

<https://doi.org/10.30857/2786-5371.2026.4.8>

Received: 14.08.2026
Revised: 29.09.2026
Accepted: 30.09.2026
Published: 05.10.2026

Оксана БОРИСЕНКО¹, Сергій ЛОГВІНКОВ²,
Костянтин ГОРБУНОВ¹, Наталя КЛЮЧКО¹

¹Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Україна

²Харківський національний університет міського господарства імені О.М. Бекетова, Україна

УДК 666.651

ОСОБЛИВОСТІ ФАЗОВОГО СКЛАДУ ТА МІКРОСТРУКТУРИ КЕРАМІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ СИСТЕМИ ZrO_2-TiO_2

Мета. Встановлення особливостей фазоутворення та мікроструктури керамічних композицій системи ZrO_2-TiO_2 за умов високотемпературного синтезу з урахуванням фазових перетворень вихідних компонентів та їх взаємодії.

Методика. Для одержання експериментальних зразків використовували моноклінний ZrO_2 чистотою 99,99 % та TiO_2 чистотою 99,65 %. Вихідні компоненти змішували у співвідношеннях, що відповідали стехіометричним складам $ZrTiO_4$ та $ZrTi_2O_6$. Після підготовки шихти заготовки формували методом двобічного одновісного пресування під тиском 120 МПа. Термічну обробку здійснювали за температури 1300 °C із швидкістю нагрівання 8 °C/хв, витримкою при максимальній температурі протягом 5 хв та подальшим повільним охолодженням разом із піччю. Мікроструктуру досліджували методом електронної мікроскопії, а фазовий склад визначали за результатами рентгенофазового аналізу.

Результати. Досліджено особливості фазоутворення та мікроструктури матеріалів на основі системи ZrO_2-TiO_2 складів $ZrTiO_4$ та $ZrTi_2O_6$, синтезованих за температури 1300 °C в умовах швидкісного випалу. Встановлено, що зміна співвідношення вихідних компонентів впливає на формування фазового складу матеріалів та сприяє утворенню фаз на основі $ZrTiO_4$, які частково зберігаються у метастабільному стані після охолодження до кімнатної температури. За результатами рентгенофазового аналізу підтверджено наявність у зразках вихідних оксидів TiO_2 і ZrO_2 , а також фази $ZrTiO_4$ (ширланкіту). Дані електронної мікроскопії засвідчили формування характерної мікроструктури, пов'язаної з перебігом твердофазних взаємодій у системі ZrO_2-TiO_2 .

Наукова новизна. Встановлено особливості фазоутворення композицій ZrO_2-TiO_2 за умов швидкісного випалу та показано вплив співвідношення вихідних компонентів на формування фазового складу і мікроструктури матеріалів.

Практична значимість. Отримані результати можуть бути використані для оптимізації складу та технологічних параметрів одержання керамічних матеріалів системи ZrO_2-TiO_2 .

Ключові слова: фазоутворення; кераміка; мікроструктура; твердофазна взаємодія; термічна обробка.

Вступ. Сучасний розвиток промисловості, електроніки та функціональної кераміки зумовлює зростання потреби в матеріалах із комплексом високих термічних, механічних, хімічних і електрофізичних властивостей. Значний інтерес у цьому контексті становлять матеріали системи ZrO_2-TiO_2 , перспективність їх використання визначається не лише високими експлуатаційними характеристиками індивідуальних оксидів, а й можливістю реалізації синергетичного ефекту їх взаємодії, що забезпечує формування в бінарних композиціях властивостей, недосяжних або недостатньо виражених для окремих компонентів [1–5]. Це створює передумови для розширення складу та сфер практичного застосування матеріалів системи ZrO_2-TiO_2 .

Актуальність дослідження цієї системи значною мірою пов'язана з особливостями будови та фазових перетворень її компонентів. ZrO_2 є високовогнетривким матеріалом із температурою плавлення близько 2715 °C та за нормального тиску існує в моноклінній, тетрагональній і кубічній модифікаціях [6, 7]. Моноклінно-тетрагональне перетворення супроводжується суттєвою зміною об'єму кристалічної ґратки, що, з одного боку, може

спричиняти утворення тріщин, а з іншого – є фізичною основою механізму трансформаційного зміцнення. Завдяки цьому матеріали на основі ZrO_2 застосовуються для виготовлення зносостійких і конструкційних виробів, інструментальної кераміки, металокерамічних композицій, а також біосумісних стоматологічних і ортопедичних імплантатів. Високотемпературна аніонна провідність ZrO_2 додатково підкреслює перспективність його використання в електрохімічних пристроях і датчиках парціального тиску кисню.

