

УДК 546-31:621:668:822

**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, м. Київ, 03142, Україна, e-mail: tyshjana@ukr.net

**ІЗОТЕРМІЧНИЙ ПЕРЕРІЗ ДІАГРАМИ СТАНУ СИСТЕМИ  $Al_2O_3-TiO_2-Yb_2O_3$  ПРИ 1400 °С**

Вперше побудовано ізотермічний переріз діаграми стану системи  $Al_2O_3-TiO_2-Yb_2O_3$  при 1400 °С. Нових фаз і помітних областей гомогенності на основі компонентів та подвійних сполук не знайдено. У трифазних областях слід очікувати наявність п'яти потрібних евтектик  $Al_2TiO_5 + TiO_2 + Yb_2Ti_2O_7$ ,  $Al_2TiO_5 + Yb_2Ti_2O_7 + Al_2O_3$ ,  $Al_2O_3 + Yb_2Ti_2O_7 + Yb_3Al_5O_{12}$ ,  $Yb_2Ti_2O_7 + Yb_3Al_5O_{12} + Yb_2TiO_5$ ,  $Yb_3Al_5O_{12} + Yb_2TiO_5 + C-Yb_2O_3$ , а на бінарних перерізах – чотири подвійні евтектики  $Al_2TiO_5 + Yb_2Ti_2O_7$ ,  $Al_2O_3 + Yb_2Ti_2O_7$ ,  $Yb_3Al_5O_{12} + Yb_2Ti_2O_7$ ,  $Yb_3Al_5O_{12} + Yb_2TiO_5$ .

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

**ВСТУП**

Система  $Al_2O_3-TiO_2-Yb_2O_3$  привертає увагу дослідників у зв'язку з можливістю отримання на її основі різних за призначенням матеріалів. Це, перш за все, матеріали з іонною, електронною провідністю [1-2] та високотемпературні конструкційні композиційні матеріали на основі спрямовано закристалізованих двофазних та трифазних евтектик. Основою ж створення нових матеріалів є вивчення фізико-хімічної взаємодії, яку відображає діаграма стану відповідної системи.

Метою цієї роботи є побудова ізотермічного перерізу діаграми стану системи  $Al_2O_3-TiO_2-Yb_2O_3$  при температурі 1400 °С, що є частиною систематичних досліджень з побудови діаграм стану систем  $Al_2O_3-TiO_2-Ln_2O_3$ , де Ln = (La, Nd, Sm, Gd, Er, Yb та Y).

**ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ**

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

В системі  $Al_2O_3-TiO_2$  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  $\alpha$  не визначено з причини неможливості її загартування [3]. Низькотемпературна фаза  $\beta$  кристалізується в ромбічній структурі типу псевдобрукіту з параметрами ґратки  $a = 9,46$ ,  $b = 3,60$ ,  $c = 9,65$  Å [4]. Сполука АТ стабільна вище 1200 °С; нижче цієї температури при тривалому відпалі вона розпадається на  $\alpha-Al_2O_3$  (АЛ) та рутил [4]. Автори [3] методом спрямованої кристалізації виявили в системі  $Al_2O_3-TiO_2$  в області, багатій на  $Al_2O_3$ , сполуку  $Al_6Ti_2O_{13}$  ( $3Al_2O_3 \cdot 2TiO_2$ ), яка утворюється за перитектичною реакцією  $L + Al_2O_3 \rightleftharpoons Al_6Ti_2O_{13}$  і при пониженні температури розкладається на  $Al_2O_3$

та АТ. Автори свідомі того, що отримані зразки є нерівноважними. Хоча подібна інформація міститься і в роботі [4], ми вважаємо цю фазу метастабільною і на прийнятій нами діаграмі стану системи  $Al_2O_3-TiO_2$  не показуємо. Діаграма стану системи  $Al_2O_3-TiO_2$  характеризується також двома евтектичними перетвореннями при  $20\text{ }^1 Al_2O_3$  та  $66,5\text{ мол.}\% TiO_2$  ( $1705$  і  $1840\text{ }^\circ\text{C}$ , відповідно) та метатектичною точкою з координатами  $45\text{ мол.}\% Al_2O_3$  та  $1820\text{ }^\circ\text{C}$  [3, 5], яка відповідає перетворенню  $L+\alpha\text{-AT} \rightleftharpoons \beta\text{-AT}$ .

