

УДК 546–31:621:654:822

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

ІЗОТЕРМІЧНИЙ ПЕРЕРІЗ ДІАГРАМИ СТАНУ СИСТЕМИ $Al_2O_3-TiO_2-La_2O_3$ ПРИ 1400 °C

Вперше побудовано ізотермічний переріз діаграми стану системи $Al_2O_3-TiO_2-La_2O_3$ при 1400 °C. Нових фаз і помітних областей гомогенності на основі компонентів та подвійних сполук не знайдено. Ізотермічний переріз містить шість вузьких двофазних та сім трифазних областей. Можливість триангуляції системи визначається фазою $La_2Ti_2O_7$, яка знаходиться в рівновазі зі сполуками Al_2TiO_5 , $LaAlO_3$ та компонентами системи TiO_2 і Al_2O_3 . Утворення фаз $La_4Ti_9O_{24}$, $La_2Ti_3O_{12}$ та La_2TiO_5 у подвійній обмежувачій системі $TiO_2-La_2O_3$ спричиняє появу частково бінарних перерізів $Al_2TiO_5-La_4Ti_9O_{24}$, $Al_2TiO_5-La_2Ti_3O_{12}$ та $LaAlO_3-La_2TiO_5$.

Ключові слова: система $Al_2O_3-TiO_2-La_2O_3$, фазові рівноваги, ізотермічний переріз, діаграма стану.

В потрібній системі $Al_2O_3-TiO_2-La_2O_3$ існують подвійні сполуки з діелектричними, п'єзоелектричними та фероелектричними властивостями [1–8]. Завдяки діелектричним властивостям матеріали системи $TiO_2-La_2O_3$ використовують при створенні конденсаторів з низьким температурним коефіцієнтом [4, 6] та мікрохвильових високочастотних діелектриків [6]. Незвично висока температура Кюрі ($T_c=1461\pm 5$ °C) [9] сполуки типу пірохлору $La_2Ti_2O_7$ відкриває перспективи розробки матеріалів для високотемпературних п'єзоелектричних, фероелектричних та електрооптичних пристроїв [1, 9]. Композиційні матеріали на основі системи $TiO_2-La_2O_3$ використовують як каталізatori [10]. В системі $Al_2O_3-TiO_2$ існує сполука Al_2TiO_5 (тіаліт) з аномально низьким коефіцієнтом термічного розширення в діапазоні $0.2 \cdot 10^{-6} K^{-1}-1 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ [11], порівнянним з таким для SiO_2 , але монокристали Al_2TiO_5 демонструють надзвичайну анізотропію в діапазоні $(+3)\rightarrow(-19) \cdot 10^{-7} K^{-1}$ [12], що спричиняє появу мікротріщин на межі зерен. Це дозволяє створювати на її основі матеріали для носіїв каталізаторів, зносо- та корозійностійку кераміку та ін. Низька здатність до спікання та невисока міцність Al_2TiO_5 є істотними недоліками для створення композиційних матеріалів з його участю.

Крім цього, в потрібній системі $Al_2O_3-TiO_2-La_2O_3$ очікується існування нових трифазних та двофазних евтектик, що перспективні для створення спрямовано закристалізованих високотемпературних конструкційних матеріалів. Для успішного одержання матеріалів у вказаній системі необхідно знати характер фазових рівноваг, який відображає діаграма стану.

Метою цієї роботи є побудова ізотермічного перерізу діаграми стану системи $Al_2O_3-TiO_2-La_2O_3$ при температурі 1400 °C, що є частиною систематичних досліджень з побудови діаграм стану систем $Al_2O_3-TiO_2-Ln_2O_3$, де $Ln = (Nd, Sm, Gd, Er, Yb$ та $Y)$.

Подвійні обмежуючі системи $Al_2O_3-TiO_2-La_2O_3$ вивчені досить детально, і їх діаграми стану побудовано (рис. 1) [3, 5, 6, 9, 13–22].