Інший компонент системи – TiO_2 – за нормального тиску представлений поліморфними модифікаціями анатазу, брукіту та рутилу, причому за підвищених температур стабільною формою є рутіл. Поєднання оптичних, фізико-механічних та електрофізичних характеристик TiO_2 зумовило його широке використання у функціональних і композиційних матеріалах [8, 9]. Особливий інтерес становлять його діелектричні властивості: для рутилу характерна значна анізотропія діелектричної проникності, значення якої вздовж кристалографічних напрямків a і c становлять близько 90 та 170 відповідно [10]. Водночас зміни температури та парціального тиску кисню можуть спричиняти відхилення від стехіометрії TiO_2 і формування киснедефіцитних фаз магнелі Ti_nO_{2n-1} , що істотно впливає на електропровідність матеріалу та розширює можливості його застосування в електрохімічних системах [10].

Результати попередніх досліджень свідчать про значний потенціал саме бінарних композицій ZrO_2 – TiO_2 . Матеріали цієї системи розглядаються як перспективні для використання як дисперсної фази композиційних суперсплавів і матеріалів із трансформаційно індукованою пластичністю типу TRIP [11–13], спеціальних пігментів типу «блакитний рутіл» [14], а також функціональної електрокераміки. Особливо важливим сучасним напрямом є створення на їх основі мікрохвильових керамічних діелектриків, призначених для резонаторів, смугових частотних фільтрів та інших компонентів систем бездротового зв'язку [15].

Постановка завдання. Незважаючи на значний обсяг досліджень властивостей ZrO_2 , TiO_2 та матеріалів на їх основі, недостатньо з'ясованими залишаються закономірності фазоутворення в системі ZrO_2 – TiO_2 залежно від складу та умов термічної обробки. Особливої уваги потребує встановлення взаємозв'язку між фазовими перетвореннями вихідних компонентів, утворенням проміжних і рівноважних фаз та формуванням структури керамічних композицій, перспективних для застосування в мікрохвильовій техніці. Вирішення цих питань є необхідним для науково обґрунтованого вибору складу та технологічних параметрів одержання матеріалів із заданими функціональними характеристиками. Саме тому дослідження закономірностей та особливостей фазоутворення композицій системи ZrO_2 – TiO_2 є актуальним науковим і практичним завданням. Метою роботи є встановлення фазоутворення композицій ZrO_2 – TiO_2 за умов швидкісного випалу та визначення впливу співвідношення вихідних компонентів на формування фазового складу і мікроструктури матеріалів. Для досягнення поставленої мети передбачено дослідити фазовий склад одержаних матеріалів, ідентифікувати сформовані кристалічні фази та визначити особливості їх утворення залежно від складу композицій і параметрів термічної обробки. Окрему увагу приділено аналізу взаємозв'язку між фазовими перетвореннями в системі та формуванням структури матеріалу.

Матеріали та методи дослідження. Для одержання експериментальних зразків застосовували моноклінний ZrO_2 (Франція) з вмістом основної речовини 99,99% та TiO_2 (Польща) з чистотою 99,65 %. Початкові порошкові матеріали використовували без додаткової підготовки, а їхня дисперсність і вологість відповідали показникам заводської поставки. Необхідну кількість компонентів визначали методом вагового дозування на електронних вагах Constant 14192-640с із похибкою не більше 0,05 г для наважок масою до 500 г.

Співвідношення вихідних компонентів обирали відповідно до стехіометричного складу цільових сполук: для зразка № 1 – $ZrTiO_4$, для зразка № 2 – $ZrTi_2O_6$. Після дозування порошок перемішували в поліетиленових ємностях. Однорідність шихти забезпечували шляхом

