

# ДОСЛІДЖЕННЯ СУБСОЛІДУСНОЇ БУДОВИ СИСТЕМИ ZnO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>– –TiO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub>

**Я. М. Пітак**

Доктор технічних наук, професор,  
заступник завідуючого кафедри\*

E-mail: pyarn11@ukr.net

**Г. В. Лісачук**

Доктор технічних наук, професор,  
керівник науково-дослідної частини\*

E-mail: lisachuk@khpri.kharkov.ua

**К. В. Подчасова**

Молодший науковий співробітник\*

E-mail: tripodkat@ukr.net

**Л. О. Білостоцька**

Старший науковий співробітник\*

E-mail: tyud48@ukr.net

**Ю. Д. Трусова**

Старший науковий співробітник\*

E-mail: trusova-y@ukr.net

**Р. В. Кривобок**

Кандидат технічних наук, заступник керівника  
науково-дослідної частини\*\*

E-mail: krivobok@khpri.kharkov.ua

\*Кафедра технології кераміки,  
вогнетривів, скла та емалей\*\*

\*\*Національний технічний університет

«Харківський політехнічний інститут»  
вул. Багалія, 21, м. Харків, Україна, 61002

*Досліджено будову системи ZnO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–TiO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub> в області субсолідусу, яка включає дві маловивчені трьохкомпонентні системи ZnO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–TiO<sub>2</sub> та ZnO–TiO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub>. Встановлені елементарні тетраедри системи ZnO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–TiO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub>, розраховані їх відносні об'єми, ступень асиметрії. Визначено довжини конод, відносні об'єми існування фаз і вірогідність співіснування фаз. Побудовано топологічний граф взаємозв'язку елементарних тетраедрів і надані геометро-топологічні характеристики фаз системи. Розраховані мінімальні температури появи розплаву в елементарних тетраедрах системи. Визначено області складів, які придатні для застосування в технології технічної кераміки, вогнетривких, склокристалічних матеріалів та покриттів*

*Ключові слова: субсолідусна будова системи, елементарні тетраедри, геометро-топологічні характеристики, топологічний граф*

*Исследовано строение системы ZnO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–TiO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub> в области субсолідуса, которая включает две малоизученные трехкомпонентные системы ZnO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–TiO<sub>2</sub> и ZnO–TiO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub>. Установлены элементарные тетраэдры системы ZnO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–TiO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub>, рассчитаны их относительные объемы, степень асимметрии. Определены длины коннод, относительные объемы существования фаз и вероятность сосуществования фаз. Построен топологический граф взаимосвязи элементарных тетраэдров и предоставлена геометро-топологическая характеристика фаз системы. Рассчитаны минимальные температуры появления расплава в элементарных тетраэдрах системы. Определены области составов, пригодные для применения в технологии технической керамики, огнеупорных, стеклокристаллических материалов и покрытий*

*Ключевые слова: субсолідусное строение системы, элементарные тетраэдры, геометро-топологические характеристики, топологический граф*

## 1. Вступ

Однією з найважливіших задач сучасного матеріалознавства є отримання керамічних матеріалів, які відрізняються широким діапазоном хімічних та фізичних властивостей, здатних ефективно працювати в умовах одночасного впливу агресивного середовища, підвищених температур, тиску та ін. Відомо, що для досягнення цих характеристик визначальними є наявність у кераміці комплексу таких фаз, як тіаліт (Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>), муліт (Al<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>13</sub>), ганіт (ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), вілеміт (Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>), а для отримання керамічних виробів з напівпровідниковими та діелектричними властивостями – наявність фаз титанатів цинку (ZnTiO<sub>3</sub>, Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>) [1]. Розробка технології керамічних матеріалів з наведеними вище

властивостями неможлива без застосування знань про субсолідусну будову багатокомпонентних систем, що включають оксиди Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZnO, SiO<sub>2</sub>. Тому дослідження системи ZnO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–TiO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub>, будуть потрібні для цілеспрямованого синтезу матеріалів із заданим фазовим складом та комплексом властивостей та створення енергоресурсних технологій технічної кераміки, вогнетривких, жаростійких, склокерамічних матеріалів та покриттів.

Одержання нових керамічних матеріалів на основі композицій системи ZnO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–TiO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub>, які володіють одночасно високими показниками термостійкості, механічною міцністю, хімічною стійкістю та жароміцністю, є на даний час актуальною науково-прикладною задачею.

