

УДК 546-31:621:657:822

Я. С. Тищенко, С. М. Лакиза, В. П. Редько, О. В. Дуднік

Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, відділ фізико-хімії і технології тугоплавких оксидів, вул. Кржижанівського, 3, Київ-142, 03680, Україна, e-mail: tyshjana@ukr.net

ІЗОТЕРМІЧНИЙ ПЕРЕРІЗ ДІАГРАМИ СТАНУ СИСТЕМИ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ ПРИ 1400 °С

Вперше побудовано ізотермічний переріз діаграми стану системи $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ при 1400 °С. Нових фаз і помітних областей гомогенності на основі компонентів та подвійних сполук не знайдено. Ізотермічний переріз містить сім вузьких двофазних та вісім трифазних областей. Можливість триангуляції системи визначається фазою $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, яка знаходиться в рівновазі зі сполуками Al_2TiO_5 , NdAlO_3 та компонентами системи TiO_2 і Al_2O_3 . Утворення фаз $\text{Nd}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$, $\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ та Nd_2TiO_5 у подвійній обмежувачій системі $\text{TiO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ спричиняє появу частково бінарних перерізів $\text{Al}_2\text{TiO}_5\text{-Nd}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$, $\text{Al}_2\text{TiO}_5\text{-Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ та $\text{NdAlO}_3\text{-Nd}_2\text{TiO}_5$.

Ключові слова: Керамічні матеріали, фазові рівноваги, ізотермічний переріз, діаграма стану.

ВСТУП

В системі $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ існують подвійні сполуки з цікавими електрооптичними, фероелектричними, п'єзоелектричними, фотокаталітичними властивостями [1-5]. Крім цього, в системі очікується існування нових трифазних та двофазних евтектик, які можна отримувати у вигляді високотемпературних конструкційних матеріалів методом спрямованої кристалізації. Для успішного одержання матеріалів у цій системі необхідно знати характер фазових рівноваг у системі, який відображає діаграма стану.

Метою цієї роботи є побудова ізотермічного перерізу діаграми стану системи $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ при температурі 1400 °С, що є частиною систематичних досліджень з побудови діаграм стану систем $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Ln}_2\text{O}_3$, де Ln = (La, Nd, Sm, Gd, Er, Yb та Y).

ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

Подвійні обмежувачі системи вивчені досить детально, і їх діаграми стану побудовано (рис. 1).

В системі $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (Т) існує сполука Al_2TiO_5 (АТ, тіаліт), яка не має помітної області гомогенності і зазнає фазового перетворення $\alpha \rightleftharpoons \beta$ при 1820 °С. Кристалічну структуру високотемпературної фази α не визначено з причини неможливості її загартування [6]. Низькотемпературна фаза β кристалізується в ромбічній структурі типу псевдобрукіту з параметрами ґратки $a = 9,46$, $b = 3,60$, $c = 9,65$ Å [7]. Сполука АТ стабільна вище 1200 °С; нижче цієї температури при тривалому відпалі вона розпадається на $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (АЛ) та рутил [7]. Автори [6] методом спрямованої кристалізації виявили в системі $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ в області, багатій на Al_2O_3 , сполуку $\text{Al}_6\text{Ti}_2\text{O}_{13}$ ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{TiO}_2$), яка утворюється за перитектичною реакцією $\text{L} + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons \text{Al}_6\text{Ti}_2\text{O}_{13}$ і при пониженні температури розкладається на Al_2O_3 та

