

УДК 546-31:621:654:822

**Я. С. Тищенко, В. П. Редько, О. В. Дуднік**

Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України,  
відділ фізико-хімії і технології тугоплавких оксидів,  
вул. Омеляна Пріцака, 3, м. Київ, 03142, Україна;  
e-mail: tyshjana@ukr.net

### ПРОГНОЗУВАННЯ ПОВЕРХНІ ЛІКВІДУСУ У СИСТЕМІ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--La}_2\text{O}_3$

Вперше зроблено прогноз побудови поверхні ліквідусу діаграми стану системи  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--La}_2\text{O}_3$  на площину концентраційного трикутника. На поверхні ліквідусу існує тринадцять полів первинної кристалізації фаз на основі  $\text{TiO}_2$ , твердих розчинів на основі високотемпературної кубічної форми X, високотемпературної гексагональної форми H, та низькотемпературної гексагональної форми A кристалічних модифікацій  $\text{La}_2\text{O}_3$  та фаз  $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$  ( $\beta\text{-AT}$ ),  $\alpha\text{-Al}_2\text{TiO}_5$  ( $\alpha\text{-AT}$ ),  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (AL),  $\text{La}_2\text{O}_3\cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\beta$ ),  $\text{LaAlO}_3$  (LA),  $\text{La}_2\text{TiO}_5$  (LT),  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  ( $\text{LT}_2$ ),  $\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$  ( $\text{LT}_3$ ) та  $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$  ( $\text{L}_2\text{T}_9$ ). Встановлено наявність п'ятих чотирифазних неваріантних евтектичних рівноваг, трьох чотирифазних неваріантних рівноваг перехідного типу, а також чотирьох трифазних неваріантних евтектичних рівноваг за участю рідини. Максимальна температура на поверхні ліквідусу системи становить  $2310^\circ\text{C}$  і відповідає точці плавлення  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Мінімальна температура ліквідусу становить  $1420^\circ\text{C}$  і відповідає температурі плавлення потрійної евтектики  $\beta\text{-AT}+\text{TiO}_2+\text{LT}_3$ .

**Ключові слова:** система  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--La}_2\text{O}_3$ , фазові рівноваги, взаємодія, поверхня ліквідусу, діаграма стану.

Одним з основних напрямків розвитку сучасного матеріалознавства є розробка нових оксидних керамічних матеріалів для машинобудування, енергетичної, хімічної, авіакосмічної, електронної та інших галузей у багатокомпонентних системах, в тому числі з участю  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  та оксидів лантаноїдів.

Для дослідження вибрано систему  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--La}_2\text{O}_3$ , що вміщує оксид лантаноїдів початку ряду. Встановлені закономірності взаємодії у вказаній системі дозволять спрогнозувати взаємодію та побудувати елементи діаграм стану невивчених систем ряду  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ln}=\text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$ ). Вказані системи відкривають ряд перспективних можливостей для створення різних за призначенням матеріалів. Це, перш за все, високотемпературні конструкційні композиційні матеріали на основі спрямовано закристалізованих двофазних та трифазних евтектик, матеріали для твердих електролітів (ТОПЕ), датчики кисню, плівки для електронних пристроїв, та ін., іммобілізуючий матеріал для ядерної галузі, в'язка кераміка, носії каталізаторів, високостійка до зношування та корозійностійка кераміка, а також супервогнетриви.

В потрійній системі  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--La}_2\text{O}_3$  існують подвійні сполуки з діелектричними, п'єзоелектричними та сегнетоелектричними властивостями [1–15].

Поверхню ліквідусу потрійної системи  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--La}_2\text{O}_3$  не досліджено. Подвійні обмежуючі системи  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--La}_2\text{O}_3$  вивчені досить детально [9, 11, 12, 15–27], і їх діаграми стану побудовано та наведено авторами у роботі [28].

В роботі [28] автори також експериментально побудували ізотермічні перерізи діаграми стану системи  $Al_2O_3-TiO_2-La_2O_3$  при  $1400\text{ }^\circ\text{C}$ . Нових фаз, а також помітної розчинності третього компонента в фазах обмежувачих подвійних систем не виявлено. 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  $LaAlO_3-La_2TiO_5$ .

Робочу модель проєкції поверхні ліквідусу на площину концентраційного трикутника діаграми стану системи  $Al_2O_3-TiO_2-La_2O_3$  створено на основі діаграм стану подвійних обмежувачих систем та наведено авторами у роботі [29].

Мета роботи – спрогнозувати фазові рівноваги при кристалізації в системі  $Al_2O_3-TiO_2-La_2O_3$ . На основі прогнозу побудувати проєкцію поверхні ліквідусу на площину концентраційного трикутника.

### РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Основною методу дослідження є обробка експериментальних даних, щодо температури плавлення та фазового складу плавлених зразків системи  $Al_2O_3-TiO_2-Y_2O_3$  [2] та діаграм стану подвійних обмежувачих систем  $Al_2O_3-TiO_2-La_2O_3$ .

За результатами досліджень зроблено прогноз будови проєкції поверхні ліквідусу діаграми стану системи  $Al_2O_3-TiO_2-La_2O_3$  на площину концентраційного трикутника (рис. 1).

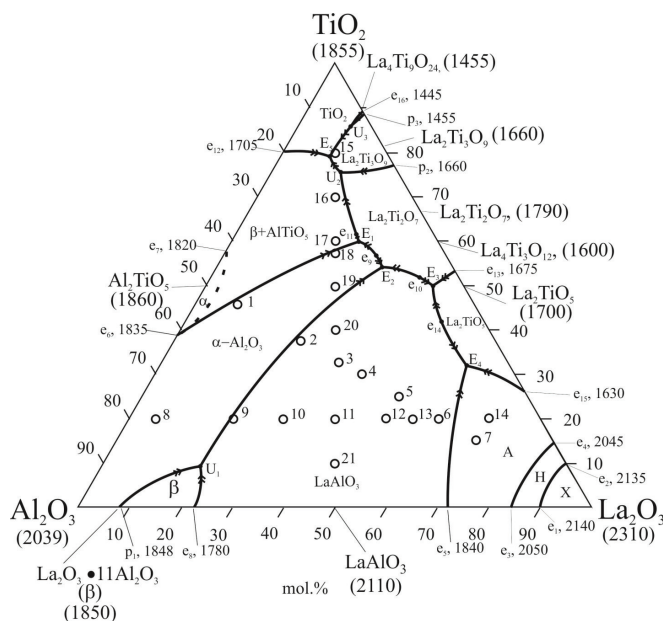


Рис. 1. Прогноз проєкції поверхні ліквідусу діаграми стану системи  $Al_2O_3-TiO_2-La_2O_3$ ;  $\circ$  – склади сплавів

Fig. 1. Tentative construction of the liquidus surface of the phase diagram of the  $Al_2O_3-TiO_2-La_2O_3$  system:  $\circ$  – alloy compositions

Фазовий склад та фази, що кристалізуються первинно в діаграмі стану системи  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ , наведено в табл. 1. Координати нонваріантних рівноваг потрійної системи, наведено в табл. 2.

Потрійних сполук в системі  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$  не знайдено (рис. 1). Поверхня ліквідусу діаграми стану системи складається з тринадцяти полів первинної кристалізації фаз на основі  $\text{TiO}_2$ , твердих розчинів на основі високотемпературної кубічної форми X, високотемпературної гексагональної форми H, та низькотемпературної гексагональної форми A кристалічних модифікацій  $\text{La}_2\text{O}_3$  та фаз  $\beta\text{-AT}$ ,  $\alpha\text{-AT}$ ,  $\alpha\text{-AL}$ ,  $\beta$ , LA, LT,  $\text{LT}_2$ ,  $\text{LT}_3$  та  $\text{L}_2\text{T}_9$ .

Поле первинної кристалізації фаз на основі  $\text{TiO}_2$  обмежене огинаючою  $e_{12}E_5U_3e_{16}$ . Залягання кривої визначено координатами точок  $E_5$ ,  $e_{12}$  (табл. 2, рис. 1) та  $e_{16}$ . Координати потрійної евтектичної точки  $E_5$ , в якій проходить нонваріантна конгруентна реакція  $L \rightleftharpoons \beta\text{-AT} + \text{TiO}_2 + \text{LT}_3$  за прогнозом становить  $1420^\circ\text{C}$  (табл. 2, рис. 1).

Площу на поверхні ліквідусу діаграми стану системи  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$  займають поля первинної кристалізації фаз на основі сполуки  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  (рис. 1), які обмежені огинаючою  $e_{12}E_5U_2e_{11}E_1e_6$ . Це два поля первинної кристалізації фаз  $\alpha\text{-AT}$  та  $\beta\text{-AT}$ , розділені лінією моноваріантної рівноваги  $e_6e_7$ . Вздовж цієї лінії відбувається перехід конгруентного трифазного процесу  $L \rightleftharpoons \alpha\text{-AT} + \beta\text{-AT}$  до інконгруентного трифазного процесу  $\alpha\text{-AT} \rightleftharpoons \beta\text{-AT} + L$ .