**2. Аналіз літературних даних та постановка проблеми**

Технічна кераміка володіє високими показниками хімічних та фізичних властивостей та є найбільш переважною в експлуатації в порівнянні з полімерами та металами, ресурс використання яких обмежений досягнутою фізичною межею [2]. Термічно та хімічно стійка кераміка використовується для футерування резервуарів кислотних веж, варильних казанів у гідролізних виробництвах, при виготовленні насадкових виробів для заповнення об'ємів реакційних колон, оснащення насосів для перекачування агресивної рідини, для виготовлення контейнерів з радіоактивними відходами та ін.

Крім цього, існує потреба у керамічних матеріалах, які застосовуються для виготовлення елементів малогабаритних керамічних антен діапазону GPS та ГЛОНАСС, в якості сегноелектриків та у розвитку виробництва надвисокочастотних діелектриків з низькою діелектричною втратою і з низькою температурою спікання [3].

Такі матеріали можуть бути створені з керамічних композицій на основі таких фаз, як муліт, тіаліт, ганіт, титанати цинку [4]. Визначення областей складів та температурних границь синтезу таких композицій не можливо без знання будови багатокомпонентних систем, що включають ці сполуки, зокрема ZnO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–TiO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub>. Сполуки, які утворюються при взаємодії оксидів титана та цинку, – титанати цинку, володіють деякими специфічними властивостями і застосовуються в якості матеріалів для радіоелектронних виробів, бактерицидних покриттів та покритті, які володіють фотокаталітичним ефектом – легко та самоочіснюють та інш. [5–7]

Система ZnO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–TiO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub> складається із шістьох бінарних підсистем та чотирьох трикомпонентних систем. Бінарні та трикомпонентні системи ZnO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> та Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–TiO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub> – розглянуті та надані в роботах авторів [8, 9]. Дані про будову систем ZnO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–TiO<sub>2</sub> та ZnO–TiO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub> у літературі не знайдені. Окремо слід зазначити, що у бінарній системі ZnO–TiO<sub>2</sub> утворюються три фази: ZnTiO<sub>3</sub>, Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> та Zn<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>8</sub> [10, 11]. Фаза Zn<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>8</sub> є метастабільною і при розгляді системи ZnO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–TiO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub> не враховувалася.

**3. Мета та задачі дослідження**

Метою даної роботи є дослідження субсолідусної будови системи ZnO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–TiO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub>, вибір областей складів для створення вогнетривкої, жаростійкої, технічної кераміки, склокерамічних матеріалів і покриттів.

Для досягнення мети були поставлені наступні завдання:

- дослідити будову маловивчених систем ZnO–TiO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub> та ZnO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–TiO<sub>2</sub> та провести їх тріангуляцію;
- дослідити субсолідусну будову чотирьохкомпонентної системи ZnO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–TiO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub>, яка дозволить отримати нові дані про її будову;
- провести повну тетрадрацію системи ZnO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–TiO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub>, побудувати топологічний граф вза-

ємозв'язку елементарних тетраедрів, надати повну геометро-топологічну характеристику фаз системи;

- встановити мінімальну температуру появи розплаву в чотирьохкомпонентній системі, визначити області складів, придатних для застосування вогнетривкої, жаростійкої, технічної кераміки, склокерамічних матеріалів та покриттів.

**4. Матеріали та методи дослідження термодинамічного аналізу та геометро-топологічної характеристики системи ZnO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–TiO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub>**

Теоретичні дослідження проводились із застосуванням експериментальної методики визначення вільної енергії Гіббсу, довжини конод, ступеню асиметрії, об'ємів елементарних тетраедрів, вірогідності співіснування фаз, температури евтектики.

Для аналізу вірогідності протікання реакцій утворення кристалічних фаз проводили розрахунок вільної енергії Гіббсу (ΔG) [12, 13] за рівняннями:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0, \quad (1)$$

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \Delta a(T - 298) + \frac{1}{2}\Delta b(T^2 - 298^2) - \Delta c\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298}\right), \quad (2)$$

$$\Delta S_T^0 = \Delta S_{298}^0 + \Delta a(\ln T - \ln 298) + \Delta b(T - 298) - \frac{1}{2}\Delta c\left(\frac{1}{T^2} - \frac{1}{298^2}\right), \quad (3)$$

де ΔH<sub>298</sub><sup>0</sup> – ентальпія утворення елементів вихідних речовин у стандартних умовах, ΔS<sub>298</sub><sup>0</sup> – ентропія вихідних речовин у стандартних умовах, T – температурний інтервал, a, b, c – коефіцієнти рівняння залежності теплоємності від температури.

Вихідні термодинамічні константи сполук системи ZnO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–TiO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub>, наведені у табл. 1.