В системі $Al_2O_3-TiO_2$ (Т) існує сполука Al_2TiO_5 (АТ, тіаліт), яка не має помітної області гомогенності і зазнає фазового перетворення $\alpha \rightleftharpoons \beta$ при $1820\text{ }^\circ\text{C}$. Кристалічну структуру високотемпературної фази α не визначено з причини неможливості її загартування [13]. Низькотемпературна фаза β кристалізується в ромбічній структурі типу псевдобрукіту з параметрами ґратки $a = 9,46$, $b = 3,60$, $c = 9,65\text{ \AA}$ [14]. Сполука АТ стабільна вище $1200\text{ }^\circ\text{C}$, а нижче цієї температури розпадається на $\alpha-Al_2O_3$ (АЛ) та рутил при тривалому відпалі [14]. Автори [13] 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 підтверджують, що отримані зразки є нерівноважними. Хоча подібна інформація міститься і в роботі [14], ми вважаємо цю фазу метастабільною і на прийнятій нами діаграмі стану системи $Al_2O_3-TiO_2$ не показуємо. Систему детально вивчено в роботі [15]. Авторами наведено термодинамічні розрахунки ізотермічних перерізів діаграми стану системи при 900 , 1000 та $1100\text{ }^\circ\text{C}$, які підтверджуються експериментально в роботах [15]. Діаграма стану системи $Al_2O_3-TiO_2$ характеризується також двома евтектичними перетвореннями при $20\% Al_2O_3$ та $66,5\text{ мол.}\% TiO_2$ (1705 и $1840\text{ }^\circ\text{C}$, відповідно) та метатектичною точкою з координатами $45\text{ мол.}\% Al_2O_3$ та $1820\text{ }^\circ\text{C}$ [13–15], яка відповідає перетворенню $L + \alpha\text{-}AT \rightleftharpoons \beta\text{-}AT$.

Систему $TiO_2-La_2O_3$ детально вивчено в роботах [3, 5, 6, 16,17].

В системі встановлено існування п'яти сполук: La_2TiO_5 (LT) та $La_2Ti_2O_7$ (LT_2), які плавляться конгруентно при 1700 [16] та $1790\text{ }^\circ\text{C}$ [16]; відповідно, $La_4Ti_9O_{24}$ (L_2T_9), яка плавиться інконгруентно при $1455\text{ }^\circ\text{C}$ за реакцією $L + LT_3 \rightleftharpoons L_2T_9$, $La_2Ti_3O_9$ (LT_3), яка плавиться інконгруентно при $1660\text{ }^\circ\text{C}$ за реакцією $L + LT_2 \rightleftharpoons LT_3$ та $La_4Ti_3O_{12}$ (L_2T_3), яка розкладається за реакцією $L_2T_3 \rightleftharpoons LT_2 + LT$ при $1600\text{ }^\circ\text{C}$ [16].

Сполука LT_2 має моноклінну структуру ($a = 13,0185$, $b = 5,5474$, $c = 7,8114\text{ \AA}$, $\beta = 98,43^\circ$) з просторовою групою $P2_1$ [9], структурного типу $Ca_2Nb_2O_7$.

Сполука LT, має орторомбічну структуру ($a_o = 10,50$, $b_o = 11,4$, $c_o = 3,68\text{ \AA}$ з просторовою групою $Pnam$) [18].

В системі експериментально встановлено існування трьох евтектичних процесів: $L \rightleftharpoons L_2T_9 + T$ при $1445\text{ }^\circ\text{C}$, $89\text{ мол.}\% TiO_2$, $L \rightleftharpoons LT + LT_2$ при $1675\text{ }^\circ\text{C}$, $54\text{ мол.}\% TiO_2$ та $L \rightleftharpoons A-L_2O_3 + LT$ при $1630\text{ }^\circ\text{C}$, $26\text{ мол.}\% TiO_2$ [17], а також двох перитектичних процесів: $L + LT_2 \rightleftharpoons LT_3$ при $1650\text{ }^\circ\text{C}$, $77\text{ мол.}\% TiO_2$ та $L + LT_3 \rightleftharpoons L_2T_9$, $1445\text{ }^\circ\text{C}$, $88\text{ мол.}\% TiO_2$.

В системі $Al_2O_3-La_2O_3$ утворюються дві сполуки: з перовскітоподібною структурою $LaAlO_3$ (LA) (просторова група $Pbnm$), що плавиться конгруентно при $2110\text{ }^\circ\text{C}$, та з гексагональною структурою $La_2O_3 \cdot 11Al_2O_3$ (β -фаза) (просторова група $P63/mcm$), що плавиться інконгруентно при $1850\text{ }^\circ\text{C}$ [19–22]. Фаза з $80\% La_2O_3$ з ромбічною структурою, знайдена авторами [19, 22], виявилась метастабільною. Помітної розчинності на основі компонентів і подвійних сполук не виявлено.