Область первинної кристалізації фази AL обмежена огинаючою  $e_6E_1e_9E_2U_1p_1$  і витягнута вздовж сторони  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  концентраційного трикутника  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ . Розташування лінії  $e_6E_1$  показано на рис. 1. Лінія  $p_1U_1E_2$  розділена полем первинної кристалізації фази  $\beta$ , лінією  $U_1e_8$  та задається координатами точки  $e_8$  подвійної евтектики  $\beta + \text{LA}$  обмежуючої системи  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$  та координатами точки трифазної евтектики  $E_2$ , в якій проходить нонваріантна конгруентна реакція  $L \rightleftharpoons \text{AL} + \text{LT}_2 + \text{LA}$ . Вказана реакція, прогнозується при  $1740^\circ\text{C}$  (табл. 2, рис. 1). Фаза AL знаходиться в рівновазі з фазами  $\alpha\text{-AT}$ ,  $\beta\text{-AT}$ ,  $\text{LT}_2$ ,  $\beta$  та LA (табл. 2, рис. 1).

Фаза LA має поле первинної кристалізації, яке обмежене огинаючою  $e_8U_1E_2e_{10}E_3e_{14}E_4e_5$ , що складається з п'яти кривих. Розташування двох з них ( $e_8U_1$ ) та ( $U_1E_2$ ) наведено на рис. 1. Залягання кривої  $E_2e_{10}E_3$  визначено координатами точок  $E_2$ ,  $e_{10}$  та  $E_3$  (табл. 2, рис. 1). Координати потрійної евтектичної точки  $E_3$ , в якій проходить нонваріантна конгруентна реакція  $L \rightleftharpoons \text{LA} + \text{LT}_2 + \text{LT}$  за прогнозом відбувається при  $1650^\circ\text{C}$ . (табл. 2, рис. 1). Розташування кривої  $E_3e_{14}E_4$ , що відповідає моноваріантній рівновазі  $L \rightleftharpoons \text{LA} + \text{LT}_2$ , котра розмежовує поля первинної кристалізації фаз  $\text{LT}_2$  та LA, визначено виходячи з координат потрійних евтектичних точок  $E_3$  (табл. 2, рис. 1),  $E_4$  ( $L \rightleftharpoons \text{LA} + \text{A} + \text{LT}$  — за прогнозом відбувається при  $1610^\circ\text{C}$ ) та подвійної евтектики  $e_{14}$  ( $L \rightleftharpoons \text{LA} + \text{LT}$ ) (табл. 2). Розташування кривої  $e_5E_4$  визначено координатами точки подвійної евтектики  $\text{LA} + \text{A} - \text{La}_2\text{O}_3$  (точка  $e_5$ ) подвійної обмежуючої системи  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ . Фаза LA знаходиться в рівновазі з фазами AL,  $\beta$ ,  $\text{LT}_2$ , LT та  $\text{A-La}_2\text{O}_3$ .

Частину площі поверхні ліквідусу діаграми стану системи  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$  займають поля первинної кристалізації модифікації фази на основі сполуки  $\text{La}_2\text{O}_3$  (рис. 1), які обмежені огинаючою  $e_5E_4e_{15}$ . Ці три поля первинної кристалізації фаз A, H та X, розділені лініями моноваріантних рівноваг  $e_3e_4$  та  $e_2e_1$ . Вздовж даної

Таблиця 1  
 Фазовий склад зразків діаграми стану системи  $Al_2O_3-TiO_2-La_2O_3$   
 Table 1  
 Phase composition of samples from the  $Al_2O_3-TiO_2-La_2O_3$  system

Номер зразка	Склад, % (мол.)			Фазовий склад (первино закристалізовані фази вказані першими)
	$Al_2O_3$	$TiO_2$	$La_2O_3$	
1	45	45	10	AL+ $\beta$ -AT+LT <sub>2</sub>
2	37,5	37,5	25	LA+AL+LT <sub>2</sub>
3	33,25	33,25	33,5	LA+AL+LT <sub>2</sub>
4	30	30	40	LA+AL+LT <sub>2</sub>
5	25	25	50	LA+LT
6	20	20	60	LA+LT+A-La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
7	15	15	70	A-La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +LA+LT
8	75	20	5	AL+AT+LT <sub>2</sub>
9	60	20	20	AL+LT <sub>2</sub> +LA
10	50	20	30	LA+AL+LT <sub>2</sub>
11	40	20	40	LA+AL+LT <sub>2</sub>
12	30	20	50	LA+LT
13	25	20	55	LA+LT+A-La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
14	10	20	70	A-La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +LA+LT
15	10	80	10	LT <sub>3</sub> +TiO <sub>2</sub> + $\beta$ -AT
16	15	70	15	$\beta$ -AT+LT <sub>2</sub> +LT <sub>3</sub>
17	20	60	20	$\beta$ -AT+LT <sub>2</sub>
18	22	56	22	AL+ $\beta$ -AT+LT <sub>2</sub>
19	25	50	25	AL+LT <sub>2</sub>
20	30	40	30	LA+AL+LT <sub>2</sub>
21	45	10	45	LA+AL+LT <sub>2</sub>

лінії відбувається перехід конгруентного трифазного процесу  $L \rightleftharpoons A+H$  у інконгруентний трифазний процес  $H \rightleftharpoons A+L$  та конгруентного трифазного процесу  $L \rightleftharpoons H+X$  у інконгруентний трифазний процес  $X \rightleftharpoons H+L$ .