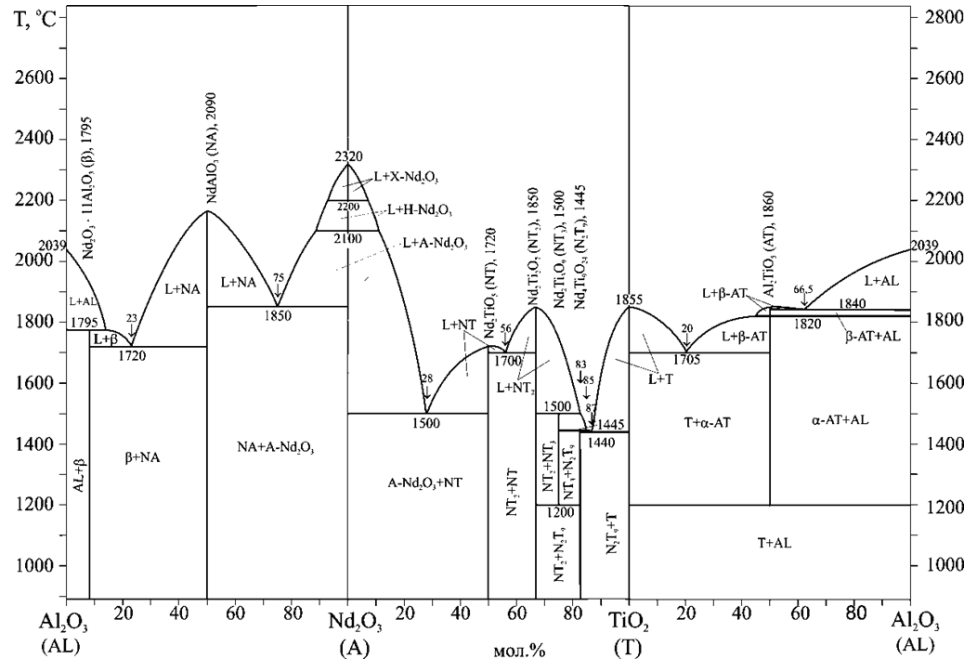


Рис. 1. Подвійні системи, що обмежують потрійну $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$

АТ. Автори свідомі того, що отримані зразки є нерівноважними. Хоча подібна інформація міститься і в роботі [7], ми вважаємо цю фазу метастабільною і на прийнятій нами діаграмі стану системи $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ не показуємо. Діаграма стану системи $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ характеризується також двома евтектичними перетвореннями при 20 %¹ Al_2O_3 та 66,5 мол.% TiO_2 (1705 і 1840 °С, відповідно) та метатектичною точкою з координатами 45 мол.% Al_2O_3 та 1820 °С [6, 8], яка відповідає перетворенню $\text{L}+\alpha\text{-AT} \rightleftharpoons \beta\text{-AT}$.

Систему $\text{TiO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ вивчено в роботах [9-18]. В системі встановлено існування чотирьох сполук: Nd_2TiO_5 (NT), $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (NT₂), $\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$ (NT₃) та $\text{Nd}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ (NT₄).

Сполука NT з орторомбічною структурою, $a_o = 10,725$, $b_o = 11,362$, $c_o = 3,842$ Å, просторова група $Pnam$ [9]. Плавиться конгруентно при 1720 °С [10].

Сполука NT₂ має моноклінну структуру типу пірохлору (просторова група $P2_1$ [3, 11], $a_o = 13,008$ Å, $b_o = 5,4648$ Å, $c_o = 7,679$ Å, $\beta = 98,56^\circ$ [4]). Плавиться конгруентно при 1850 °С [10].

Сполука NT₃ з орторомбічною структурою, $a_o = 35,289$, $b_o = 13,991$, $c_o = 14,479$ Å, просторова група $Pnam$ [12]. Плавиться інконгруентно при 1445 °С [10]. З причини близькості кристалічних структур фаз N_2T_9 та $\text{Nd}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ (NT₄) останню вважають частиною області гомогенності фази N_2T_9 [13, 14]. У фази NT₄ виявлено поліморфне перетворення при 1100 °С з α - в β -фазу [14].

Сполука NT₄ з моноклінною структурою типу пірохлору $a_o = 7,725$ Å, $b_o = 10,84$ Å, $c_o = 11,30$ Å, $\beta = 109,3^\circ$, просторова група $P2_1$. Утворюється за пери-

¹ Тут і надалі концентрації подано у % (мол.).

тектичною реакцією $L+NT_2 \rightleftharpoons NT_3$ при 1500 °C, і нижче 1200 °C розпадається на NT_2 та N_2T_9 [10].

Фазу $Nd_4Ti_3O_{12}$ (N_2T_3) в системі $TiO_2-Nd_2O_3$, на відміну від системи $TiO_2-La_2O_3$ [15], не виявлено [16].

Сполуку $NdTiO_3$ ромбічної структури з просторовою групою $Pbnm$, $a_o = 3,97$, $b_o = 4,17$, $c_o = 8,11$ Å [17] отримано при 1150 °C у відкачених кварцових ампулах або дуговою плавкою в атмосфері аргону [8]. У цій сполуці титан має валентність +3, і тому його фази лежать поза досліджуваною системою $Al_2O_3-TiO_2-Nd_2O_3$.

В системі експериментально встановлено існування трьох евтектичних процесів: $L \rightleftharpoons N_2T_9+T$ при 1440 °C, 87 мол.% TiO_2 , $L \rightleftharpoons NT+NT_2$ при 1700 °C, 56 мол.% TiO_2 та $L \rightleftharpoons A-Nd_2O_3+NT$ при 1500 °C, 28 мол.% TiO_2 [10], а також двох перитектичних процесів: $L+NT_2 \rightleftharpoons NT_3$ при 1500 °C, 83 мол.% TiO_2 та $L+NT_3 \rightleftharpoons N_2T_9$, 1445 °C, 85 мол.% TiO_2 . Розчинність на основі сполук та вихідних компонентів у системі відсутня, крім фази N_2T_9 , у якій можлива вузька область гомогенності між складами NT_4 та N_2T_9 [13].