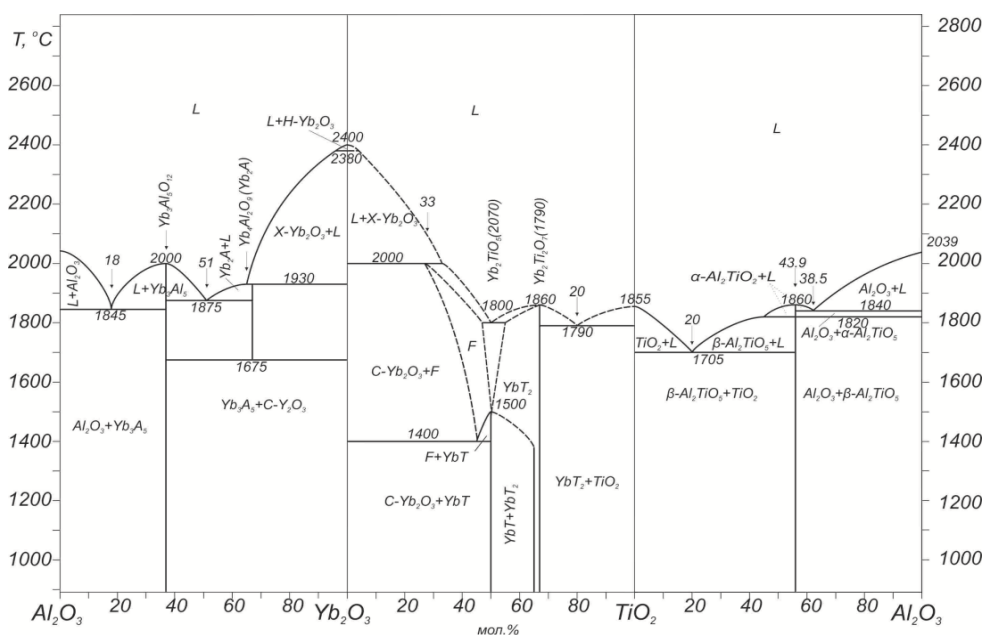


Рис. 1. Подвійні системи, що обмежують потрійну  $Al_2O_3-TiO_2-Yb_2O_3$

Систему  $TiO_2-Yb_2O_3$  вивчено в роботах [6-13]. В системі встановлено існування двох сполук:  $Yb_2TiO_5$  (YbT), що має кубічну структуру, просторова група  $Fm\bar{3}m$ ,  $a_0 = 5.094\text{ \AA}$ , яка стабільна нижче  $2070\pm 10\text{ }^\circ\text{C}$  [6, 7]. Друга сплука  $Yb_2Ti_2O_7$  (YbT<sub>2</sub>) має структуру типу пірохлору  $a_0 = 10,033\text{ \AA}$ , просторова група  $Fd\bar{3}m$  [8, 9]. Температура плавлення цієї сполуки –  $1790\text{ }^\circ\text{C}$  [10]. В останній реакції бере участь фаза F з кубічною флюоритоподібною структурою, яка існує в системі в інтервалі температур  $1400-2000\text{ }^\circ\text{C}$ , утворюючись за перитектичною реакцією  $L+Yb_2O_3 \rightleftharpoons F$  при  $2000\text{ }^\circ\text{C}$ .

В літературі відомі також сполуки  $Yb_6TiO_{11}$  та  $YbTiO_3$ .

Сполука  $Yb_6TiO_{11}$  має триклинну сингонію кристалічної решітки з параметрами ґратки  $a_0 = 36.00$ ,  $b_0 = 5.131$ ,  $c_0 = 5.123\text{ \AA}$ ,  $\alpha = 87.4$ ,  $\beta = 85.11$ ,  $\gamma = 84.17$ , яку отримано при співосадженні геля відпаленого при  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  [5]. В процесі проведеного експерименту сполуку не підтверджено.

<sup>1</sup> Тут і надалі концентрації подано у % (мол.).