Поле первинної кристалізації фази на основі A-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (табл. 2) обмежене огинаючою  $e_3e_4e_{15}$  та поділене лінією  $e_{15}e_4$  на дві частини: на поле первинної кристалізації фази A-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (огинаюча  $E_2e_{10}E_3e_{14}E_4$ ) та поле первинної кристалізації фази LT<sub>2</sub> (огинаюча  $E_2e_{10}E_3e_{13}$ ). Розташування огинаючої  $E_2e_{10}E_3e_{14}E_4$  задається координатами подвійних евтектик  $e_{10}$  та  $e_{14}$  (табл. 2), точка  $E_3$  (визначено вище) та точка

Таблиця 2  
 Координати інваріантних точок для фазової діаграми  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$   
 Table 2  
 Coordinates of the invariant points for the  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$  phase diagram

Точки рівноваги	Температура, °C	Склад, % мол.			інваріантні рівноваги
		$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{TiO}_2$	$\text{La}_2\text{O}_3$	
$U_1$	1765	72	10	18	$L+\beta \rightleftharpoons AL+LA$
$e_9$	1760	15	50	55	$L \rightleftharpoons AL+LT_2$
$e_{10}$	1750	11	47	42	$L \rightleftharpoons LA+LT_2$
$e_{11}$	1745	15	62	23	$L \rightleftharpoons AT+LT_2$
$E_1$	1740	16	60	24	$L \rightleftharpoons AT+AL+LT_2$
$E_2$	1730	14	48	38	$L \rightleftharpoons AL+LT_2+LA$
$e_{14}$	1660	10	40	50	$L \rightleftharpoons LA+LT$
$E_3$	1650	9	45	46	$L \rightleftharpoons LA+LT_2+LT$
$U_2$	1630	11	75	14	$L+LT_2 \rightleftharpoons AT+LT_3$
$E_4$	1610	8	32	60	$L \rightleftharpoons LA+A+LT$
$U_3$	1440	5	85	10	$L+L_2T_9 \rightleftharpoons T+LT_3$
$E_5$	1420	10	80	10	$L \rightleftharpoons AT+T+LT_3$

потрійної евтектики  $E_4$  (визначено вище). Розташування кривої  $e_{15}E_4$  визначено координатами точки подвійної евтектики  $LT+A\text{-La}_2\text{O}_3$  (точка  $e_{15}$ ) подвійної обмежуючої системи  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ .

Площу на поверхні ліквідусу діаграми стану системи  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$  займає поле первинної кристалізації фази на основі сполуки  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  (рис. 1), яке обмежено огинаючою  $U_2e_{11}E_1e_9E_2e_{10}E_3$  та розділено лінією  $p_2U_2$  на дві частини: на поле первинної кристалізації фази  $LT_3$  (огинаюча  $p_3U_3E_5U_2$ ) та поле первинної кристалізації фази  $LT_2$  (огинаюча  $U_2e_{11}E_1e_9E_2e_{10}E_3$ ).

Найменшу площу на поверхні ліквідусу діаграми стану системи  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$  займає поле первинної кристалізації фази на основі сполуки  $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$  (рис. 1), яке обмежене огинаючою  $e_{16}U_3p_3$ . Розташування кривої  $e_{16}U_3p_3$  визначено координатами точки подвійної евтектики  $\text{TiO}_2+L_2T_9$  (точка  $e_{16}$ ) обмежуючої системи  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ .

Координати точки потрійної перетектичної реакції  $U_3 (L+L_2T_9 \rightleftharpoons \text{TiO}_2+LT_3)$  визначено перетином ліній моноваріантної рівноваги  $e_{16}U_3$  та  $p_2U_3$ , яка розділяє поля первинної кристалізації фаз  $L_2T_9$  та  $LT_3$ .