Таблиця 1

Термодинамічні константи сполук системи ZnO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–TiO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub>

Фази	Число-атомів	–ΔH <sup>0</sup> <sub>298</sub> , ккал/моль	ΔS <sup>0</sup> <sub>298</sub> , кал/(моль·град)	T <sub>пл</sub> , К	C <sub>p</sub> =a+b·T+c·T <sup>-2</sup> кал/(моль·град)		
					a	b·10 <sup>3</sup>	–c·10 <sup>-5</sup>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	339,09	12,2	2 316	27,43	3,06	8,47
Al <sub>2</sub> TiO <sub>5</sub>	8	623,14	24,38	2133	43,63	5,3	11,21
Al <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>13</sub>	21	1638,09	59,91	2083	115,73	11,2	36,95
TiO <sub>2</sub>	3	225,5	12,0	2143	17,97	0,28	4,35
SiO <sub>2</sub>	3	205,4	10,0	1999	11,22	8,2	2,7
ZnTiO <sub>3</sub>	5	309	32,83	1223	39,82*	5,54*	7,69*
Zn <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub>	7	391,6	34,2	1822	3,7*	8,4*	–3,2*
Zn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	7	1785	31,4	1785	24,97*	4,6*	–4,3*
ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	7	495,18	22,74	2223	6,23	7,87	–0,34
ZnO	2	83,17	10,5	2248	11,71	1,22	2,18

Примітка: \* – розраховані авторами статті

Оскільки коефіцієнти рівняння теплоємності (a, b, c) для сполук ZnTiO<sub>3</sub>, Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>, Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> авторами не

знайдені у літературі, тому були проведені розрахунки цих коефіцієнтів.

У зв'язку із застосуванням у розрахунках барицентричних координат та елементів евклідової геометрії довжини конод елементарних тетраедрів ( $L$ ) розраховували за формулою, яка наведена в роботі [13]:

$$L^2 = (X_2 - X_1)^2 + (Y_2 - Y_1)^2 + (Z_2 - Z_1)^2 + (T_2 - T_1)^2 + (X_2 - X_1)(Y_2 - Y_1) + (X_2 - X_1)(Z_2 - Z_1) + (X_2 - X_1)(T_2 - T_1) + (Y_2 - Y_1)(Z_2 - Z_1) + (Y_2 - Y_1)(T_2 - T_1) + (Z_2 - Z_1)(T_2 - T_1), \quad (4)$$

де  $X_1, Y_1, Z_1, T_1$  та  $X_2, Y_2, Z_2, T_2$  – координати (концентрації компонентів) співіснуючої пари фаз.

Ступень асиметрії ( $K$ ) елементарних тетраедрів оцінювали як відношення максимальної ( $L_{\max}$ ) до мінімальної ( $L_{\min}$ ) довжини ребра:

$$K = L_{\max}/L_{\min}. \quad (5)$$

Для ілюстрації взаємозв'язку елементарних тетраедрів системи застосовували метод топологічних графів, описаний в роботі [9].

Кількість ребер графу ( $R$ ) обчислювали за формулою (6):

$$R = \frac{Z_1 + 2Z_2 + 3Z_3 + 4Z_4}{2}, \quad (6)$$

де  $Z_i$  – кількість вершин заданого ступеню,  $i$  – ступень вершини.

Об'єми елементарних тетраедрів ( $V_i$ ) визначали з урахуванням барицентричних координат за формулою (7) [8, 12]:

$$V_i = \begin{vmatrix} X_1 & Y_1 & Z_1 & 1 \\ X_2 & Y_2 & Z_2 & 1 \\ X_3 & Y_3 & Z_3 & 1 \\ X_4 & Y_4 & Z_4 & 1 \end{vmatrix}, \quad (7)$$

де  $X_i, Y_i, Z_i, T_i$  – вміст оксидів у сполуках, які складають елементарний тетраедр.

Вірогідність існування фаз у розглянутому концентраційному тетраедрі розраховували за формулою (8):

$$\omega_i = \frac{\sum V_i}{n \cdot V_0}, \quad (8)$$

де  $\sum V_i$  – сумарний об'єм елементарних тетраедрів в яких знаходиться фаза,  $V_0$  – об'єм концентраційного тетраедру,  $n$  – число компонентів у системі.

Враховуючи, що у точці евтектики поточні температури кривих ліквідусу для всіх компонентів системи рівні, розрахунок температури і складу евтектики для чотирьохкомпонентних систем проводили шляхом вирішення системи рівнянь (9):

$$\begin{cases} T_1/(1 - \ln(X_1)/N_1) = T_2/(1 - \ln(X_2)/N_2), \\ T_2/\ln(X_2)/N_2 = T_3/(1 - \ln(X_3)/N_3), \\ T_3/(1 - \ln(X_3)/N_3) = T_4/(1 - \ln(X_4)/N_4), \\ X_1 + X_2 + X_3 + X_4 = 1, \end{cases} \quad (9)$$

де  $T_i$  – температура плавлення  $i$ -го компоненту.

