

**ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ
ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ В СИСТЕМЕ
TiO₂-Al₂O₃-SiO₂ И МОДЕЛИРОВАНИЕ**

**В.Л. Столярова^{1,2}, В.А. Ворожцов², Д.В. Шемчук², А.Л. Шилов¹, С.И. Лопатин^{1,2},
В.И. Альмяшев^{3,4}, Е.Б. Шуваева³, С.А. Кириллова^{2,4}**

¹ Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург, Россия

² Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, г. Санкт-Петербург, Россия

³ ФГУП «НИТИ им. А.П. Александрова», г. Сосновый Бор Ленинградской области, Россия

⁴ ФГАУ ВО «Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет
«ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина) «ЛЭТИ», Санкт-Петербург, Россия

Актуальность: Известно, что система TiO₂-Al₂O₃-SiO₂ является основой для различных стеклокерамических материалов, имеющих большое практическое значение в современных технологиях. Многие материалы на основе системы TiO₂-Al₂O₃-SiO₂ синтезируются или применяются при высоких температурах, что обосновывает актуальность настоящего исследования. Методы: Образцы в системе TiO₂-Al₂O₃-SiO₂ были синтезированы методом индукционной плавки в холодном тигле. Термодинамические свойства системы TiO₂-Al₂O₃-SiO₂ исследованы методом эффузионной масс-спектрометрии Кнудсена. Полученные термодинамические функции были оптимизированы в рамках подхода обобщенной решеточной теории ассоциированных растворов (GLTAS) и сопоставлены с результатами расчета с использованием полуэмпирических методов Келера, Муджиану, Тупа, Редлиха-Кистера, и методы Вильсона, основанные на соответствующих данных в двойных системах. Результаты: Селективное испарение SiO₂ из исследуемых образцов показано при температурах выше 1940 К. Термодинамические свойства в системе TiO₂-Al₂O₃-SiO₂, в том числе в системе TiO₂-SiO₂, получены в интервале температур 1965-2012 К и были оптимизированы с использованием GLTAS для получения согласованных концентрационных зависимостей активностей компонентов и избыточных энергий Гиббса. Выводы: В системе TiO₂-Al₂O₃-SiO₂ при высоких температурах наблюдались положительные отклонения от идеального поведения. Сравнение этих значений с результатами моделирования на основе подхода GLTAS позволило дать рекомендации по оптимальным полуэмпирическим методам расчета избыточной энергии Гиббса в различных диапазонах концентраций.

DOI: 10.1002/rcm.9359

**HIGH TEMPERATURE MASS SPECTROMETRIC STUDY OF THERMODYNAMIC
PROPERTIES IN THE TiO₂-Al₂O₃-SiO₂ SYSTEM AND MODELING**

**V. L. Stolyarova^{1,2}, V. A. Vorozhtsov², D. V. Shemchuk², A. L. Shilov¹, S. I. Lopatin^{1,2},
V. I. Almjashchev^{3,4}, E. B. Shuvaeva³, S. A. Kirillova^{2,4}**

¹ Saint Petersburg University, Saint Petersburg, Russia

² Institute of Silicate Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Saint Petersburg, Russia

³ FSUE "Alexandrov NITI", Sosnovy Bor, Leningrad region, Russia

⁴ Saint Petersburg Electrotechnical University "LETI", Saint Petersburg, Russia

The $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system is known as a base for various glass-ceramic materials, which have a great practical value in modern technologies. Many $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ materials are synthesized or applied at high temperatures. Test samples of the $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system were synthesized using the cold crucible induction melting method. The thermodynamic properties of the $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system were analyzed by the Knudsen effusion mass spectrometric method. The derived thermodynamic functions were optimized within the generalized lattice theory of associated solutions (GLTAS) approach and compared with the results of calculation using the semi-empirical Kohler, Muggianu, Toop, Redlich-Kister, and Wilson methods based on the corresponding data in the binary systems. Analysis results showed selective vaporization of SiO_2 from the test samples at temperatures above 1940 K. The thermodynamic properties in the $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system including the $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ system were obtained in the temperature range of 1965-2012 K and were then optimized using GLTAS to obtain the consistent concentration dependences of the component activities and excess Gibbs energies. Positive deviations from the ideal behavior were observed in the $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system at high temperatures. Comparison of these values with the results of the modeling based on the GLTAS approach allowed for recommendations on optimal semi-empirical methods of calculating the excess Gibbs energy in varied concentration ranges.