Таким чином, на основі експериментальних даних, щодо температури плавлення та фазового складу плавлених зразків системи  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  [2] та на основі діаграм стану подвійних обмежуючих систем  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ , авторами спрогнозовано проекцію поверхні ліквідусу діаграми стану системи  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$  на трикутник концентрацій. На поверхні ліквідусу прогнозується

тринадцять полів первинної кристалізації фаз на основі  $TiO_2$ , А-, Н-, Х- кристалічних модифікацій  $La_2O_3$  та фаз  $\alpha$ -АТ,  $\beta$ - АТ, АЛ,  $\beta$ , LA, ЛТ,  $L_2T_3$ ,  $LT_2$ ,  $LT_3$  та  $L_2T_9$ . Спрогнозовано наявність п'ятьох чотирифазних нонваріантних евтектичних рівноваг, трьох чотирифазних нонваріантних рівноваг перехідного типу, а також чотирьох трифазних нонваріантних евтектичних рівноваг з участю рідини. Максимальна температура ліквідусу в системі становить  $2310^\circ C$  і відповідає точці плавлення  $La_2O_3$ . Мінімальна температура ліквідусу становить  $1420^\circ C$  і відповідає температурі плавлення трифазної евтектики  $E_3$ . Нових фаз у системі  $Al_2O_3$ - $TiO_2$ - $La_2O_3$  не виявлено. Оскільки взаємодія в потрібній системі має, в основному, евтектичний характер, це дозволяє отримати високотемпературні конструкційні та функціональні композиційні матеріали на основі спрямовано закристалізованих двофазних та трифазних евтектик, так і вогнетривкі керамічні матеріали.

## ВИСНОВКИ

Вперше зроблено прогноз будови поверхні ліквідусу діаграми стану системи  $Al_2O_3$ - $TiO_2$ - $La_2O_3$  на площину концентраційного трикутника. Найвищою температурою в системі є  $2310^\circ C$  — температура плавлення чистого  $La_2O_3$ , а найнижчою —  $1420^\circ C$  — температура потрібної евтектики  $\beta$ -АТ+ $TiO_2$ +ЛТ<sub>3</sub>. На основі прогнозу встановлено наявність п'ятьох чотирифазних нонваріантних евтектичних рівноваг, трьох чотирифазних нонваріантних рівноваг перехідного типу, а також чотирьох трифазних нонваріантних евтектичних рівноваг за участю рідини.

Прогноз будови ліквідусу системи  $Al_2O_3$ - $TiO_2$ - $La_2O_3$  дозволяє зробити висновки про те, що ця система перспективна для створення високотемпературних конструкційних композиційних матеріалів на основі спрямовано закристалізованих двофазних та трифазних евтектик, вогнетривких керамічних матеріалів та широкого спектру функціональних матеріалів.

Одержаний прогноз є, фактично, робочою моделлю діаграми стану дослідженої системи, що дозволяє науково обґрунтовано вибрати склади для експериментальної перевірки будови поверхні ліквідусу.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Hayun S., Navrotsky A. Formation enthalpies and heat capacities of rear earth titanates:  $RE_2TiO_5$  (RE=La, Nd and Gd). *Solid State Chem.* 2012, 187, 70–74. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2011.12.033>
2. Baba M. A., Elhag A. G., Almuslet N. A., Elgied A. M. A., Salih A. M. The characterizations of  $La_2Ti_2O_7$  thin films deposited by pulsed laser deposition at different annealing temperatures. *Am. J. Nanosci.* 2020, 6(2), 14–17. <https://doi.org/10.11648/j.ajn.20200602.12>
3. Kushwaha A. K. Vibrational, mechanical and thermodynamical properties of  $RE_2Ti_2O_7$  (RE=Sm, Gd, Dy, Ho, Er and Yb) pyrochlores. *Inter. J. Modern Phys. B.* 2017, 31(21), 1750145. <https://doi.org/10.1142/S0217979217501454>
4. Ansari N. I., Sivagnanapalani P., Sureshkumar V., Shivaraj B. W., Panda P. K. Synthesis of lanthanum titanate ( $La_2Ti_2O_7$ ) for high temperature sensor applications. *J. Mater Sci: Mater Electron.* 2021, 32(23), 27422–27428. <https://doi.org/10.1007/s10854-021-07117-5>
5. Gao Z., Wu L., Lu C., Gu W., Zhang T., Liu G., Xie Q., Li M. The anisotropic conductivity of ferroelectric  $La_2Ti_2O_7$  ceramics. *J. Europ. Ceram. Soc.* 2017, 37(1), 137–143. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.08.020>
6. Garbout A., Turki T., Férid M. Structural and photoluminescence characteristics of  $Sm^{3+}$  activated  $RE_2Ti_2O_7$  (RE=Gd, La) as orange-red emitting phosphors. *J. Luminesc.* 2018, 196, 326–336. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.12.066>