Для вирішення наведених систем рівнянь і розрахунку геометро-топологічних характеристик фаз системи, застосовували прикладні програми, які розроблені на кафедрі технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут» (м. Харків, Україна) [13].

## 5. Результати дослідження

Проведено термодинамічний аналіз реакцій маловивченої системи  $ZnO-TiO_2-SiO_2$ :

- 1)  $2ZnTiO_3 + SiO_2 \rightarrow Zn_2SiO_4 + 2TiO_2$ ;
- 2)  $2ZnTiO_3 + Zn_2SiO_4 \rightarrow 2Zn_2TiO_4 + SiO_2$ .

Залежність змінення вільної енергії Гіббсу від температури для реакцій трикомпонентної системи  $ZnO-TiO_2-SiO_2$  показана на рис. 1. Зміна вільної енергії Гіббса для реакцій 1 та 2 має позитивне значення. Фаза  $ZnTiO_3$  не реагує з фазою  $SiO_2$ , а фаза  $Zn_2SiO_4$  не реагує з фазою  $ZnTiO_3$  і можна зробити висновок про співіснування наступних пар фаз:  $ZnTiO_3-SiO_2$ ,  $ZnTiO_3-Zn_2SiO_4$ .

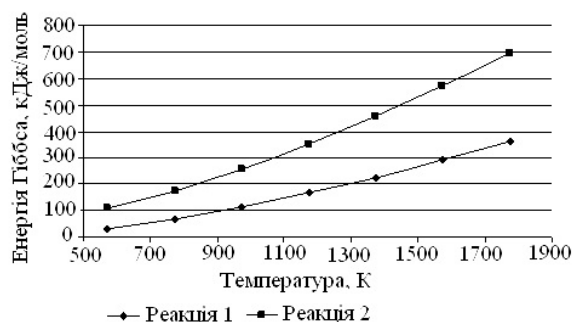


Рис. 1. Температурна залежність змінення вільної енергії Гіббсу для реакції трикомпонентної системи  $ZnO-TiO_2-SiO_2$

Застосовуючи літературні [14] та нові отримані дані було встановлено, що система  $ZnO-TiO_2-SiO_2$  розбивається на 4 елементарних трикутника:  $ZnO-Zn_2TiO_4-Zn_2SiO_4$ ;  $Zn_2TiO_4-Zn_2SiO_4-ZnTiO_3$ ;  $Zn_2SiO_4-ZnTiO_3-SiO_2$ ;  $ZnTiO_3-SiO_2-TiO_2$ , розташування яких наведено на рис. 2.

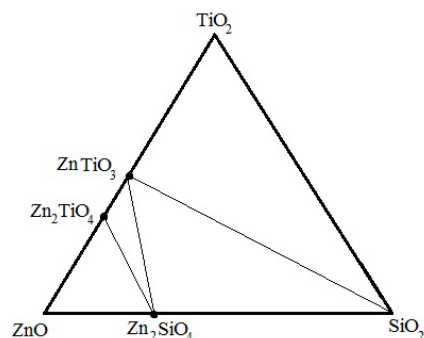


Рис. 2. Діаграма стану системи  $ZnO-SiO_2-TiO_2$

Наступним етапом досліджень проведено термодинамічний аналіз наступних реакцій в маловивченої системи  $Al_2O_3-TiO_2-ZnO$ :

- 1)  $Al_2TiO_5 + ZnTiO_3 \rightarrow ZnAl_2O_4 + 2TiO_2$ ;
- 2)  $2ZnO + Al_2TiO_5 \rightarrow ZnAl_2O_4 + ZnTiO_3$ ;
- 3)  $ZnAl_2O_4 + Zn_2TiO_4 \rightarrow 3ZnO + Al_2TiO_5$ ;
- 4)  $ZnO + Al_2TiO_5 \rightarrow Al_2O_3 + ZnTiO_3$ .

