158), в дужках зазначені довжини коннод (L, %); система розбивається на сім елементарних трикутників: 1) $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Al}_4\text{TiO}_8 - \text{FeAl}_2\text{O}_4$, 2) $\text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{Al}_4\text{TiO}_8 - \text{FeO}$, 3) $\text{FeO} - \text{Al}_4\text{TiO}_8 - \text{Fe}_2\text{TiO}_4$, 4) $\text{Fe}_2\text{TiO}_4 - \text{Al}_4\text{TiO}_8 - \text{FeTiO}_3$, 5) $\text{FeTiO}_3 - \text{Al}_4\text{TiO}_8 - \text{FeTi}_2\text{O}_5$, 6) $\text{FeTi}_2\text{O}_5 - \text{Al}_4\text{TiO}_8 - \text{Al}_2\text{TiO}_5$, 7) $\text{TiO}_2 - \text{FeTi}_2\text{O}_5 - \text{Al}_2\text{TiO}_5$.

Результати розбиття системи $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2$ на елементарні трикутники відповідає правилу Курнакова [1]: $X_I = 1 + 3 = 4$, $X_{II} = 1 + 4 = 5$, $X_{III} = 1 + 5 = 6$, $X_{IV} = 1 + 5 = 6$, $X_V = 1 + 6 = 7$, де X_i – кількість елементарних трикутників.

Основні геометро-топологічні характеристики субсолідної будови системи та її фаз: площі елементарних трикутників, ступінь їх асиметрії (L_{\max} / L_{\min}), площа областей, в яких існують фази та ймовірність існування фаз, наведені в табл. 1, 2. Розрахунки виконані за методикою [1].

Таблиця 1 – Характеристика елементарних трикутників системи $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2$

№	Елементарний трикутник	Площа, %	Ступінь асиметрії
до температури 1413 К			
1	$\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{FeTiO}_3$	474 (max)	2,109
2	$\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeTiO}_3 - \text{FeAl}_2\text{O}_4$	218	2,092
3	$\text{FeTiO}_3 - \text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{Fe}_2\text{TiO}_4$	99 (min)	3,302 (max)
4	$\text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{Fe}_2\text{TiO}_4 - \text{FeO}$	209	1,641
Σ		1000	–
у температурному інтервалі 1413 – 1537 К			
1	$\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{FeAl}_2\text{O}_4$	414 (max)	2,415
2	$\text{TiO}_2 - \text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{FeTi}_2\text{O}_5$	182	2,806
3	$\text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{FeTi}_2\text{O}_5 - \text{FeTiO}_3$	96 (min)	3,927 (max)
4	$\text{FeTiO}_3 - \text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{Fe}_2\text{TiO}_4$	99	3,302
5	$\text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{Fe}_2\text{TiO}_4 - \text{FeO}$	209	1,641 (min)
Σ		1000	–
у температурному інтервалі 1537 – 1630 К			
1	$\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{TiO}_5 - \text{FeAl}_2\text{O}_4$	182	1,063 (min)
2	$\text{Al}_2\text{TiO}_5 - \text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{TiO}_2$	232 (max)	2,033
3	$\text{TiO}_2 - \text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{FeTi}_2\text{O}_5$	182	2,806
4	$\text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{FeTi}_2\text{O}_5 - \text{FeTiO}_3$	96 (min)	3,927 (max)
5	$\text{FeTiO}_3 - \text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{Fe}_2\text{TiO}_4$	99	3,302
6	$\text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{Fe}_2\text{TiO}_4 - \text{FeO}$	209	1,641
Σ		1000	–
у температурному інтервалі 1630 – 2076 К			
1	$\text{TiO}_2 - \text{FeTi}_2\text{O}_5 - \text{Al}_2\text{TiO}_5$	174	1,806
2	$\text{FeTi}_2\text{O}_5 - \text{Al}_2\text{TiO}_5 - \text{FeTiO}_3$	92 (min)	3,183
3	$\text{Al}_2\text{TiO}_5 - \text{FeTiO}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$	209	1,968
4	$\text{FeTiO}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeAl}_2\text{O}_4$	217 (max)	2,092
5	$\text{FeTiO}_3 - \text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{Fe}_2\text{TiO}_4$	99	3,302 (max)
6	$\text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{Fe}_2\text{TiO}_4 - \text{FeO}$	209	1,641 (min)
Σ		1000	–
вище температури 2076 К			
1	$\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Al}_4\text{TiO}_8 - \text{FeAl}_2\text{O}_4$	117	1,468 (min)
2	$\text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{Al}_4\text{TiO}_8 - \text{FeO}$	165	2,439
3	$\text{FeO} - \text{Al}_4\text{TiO}_8 - \text{Fe}_2\text{TiO}_4$	256 (max)	2,501
4	$\text{Fe}_2\text{TiO}_4 - \text{Al}_4\text{TiO}_8 - \text{FeTiO}_3$	121	4,047 (max)
5	$\text{FeTiO}_3 - \text{Al}_4\text{TiO}_8 - \text{FeTi}_2\text{O}_5$	118	3,854
6	$\text{FeTi}_2\text{O}_5 - \text{Al}_4\text{TiO}_8 - \text{Al}_2\text{TiO}_5$	49 (min)	3,949
7	$\text{TiO}_2 - \text{FeTi}_2\text{O}_5 - \text{Al}_2\text{TiO}_5$	174	1,806
Σ		1000	–