7. Fuierer P. A., Newnham R. E.  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* 1991, 74(11), 2876–2881. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1991.tb06857.x>
8. 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, 70(8), 4469–4471. <https://doi.org/10.1063/1.349078>
9. Prasadarao A., Selvaraj U., Komarneni S., Bhalla A. S. Grain orientation in sol-gel derived  $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  ceramics (Ln=La, Nd). *Mater. Letters*. 1991, 12(5), 306–310. [https://doi.org/10.1016/0167-577X\(91\)90106-G](https://doi.org/10.1016/0167-577X(91)90106-G)
10. Takahashi J., Kageyama K., Hayashi T. Dielectric properties of double-oxide ceramics in the system  $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  (Ln=La, Nd and Sm). *Jpn. J. Appl. Phys.* 1991, 30(9S), 2354–2358. <https://doi.org/10.1143/JJAP.30.2354>
11. Skapin S. D., Kolar D., Suvorov D. X-ray diffraction and microstructural investigation of the  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ . *J. Am. Ceram. Soc.* 1993, 76(9), 2359–2362. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1993.tb07777.x>
12. 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, 20(8), 1179–1185. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(99\)00270-8](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(99)00270-8)
13. Yan H., Ning H., Kan Y., Wang P., Reece M. J. Piezoelectric ceramics with super-high Curie points. *J. Am. Ceram. Soc.* 2009, 92(10), 2270–2275. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03209.x>
14. 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, 553, 71–75. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.11.036>
15. 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, 35(6), 1771–1776. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.12.003>
16. Reddy B. M., Sreekanth P. M., Reddy E. P. Surface characterization of  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  and  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  catalysts. *J. Phys. Chem. B*. 2002, 106(22), 5695–5700. <https://doi.org/10.1021/jp014487p>
17. Buscaglia V., Nanni P. Decomposition of  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  and  $\text{Al}_{2(1-x)}\text{Mg}_x\text{Ti}_{(1+x)}\text{O}_5$  ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* 1998, 81(10), 2615–2653. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1998.tb02672.x>
18. Zaharescu M., Crisan M., Preda M., Fruth V., Preda S.  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ -based ceramics obtained by hydrothermal process. *J. Optoelectron. Advanc. Mat.* 2003, 5(5), 1411–1416.
19. 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, 28(12), 2411–2419. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.03.005>
20. Тарасовский В. П., Лукин Е. С. Титанат алюминия – методы получения, микроструктура, свойства. *Огнеупоры*. 1985, (6), 24–31.
21. Platonovskaia M., Fabrichnaya O., Savinykh G. Thermodynamic description of the Ti–Al–O system based on experimental data. *J. Phase Equilib. Diffus.* 2017, 38(3), 175–184. <https://doi.org/10.1007/s11669-016-0509-4>
22. Gong W., Zhang R. Thermodynamic investigation of the  $\text{TiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$  pseudo-binary system. *Thermochim. Acta*. 2012, 534, 28–32. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2012.01.025>
23. MacChesney J. B., Sauer H. A. The system  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  phase equilibria and electrical properties. *J. Am. Ceram. Soc.* 1962, 45(9), 416–422. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1962.tb11185.x>
24. 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, 34(5), 603–607. <https://doi.org/10.1134/S1087659608050118>
25. Mizuno M., Berjoan R., Coutures J. P., Foex M. Phase diagram of the system  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$  at elevated temperatures. *J. Ceram. Soc. Jap.* 1974, 82(12), 631–636.
26. Ropp R. C., Libovitz G. G. The nature of the alumina-rich phase in the system  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ . *J. Am. Ceram. Soc.* 1978, 61(11–12), 473–475. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1978.tb16119.x>
27. Yamaguchi O., Sagiura K., Mitsui A., Shimizu K. New compound in the system  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ . *J. Am. Ceram. Soc.* 1985, 68(2), 44–45. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1985.tb15278.x>
28. Тищенко Я. С., Лакиза С. М., Редько В. П., Дуднік О. В. Изотермичний переріз діаграми стану системи  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$  при 1400 °С. *Вісник Одеського національного університету. Хімія*. 2023, 28(1(84)), 66–74. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2023.1\(84\).277067](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2023.1(84).277067)
29. Тищенко Я. С. Проекція поверхні ліквідуса діаграми стану системи  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ . *Сучасні проблеми фізичного матеріалознавства: пр. Ін-ту проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України*. 2017, (26), 31–36.

Стаття надійшла до редакції 29.09.2025

Стаття прийнята до друку після рецензування 07.10.2025

Стаття опублікована 29.12.2025

Y. S. Tyshchenko, V. P. Redko, E. V. Dudnik

Frantsevich Institute for Problems of Materials Science of the National Academy of Sciences of Ukraine,  
Department of Physical Chemistry and Refractory Oxides Technology,  
3 Omeliana Pritsaka St, Kyiv, 03142, Ukraine;  
e-mail: tyshjana@ukr.net