шестиразового просіювання суміші крізь сито № 0315, що сприяло більш рівномірному розподілу компонентів у шихті. Безпосередньо перед формуванням до шихти вводили 8%-ву водну полівінілацетатну дисперсію, доводячи її вологість до 5%. Заготовки формували у металевій прес-формі з діаметром пуансона 36 мм методом двобічного одновісного пресування під тиском 120 МПа. Випал здійснювали за режимом, що передбачав нагрівання зі швидкістю 8 °С/хв до 1300 °С, короткочасну ізотермічну витримку за максимальної температури протягом 5 хв і подальше повільне охолодження разом із піччю. Вибір такого режиму термічної обробки був зумовлений необхідністю оцінити особливості фазових перетворень у системі ZrO_2-TiO_2 за умов, відмінних від тих, що наведені в роботах [16, 17]. У зазначених дослідженнях максимальна температура випалу також становила 1300 °С, проте тривалість ізотермічної витримки варіювалася від 24 год до 10 діб, після чого зразки швидко охолоджували до кімнатної температури приблизно за 1 хв. Така методика фактично передбачала гартування високотемпературних фаз, сформованих за умов, близьких до термодинамічної рівноваги, і використовувалася для дослідження фазових співвідношень та уточнення діаграми стану системи ZrO_2-TiO_2 . Після завершення термообробки спечені зразки розрізали алмазним інструментом на диски товщиною 3,5 мм.

Особливості структури одержаних матеріалів вивчали методом електронної мікроскопії із застосуванням мікроскопа Tescan Vega 3 LMH. Рентгеноструктурний аналіз проводили на дифрактометрі Bruker XFlash 5010 (Bruker Nano GmbH) з монохроматичним випромінюванням $CuK\alpha$ ($\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$). Режим зйомки наведені в табл. 1. Ідентифікацію фаз здійснювали з використанням рентгенографічної бази даних «American Mineralogist Crystal Structure Database». Хімічний склад зразків досліджувався за напруги 20 кВ методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (EDS) з використанням системи OXFORD X-Max 20.

Таблиця 1

Параметри рентгено-фазового аналізу

Рентгенівське випромінювання	30 кВ, 20 мА	Швидкість сканування / тривалість	1,0000 град./хв
Гоніометр	Геометрія Брега-Брентано	Ширина кроку	0,0400 град.
Приставка / додатковий модуль	–	Вісь сканування	2 Θ / Θ
Фільтр	немає	Діапазон сканування	5,0000–106,2800 град.
Щілина вибору СВО	ВВ	Щілина падаючого пучка	1/2 град.
Монохроматор дифрагованого пучка	Фіксований монохроматор (U4)	Обмежувальна щілина за довжиною	–
Детектор	Сцинтиляційний лічильник	Приймальна щілина №1	1/2 град.
Режим сканування	Безперервний	Приймальна щілина №21	0,45 мм

Результати досліджень. Проведені раніше дослідження [18] засвідчили, що відмінності у вихідному складі матеріалів зразків № 1 і № 2, які відповідають стехіометричним складам $ZrTiO_4$ та $ZrTi_2O_6$ відповідно, за швидкісного режиму випалу до 1300 °С з ізотермічною витримкою 5 хвилин при максимальній температурі сприяють формуванню цільових фаз на основі $ZrTiO_4$. Сформовані фази зберігаються у метастабільному стані до кімнатної температури, їхній вміст становить 12 та 17 об. % для зразків № 1 і № 2 відповідно.

З метою встановлення особливостей формування мікроструктури отриманих матеріалів проведено електронно-мікроскопічні дослідження зразків № 1 та № 2, результати яких наведено на рис. 1 та 3 відповідно.

На поверхні зламу (рис. 1а) наявні частинки трьох типів, що відрізняються за кольором: світлі, сірі та темні. Злам проходить через найменш міцні структурні елементи – світлі частинки. Відомо, що світліші частинки відповідають речовинам із більшим середнім атомним номером. У цьому випадку найбільш вірогідно припускаємо, що зазначені фази можуть бути ідентифіковані як ZrO_2 у моноклінній поліморфній модифікації, яка формується внаслідок мартенситного фазового переходу тетрагональної модифікації ZrO_2 у моноклінну. Такий перехід супроводжується збільшенням питомого об'єму кристалічної ґратки. Це, своєю чергою, могло спричинити послаблення структури матеріалу зразка в місцях скупчення таких частинок. Виходячи з цього, найімовірніше можна припустити, що сірі частинки відповідають новоутвореним фазам на основі $ZrTiO_4$, тоді як темні частинки представлені рутилом. При цьому темні та світлі частинки містяться у значно більшій кількості.