Аналіз отриманих результатів розрахунків геометро-топологічних характеристик системи $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2$ показав, що до температури 2076 К не змінним залишається елементарний трикутник $\text{FeTiO}_3 - \text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{Fe}_2\text{TiO}_4$, який має малу площу та високий ступінь асиметрії. Ще одним елементарним трикутником, який не змінюється, є $\text{FeAl}_2\text{O}_4 - \text{Fe}_2\text{TiO}_4 - \text{FeO}$ з відносно великою площею та достатньо малим ступенем асиметрії, а

фаза FeAl_2O_4 вище температури 1413 К має найбільшу ймовірність існування, все це вказує на надійність прогнозування фазового складу синтезованих матеріалів у цій області та не вимагає особливих технологічних умов до точності дозування і часу гомогенізації прекурсорів.

Таблиця 2 – Геометро-топологічні характеристики фаз системи $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2$

Сполука	Зі скількома фазами співіснує	У скількох трикутниках існує	Площа існування, S_i , %	Ймовірність існування, ω
до температури 1413 К				
Al_2O_3	3	2	692	0,231
TiO_2	2	1	474	0,158
FeO	2	1	209 (min)	0,069 (min)
FeTiO_3	4	3	791 (max)	0,264 (max)
Fe_2TiO_4	3	2	308	0,103
FeAl_2O_4	4	3	526	0,175
Σ			3000	1,000
у температурному інтервалі 1413 – 1537 К				
Al_2O_3	2	1	414	0,138
TiO_2	3	2	596	0,199
FeO	2	1	209	0,069
FeTi_2O_5	3	2	278	0,093
FeTiO_3	3	2	195 (min)	0,065 (min)
Fe_2TiO_4	3	2	308	0,103
FeAl_2O_4	6	5	1000 (max)	0,333 (max)
Σ			3000	1,000
у температурному інтервалі 1537 – 1630 К				
Al_2O_3	2	1	182	0,061
TiO_2	3	2	414	0,138
FeO	2	1	209 (min)	0,069 (min)
Al_2TiO_5	3	2	414	0,138
FeTi_2O_5	3	2	278	0,093
FeTiO_3	3	2	195	0,065
Fe_2TiO_4	3	2	308	0,103
FeAl_2O_4	7	6	1000 (max)	0,333 (max)
Σ			3000	1,000
у температурному інтервалі 1630 – 2076 К				
Al_2O_3	3	2	426	0,142
TiO_2	2	1	174	0,058
FeO	2	1	209 (min)	0,069 (min)
Al_2TiO_5	4	3	475	0,158
FeTi_2O_5	3	2	266	0,089
FeTiO_3	5	4	617 (max)	0,206 (max)
Fe_2TiO_4	3	2	308	0,103
FeAl_2O_4	4	3	525	0,175
Σ			3000	1,000
вище температури 2076 К				
Al_2O_3	2	1	117 (min)	0,039 (min)
TiO_2	2	1	174	0,058
FeO	3	2	421	0,140
Al_4TiO_8	7	6	826 (max)	0,275 (max)
Al_2TiO_5	3	2	223	0,074
FeTi_2O_5	4	3	341	0,114

FeTiO ₃	3	2	239	0,080
Fe ₂ TiO ₄	3	2	377	0,126
FeAl ₂ O ₄	3	2	282	0,094
Σ			3000	1,000

Вище температури 1537 К викликають інтерес елементарні трикутники до складу яких входить тіаліт, на основі якого отримують матеріали з високою термостійкістю.

В температурному інтервалі 1537 – 1630 К найбільшу площу має елементарний трикутник Al₂TiO₅ – FeAl₂O₄ – TiO₂, але вище температури 1630 К відбувається перебудова коннод. В цьому інтервалі дослідникам може бути цікавий елементарний трикутник FeTi₂O₅ – Al₂TiO₅ – FeTiO₃, що має найменшу площу і найбільший ступінь асиметрії. Звичайно можливо зробити додаткові розрахунки щодо приналежності складів до сумісної області двох елементарних трикутників Al₂TiO₅ – FeAl₂O₄ – TiO₂ і FeTi₂O₅ – Al₂TiO₅ – FeTiO₃, але працюючи в цій області потрібно суворо дотримуватися спеціальних технологічних прийомів масопідготовки та синтезу.