### TENTATIVE CONSTRUCTION OF THE LIQUIDUS SURFACE IN THE $Al_2O_3$ - $TiO_2$ - $La_2O_3$ SYSTEM

For the first time, a prediction has been made for the construction of the liquidus surface of the  $Al_2O_3$ - $TiO_2$ - $La_2O_3$  system state diagram on the plane of the concentration triangle. There are thirteen fields of primary crystallization of  $TiO_2$ -based phases, solid solutions based on the high-temperature cubic form X, high-temperature hexagonal form H, and low-temperature hexagonal form A of  $La_2O_3$  crystal modifications, and  $\alpha$ - $Al_2TiO_5$  ( $\alpha$ -AT),  $\beta$ - $Al_2TiO_5$  ( $\beta$ -AT),  $\alpha$ - $Al_2O_3$  (AL),  $La_2O_3 \cdot 11Al_2O_3$  ( $\beta$ ),  $LaAlO_3$  (LA),  $La_2TiO_5$  (LT),  $La_2Ti_2O_7$  ( $LT_2$ ),  $La_2Ti_3O_9$  ( $LT_3$ ), and  $La_4Ti_9O_{24}$  ( $L_2T_9$ ). Five four-phase non-variant eutectic equilibria, three four-phase non-variant equilibria of the transitional type, and four three-phase non-variant eutectic equilibria involving liquid were established. The maximum temperature on the surface of the system's liquidus is 2310 °C and corresponds to the melting point of  $La_2O_3$ . The minimum temperature of the liquidus is 1420 °C and corresponds to the melting point of the triple eutectic  $\alpha$ - $Al_2TiO_5$ + $TiO_2$ + $La_2Ti_3O_9$ .

The  $Al_2O_3$ - $TiO_2$ - $La_2O_3$  system, which contains the lanthanum oxide from the beginning of the lanthanides series, was chosen for the study. 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. The established interaction regularities in the specified system will allow to predict the interaction and construct elements of phase diagrams of unstudied of the series  $Al_2O_3$ - $TiO_2$ - $Ln_2O_3$ , ( $Ln=Nd, Sm, Gd$ ) systems. These systems open up a number of promising opportunities for the creation of materials with different purposes. These are, first of all, high-temperature structural composite materials based on directionally solidified two-phase and three-phase eutectics, materials for solid electrolytes (TOPE, oxygen sensors, films for electronic devices, etc.), immobilizing material for the nuclear industry, viscous ceramics, catalyst carriers, highly wear-resistant and corrosion-resistant ceramics, as well as super refractories.

**Keywords:**  $Al_2O_3$ - $TiO_2$ - $La_2O_3$  system, phase equilibria, interaction, liquidus surface, phase diagram.

### REFERENCES

1. Hayun S., Navrotsky A. Formation enthalpies and heat capacities of rare earth titanates:  $RE_2TiO_5$  ( $RE=La, Nd$  and  $Gd$ ). *Solid State Chem.* 2012, 187, 70–74. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2011.12.033>
2. Baba M. A., Elhag A. G., Almuslet N. A., Elgied A. M. A., Salih A. M. The characterizations of  $La_2Ti_2O_7$  thin films deposited by pulsed laser deposition at different annealing temperatures. *Am. J. Nanosci.* 2020, 6(2), 14–17. <https://doi.org/10.11648/j.ajjn.20200602.12>
3. Kushwaha A. K. Vibrational, mechanical and thermodynamical properties of  $RE_2Ti_2O_7$  ( $RE=Sm, Gd, Dy, Ho, Er$  and  $Yb$ ) pyrochlores. *Inter. J. Modern Phys. B.* 2017, 31(21), 1750145. <https://doi.org/10.1142/S0217979217501454>
4. Ansari N. I., Sivagnanapalani P., Sureshkumar V., Shivaraj B. W., Panda P. K. Synthesis of lanthanum titanate ( $La_2Ti_2O_7$ ) for high temperature sensor applications. *J. Mater Sci: Mater Electron.* 2021, 32(23), 27422–27428. <https://doi.org/10.1007/s10854-021-07117-5>
5. Gao Z., Wu L., Lu C., Gu W., Zhang T., Liu G., Xie Q., Li M. The anisotropic conductivity of ferroelectric  $La_2Ti_2O_7$  ceramics. *J. Europ. Ceram. Soc.* 2017, 37(1), 137–143. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.08.020>
6. Garbout A., Turki T., Férid M. Structural and photoluminescence characteristics of  $Sm^{3+}$  activated  $RE_2Ti_2O_7$  ( $RE=Gd, La$ ) as orange-red emitting phosphors. *J. Luminesc.* 2018, 196, 326–336. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.12.066>