Сполука  $\text{YbTiO}_3$  ромбічної структури з просторовою групою  $Pbnm$ ,  $a_0 = 5.293$ ,  $b_0 = 5.633$ ,  $c_0 = 7.598 \text{ \AA}$  [11], яку отримано при  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$  в евакуйованих ампулах з кварцового скла або дуговою плавкою в атмосфері аргону. У цій сполуці титан має валентність  $+3$  і тому його фази лежать поза досліджуваною системою  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--Yb}_2\text{O}_3$ .

В системі  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Yb}_2\text{O}_3$  виявлено три сполуки [12-17]. Фаза  $\text{YbAlO}_3$  ( $\text{YbA}$ ) ромбічної структури з просторовою групою  $Pbnm$  є метастабільною і утворюється при надгострих загартуваннях з перегрітих розплавів. Сполука  $\text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  ( $\text{Yb}_3\text{A}_5$ ), що плавиться конгруентно при  $2000 \text{ }^\circ\text{C}$ , має структуру типу граната з просторовою групою  $Ia3d$ , а сполука  $\text{Yb}_4\text{Al}_2\text{O}_9$  ( $\text{Yb}_2\text{A}$ ) з моноклінною структурою та просторовою групою  $P2_1/c$ , яка плавиться інконгруентно за схемою:  $\text{Yb}_2\text{A} \rightleftharpoons \text{L} + \text{Yb}_2\text{O}_3$  при  $1925 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Нижче температури  $1675 \text{ }^\circ\text{C}$  сполука  $\text{Yb}_2\text{A}$  нестабільна і розкладається на  $\text{Yb}_3\text{A}_5$  та  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ . На ліквідусі системи  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Yb}_2\text{O}_3$  знайдено чотири нонваріантні точки: дві евтектичні ( $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Yb}_3\text{A}_5$ ,  $1845 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $18\% \text{ Yb}_2\text{O}_3$  та  $\text{Yb}_3\text{A}_5 + \text{Yb}_2\text{A}$ ,  $1875 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $51\% \text{ Yb}_2\text{O}_3$ ) та одна перитектична з координатами  $1925 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $65\% \text{ Yb}_2\text{O}_3$ . Фазові перетворення  $X \rightleftharpoons \text{H} \rightleftharpoons \text{A} \rightleftharpoons \text{B} \rightleftharpoons \text{C}$ , характерні для оксидів рідкісних земель, у  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ , як і у  $\text{Er}_2\text{O}_3$ , реалізуються, фактично, при перетворенні  $\text{H} \rightleftharpoons \text{C}$  у вузькому інтервалі близько  $2380 \text{ }^\circ\text{C}$  [16]. Тому приймаємо існування фазового переходу гексагональної  $\text{H--Yb}_2\text{O}_3$  (H) у кубічну  $\text{C--Yb}_2\text{O}_3$  (C) структуру, який проявляється на ліквідусі у вигляді метатектичної точки  $e_2$  (четвертої нонваріантної) з координатами  $2380 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $97\% \text{ Yb}_2\text{O}_3$ , яка є відображенням фазового перетворення  $\text{H} \rightleftharpoons \text{C} + \text{L}$  [17]. Узагальнену діаграму стану системи  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Yb}_2\text{O}_3$  наведено на рис. 1.

Дані про фізико-хімічну взаємодію в системі  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--Yb}_2\text{O}_3$  відсутні.

## МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Робочу модель діаграми стану системи  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--Yb}_2\text{O}_3$  було створено за аналогією з системою  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$  [18]. Склади зразків для побудови ізотермічного перерізу вибирали таким чином, щоб вони знаходились на бінарних перерізах та всередині вторинних трикутників. Температуру ізотермічних перерізів вибирали нижчою за найнижчу температуру існування рідкої фази у подвійних обмежуючих системах (в системі  $\text{TiO}_2\text{--Yb}_2\text{O}_3$ ). Тому ізотермічний переріз діаграми стану системи  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--Yb}_2\text{O}_3$  було обрано при  $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Зразки для досліджень готували хімічним методом. Вихідними речовинами слугували  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  з вмістом основної речовини  $98\%$  Донецького заводу хімреактивів,  $\text{TiO}_2$  з вмістом основної речовини  $99,95\%$  Донецького заводу хімреактивів та  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  з вмістом основної речовини  $99,99\%$  Дослідного заводу Фізико-хімічного інституту НАН України (м. Одеса).