Залежність змінення вільної енергії Гіббсу від температури для реакцій трикомпонентної системи  $Al_2O_3-TiO_2-ZnO$  показана на рис. 3

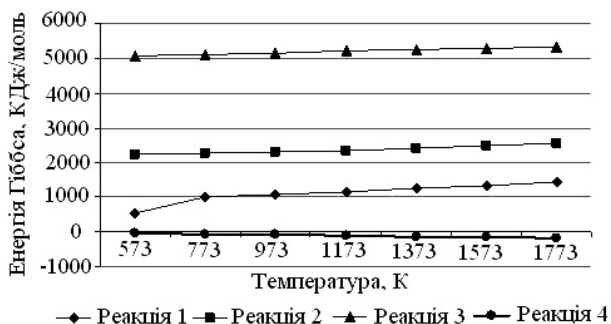


Рис. 3. Температурна залежність змінення вільної енергії Гіббсу для реакцій трикомпонентної системи  $ZnO-TiO_2-Al_2O_3$

Зміна вільної енергії Гіббса для реакцій 1–3 має позитивне значення. Фаза  $Al_2TiO_5$  не реагує з фазою  $ZnTiO_3$ , фаза  $ZnO$  не реагує з фазою  $Al_2TiO_5$ , фаза  $ZnAl_2O_4$  не реагує з фазою  $Zn_2TiO_4$ . Зміна вільної енергії Гіббса для реакцій 4 має від’ємне значення. Фаза  $ZnO$  реагує з фазою  $Al_2TiO_5$ , а фази  $Al_2O_3$  та  $ZnTiO_3$  не реагують. Таким чином встановлено співіснування наступних пар фаз:  $Al_2TiO_5-ZnTiO_3$ ,  $ZnO-Al_2TiO_5$ ,  $ZnAl_2O_4-Zn_2TiO_4$ ,  $Al_2O_3-ZnTiO_3$ . Система  $ZnO-TiO_2-Al_2O_3$  розбивається на 5 елементарних трикутників  $TiO_2-Al_2TiO_5-ZnTiO_3$ ,  $Al_2TiO_5-ZnTiO_3-Al_2O_3$ ,  $ZnTiO_3-Al_2O_3-ZnAl_2O_4$ ,  $ZnTiO_3-ZnAl_2O_4-Zn_2TiO_4$ ,  $ZnAl_2O_4-Zn_2TiO_4-ZnO$ , розташування яких наведено на рис. 4.

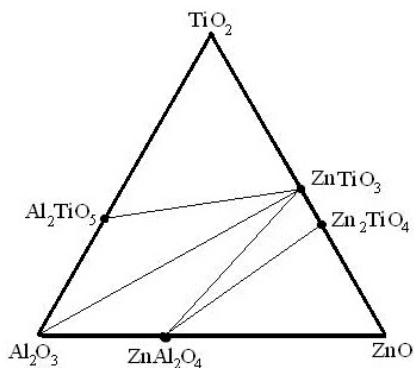


Рис. 4. Діаграма стану системи  $ZnO-Al_2O_3-TiO_2$

На основі проведених термодинамічних досліджень будови систем  $ZnO-TiO_2-Al_2O_3$  та  $ZnO-SiO_2-TiO_2$  та літературних даних про будову систем  $ZnO-Al_2O_3-SiO_2$  та  $Al_2O_3-TiO_2-SiO_2$  [8, 9] виконана тетрадрація системи  $ZnO-Al_2O_3-TiO_2-SiO_2$ . Встановлено, що система має одну внутрішню коноду  $Al_6Si_2O_{13}-ZnTiO_3$  ( $L=740\%$ ) та розбивається на 8 елементарних тетраєдрів, розташування яких наведено на рис. 5, а характеристики в табл. 2.

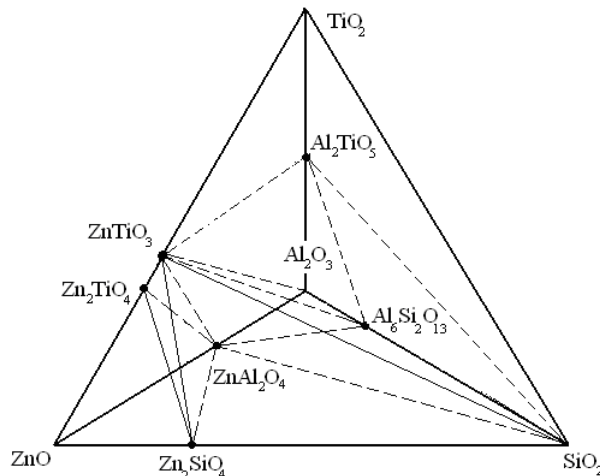


Рис. 5. Розташування елементарних тетраєдрів системи  $ZnO-Al_2O_3-TiO_2-SiO_2$  в концентраційному тетраєдрі

Таблиця 2  
Елементарні тетраєдри системи  $ZnO-Al_2O_3-TiO_2-SiO_2$  та їх характеристики