7. Fuierer P. A., Newnham R. E.  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* 1991, 74(11), 2876–2881. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1991.tb06857.x>
8. 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, 70(8), 4469–4471. <https://doi.org/10.1063/1.349078>
9. Prasadarao A., Selvaraj U., Komarneni S., Bhalla A. S. Grain orientation in sol-gel derived  $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  ceramics (Ln=La, Nd). *Mater. Letters.* 1991, 12(5), 306–310. [https://doi.org/10.1016/0167-577X\(91\)90106-G](https://doi.org/10.1016/0167-577X(91)90106-G)
10. Takahashi J., Kageyama K., Hayashi T. Dielectric properties of double-oxide ceramics in the system  $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  (Ln=La, Nd and Sm). *Jpn. J. Appl. Phys.* 1991, 30(9S), 2354–2358. <https://doi.org/10.1143/JJAP.30.2354>
11. Skapin S. D., Kolar D., Suvorov D. X-ray diffraction and microstructural investigation of the  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ . *J. Am. Ceram. Soc.* 1993, 76(9), 2359–2362. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1993.tb07777.x>
12. 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, 20(8), 1179–1185. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(99\)00270-8](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(99)00270-8)
13. Yan H., Ning H., Kan Y., Wang P., Reece M. J. Piezoelectric ceramics with super-high Curie points. *J. Am. Ceram. Soc.* 2009, 92(10), 2270–2275. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03209.x>
14. 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, 553, 71–75. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.11.036>
15. 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, 35(6), 1771–1776. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.12.003>
16. Reddy B. M., Sreekanth P. M., Reddy E. P. Surface characterization of  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  and  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  catalysts. *J. Phys. Chem. B.* 2002, 106(22), 5695–5700. <https://doi.org/10.1021/jp014487p>
17. Buscaglia V., Nanni P. Decomposition of  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  and  $\text{Al}_{2(1-x)}\text{Mg}_x\text{Ti}_{(1+x)}\text{O}_5$  ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* 1998, 81(10), 2615–2653. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1998.tb02672.x>
18. Zaharescu M., Crisan M., Preda M., Fruth V., Preda S.  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ -based ceramics obtained by hydrothermal process. *J. Optoelectron. Advanc. Mat.* 2003, 5(5), 1411–1416.
19. 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, 28(12), 2411–2419. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.03.005>
20. Tarasovskiy V. P., Lukin E. S. Tytanat aluminiya – metody polucheniya, mikrostruktura, svoystva. *Ogneupory.* 1985, (6), 24–31. [in Russian].
21. Ilatovskaia M., Fabrichnaya O., Savinykh G. Thermodynamic description of the Ti–Al–O system based on experimental data. *J. Phase Equilib. Diffus.* 2017, 38(3), 175–184. <https://doi.org/10.1007/s11669-016-0509-4>
22. Gong W., Zhang R. Thermodynamic investigation of the  $\text{TiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$  pseudo-binary system. *Thermochim. Acta.* 2012, 534, 28–32. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2012.01.025>
23. MacChesney J. B., Sauer H. A. The system  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  phase equilibria and electrical properties. *J. Am. Ceram. Soc.* 1962, 45(9), 416–422. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1962.tb11185.x>
24. 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, 34(5), 603–607. <https://doi.org/10.1134/S1087659608050118>
25. Mizuno M., Berjoan R., Coutures J. P., Foex M. Phase diagram of the system  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$  at elevated temperatures. *J. Ceram. Soc. Jap.* 1974, 82(12), 631–636.
26. Ropp R. C., Libovitz G. G. The nature of the alumina-rich phase in the system  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ . *J. Am. Ceram. Soc.* 1978, 61(11–12), 473–475. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1978.tb16119.x>
27. Yamaguchi O., Sagiura K., Mitsui A., Shimizu K. New compound in the system  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ . *J. Am. Ceram. Soc.* 1985, 68(2), 44–45. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1985.tb15278.x>
28. Tyshchenko Ya. S., Lakiza S. M., Redko V. P., Dudnik O. V. Izotermichnyi pereriz diahramy stanu systemy  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$  pry 1400 °C [Isothermal section of the  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$  phase diagram at 1400 °C]. *Visn. Odes. nac. univ. Him.* [Odesa National University Herald. Chemistry]. 2023, 28(1(84)), 66–74. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2023.1\(84\).277067](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2023.1(84).277067) [in Ukrainian].
29. Tyshchenko Ya. S. Proieksiia poverkhni likvidusa diahramy stanu systemy  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  [Projection of the liquidus surface of the  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  system state diagram]. *Suchasni problemy fizychnoho materialoznavstva: pratsi Instytutu problem materialoznavstva imeni I. M. Frantsevycha* [Contemporary problem of physical material science: proceedings of Frantsevich Institute for Problems of Materials Science of the National Academy of Sciences of Ukraine]. 2017, (26), 31–36. [in Ukrainian].

**ORCID iDs**Я. С. Тищенко: <https://orcid.org/0009-0001-7680-4414>В. П. Редько: <https://orcid.org/0009-0006-9381-782X>О. В. Дуднік: <https://orcid.org/0000-0003-2764-1556>