В системі $Al_2O_3-Nd_2O_3$ авторами [18-25] виявлено дві сполуки: $NdAlO_3$ (NA), яка плавиться конгруентно при 2090 °C, з перовскитоподібною структурою (ПГ $Pbnm$), та $Nd_2O_3 \cdot 11Al_2O_3$ (β -фаза), що плавиться інконгруентно при 1795 °C, з гексагональною структурою типу $\beta-Al_2O_3$ (ПГ $P6_3/mcm$). Автори [25] виявили третю сполуку $Nd_4Al_2O_9$ (ПГ $P2_1/c$), що плавиться інконгруентно при 1905 °C, але ми вважаємо, що вона є метастабільною. Помітної розчинності на основі компонентів і подвійних сполук не виявлено. Фазові перетворення $X \rightleftharpoons H \rightleftharpoons ANd_2O_3$ проявляються на ліквідусі у вигляді метатектичних точок з координатами 2200 °C, 93% Nd_2O_3 та 2100 °C, 88% Nd_2O_3 . В системі виявлено дві евтектики: $\beta+NA$ з координатами 1720 °C, 23% Nd_2O_3 та $NA+A$ з координатами 1850 °C, 75% Nd_2O_3 .

Подвійні системи, що обмежують потрійну $Al_2O_3-TiO_2-Nd_2O_3$, наведено на рис. 1. Дані про фізико-хімічну взаємодію в системі $Al_2O_3-TiO_2-Nd_2O_3$ відсутні.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Робочу модель діаграми стану системи $Al_2O_3-TiO_2-Nd_2O_3$ створювали на основі діаграм стану подвійних обмежуючих систем (рис. 1).

З урахуванням робочої моделі, склади зразків для побудови ізотермічного перерізу вибирали таким чином, щоб вони знаходились на бінарних перерізах та всередині вторинних трикутників. Склади обраних зразків, позначених номерами від 1 до 25 наведено в таблиці.

Зразки для досліджень готували хімічним методом. Вихідними речовинами слугували $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ з вмістом основної речовини 98 % Донецького заводу хіміктивів, TiO_2 з вмістом основної речовини 99,95 % Донецького заводу хіміктивів та Nd_2O_3 з вмістом основної речовини 99,99 % Дослідного заводу Фізико-хімічного інституту НАН України (м. Одеса).

Зважені на аналітичних вагах ВЛР-200 з точністю до 0,0005 г необхідні кількості речовин розчиняли у воді з додаванням декількох крапель концентрованої азотної кислоти, осаджували аміачною водою, висушували, прожарювали у повітрі при 800 °C з метою видалення вологи та органічних речовин, і одержаний порошок пресували в таблетки діаметром і висотою 5 мм. Для побудови ізотермічних перерізів зразки відпалювали у повітрі в печі Nabertherm GmbH HLHT 08/17 (Німеччина) при 1400 °C впродовж 80 год.

Рентгенофазовий аналіз (РФА) виконано на установці ДРОН-1.5 ($\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -випромінювання, Ni-фільтр) зі швидкістю сканування 1/4–4 град/хв в інтервалі кутів 2θ від 15 до 100 град. Інтенсивність ліній оцінювали візуально за десятибальною шкалою, або в процентах за відносною висотою піків на дифрактограмі. Фазовий аналіз зразків проводили з використанням карток X-Ray Powder Diffraction File.

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Аналіз зразка 15, відпаленого при 1400 °С, показав, що за даними РФА (таблиця) він містить три фази: АТ, Т та N_2T_9 .

Таблиця

Фазовий склад зразків системи $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$, за даними рентгенофазового аналізу

Номер	Склад, % (мол.)			Фазовий склад
	Al_2O_3	TiO_2	Nd_2O_3	Температура відпалу, °
				1400
1	45	45	10	АТ+NT ₂ +AL
2	37,5	37,5	25	β +NT ₂ +NA
3	33,25	33,25	33,5	β +NT ₂ +NA
4	30	30	40	β +NT ₂ +NA
5	25	25	50	NA+NT
6	20	20	60	NA+NT+A-Nd ₂ O ₃
7	15	15	70	NA+NT+A-Nd ₂ O ₃
8	75	20	5	АТ+NT ₂ +AL
9	60	20	20	β +NT ₂ +NA
10	50	20	30	β +NT ₂ +NA
11	40	20	40	β +NT ₂ +NA
12	30	20	50	NA+NT
13	25	20	55	NA+NT+A-Nd ₂ O ₃
14	10	20	70	NA+NT+A-Nd ₂ O ₃
15	10	80	10	АТ+Т+N ₂ T ₉
16	15	70	15	АТ+N ₂ T ₉ +NT ₃
17	20	60	20	АТ+NT ₂
18	22	56	22	АТ+NT ₂ +AL
19	25	50	25	AL+NT ₂
20	30	40	30	β +NT ₂ +NA
21	45	10	45	β +NT ₂ +NA
22	16	34	50	NA+NT
23	10	40	50	NA+NT
24	12	50	38	NA+NT ₂
25	10	68	22	АТ+NT ₃