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

Рентгенофазовий аналіз (РФА) виконано на установці ДРОН-1.5 ( $Cu_{K\alpha}$ -випромінювання, Ni-фільтр) зі швидкістю сканування 1/4–4 град/хв в інтервалі кутів  $2\theta$  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

Склади зразків 1–24 наведено в таблиці. Аналіз зразків 15 та 16 відпалених при 1400 °С, показав, що за даними РФА (рис.2) вони містять три фази: AT,  $TiO_2$  та  $YbT_2$ . Зразок 17 містить дві фази: AT та  $YbT_2$ , що підтверджує велику імовірність квазібінарності перерізу AT– $YbT_2$ . Зразки 1, 8 та 18 трифазні (AL+AT+ $YbT_2$ , таблиця), що свідчить про їх належність до конодного трикутника AL–AT– $YbT_2$ . Наявність за даними РФА в сплаві 19 двох фаз AL та  $YbT_2$  (рис.2, таблиця) свідчить про велику імовірність квазібінарності перерізу AL– $YbT_2$ . У зразках 2, 3, 9, 10 та 20 міститься три фази: (AL+ $YbT_2$ + $Yb_3A_5$ , рис.2, таблиця), що свідчить про їх належність до конодного трикутника AL– $YbT_2$ – $Yb_3A_5$ . Зразок 24 містить дві фази:  $YbT_2$  та  $Yb_3A_5$ , що підтверджує велику імовірність квазібінарності перерізу  $YbT_2$ – $Yb_3A_5$ . Зразки 5-7, 12-14, та 21-23 містять три фази  $Yb_3A_5$ , YbT та C- $Yb_2O_3$  ( $Yb_3A_5$ +YbT+C- $Yb_2O_3$ , рис.2, таблиця) і його склад відноситься до однойменного конодного трикутника.

Таблиця

Фазовий склад зразків системи  $Al_2O_3-TiO_2-Yb_2O_3$ , за даними рентгенофазового аналізу

Номер	Склад, % (мол.)			Фазовий склад
	Температура відпалу, °С			
	$Al_2O_3$	$TiO_2$	$Yb_2O_3$	1400
	2	3	4	5
1	45	45	10	AT+ $YbT_2$ +AL
2	37,5	37,5	25	AL+ $YbT_2$ + $Yb_3A_5$
3	33,25	33,25	33,5	AL+ $YbT_2$ + $Yb_3A_5$
4	30	30	40	$YbT_2$ + $Yb_3A_5$ +YbT
5	25	25	50	$Yb_3A_5$ +YbT+C- $Yb_2O_3$
6	20	20	60	$Yb_3A_5$ +YbT+C- $Yb_2O_3$
7	15	15	70	$Yb_3A_5$ +YbT+C- $Yb_2O_3$
8	75	20	5	AT+ $YbT_2$ +AL
9	60	20	20	AL+ $YbT_2$ + $Yb_3A_5$
10	50	20	30	AL+ $YbT_2$ + $Yb_3A_5$
11	40	20	40	$YbT_2$ + $Yb_3A_5$ +YbT
12	30	20	50	$Yb_3A_5$ +YbT+C- $Yb_2O_3$

Продовження таблиці

1	2	3	4	5
13	25	20	55	$\text{Yb}_3\text{A}_5 + \text{YbT} + \text{C} - \text{Yb}_2\text{O}_3$
14	10	20	70	$\text{Yb}_3\text{A}_5 + \text{YbT} + \text{C} - \text{Yb}_2\text{O}_3$
15	10	80	10	$\text{AT} + \text{TiO}_2 + \text{YbT}_2$
16	15	70	15	$\text{AT} + \text{TiO}_2 + \text{YbT}_2$
17	20	60	20	$\text{AT} + \text{YbT}_2$
18	22	56	22	$\text{AT} + \text{YbT}_2 + \text{AL}$
19	25	50	25	$\text{AL} + \text{YbT}_2 + \text{Yb}_3\text{A}_5$
20	30	40	30	$\text{AL} + \text{YbT}_2 + \text{Yb}_3\text{A}_5$
21	45	10	45	$\text{Yb}_3\text{A}_5 + \text{YbT} + \text{C} - \text{Yb}_2\text{O}_3$
22	16	34	50	$\text{Yb}_3\text{A}_5 + \text{YbT} + \text{C} - \text{Yb}_2\text{O}_3$
23	10	40	50	$\text{Yb}_3\text{A}_5 + \text{YbT} + \text{C} - \text{Yb}_2\text{O}_3$
24	16	50	34	$\text{YbT}_2 + \text{Yb}_3\text{A}_5$