* Тут і надалі концентрації подано у $\%$ (мол.).

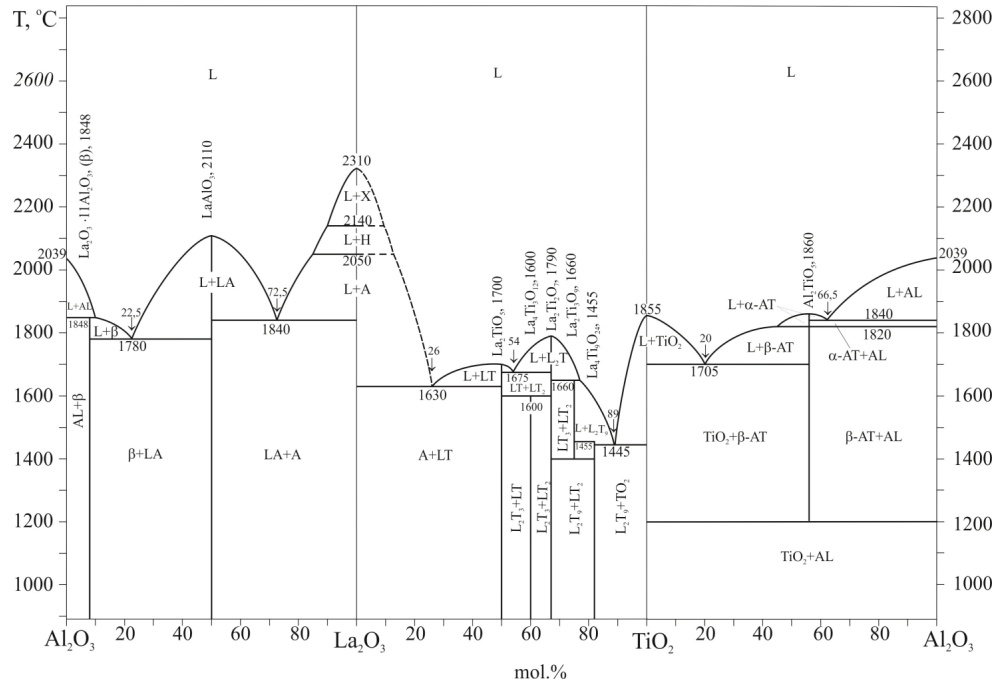


Рис. 1. Подвійні системи, що обмежують потрійну $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ [3, 5, 6, 9, 13–22].

Fig. 1. Binary bounding systems for the ternary systems $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ [3, 5, 6, 9, 13–22].

Фазові перетворення в La_2O_3 проявляються на ліквідусі у вигляді метатектичних точок з координатами 2140 °C, 89% La_2O_3 та 2050 °C, 85% La_2O_3 .

Подвійні системи, що обмежують потрійну $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$, наведено на рис. 1. Дані про фізико-хімічну взаємодію в системі $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ вивчено недостатньо. У роботі [5] наведено попередні дані про субсолідусні фазові рівноваги в цій системі та дослідження впливу Al_2O_3 на властивості La_2TiO_3 зі структурою типу перовскіту.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Робочу модель діаграми стану системи $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ 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 21 наведено в таблиці.

Зразки для досліджень готували хімічним методом. Вихідними речовинами обрано $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ з вмістом основної речовини 98% Донецького заводу хімреактивів, TiO_2 з вмістом основної речовини 99,95% Донецького заводу хімреактивів та La_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 °С 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 NaberthermGmbH LHT 08/17 (Німеччина) при 1400 °С впродовж 80 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 θ 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 ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Аналіз зразка 15, відпаленого при 1400 °С, показав, що за даними РФА (таблиця) він містить три фази: AT, T та L_2T_9 . Зразок 16 за даними РФА містить три фази AT, L_2T_9 , LT_2 , що свідчить про розташування його складу усередині конодного трикутника AT- L_2T_9 - LT_2 . Зразок 17 містить дві фази: AT та LT_2 . Зразки 1, 8 та 18 трифазні ($AL+AT+LT_2$, таблиця), що свідчить про їх належність до конодного трикутника AL-AT- LT_2 . Наявність за даними РФА в сплаві 19 двох фаз AL та LT_2 (таблиця) свідчить про велику імовірність квазібінарності перерізу AL- LT_2 . У зразках 2–4, 9–11, 20 та 21, крім фаз AL та LT_2 , знайдено фазу LA, кількість якої була найбільша у зразках 21 та 4. Зразки 12 та 5 містять дві фази LA+LT. Аналіз зразків 6, 7, 13, 14 за даними РФА підтверджує три фази ($LA+LT+La_2O_3$) і його склад відноситься до однойменного конодного трикутника.