Зразок 16 за даними РФА містить три фази AT , N_2T_9 , NT_3 , що свідчить про розташування його складу усередині конодного трикутника $AT-N_2T_9-NT_3$. Зразок 25 містить дві фази: AT та NT_3 , що підтверджує велику імовірність квазібінарності перерізу $AT-NT_3$. Зразок 17 містить дві фази: AT та NT_2 . Зразки 1, 8 та 18 трифазні ($AL+AT+NT_2$, таблиця), що свідчить про їх належність до конодного трикутника $AL-AT-NT_2$. Наявність за даними РФА в сплаві 19 двох фаз AL та NT_2 (таблиця) свідчить про велику імовірність квазібінарності перерізу $AL-NT_2$. У зразках 2-4, 9-11, 20 та 21, крім фаз β та NT_2 , знайдено фазу NA , кількість якої була найбільша у зразках 21 та 11.

Це свідчить про знаходження складів цих зразків у конодному трикутнику $\beta-NT_2-NA$. Зразок 24 містить дві фази: NT_2 та NA , що підтверджує велику імовірність квазібінарності перерізу NT_2-NA . Зразки 5, 12, 22, 23 містять дві фази NA та NT , це свідчить про часткову квазібінарність перерізу $NA-NT$. Зразки 6, 7, 13 та 14 трифазні ($NA+NT+A-Nd_2O_3$, таблиця) і його склад відноситься до однойменного конодного трикутника.

Одержані результати дозволили побудувати ізотермічний переріз діаграми стану системи $Al_2O_3-TiO_2-Nd_2O_3$ при $1400\text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 2). Цей переріз містить п'ятнадцять областей, з яких сім вузьких двофазних $AT-N_2T_9$, $AT-NT_3$, $AT-NT_2$, $AL-NT_2$, $\beta-NT_2$, $NA-NT_2$, $NA-NT$, та вісім трифазних: $T-AT-N_2T_9$, $AT-N_2T_9-NT_3$, $AT-NT_3-NT_2$, $AL-AT-NT_2$, $AL-\beta-NT_2$, $\beta-NT_2-NA$, $NA-NT_2-NT$, $NA-NT-A-Nd_2O_3$. Нових фаз і помітних областей розчинності на основі компонентів та подвійних сполук в потрійній системі, як і прогнозувалось, не виявлено. Триангуляція системи визначається фазою NT_2 , яка знаходиться в рівновазі зі сполуками AT , NA та компонентами системи T та AL . В результаті появи фаз N_2T_9 , NT_3 , NT в подвійній обмежувчій системі $TiO_2-Nd_2O_3$ з'являються частково квазібінарні перерізи $AT-N_2T_9$, $AT-NT_3$ та $NA-NT$.

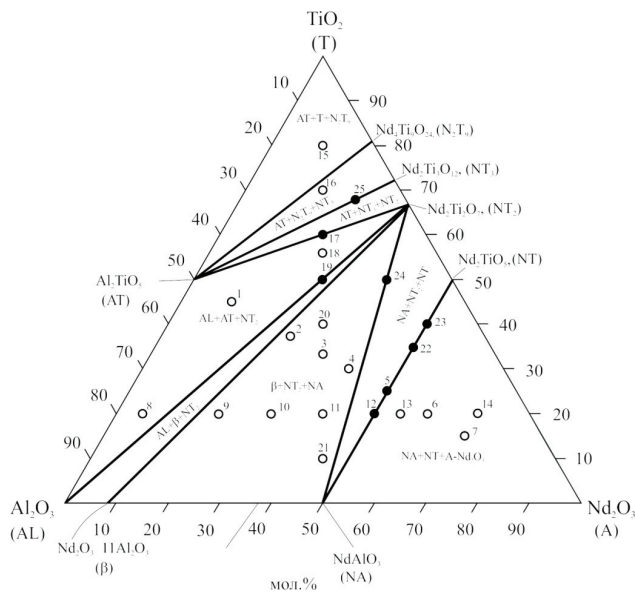


Рис. 2. Ізотермічний переріз діаграми стану системи $Al_2O_3-TiO_2-Nd_2O_3$ при $1400\text{ }^\circ\text{C}$: ● – двофазні зразки, ○ – трифазні зразки.