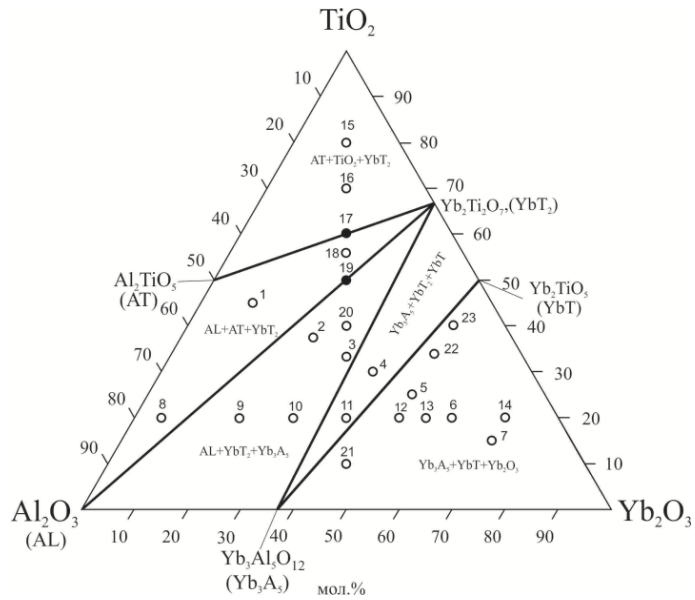


Рис. 2. Ізотермічний переріз діаграми стану системи  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Yb}_2\text{O}_3$  при 1400 °С: ● – двофазні зразки, ○ – трифазні зразки.