Одержані результати дозволили побудувати ізотермічний переріз діаграми стану системи Al_2O_3 - TiO_2 - La_2O_3 при 1400 °С (рис. 2). Цей переріз містить тринадцять областей, з яких шість вузьких двофазних AT- L_2T_9 , AT- LT_2 , AL- LT_2 , LA- LT_2 , LA- L_2T_3 , LA-LT, та сім трифазних: T-AT- L_2T_9 , AT- L_2T_9 - LT_2 , AL-AT- LT_2 , AL- LT_2 -LA, LA- LT_2 - L_2T_3 , LA- L_2T_3 -LT, LA-LT- La_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 LT_2 , яка знаходиться в рівновазі зі сполуками AT, LA та компонентами системи T та AL. В результаті появи фаз L_2T_9 , L_2T_3 , LT в подвійній обмежувачій системі TiO_2 - La_2O_3 з'являються частково квазібінарні перерізи AT- L_2T_9 , LA- L_2T_3 та LA-LT.

В результаті проведеного дослідження встановлено характер фазових рівноваг в системі Al_2O_3 - TiO_2 - La_2O_3 при 1400 °С, який відображено на ізотермічному пере-

Таблиця

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

Table

Nominal compositions and equilibrium phase assemblages for $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$,
according to XRD

Номер	Склад,% (мол.)			Фазовий склад
	Al_2O_3	TiO_2	La_2O_3	Температура відпалу, °С
				1400
1	45	45	10	AL+AT+LT ₂
2	37,5	37,5	25	AL+LT ₂ +LA
3	33,25	33,25	33,5	AL+LT ₂ +LA
4	30	30	40	AL+LT ₂ +LA
5	25	25	50	LA+LT
6	20	20	60	LA+LT+La ₂ O ₃
7	15	15	70	LA+LT+La ₂ O ₃
8	75	20	5	AL+AT+LT ₂
9	60	20	20	AL+LT ₂ +LA
10	50	20	30	AL+LT ₂ +LA
11	40	20	40	AL+LT ₂ +LA
12	30	20	50	LA+LT
13	25	20	55	LA+LT+La ₂ O ₃
14	10	20	70	LA+LT+La ₂ O ₃
15	10	80	10	AT+TiO ₂ +L ₂ T ₉
16	15	70	15	AT+L ₂ T ₉ +LT ₂
17	20	60	20	AT+LT ₂
18	22	56	22	AL+AT+LT ₂
19	25	50	25	AL+LT ₂
20	30	40	30	AL+LT ₂ +LA
21	45	10	45	AL+LT ₂ +LA