ВИСНОВКИ

В результаті проведеного дослідження встановлено характер фазових рівноваг в системі $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ при 1400°C , який відображено на ізотермічному перерізі діаграми стану системи при цій температурі. Взаємодія в системі визначається сполукою $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, яка перебуває в рівновазі з більшістю фаз системи і визначає можливість її триангуляції. Нових фаз і помітних областей гомогенності на основі компонентів та подвійних сполук в системі не знайдено. У трифазних областях слід очікувати наявності потрійних, а на бінарних перерізах – подвійних евтектичних точок.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Kimura M., Nanamatsu S., Kawamura T., Matsushita S. Ferroelectric, electrooptic and Piezoelectric Properties of $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ Single Crystal // Japan J. Appl. Phys. – 1974. – Vol. 13. – P. 1473-1474. <http://dx.doi.org/10.1143/JJAP.13.1473>
2. Yamamoto J.K., Bhalla A.S. Piezoelectric properties of layered perovskite $\text{A}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (A=La and Nd) single-crystal fibers // J. Appl. Phys. – 1991. – Vol. 70, N 8. – P. 4469-4471. <http://dx.doi.org/10.1063/1.349078>
3. Prasadarao A.V., Selvaraj U., Komarneni S., Bhalla A.S. Grain orientation in sol-gel derived $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ceramic (Ln=La, Nd) // Mater. Letters. – 1991. – Vol. 12. – P. 306-310. [http://dx.doi.org/10.1016/0167-577X\(91\)90106-G](http://dx.doi.org/10.1016/0167-577X(91)90106-G)
4. Yan H., Ning H., Kan Y., Wang P., Reece M.J. Piezoelectric Ceramics with Super-High Curie Points // J. Am. Ceram. Soc. – 2009. – Vol. 92, N 10. – P. 2270-2275. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03209.x>
5. Bayart A., Saitzek S., Ferri A., Pouhet R., Chambrier M.-H., Roussel P., Desfeux R. Microstructure and nanoscale piezoelectric/ferroelectric properties in $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (Ln=La, Pr and Nd) oxide thin films grown by pulsed laser deposition // Thin Solid Films. – 2014. – Vol. 553. – P. 71-75. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2013.11.036>
6. Berger M.-H., Sayir A. Directional solidification of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ system // J. Eur. Ceram. Soc. – 2008. – Vol. 28. – P. 2411-2419. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.03.005>
7. Тарасовский В.П., Лукин Е.С. Титанат алюминия – методы получения, микроструктура, свойства // Огнеупорные материалы. – 1985. – № 6. – С. 24-31.
8. Торопов Н.Ф., Барзаковский В.П., Лапин В.В., Курцева Н.Н. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Выпуск первый. Двойные системы. Л.: Изд. "Наука", Ленингр. отд., 1969. – 822с.
9. Hayun S., Navrotsky A. Formation enthalpies and heat capacities of rare earth titanates: RE_2TiO_5 (RE=La, Nd and Gd) // J. Sol. Stat. Chem. – 2012. – Vol. 187. – P. 70-74. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jssc.2011.12.033>
10. Gong W., Zhang R. Phase relationship in the $\text{TiO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ pseudo-binary system // J. All. Comp. – 2013. – Vol. 548. – P. 216-221. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.08.112>
11. Petrova M.A., Grebenshchikov R.G. Specific features of the phase formation in the titanate systems $\text{Ln}_2\text{TiO}_5\text{-Ln}'_2\text{TiO}_5$ (Ln = La, Gd, Tb, Er; Ln' = Tb, Lu) // Glass Phys. Chem. – 2008. – Vol. 34, N 5. – P. 603-607. <http://dx.doi.org/10.1134/S1087659608050118>
12. Kolar D., Gaberscek S., Volavsek B., Parker H.S., Roth R.S. Synthesis and Crystal Chemistry of $\text{BaNd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$, $\text{BaNd}_3\text{Ti}_3\text{O}_{10}$, and $\text{Nd}_4\text{Ti}_3\text{O}_{24}$ // J. Sol. Stat. Chem. – 1981. – Vol. 38. – P. 158-164. [http://dx.doi.org/10.1016/0022-4596\(81\)90030-X](http://dx.doi.org/10.1016/0022-4596(81)90030-X)
13. Kolar D., Gaberscek S., Barbulescu A., Volavsek B. $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-}4\text{TiO}_2$ phase in the system $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ // J. Less-Com. Metal. – 1978. – Vol. 60. – P. 137-141. [http://dx.doi.org/10.1016/0022-5088\(78\)90099-114](http://dx.doi.org/10.1016/0022-5088(78)90099-114)
Загороднюк А.В., Садковская Л.В., Шамрай Г.В., Ковалевская И.П., Магунов Р.Л., Тетерин Г.А. Система $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ // Ж. неорганич. хим. – 1986. – Т. 31, № 9. – С. 2389-2393.
15. Skapin S.D., Kolar D., Suvorov D. Phase stability and equilibria in the $\text{La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ system // J. Eur. Ceram. Soc. – 2000. – Vol. 20. – P. 1179-1185. [https://dx.doi.org/10.1016/S0955-2219\(99\)00270-8](https://dx.doi.org/10.1016/S0955-2219(99)00270-8)
16. Jonker G.H., Havinga E.E. The influence of foreign ions on the crystal lattice of barium titanate // Mat. Res. Bull. – 1982. – Vol. 17. – P. 345-350. [http://dx.doi.org/10.1016/0025-5408\(82\)90083-6](http://dx.doi.org/10.1016/0025-5408(82)90083-6)
17. Сыч А.М., Билык Д.И., Клеус В.Г., Новик Т.В. Метатитанаты лантана, празеодима и неодима // Ж. неорганич. хим. – 1976. – Т. 21, № 12. – С. 3220-3225.
18. Bertaut F., Forrat F. Etude des combinaisons des oxydes des terres rares avec l'alumine et la galline // C. R. Acad. Sci., Paris. – 1956. – Vol. 243. – P. 1219-1222.
19. Schneider S.J., Roth R.S., Waring J.L. Solid state reactions involving oxides of trivalent cations // J. Res. Nat. Bur. Stand. – 1961. – Vol. 65A, N 4. – P. 364-374. <http://dx.doi.org/10.6028/jres.065A.037>