## ВИСНОВКИ

В результаті проведеного дослідження встановлено характер фазових рівноваг в системі  $Al_2O_3-TiO_2-Yb_2O_3$  при 1400 °C, який відображено на ізотермічному перерізі діаграми стану системи при вказаній температурі (рис.2). Цей переріз містить дев'ять областей, з яких чотири вузьких двофазних та п'ять трифазних. Нових фаз і помітних областей розчинності на основі компонентів та подвійних сполук в потрійній системі, як і прогнозувалось, не виявлено.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Horovistiz A.L., Boguslavskii M.V., Abrantes J.C.C., Shlyakhtina A.V., Fagg D.P., Shcherbakova L.G., Frade J.R. Effects of composition and frozen-in conditions on bulk and grain boundary conductivities of  $Yb_2Ti_3O_7$ -based materials // *Sol. Stat. Ionic.* – 2009. – Vol. 180. – P. 774-777. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ssi.2008.11.017>
2. Abrantes J.C.C., Levchenko A., A.V. Shlyakhtina, Shcherbakova L.G., Horovistiz A.L., Fagg D.P., Frade J.R. Ionic and electronic conductivity of  $Yb_{2-x}Ti_{3-x}O_{7-x/2}$  materials // *Sol. Stat. Ionic.* – 2006. – Vol. 177. – P. 1785-1788. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ssi.2006.03.016>
3. Berger M.-H., Sayir A. Directional solidification of  $Al_2O_3-Al_2TiO_5$  system // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2008. – Vol. 28. – P. 2411-2419. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.03.005>
4. Тарасовский В.П., Лукин Е.С. Титанат алюминия – методы получения, микроструктура, свойства // *Огнеупор. матер.* – 1985. – №6. – С. 24-31.
5. Торопов Н.Ф., Барзаковский В.П., Ланин В.В., Курцева Н.Н. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Выпуск первый. Двойные системы. Л.: Наука, 1969. – 822 с.
6. Петрова М.А., Новикова А.С. Кристаллохимическая классификация оксиортотитанатов Р.З.Э. // *Неорг. Матер.* – 1979. – Т. 15, № 8. – С. 1425-1427.
7. Петрова М.А., Новикова А.С., Гребенщиков Р.Г. Полиморфизм титанатов р.з.э. состава  $Ln_2TiO_5$  // *Неорг. Матер.* – 1982. – Т. 18, № 2. – С. 287-291.
8. Roth R.S. Pyrochlore-type compounds containing double oxides of trivalent and tetravalent ions // *J. Res. Natl. Bur. Stand.* – 1956. – Vol. 56, N 1. – P. 17-25. <https://doi.org/10.6028/jres.056.003>
9. Li Q.J., Xu L.M., Fan C., Zhang F.B., Lv Y.Y., Ni B., Zhao Z.Y., Sun X.F. Single crystal growth of the pyrochlores  $R_2Ti_2O_7$  (R=rare earth) by the optical floating-zone method // *J. Cryst. Grow.* – 2013. – Vol. 377. – P. 96-100. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2013.04.048>
10. Тимофеева Н.И., Салибеков С.Е., Романович И.В. Синтез и свойства титанатов редкоземельных элементов // *Неорг. Матер.* – 1971. – Т. 8. – С. 890-891.
11. McCarthy G.J., White W.B., Roy R. Preparation and structure of the rare earth titanates // *Mater. Res. Bull.* – 1969. – Vol. 4, N 4. – P. 251-255. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(69\)90100-7](https://doi.org/10.1016/0025-5408(69)90100-7)
12. Rouanet A., Sibieude F., Coutures J. Characterization d'une phase metastable dans le solution alumine-oxyde des lanthanides // *Mater. Res. Bull.* – 1975. – Vol. 10, N 4. – P. 247-250. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(75\)90107-5](https://doi.org/10.1016/0025-5408(75)90107-5)
13. Бондарь И.А., Ширвинская А.К., Попова В.Ф. Термическая устойчивость ортоалюминатов редкоземельных элементов иттриевой подгруппы // *ДАН СССР.* – 1979. – Т. 246, № 5. – С. 1132-1136.
14. Mizuno M., Noguchi T. Phase diagram of the system  $Al_2O_3-Yb_2O_3$  at high temperature // *J. Ceram. Soc. Jap.* – 1980. – Vol. 88, N 6. – P. 322-327.
15. Wu P., Pelton A.D. Coupled thermodynamic – phase diagram assessment of the rare earth oxide – aluminum oxide binary systems // *J. Alloys Comp.* – 1992. – Vol. 179, N 1-2. – P. 259-287. [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(92\)90227-Z](https://doi.org/10.1016/0925-8388(92)90227-Z)
16. Lopato, L.M., Shevchenko, A.V., Kushchevskii, A.E., Tresvyatskii, S.G. Polymorphic transitions of rare earth oxides at high temperatures // *Inorg. Mater.* – 1974. – Vol. 10, N 8. – P. 1276-1281.
17. Foex M., Traverse J.P. Remarques sur les transformations cristallines presentees a haute temperature par les sesquioxides de terres rares // *Rev. Int. Hautes Temp. Refract.* – 1966. – Vol. 3. – P. 429-453.
18. Tishchenko Ya.S., Lakiza S.M., Red'ko V.P., Dudnik O.V. Isothermal sections of the  $Al_2O_3-TiO_2-Y_2O_3$  phase diagram at 1550 and 1400°C // *Powder Metall. Metal Ceram.* – 2017. – Vol. 55, N 11/12. – P. 698-706. <http://dx.doi.org/10.1007/s11106-017-9857-9>

Стаття надійшла до редакції 13.06.2018

**Я. С. Тищенко, С. Н. Лакиза, В. П. Редько, Е. В. Дуднік**

Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины, отдел физико-химии и технологии тугоплавких оксидов, ул. Кржижановского, 3, г. Киев, 03142, Украина, e-mail: tyshjana@ukr.net

## ИЗОТЕРМИЧЕСКОЕ СЕЧЕНИЕ ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ $Al_2O_3$ - $TiO_2$ - $Yb_2O_3$ ПРИ 1400 °С