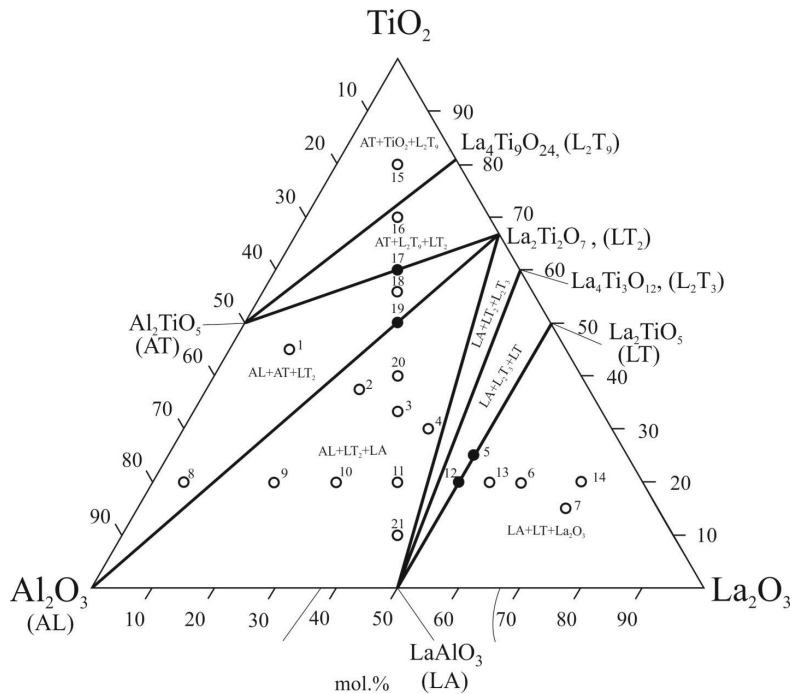


Рис. 2. Ізотермічний переріз діаграми стану системи $Al_2O_3-TiO_2-La_2O_3$ при $1400\text{ }^\circ C$:
 ● – двофазні зразки, ○ – трифазні зразки.

Fig. 2. Isothermal section of the $Al_2O_3-TiO_2-La_2O_3$ phase diagram at $1400\text{ }^\circ C$:
 ● – two-phase samples; ○ – three-phase samples.

різі діаграми стану системи при цій температурі. Взаємодія в системі визначається сполукою $La_2Ti_2O_7$, 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. Fuierer P.A., Newham R.E. $La_2Ti_2O_7$ ceramics // J. Am. Ceram. Soc.– 1991. – Vol. 74, N11. – P. 2876–2881. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1991.tb06857.x>
2. Yamamoto J.K., Bhalla A.S. Piezoelectric properties of layered perovskite $A_2Ti_2O_7$ (A=La and Nd) single-crystal fibers // J. Appl. Phys.– 1991. – Vol. 70, N8. – 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 $Ln_2Ti_2O_7$ ceramics (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. Takahashi J., Kageyama K., Hayashi T. Dielectric properties of double-oxide ceramics in the system $Ln_2O_3-TiO_2$ (Ln = La, Nd and Sm) // Jpn. J. Appl. Phys.– 1991. – Vol. 30, N9B. – P. 2354–2358.