20. *Торопов Н.А., Киселева Т.П.* Бинарная система окись неодима-глинозем и некоторые данные о системе окись неодима-глинозем-кремнезем // Ж. неорган. хим. – 1961. – Т. 6, № 10. – С. 2353-2358.
21. *Година Н.А., Келлер Э.К.* Условия образования алюминатов лантана, празеодима и неодима // Изв. АН СССР. Сер. Хим. – 1966. – № 1. – С. 24-31.
22. *Goldberg D.* Contribution a l'etude des systemes formes par l'alumine avec quelques oxydes de metaux trivalent et tetravalents, en particulier, l'oxyde de titane // Rev. Int. Hautes Temp. Refract. – 1968. – Vol. 5, N 3. – P. 181-194.
23. *Mizuno M., Yamada T., Noguchi T.* Phase diagram of the system $Al_2O_3-Nd_2O_3$ at high temperatures // J. Ceram. Soc. Jap. – 1977. – Vol. 85, N 2. – P. 90-95.
24. *Antic-Fidanchev F., Caro P., Hebd C.R.* Notes des membres et correspondants et notes presentees. Optical absorption spectrum // Séances Acad. Sci., Ser. C. – 1977. – Vol. 284, N 13. – P. 471-474.
25. *Couture J.P.* The $Al_2O_3-Nd_2O_3$ phase diagram // J. Am. Ceram. Soc. – 1985. – Vol. 68, N 3. – P. 105-107. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1985.tb09645.x>

Стаття надійшла до редакції 17.10.2017

Я. С. Тищенко, С. Н. Лакиза, В. П. Редько, Е. В. Дудник

Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины, отдел физико-химии и технологии тугоплавких оксидов, ул. Кржижановского, 3, Киев-142, 03680, Украина, e-mail: tyshjana@ukr.net

ИЗОТЕРМИЧЕСКОЕ СЕЧЕНИЕ ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ $Al_2O_3-TiO_2-Nd_2O_3$ ПРИ 1400 °C

Впервые построено изотермическое сечение диаграммы состояния системы $Al_2O_3-TiO_2-Nd_2O_3$ при 1400 °C. Новых фаз и заметных областей гомогенности на основе компонентов и двойных соединений не найдено. Изотермическое сечение содержит семь узких двухфазных и восемь трехфазных областей. Возможность триангуляции системы определяется фазой $Nd_2Ti_2O_7$, которая находится в равновесии с соединениями Al_2TiO_5 , $NdAlO_3$ и компонентами системы TiO_2 и Al_2O_3 . Образование фаз $Nd_4Ti_9O_{24}$, $Nd_2Ti_3O_{12}$ и Nd_2TiO_5 в двойной ограничивающей системе $TiO_2-Nd_2O_3$ вызывает появление частично квазибинарных сечений $Al_2TiO_5-Nd_4Ti_9O_{24}$, $Al_2TiO_5-Nd_2Ti_3O_{12}$ и $NdAlO_3-Nd_2TiO_5$.

Ключевые слова: Керамические материалы, фазовые равновесия, изотермическое сечение, диаграмма состояния.