Впервые построено изотермическое сечение диаграммы состояния системы  $Al_2O_3$ - $TiO_2$ - $Yb_2O_3$  при 1400 °С. Новых фаз и заметных областей гомогенности на основе компонентов и двойных соединений не найдено. В трехфазных областях следует ожидать наличие пяти тройных эвтектик  $Al_2TiO_5+TiO_2+Yb_2Ti_2O_7$ ,  $Al_2TiO_5+Yb_2Ti_2O_7+Al_2O_3$ ,  $Al_2O_3+Yb_2Ti_2O_7+Yb_3Al_5O_{12}$ ,  $Yb_2Ti_2O_7+Yb_3Al_5O_{12}+Yb_2TiO_5$ ,  $Yb_3Al_5O_{12}+Yb_2TiO_5+C-Yb_2O_3$ , а на бинарных сечениях – четыре двойные эвтектики  $Al_2TiO_5+Yb_2Ti_2O_7$ ,  $Al_2O_3+Yb_2Ti_2O_7$ ,  $Yb_3Al_5O_{12}+Yb_2Ti_2O_7$ ,  $Yb_3Al_5O_{12}+Yb_2TiO_5$ .

**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, NASU, Department of Physical chemistry and refractory oxides technology, 3 Krzhizhanovsky str., Kyiv, 03142, Ukraine, e-mail: tyshjana@ukr.net

## ISOTHERMAL SECTION OF THE $Al_2O_3$ - $TiO_2$ - $Yb_2O_3$ PHASE DIAGRAM AT 1400 °C

One of the main directions of the modern materials development science is the development of new oxide ceramic materials for engineering, energy, chemical, aerospace, electronic and other industries in multi component systems, including containing  $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$  and rare earth oxides. The  $Al_2O_3$ - $TiO_2$ - $Yb_2O_3$  system attracts the attention of researchers because possibility of design of structural high-temperature materials with low coefficient of thermal expansion, as well as refractory ceramic materials. The basis of new materials creation is the study of physical and chemical interaction, which is reflected in the phase diagrams of the systems.

The purpose of this study is the construction of phase diagram isothermal section for the  $Al_2O_3$ - $TiO_2$ - $Yb_2O_3$  system at 1400 °C, which is the part of the interaction systematic study of the  $Al_2O_3$ - $TiO_2$ - $Ln_2O_3$  systems, where Ln = (La, Nd, Gd, Er, Yb and Y). The samples were prepared by a chemical method. Annealed in air at 1400°C for 80 hour sand cooled in the furnace. Phase content of the samples was determined by XRD analysis. New multicomponent phases and appreciable homogeneity regions based on components and binary compounds were not found. Isothermal section consists of four narrow two-phase  $Al_2TiO_5+Yb_2Ti_2O_7$ ,  $Al_2O_3+Yb_2Ti_2O_7$ ,  $Yb_3Al_5O_{12}+Yb_2Ti_2O_7$ ,  $Yb_3Al_5O_{12}+Yb_2TiO_5$  regions and five three-phase  $Al_2TiO_5+TiO_2+Yb_2Ti_2O_7$ ,  $Al_2TiO_5+Yb_2Ti_2O_7+Al_2O_3$ ,  $Al_2O_3+Yb_2Ti_2O_7+Yb_3Al_5O_{12}$ ,  $Yb_2Ti_2O_7+Yb_3Al_5O_{12}+Yb_2TiO_5$ ,  $Yb_3Al_5O_{12}+Yb_2TiO_5+C-Yb_2O_3$  fields. In addition, in the system we expects 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  $Al_2O_3$ - $TiO_2$ - $Yb_2O_3$  system.