5. Skapin S.D., Kolar D., Suvorov D. X-ray diffraction and microstructural investigation of the Al_2O_3 - La_2O_3 - TiO_2 // J. Am. Ceram. Soc.– 1993. – Vol. 76, N9. – P. 2359–2362. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1993.tb07777.x>
6. 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. – P. 1179–1185. [http://dx.doi.org/10.1016/S0955-2219\(99\)00270-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0955-2219(99)00270-8)
7. 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, N10. – P. 2270–2275. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03209.x>
8. 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>
9. Gao Z., Suzuki T.S., Grasso S., Sakka Y., Reece M.J. Highly anisotropic single crystal-like $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ceramic produced by combined magnetic field alignment and templated grain growth // J. Eur. Ceram. Soc.– 2015. – Vol. 35. – P. 1771–1776. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.12.003>
10. Reddy B.M., Sreekanth P.M., Reddy E.P. Surface characterization of La_2O_3 - TiO_2 and $\text{V}_2\text{O}_5/\text{La}_2\text{O}_3$ - TiO_2 catalysts // J. Phys. Chem. B.– 2002. – Vol. 106, N22. – P. 5695–5700. <http://dx.doi.org/10.1021/jp014487p>
11. Buscaglia V., Nanni P. Decomposition of Al_2TiO_5 and $\text{Al}_{2(1-x)}\text{Mg}_x\text{Ti}_{(1+x)}\text{O}_5$ ceramics // J. Am. Ceram. Soc.– 1998. – Vol. 812, N10. – P. 2615–2653. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1998.tb02672.x>
12. Zaharescu M., Crisan M., Preda M., Fruth V., Preda S. Al_2TiO_5 -based ceramics obtained by hydrothermal process // J. Optoelectron. Advanc. Mat.– 2003. – Vol. 5, N5. – P. 1411–1416.
13. 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>
14. Тарасовский В.П., Лукін Е. С. Титанат алюминия – методы получения, микроструктура, свойства // Огнеупорные материалы.– 1985.– № 6. – С. 24–31.
15. Ilatovskaia M., Fabrichnaya O., Savinykh G. Thermodynamic description of the Ti–Al–O system based on experimental data // J. Phase Equilib. Diffus.– 2017. – Vol. 38. – P. 175–184. <http://dx.doi.org/10.1007/s11669-016-0509-4>
16. Gong W., Zhang R. Thermodynamic investigation of the TiO_2 - La_2O_3 pseudo-binary system // Thermochemica Acta.– 2012. Vol. 534. – P. 28–32. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2012.01.025>
17. MacChesney J.B., Sauer H.A. The system La_2O_3 - TiO_2 phase equilibria and electrical properties // J. Am. Ceram. Soc.– 1962. – Vol. 45, N9. – P. 416–422. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1962.tb11185.x>
18. Petrova M.A., Grebenshchikov R. G. Specific features of the phase formation in the titanate systems Ln_2TiO_5 - $\text{Ln}'_2\text{TiO}_5$ (Ln = La, Gd, Tb, Er; Ln' = Tb, Lu) // Glass Phys. Chem.– 2008. – Vol. 34, N5. – P. 603–607. <http://dx.doi.org/10.1134/S1087659608050118>
19. Бондарь И. А., Виноградова Н. В. Фазовые равновесия в системе окись лантана-глинозем // Изв. АН СССР. Сер. Хим.– 1964.– № 5. – С. 785–790.
20. Mizuno M., Berjoan R., Coutures J.P., Foex M. Phase diagram of the system Al_2O_3 - La_2O_3 at elevated temperatures // J. Ceram. Soc. Jap.– 1974. – Vol. 82, N12. – P. 631–636.
21. Ropp R.C., Libovitz G.G. The nature of the alumina-rich phase in the system La_2O_3 - Al_2O_3 // J. Am. Ceram. Soc.– 1978. – Vol. 61, N11–12. – P. 473–475. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1978.tb16119.x>
22. Yamaguchi O., Sagiura K., Mitsui A. M., Shimizu K. New compound in the system La_2O_3 - Al_2O_3 // J. Am. Ceram. Soc.– 1985. – Vol. 68, N2. – P. 44–45. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1985.tb15278.x>

Стаття надійшла до редакції 09.02.2023

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 oxides technology, 3 Krzhizhanovskyst. r., Kyiv, 03142, Ukraine, e-mail: tyshjana@ukr.net

ISOTHERMAL SECTION OF THE Al_2O_3 - TiO_2 - La_2O_3 PHASE DIAGRAM AT 1400 °C

Isothermal section of the Al_2O_3 - TiO_2 - La_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 hour 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 six narrow two-phase and seven three-phase regions. Triangulation of the system is determined by the phase $La_2Ti_2O_7$, which is in equilibrium with compounds $Al_2Ti_2O_7$, $LaAlO_3$ and system components TiO_2 and Al_2O_3 . Formation of phases $La_4Ti_9O_{24}$, $La_2Ti_3O_{12}$ and La_2TiO_5 in binary boundary system TiO_2 - La_2O_3 causes the appearance of partially quasibinary sections Al_2TiO_5 - $La_4Ti_9O_{24}$, Al_2TiO_5 - $La_2Ti_3O_{12}$ and $LaAlO_3$ - La_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 - La_2O_3 system.

Keywords: Al_2O_3 - TiO_2 - La_2O_3 system, phase equilibria, isothermal section, phase diagram.