I. S. Tyshchenko, S. M. Lakiza, V. P. Red'ko, E. V. Dudnik

Frantsevich Institute for Problems of Materials Science, Ukraine NASU, Kiev, Department of Physical Chemistry and Refractory Oxide Technology, 3 Krzhizhanovskyy str., Kyiv, 03680, Ukraine, e-mail: tyshjana@ukr.net

ISOTHERMAL SECTION OF THE $Al_2O_3-TiO_2-Nd_2O_3$ PHASE DIAGRAM AT 1400 °C

Isothermal section of the $Al_2O_3-TiO_2-Nd_2O_3$ phase diagram at 1400 °C is constructed for the first time. It is the part of systematic investigations of $Al_2O_3-TiO_2-Ln_2O_3$ (Ln=lanthanides, Y) systems. The 1400°C was taken as the temperature, at which no liquid is expected in the system. Samples were prepared by a chemical method. Samples were annealed in air at 1400°C for 80 hours and cooled in the furnace. Phases in the samples were determined by XRD analysis. New phases and appreciable homogeneity regions based on components and binary compounds were not found. Isothermal section consists of seven narrow two-phase and eight three-phase regions. Triangulation of the system is determined by the phase

$\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, which is in equilibrium with compounds Al_2TiO_5 , NdAlO_3 and system components TiO_2 and Al_2O_3 . Formation of phases $\text{Nd}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$, $\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ and Nd_2TiO_5 in binary boundary system TiO_2 - Nd_2O_3 causes the appearance of partially quasibinary sections Al_2TiO_5 - $\text{Nd}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$, Al_2TiO_5 - $\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ and NdAlO_3 - Nd_2TiO_5 . The obtained results make a significant contribution to the understanding of interactions between the components in the system studied. The system includes binary compounds with high electro-optical, ferroelectric, piezoelectric, photocatalytic properties, microwave dielectric ceramic. In addition, in the system we expect the existence of new three-phase and two-phase eutectics, which can be obtained in the form of high-temperature structural materials by the directional solidification. This fact opens up the possibility to find and establish the coordinates of new three-phase and two-phase eutectics for directional solidification and to obtain new high-temperature structural materials in the Al_2O_3 - TiO_2 - Nd_2O_3 system.

Keywords: Ceramic materials, phase equilibria, isothermal section, phase diagram.