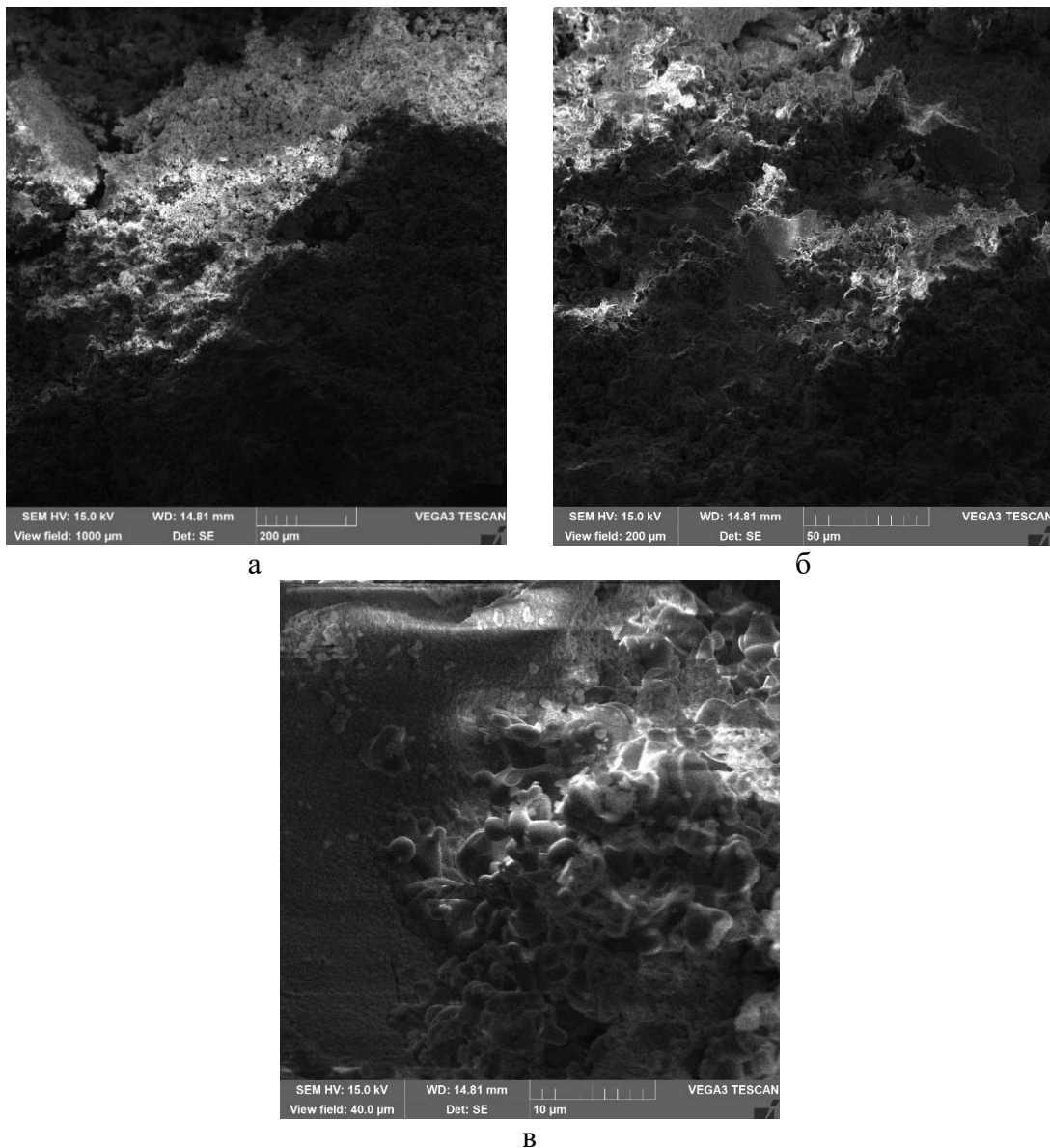


Рис. 1. Мікроструктура зразка № 1

Розміри всіх частинок є суттєво меншими за 200 мкм і не перевищують приблизно 30 мкм. На поверхні зламу спостерігаються розкриті пори ізометричної форми розміром до 150 мкм у поперечнику. У лівій верхній частині зображення виявлено розкриту тріщину, що проходить через ділянки скупчення великих пор. Матеріал зразка характеризується недостатнім ступенем спікання та значною кількістю дрібних пор.