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

## REFERENCES

- Horovistiz A.L., Boguslavskii M.V., Abrantes J.C.C., Shlyakhtina A.V., Fagg D.P., Shcherbakova L.G., Frade J.R. *Effects of composition and frozen-in conditions on bulk and grain boundary conductivities of  $Yb_2Ti_2O_7$ -based materials*. Sol. Stat. Ionic., 2009, vol. 180 pp.774-777. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ssi.2008.11.017>
- Abrantes J.C.C., Levchenko A., A.V. Shlyakhtina, Shcherbakova L.G., Horovistiz A.L., Fagg D.P., Frade J.R. *Ionic and electronic conductivity of  $Yb_{2+x}Ti_{2-x}O_{7-x/2}$  materials*. Sol. Stat. Ionic., 2006, vol. 177, pp. 1785-1788. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ssi.2006.03.016>
- 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>
- Tarasovskij V.P., Lukin E.S. *Titanat aluminija – metody poluchenija, mikrostruktura, svojstva*. Ogneupor. mater., 1985, no 6, pp. 24-31 (in Russian).
- Toropov N.F., Barzakovskij V.P., Lapin V.V., Kurceva N.N. *Diagrammy sostojanija silikatnyh sistem*. Spravochnik. Vypusk pervyj. Dvojnye sistemy. Nauka, Leningrad, 1969, 822p (in Russian).
- Petrova M.A., Novikova A.S. *Kristallohimicheskaja klassifikacija oksiotitاناتov R.Z.E.* Neorg. Mater., 1979, vol. 15, no 8, pp. 1425-1427 (in Russian).
- Petrova M.A., Novikova A.S., Grebenshnikov R.G. *Polimorfizm titanatov r.z.e. sostava  $Ln_2TiO_5$* . Neorg. Mater., 1982, vol. 18, no 2, pp. 287-291 (in Russian).
- Roth R.S. *Pyrochlore-type compounds containing double oxides of trivalent and tetravalent ions*. J. Res. Natl. Bur. Stand., 1956, vol. 56, no 1, pp. 17-25. <https://doi.org/10.6028/jres.056.003>
- Li Q.J., Xu L.M., Fan C., Zhang F.B., Lv Y.Y., Ni B., Zhao Z.Y., Sun X.F. *Single crystal growth of the pyrochlores  $R_2Ti_2O_7$  (R=rare earth) by the optical floating-zone method*. J. Cryst. Grow., 2013, vol. 377, pp. 96-100. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2013.04.048>
- Timofeeva N.I., Salibekov S.E., Romanovich I.V. *Sintez i svojstva titanatov redkozemel'nyh elementov*. Neorg. Mater., 1971, vol. 8, pp. 890-891 (in Russian).
- McCarthy G.J., White W.B., Roy R. *Preparation and structure of the rare earth titanates*. Mater. Res. Bull., 1969, vol. 4, no 4, pp. 251-255. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(69\)90100-7](https://doi.org/10.1016/0025-5408(69)90100-7)
- Rouanet A., Sibieude F., Coutures J. *Characterization d'une phase metastable dans le solution alumine-oxyde des lanthanides*. Mater. Res. Bull., 1975, vol. 10, no 4, pp. 247-250. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(75\)90107-5](https://doi.org/10.1016/0025-5408(75)90107-5)
- Bondar' I.A., Shirvinskaja A.K., Popova V.F. *Termicheskaja ustojchivost' ortoaluminatov redkozemel'nyh elementov itrievoj podgruppy*. DAN SSSR, 1979, vol. 246, no 5, pp. 1132-1136 (in Russian).
- Mizuno M., Noguchi T. *Phase diagram of the system  $Al_2O_3-Yb_2O_3$  at high temperature*. J. Ceram. Soc. Jap., 1980, vol. 88, no 6, pp. 322-327.
- Wu P., Pelton A.D. *Coupled thermodynamic – phase diagram assessment of the rare earth oxide – aluminum oxide binary systems*. J. Alloys Comp., 1992, vol. 179, no 1-2, pp. 259-287. [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(92\)90227-Z](https://doi.org/10.1016/0925-8388(92)90227-Z)
- Lopato, L.M., Shevchenko, A.V., Kushchevskii, A.E., Tresvyatskii, S.G. *Polymorphic transitions of rare earth oxides at high temperatures*. Inorg. Mater., 1974, vol. 10, no 8, pp. 1276-1281.
- Foex M., Traverse J.P. *Remarques sur les transformations cristallines presentees a haute temperature par les sesquioxides de terres rares*. Rev. Int. Hautes Temp. Refract., 1966, vol. 3, pp. 429-453.
- Tishchenko Ya.S., Lakiza S.M., Red'ko V.P., Dudnik O.V. *Isothermal sections of the  $Al_2O_3-TiO_2-Y_2O_3$  phase diagram at 1550 and 1400°C*. Powder Metall. Metal Ceram., 2017, vol. 55, no 11/12, pp. 698-706. <http://dx.doi.org/10.1007/s11106-017-9857-9>