REFERENCES

1. Kimura M., Nanamatsu S., Kawamura T., Matsushita S. *Ferroelectric, electrooptic and Piezoelectric Properties of $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ Single Crystal*. Japan J. Appl. Phys., 1974, vol. 13, pp. 1473-1474. <http://dx.doi.org/10.1143/JJAP.13.1473>
2. Yamamoto J.K., Bhalla A.S. *Piezoelectric properties of layered perovskite $A_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($A=\text{La}$ and Nd) single-crystal fibers*. J. Appl. Phys., 1991, vol. 70, no 8, pp. 4469-4471. <http://dx.doi.org/10.1063/1.349078>
3. Prasadarao A.V., Selvaraj U., Komarneni S., Bhalla A.S. *Grain orientation in sol-gel derived $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ceramic ($\text{Ln}=\text{La}$, Nd)*. Mater. Letters., 1991, vol. 12, pp. 306-310. [http://dx.doi.org/10.1016/0167-577X\(91\)90106-G](http://dx.doi.org/10.1016/0167-577X(91)90106-G)
4. Yan H., Ning H., Kan Y., Wang P., Reece M.J. *Piezoelectric Ceramics with Super-High Curie Points*. J. Am. Ceram. Soc., 2009, vol. 92, no 10, pp. 2270-2275. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03209.x>
5. Bayart A., Saitzek S., Ferri A., Pouhet R., Chambrier M.-H., Roussel P., Desfeux R. *Microstructure and nano scale piezoelectric/ferroelectric properties in $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln}=\text{La}$, Pr and Nd) oxide thin films grown by pulsed laser deposition*. Thin Solid Films., 2014, vol. 553, pp. 71-75. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2013.11.036>
6. Berger M.-H., Sayir A. *Directional solidification of Al_2O_3 - Al_2TiO_5 system*. J. Eur. Ceram. Soc., 2008, vol. 28, pp. 2411-2419. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.03.005>
7. Tarasovskij V.P., Lukin E.S. *Titanat alyuminiya – metody polucheniya, mikrostruktura, svojstva*. Ogneupor. mater., 1985, no 6, pp. 24-31. (in Russian)
8. Toropov N.F., Barzakovskij V.P., Lapin V.V., Kurceva N.N. *Diagrammy sostoyaniya silikatnyh sistem*. Spravochnik. Vypusk pervyj. Dvojnyesistemy. L.: Izd. "Nauka", Leningr. otd., 1969. 822 p. (in Russian)
9. Hayun S., Navrotsky A. *Formation enthalpies and heat capacities of rare earth titanates: RE_2TiO_5 ($\text{RE}=\text{La}$, Nd and Gd)*. J. Sol. Stat. Chem., 2012, vol. 187, pp. 70-74. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jssc.2011.12.033>
10. Gong W., Zhang R. *Phase relationship in the TiO_2 - Nd_2O_3 pseudo-binary system*. J. All. Comp., 2013, vol. 548, pp. 216-221. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.08.112>
11. Petrova M.A., Grebenshchikov R.G. *Specific features of the phase formation in the titanate systems Ln_2TiO_5 - $\text{Ln}'_2\text{TiO}_5$ ($\text{Ln}=\text{La}$, Gd , Tb , Er ; $\text{Ln}'=\text{Tb}$, Lu)*. Glass Phys. Chem., 2008, vol. 34, no 5, pp. 603-607. <http://dx.doi.org/10.1134/S1087659608050118>
12. Kolar D., Gaberscek S., Volavsek B., Parker H.S., Roth R.S. *Synthesis and Crystal Chemistry of $\text{BaNd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$, $\text{BaNd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ and $\text{Nd}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$* . J. Sol. Stat. Chem., 1981, vol. 38, pp. 158-164. [http://dx.doi.org/10.1016/0022-4596\(81\)90030-X](http://dx.doi.org/10.1016/0022-4596(81)90030-X)
13. Kolar D., Gaberscek S., Barbulescu A., Volavsek B. *Nd_2O_3 4 TiO_2 phase in the system Nd_2O_3 - TiO_2* . J. Less-Com. Metal., 1978, vol. 60, pp. 137-141. [http://dx.doi.org/10.1016/0022-5088\(78\)90099-1](http://dx.doi.org/10.1016/0022-5088(78)90099-1)
14. Zagorodnyuk A.V., Sadkovskaya L.V., SHamraj G.V., Kovalevskaya I.P., Magunov R.L., Teterin G.A. *Sistema Nd_2O_3 - TiO_2* . Zh. neorgan. him., 1986, vol. 31, no 9, pp. 2389-2393. (in Russian)
15. Skapin S.D., Kolar D., Suvorov D. *Phase stability and equilibria in the La_2O_3 - TiO_2 system*. J. Eur. Ceram. Soc., 2000, vol. 20, pp. 1179-1185. [https://dx.doi.org/10.1016/S0955-2219\(99\)00270-8](https://dx.doi.org/10.1016/S0955-2219(99)00270-8)
16. Jonker G.H., Havinga E.E. *The influence of foreign ions on the crystal lattice of barium titanate*. Mat. Res. Bull., 1982, vol. 17, pp. 345-350. [http://dx.doi.org/10.1016/0025-5408\(82\)90083-6](http://dx.doi.org/10.1016/0025-5408(82)90083-6)
17. Sych A.M., Bilyk D.I., Klenus V.G., Novik T.V. *Metatitanatylantana, praezodima i neodima*. Zh. neorgan. him., 1976, vol. 21, no 12, pp. 3220-3225. (in Russian)

18. Bertaut F., Forrat F. *Etudedescombinaisons des oxydes des terres rares avec l'alumine et la galline*. C. R. Acad. Sci., Paris., 1956, vol. 243, pp. 1219-1222.
19. Schneider S.J., Roth R.S., Waring J.L. *Solid state reactions involving oxides of trivalent cations*. J. Res. Nat. Bur. Stand., 1961, vol. 65A, no 4, pp. 364-374. <http://dx.doi.org/10.6028/jres.065A.037>
20. Toropov N.A., Kiseleva T.P. *Binarnaya sistema okis' neodima-glinozem i nekotoryedannye o sistemeokis' neodima-glinozem-kremnezem*. Zh. neorgan. him., 1961, vol. 6, no 10, pp. 2353-2358. (in Russian)
21. Godina N.A., Keller E.-H.K. *Usloviya obrazovaniya alyuminatov lantana, prazeodima i neodima*. Izv. AN SSSR. Ser. Him., 1966, no 1, pp. 24-31. (in Russian)
22. Goldberg D. *Contribution a l'etude des systemeformes par l'alumine avec quelquesoxydes de metaux trivalent et tetravalents, en particulier, l'oxyde de titane*. Rev. Int. Hautes Temp. Refract., 1968, vol. 5, no 3, pp. 181-194.
23. Mizuno M., Yamada T., Noguchi T. *Phase diagram of the system $Al_2O_3-Nd_2O_3$ at high temperatures*. J. Ceram. Soc. Jap., vol. 85, no 2, pp. 90-95.
24. Antic-Fidanchev F., Caro P., Hebd C.R. *Notes des membres et correspondants et notes presentees. Optical absorbtion spectrum*. Séances Acad. Sci., Ser. C., 1977, vol. 284, no 13, pp. 471-474.
25. Couture J.P. *The $Al_2O_3-Nd_2O_3$ phase diagram*. J. Am. Ceram. Soc., vol. 68, no 3, pp. 105-107. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1985.tb09645.x>