REFERENCES

1. Fuierer P.A., Newnham R.E. *La₂Ti₂O₇ ceramics*. J. Am. Ceram. Soc., 1991, vol. 74, no 11, pp. 2876–2881. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1991.tb06857.x>
2. Yamamoto J.K., Bhalla A.S. *Piezoelectric properties of layered perovskite $A_2Ti_2O_7$ ($A=La$ 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 $Ln_2Ti_2O_7$ ceramics ($Ln=La, Nd$)*. 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. Takahashi J., Kageyama K., Hayashi T. *Dielectric properties of double-oxide ceramics in the system Ln_2O_3 - TiO_2 ($Ln = La, Nd$ and Sm)*. Jpn. J. Appl. Phys., 1991, vol.30, no 9B, pp. 2354–2358.
5. Skapin S.D., Kolar D., Suvorov D. *X-ray diffraction and microstructural investigation of the Al_2O_3 - La_2O_3 - TiO_2* . J. Am. Ceram. Soc., 1993, vol. 76, no 9, pp. 2359–2362. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1993.tb07777.x>
6. 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. [http://dx.doi.org/10.1016/S0955-2219\(99\)00270-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0955-2219(99)00270-8)
7. 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>
8. Bayart A., Saitzek S., Ferri A., Pouhet R., Chambrier M.-H., Roussel P., Desfeux R. *Microstructure and nanoscale piezoelectric/ferroelectric properties in $Ln_2Ti_2O_7$ ($Ln=La, Pr$ 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>
9. Gao Z., Suzuki T.S., Grasso S., Sakka Y., Reece M.J. *Highly anisotropic single crystal-like $La_2Ti_2O_7$ ceramic produced by combined magnetic field alignment and templated grain growth*. J. Eur. Ceram. Soc., 2015, vol. 35, pp. 1771–1776. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.12.003>
10. Reddy B.M., Sreekanth P.M., Reddy E.P. *Surface characterization of La_2O_3 - TiO_2 and V_2O_5/La_2O_3 - TiO_2 catalysts*. J. Phys. Chem. B., 2002, vol. 106, no 22, pp. 5695–5700 <http://dx.doi.org/10.1021/jp014487p>

11. Buscaglia V., Nanni P. *Decomposition of Al_2TiO_5 and $Al_{2(1-x)}Mg_xTi_{(1+x)}O_5$ ceramics*. J. Am. Ceram. Soc., 1998, vol. 812, no 10, pp. 2615–2653. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1998.tb02672.x>
12. Zaharescu M., Crisan M., Preda M., Fruth V., Preda S. *Al_2TiO_5 -based ceramics obtained by hydrothermal process*. J. Optoelectron. Advanc. Mat., 2003, vol. 5, no 5, pp. 1411–1416.
13. 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>
14. Tarasovskij V.P., Lukin E.S. *Titanat alyuminiya – metody polucheniya, mikrostruktura, svojstva*. Ogneupor. mater., 1985, no 6, pp. 24–31.
15. Ilatovskaia M., Fabrichnaya O., Savinykh G. *Thermodynamic description of the Ti–Al–O system based on experimental data*. J. Phase Equilib. Diffus., 2017, vol. 38, pp. 175–184. <http://dx.doi.org/10.1007/s11669-016-0509-4>
16. Gong W., Zhang R. *Thermodynamic investigation of the TiO_2 - La_2O_3 pseudo-binary system*. Thermochim. Acta., 2012, vol. 534, pp. 28–32. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2012.01.025>
17. MacChesney J.B., Sauer H.A. *The system La_2O_3 - TiO_2 phase equilibria and electrical properties*. J. Am. Ceram. Soc., 1962, vol. 45, no 9, pp. 416–422. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1962.tb11185.x>
18. Petrova M.A., Grebenshchikov R.G. *Specific features of the phase formation in the titanate systems Ln_2TiO_5 - Ln'_2TiO_5 ($Ln = La, Gd, Tb, Er$; $Ln' = Tb, Lu$)*. Glass Phys. Chem., 2008, vol. 34, no 5, pp. 603–607. <http://dx.doi.org/10.1134/S1087659608050118>
19. Bondar I.A., Vinogradova I.A. *Phase equilibria in the lanthanum oxide-alumina system*. New. AN SSSR. Chem. Series., 1964, no 5, pp. 785–790. (in Russian).
20. Mizuno M., Berjoan R., Coutures J.P., Foex M. *Phase diagram of the system Al_2O_3 - La_2O_3 at elevated temperatures*. J. Ceram. Soc. Jap., 1974, vol. 82, no 12, pp. 631–636.
21. Ropp R.C., Libovitz G.G. *The nature of the alumina-rich phase in the system La_2O_3 - Al_2O_3* . J. Am. Ceram. Soc., 1978, vol. 61, no 11–12, pp. 473–475. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1978.tb16119.x>
22. Yamaguchi O., Sagiura K., Mitsui A.M., Shimizu K. *New compound in the system La_2O_3 - Al_2O_3* . J. Am. Ceram. Soc., 1985, vol. 68, no 2, pp. 44–45. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1985.tb15278.x>