№	Тетраєдр	$V_i, \%$	Ступінь асиметрії	Температура евтектики, К
1	$ZnAl_2O_4-Zn_2TiO_4-Zn_2SiO_4-ZnO$	50,0	2,05	1528
2	$ZnAl_2O_4-Zn_2TiO_4-Zn_2SiO_4-ZnTiO_3$	25,0	1,09	1207
3	$ZnTiO_3-ZnAl_2O_4-Zn_2SiO_4-SiO_2$	199,0	2,03	1183
4	$ZnAl_2O_4-ZnTiO_3-SiO_2-Al_6Si_2O_{13}$	155,0	2,23	1189
5	$Al_6Si_2O_{13}-ZnTiO_3-SiO_2-Al_2TiO_5$	160,0	1,92	1190
6	$ZnTiO_3-Al_2TiO_5-SiO_2-TiO_2$	287	1,7	1170
7	$Al_6Si_2O_{13}-Al_2TiO_5-ZnTiO_3-Al_2O_3$	63,0	2,62	1220
8	$Al_2O_3-ZnTiO_3-Al_6Si_2O_{13}-ZnAl_2O_4$	61,0	3,07	1219

На основі вищезазначених даних побудований топологічний граф взаємозв'язку елементарних тетраєдрів за методикою [13] системи  $ZnO-Al_2O_3-TiO_2-SiO_2$ , який представлений на рис. 6. Граф є плоский, без “фальшивих” перетинів ребер, “вставні” тетраєдри відсутні. По формулі (6) розрахована кількість ребер графу, яка дорівнює восьми. Це означає, що у даній системі є 8 комбінацій фаз по 3, які не входять безпосередньо в чотири складові частини її трикомпонентних підсистем  $ZnO-TiO_2-Al_2O_3$ ,  $ZnO-SiO_2-TiO_2$ ,  $ZnO-Al_2O_3-SiO_2$  та  $Al_2O_3-TiO_2-SiO_2$ .

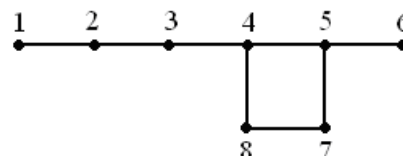


Рис. 6. Топологічний граф взаємозв'язку елементарних тетраєдрів чотирьохкомпонентної системи  $ZnO-Al_2O_3-TiO_2-SiO_2$

Геометро-топологічні характеристики фаз системи надані в табл. 3.



Таблиця 3

Геометро-топологічні характеристики фаз системи  
 $ZnO-Al_2O_3-TiO_2-SiO_2$ 

Найменування фази	Кількість фаз, з якими співіснує	Кількість тетраєдрів, в яких існує	Об'єм існування, $\sum V_i, \%$	Вірогідність існування, $\omega_i$
ZnO	3	1	50,0	0,0126
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4	2	124,0	0,0311
SiO <sub>2</sub>	6	4	801,0	0,2002
TiO <sub>2</sub>	3	1	287,0	0,0717
Al <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>13</sub>	5	4	439,0	0,1097
ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	7	5	490,0	0,1225
Zn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	5	3	274,0	0,0685
ZnTiO <sub>3</sub>	8	7	950,0	0,2375
Zn <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub>	4	2	75,0	0,0187
Al <sub>2</sub> TiO <sub>5</sub>	5	3	510,0	0,1275

Аналіз табл. 3 показав, що з найбільшою кількістю фаз співіснують фази ZnTiO<sub>3</sub> – 8, ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> – 7, SiO<sub>2</sub> – 6, Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> – 5, Al<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>13</sub> – 5. Найбільшу вірогідність існування в системі ZnO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–TiO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub>, яка розрахована по формулі (8), мають фази ZnTiO<sub>3</sub> ( $\omega=0,2375$ ), SiO<sub>2</sub> ( $\omega=0,2002$ ), Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> ( $\omega=0,1275$ ), ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ( $\omega=0,1225$ ), Al<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>13</sub> ( $\omega=0,1097$ ). Ці ж фази утворюють елементарні тетраедри з найбільшим відносним об'ємом ZnTiO<sub>3</sub>–Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>–SiO<sub>2</sub>–TiO<sub>2</sub> ( $\sum V_i=287 \%$ ), ZnTiO<sub>3</sub>–ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>–Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>–SiO<sub>2</sub> ( $\sum V_i=199 \%$ ), Al<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>13</sub>–ZnTiO<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> ( $\sum V_i=160 \%$ ), ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>–ZnTiO<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>–Al<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>13</sub> ( $\sum V_i=155 \%$ ).

### 6. Обговорення результатів дослідження субсолідної будови чотирьохкомпонентної системи $ZnO-Al_2O_3-TiO_2-SiO_2$

В роботі розглянуто субсолідну будову чотирьохкомпонентної системи ZnO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–TiO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub>. Система включає чотири трьохкомпонентних системи, дві з яких маловивчені.