Для корундових вогнетривів та матеріалів на його основі з підвищеною термостійкістю доцільно розрахувати приналежність складів до сумісної області Al₂O₃ – Al₂TiO₅ – FeAl₂O₄ (в температурному інтервалі 1537 – 1630 К) та Al₂TiO₅ – FeTiO₃ – Al₂O₃ або FeTiO₃ – Al₂O₃ – FeAl₂O₄ (вище температури 1630 К).

Отриманні розрахункові дані вище температури 2076 К, в наслідок не доведення існування сполуки Al₄TiO₈, мають рекомендований характер та потребують наступних теоретичних та практичних досліджень.

Висновки. Таким чином, аналіз геометро-топологічних характеристик субсолідусної будови системи Al₂O₃ – FeO – TiO₂ показав, що вона складна, та змінюється в п'яти температурних інтервалах. Лише два елементарних трикутника не змінюються FeTiO₃ – FeAl₂O₄ – Fe₂TiO₄ та FeAl₂O₄ – Fe₂TiO₄ – FeO. Прогнозування складів композиційних матеріалів з високою термостійкістю в інших областях потребує додаткових розрахунків та спеціальних вимог до масопідготовчих технологічних операцій.

Список використаної літератури

1. Бережной А. С. Многокомпонентные системы окислов. Киев: Наук. думка, 1970. 544 с.
2. Jantzen T., Hack K., Yazhenskikh E., Müller M. Addition of TiO₂ and Ti₂O₃ to the Al₂O₃ – FeO – Fe₂O₃ – MgO system // *Calphad*. 2018. 62. P. 187–200.
3. Jung In-Ho, Eriksson G., Wu P., Pelton A. Thermodynamic modeling of the Al₂O₃ – Ti₂O₃ – TiO₂ system and its applications to the Fe – Al – Ti – O inclusion diagram // *Journal of Alloys and Compounds*. 2009. 49(9). P. 1290–1297.
4. Li T., Sun C., Song S., Wang Q. Influences of Al₂O₃ and TiO₂ content on viscosity and structure of CaO – 8 % MgO – Al₂O₃ – SiO₂ – TiO₂ – 5 % FeO blast furnace primary slag // *Metals*. 2019. 9(7). 743.
5. Itaya H., Watanabe T., Hayashi M., Nagata K. Phase diagram of FeO – TiO₂ – SiO₂ – 5 % Al₂O₃ slag (phase diagram of smelting slag of titanium oxide bearing iron sand) // *ISIJ Int*. 2014. 54(5). – P. 1067–1073.
6. Decterov S. A., Jung I.-H., Jak E., Kang Y.-B., Hayes P., Pelton. Thermodynamic modelling of the Al₂O₃ – CaO – CoO – CrO – Cr₂O₃ – FeO – Fe₂O₃ – MgO – MnO – NiO – SiO₂ – S system and applications in ferrous process metallurgy // VII International Conference on Molten Slags Fluxes and Salts, The South African Institute of Mining and Metallurgy, 2004. P. 839–850.
7. Xuan C., Karasev A., Shibata H., Jönsson P. G. Wetting Behavior of Single Crystal TiO₂ by Liquid Iron // *ISIJ International*. 2016. – 56(5). P. 765–769.
8. Fan H., Chen D., Liu P., Duan H., Huang Y., Long M., Liu T. Structural and transport properties of FeO – TiO₂ system through molecular dynamics simulations // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2018. 493. P. 57–64.
9. Логвинков С. М. Твердофазные реакции обмена в технологии керамики: монография. Харьков: ХНЭУ, 2013. 248 с.

Надійшла до редакції 03.03.2021

Borysenko O. M., Logvinkov S. M., Shabanova G. M.

ANALYSIS OF THE SUBSOLIDUS STRUCTURE IN THE Al₂O₃ – FeO – TiO₂ SYSTEM

The study of the subsolidus structure of multicomponent systems for the synthesis of composite materials with specified phase composition and properties is urgent. Insufficient knowledge of the Al₂O₃ – FeO – TiO₂ system arouses research interest in the structure of the system, as well as in the processes that occur in the system in different temperature ranges.