В маловивченій системі ZnO–TiO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub> на основі термодинамічного аналізу реакцій встановлено співіснування наступних пар фаз ZnTiO<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>, ZnTiO<sub>3</sub>–Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>. Показано, що система розбивається на чотири елементарні трикутники.

В маловивченій системі ZnO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–TiO<sub>2</sub> встановлено співіснування таких пар фаз Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>–ZnTiO<sub>3</sub>, ZnO–Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>, ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>–Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–ZnTiO<sub>3</sub>. Система розбивається на п'ять елементарних трикутників.

В чотирьохкомпонентній системі ZnO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–TiO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub> встановлено одну коноду, що проходить в тримірному просторі: Al<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>13</sub>–ZnTiO<sub>3</sub>. Система розбивається на вісім елементарних тетраєдрів. Визначено, що найбільшими відносними об'ємами та невеликою ступеню асиметрії мають тетраедри ZnTiO<sub>3</sub>–ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>–Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>–SiO<sub>2</sub> ( $\sum V_i=199 \%$ ,  $K=2,03$ ) та ZnTiO<sub>3</sub>–Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>–SiO<sub>2</sub>–TiO<sub>2</sub> ( $\sum V_i=287 \%$ ,  $K=1,7$ ).

Дослідження геометро-топологічних характеристик фаз системи ZnO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–TiO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub> визначило, що з найбільшою кількістю фаз співіснують фази ZnTiO<sub>3</sub> (8), ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (7), SiO<sub>2</sub> (6), Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> (5), Al<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>13</sub> (5). Найбільшим значенням вірогідності існування мають фази ZnTiO<sub>3</sub> ( $\omega=0,2375$ ), SiO<sub>2</sub> ( $\omega=0,2002$ ), Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> ( $\omega=0,1275$ ), ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ( $\omega=0,1225$ ), Al<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>13</sub> ( $\omega=0,1097$ ).

Результати досліджень субсолідної будови системи ZnO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–TiO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub> дозволили встановити елементарні тетраедри, придатні для застосування в технології жаростійкої, вогнетривкої, технічної кераміки і склокристалічних матеріалів та покриттів, які відповідають евтектичним складам композицій: ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>–Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>–Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>–ZnO ( $T_e=1528$  K); Al<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>13</sub>–Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>–ZnTiO<sub>3</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $T_e=1220$  K); Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–ZnTiO<sub>3</sub>–Al<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>13</sub>–ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ( $T_e=1219$  K).

### 7. Висновки

1. Проведена триангуляція в системах оксидів ZnO–TiO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub> та ZnO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–TiO<sub>2</sub>. Показано (несогласованная часть предложения), що система ZnO–TiO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub> розбивається на чотири елементарних трикутників (ZnO–Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>–Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>; Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>–Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>–ZnTiO<sub>3</sub>; Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>–ZnTiO<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>; ZnTiO<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>–TiO<sub>2</sub>), а система ZnO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–TiO<sub>2</sub> – на п'ять елементарних трикутників (TiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>–ZnTiO<sub>3</sub>; Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>–ZnTiO<sub>3</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; ZnTiO<sub>3</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; ZnTiO<sub>3</sub>–ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>–Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>; ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>–Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>–ZnO).

2. В результаті теоретичних досліджень отримані нові дані про будову чотирьохкомпонентної системи ZnO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–TiO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub>. Встановлено, що система розбивається на вісім елементарних тетраєдрів, вказано тетраедри з найбільшими відносними об'ємами та найменшою ступеню асиметрії: ZnTiO<sub>3</sub>–ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>–Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>–SiO<sub>2</sub> ( $\sum V_i=199 \%$ ,  $K=2,03$ ) та ZnTiO<sub>3</sub>–Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>–SiO<sub>2</sub>–TiO<sub>2</sub> ( $\sum V_i=287 \%$ ,  $K=1,7$ ), які можуть застосовуватися при проектуванні складів для отримання технічної кераміки, вогнетривких, жаростійких, склокристалічних матеріалів та покриттів.

3. Виповнена повна тетраедрація системи ZnO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–TiO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub>, побудовано граф взаємозв'язку елементарних тетраєдрів, надана повна геометро-топологічна характеристика фаз системи, з найбільшою кількістю фаз співіснують фази ZnTiO<sub>3</sub> (8), ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (7), SiO<sub>2</sub> (6), Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> (5), Al<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>13</sub> (5). Найбільшим значенням вірогідності існування мають фази ZnTiO<sub>3</sub> ( $\omega=0,2375$ ), SiO<sub>2</sub> ( $\omega=0,2002$ ), Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> ( $\omega=0,1275$ ), ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ( $\omega=0,1225$ ), Al<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>13</sub> ( $\omega=0,1097$ ).