A thermodynamic analysis of the $Al_2O_3 - FeO - TiO_2$ system was carried out and it was found that the partition of the system into elementary triangles changes in five temperature ranges: I – up to a temperature of 1413 K, II – in the temperature range 1413 – 1537 K, III – 1537 – 1630 K, IV – 1630 – 2076 K and V – above the temperature of 2076 K. The main geometrical-topological characteristics of the subsolidus structure of the system and its phases were analyzed: the areas of elementary triangles, the degree of their asymmetry, the area of regions in which phases exist and the probability of the existence of phases. It was found that the $FeAl_2O_4 - Fe_2TiO_4 - FeO$ elementary triangle with a relatively large area and a fairly small degree of asymmetry remained unchanged up to a temperature of 2076 K and the $FeAl_2O_4$ phase had the highest probability of existence above a temperature of 1413 K; all this indicates the reliability of predicting the phase composition of synthesized materials in this area and does not require special technological conditions for the accuracy of dosing and the time for homogenization of precursors. In the temperature range 1537 – 1630 K, the $Al_2TiO_5 - FeAl_2O_4 - TiO_2$ elementary triangle has the largest area, but rearrangement of the connections occurs above a temperature of 1630 K. In this range, researchers may be interested in the $FeTi_2O_5 - Al_2TiO_5 - FeTiO_3$ elementary triangle, which has the smallest area and the greatest degree of asymmetry. Of course, it is possible to perform additional calculations to determine whether the compositions belong to the joint area of two elementary triangles $Al_2TiO_5 - FeAl_2O_4 - TiO_2$ and $FeTi_2O_5 - Al_2TiO_5 - FeTiO_3$, special technological methods of mass preparation and synthesis must be strictly observed in working in this area. For corundum refractories and corundum-based materials with increased heat resistance, it is advisable to calculate whether the compositions belong to the joint region $Al_2O_3 - Al_2TiO_5 - FeAl_2O_4$ (in the temperature range 1537 – 1630 K) and $Al_2TiO_5 - FeTiO_3 - Al_2O_3$ or $FeTiO_3 - Al_2O_3 - FeAl_2O_4$ (above a temperature of 1630 K). The calculated data obtained above a temperature of 2076 K, as a consequence of non-proving the existence of the Al_4TiO_8 compound, are of recommendatory nature and require further theoretical and practical studies.

Based on the results obtained, recommendations are given on the range of compositions that are optimal for obtaining new materials with the required phase composition and desired properties. This will contribute to the development of the latest resource-saving technologies for the manufacture of composite materials.

Keywords: ternary system, subsolidus structure, tie line, elementary triangle, geometrical-topological characteristics, hercynite, tialite, ilmenite.

References

1. Berezhnoy, A.S. (1970). *Mnogokomponentnyye sistemy okislov* [Multicomponent oxide systems], Kiyev: Nauk. dumka, 544 p.
2. Jantzen, T., Hack, K., Yazhenskikh, E., Müller, M. (2018). Addition of TiO_2 and Ti_2O_3 to the $Al_2O_3 - FeO - Fe_2O_3 - MgO$ system. *Calphad*, 62, pp. 187–200.
3. Jung In-Ho, Eriksson G., Wu P., Pelton A. (2009). Thermodynamic modeling of the $Al_2O_3 - Ti_2O_3 - TiO_2$ system and its applications to the Fe – Al – Ti – O inclusion diagram. *Journal of Alloys and Compounds*, 49(9), pp. 1290–1297.
4. Li T., Sun C., Song S., Wang Q. (2019). Influences of Al_2O_3 and TiO_2 content on viscosity and structure of CaO – 8 % MgO – $Al_2O_3 - SiO_2 - TiO_2 - 5\%$ FeO blast furnace primary slag. *Metals*, 9(7), 743.
5. Itaya H., Watanabe T., Hayashi M., Nagata K. (2014). Phase diagram of $FeO - TiO_2 - SiO_2 - 5\%$ Al_2O_3 slag (phase diagram of smelting slag of titanium oxide bearing iron sand). *ISIJ Int.*, 54(5), pp. 1067–1073.
6. Decterov S. A., Jung I.-H., Jak E., Kang Y.-B., Hayes P., Pelton. (2004). Thermodynamic modelling of the $Al_2O_3 - CaO - CoO - CrO - Cr_2O_3 - FeO - Fe_2O_3 - MgO - MnO - NiO - SiO_2 - S$ system and applications in ferrous process metallurgy. *VII International Conference on Molten Slags Fluxes and Salts, The South African Institute of Mining and Metallurgy*, pp. 839–850.
7. Xuan C., Karasev A., Shibata H., Jönsson P. G. (2016). Wetting Behavior of Single Crystal TiO_2 by Liquid Iron. *ISIJ International*, 56(5), pp. 765–769.
8. Fan H., Chen D., Liu P., Duan H., Huang Y., Long M., Liu T. (2018). Structural and transport properties of $FeO - TiO_2$ system through molecular dynamics simulations. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 493, pp. 57–64.
9. Logvinkov S. M. (2013). *Tverdofaznyye reaktsii obmena v tekhnologii keramiki: monografiya* [Solid-phase exchange reactions in ceramics technology: monograph], Kharkiv: KhNUE, 248 p.