4. Встановлена мінімальна температура появи розплаву (1170 K), яка обмежена фазами ZnTiO<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>. Ця область системи може бути використана для низькотемпературного синтезу оксидних композицій перспективних для проектування керамічних мас та покриттів в умовах форсированої термообробки.

### Література

1. Савчук, Г. К. Диэлектрические свойства керамических материалов на основе титанатов цинка [Текст] / Г. К. Савчук, А. К. Летко // Вести НАН Беларуси. – 2011. – № 4. – С. 108–111.
2. Handbook of Advanced Ceramics: Materials, Applications, Processing, and properties. 2nd edition [Text]. – Academic Press, 2013. – 1258 p.

3. Obradović, N. Synthesis and characterization of zinc titanate nano-crystal powders obtained by mechanical activation [Text] / N. Obradović, N. Labus, T. Srećković // *Science of Sintering*. – 2005. – Vol. 37, Issue 2. – P. 123–129. doi: 10.2298/sos0502123o
4. Сорокина, Е. В. Исследование синтеза муллит-титанитовых огнеупорных материалов [Текст] / Е. В. Сорокина, Д. В. Прутцков, Л. В. Сорокина // *Металлургия*. – 2011. – Вып. 24. – С. 91–97.
5. Yang, Y. Twinned Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> Spinel Nanowires Using ZnO Nanowires as a Template [Text] / Y. Yang, X. W. Sun, B. K. Tay, J. X. Wang, Z. L. Dong, H. M. Fan // *Advanced Materials*. – 2007. – Vol. 19, Issue 14. – P. 1839–1844. doi: 10.1002/adma.200700299
6. Savvova, O. V. Use of Titanium Dioxide for the Development of Antibacterial Glass Enamel Coatings [Text] / O. V. Savvova, L. L. Bragina // *Glass and Ceram.* – 2010. – Vol. 67, Issue 5-6. – P. 184–186. doi: 10.1007/s10717-010-9258-8
7. Mohammadia, M. R. Low Temperature Nanostructured Zinc Titanate by an Aqueous Particulate Sol–gel Route: Optimisation of Heat Treatment Condition Based on Zn:Ti Molar Ratio [Text] / M. R. Mohammadia, D. J. Fray // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2010. – Vol. 30, Issue 4. – P. 947–961. doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2009.09.031
8. Рыщенко, М. И. Система ZnO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> как основа для получения стеклокристаллических фильтров [Текст] / М. И. Рыщенко, Л. П. Щукина, Л. А. Михеенко и др. // *Керамика: наука и жизнь*. – 2010. – № 4 (6)–1 (7). – С. 33–37.
9. Бережной, А. С. Многокомпонентные системы окислов [Текст] / А. С. Бережной. – *Наукова думка*, 1970. – 544 с.
10. Chang, Y.-S. Synthesis, formation and characterization of ZnTiO<sub>3</sub> ceramics [Text] / Y.-S. Chang, Y.-H. Chang, I.-G. Chen, G.-J. Chen, Y.-L. Chai, T.-H. Fang, S. Wu // *Ceramics international*. – 2004. – Vol. 30, Issue 8. – P. 2183–2189. doi: 10.1016/j.ceramint.2004.01.002
11. Sedpho, S. Preparation and Characterization of Zinc Titanate Nanostructures by Oxidation Reaction Technique [Text] / S. Sedpho, D. Wongratanaphisan, P. Mangkornton // *J. Nat. Sci. Special Issue on Nanotechnology*. – 2008. – Vol. 7, Issue 1. – P. 99–104.
12. Бабушкин, В. И. Термодинамика силикатов [Текст] / В. И. Бабушкин, Г. М. Матвеев, О. П. Мчедлов-Петросян. – М.: Атомиздат, 1986. – 460 с.
13. Федоренко, О. Ю. Хімічна технологія тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів у прикладах і задачах. В 2 ч. Ч. 2. Фізико-хімічні системи і фазові рівноваги, термодинаміка, ресурсо- та енергозбереження в технології ТНСТМ [Текст]: навч. посібник / О. Ю. Федоренко, Я. М. Пітак, М. І. Рищенко та ін.; за ред. М. І. Рищенко. – Харків: НТУ «ХП», 2013. – 326 с.
14. Николенко, А. Н. Кинетика и механизм фазообразования в системе ZnO–TiO<sub>2</sub> [Текст] / А. Н. Николенко, А. А. Панасенко, А. А. Пивоваров, Б. И. Мельников // *Вопросы химии и химической технологии*. – 2010. – № 5. – С. 102–109.