У центральній частині зображення (рис. 1б) між темними частинками розміром до 30 мкм спостерігається перешийок сірого кольору, що, найімовірніше, може свідчити про перебіг синтезу $ZrTiO_4$, який забезпечує консолідацію реліктових зерен рутилу. Поверхня зламу матеріалу має виражений рельєф. На ній виявлено пори з переважним поперечним розміром до 30 мкм, а також протяжну розкриту ділянку об'єднаних пор звивистої форми.

У центральній частині зображення (рис. 1в) спостерігається характерне зрощення, пов'язане з реакційним спіканням округлих темних частинок розміром 10–15 мкм, між якими сформований сірий перешийок зі світлою облямівкою по периметру. Імовірно, світла облямівка представлена моноклінним ZrO_2 , який утворився внаслідок фазового переходу з тетрагональної модифікації. Остання, ймовірно, є результатом розпаду твердого розчину на основі $ZrTiO_4$ під час охолодження зразка.

EDS-карти розподілу елементів у зразку № 1, наведені на рис. 2, свідчать про неоднорідний розподіл цирконію та титану в об'ємі матеріалу. Зокрема, у структурі кераміки спостерігаються локальні області, збагачені Zr або Ti, площею до 500 мкм². Водночас великих ділянок, у яких один із зазначених елементів був би повністю відсутній, не виявлено. Це вказує на збереження контакту між Zr- та Ti-вмісними складовими після спікання та свідчить про формування композитної структури з достатньо рівномірним просторовим розподілом компонентів на мікрометровому масштабі. Просторове зближення Zr- та Ti-вмісних областей може бути зумовлене формуванням проміжної фази $ZrTiO_4$ на міжфазних межах або в приповерхневих ділянках зерен.

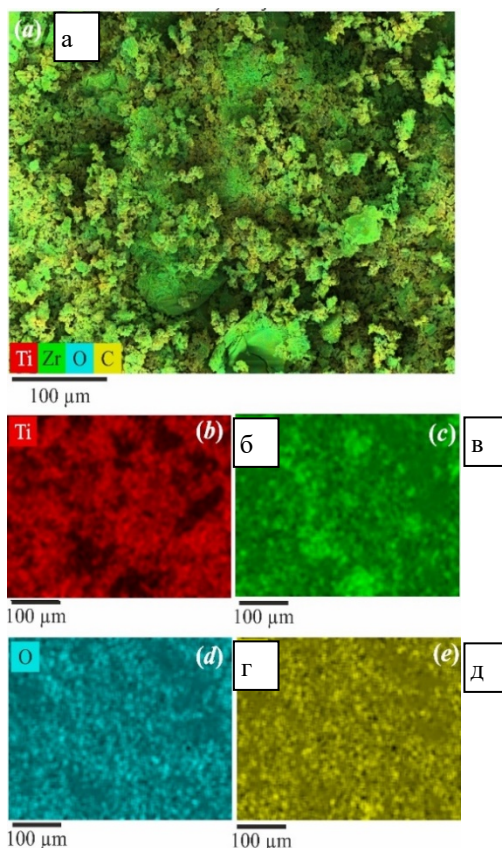


Рис. 2. Карти енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (EDS) зразка № 1: сумарна (а), Ti (б), Zr (в), O (г), C (д)

Як і у випадку матеріалу зразка № 1, руйнування відбулося в найбільш ослаблених ділянках структури (рис. 3а), що проходять через скупчення світлих частинок, віднесених, найімовірніше, до моноклінної поліморфної модифікації ZrO_2 . Водночас кількісний вміст світлих частинок є меншим, що узгоджується з валовим співвідношенням компонентів у шихтах зразків № 1 і № 2 та чітко простежується під час порівняння мікрофотографій (рис. 1а і рис. 3а). Структура матеріалу також не є щільноспеченою та складається з агломератів дрібнодисперсних ізометричних частинок. У верхній центральній частині зображення спостерігається характерне зрощення світлих і сірих частинок, при цьому сіра частинка розміром до 25 мкм у поперечнику по всьому периметру оточена суцільною світлою облямівкою. Окремі темні частинки фактично не виявляються, на відміну від матеріалу зразка № 1. Це, імовірно, свідчить про те, що основна частина TiO_2 брала участь у твердофазних взаємодіях із формуванням на основі рутилу нових фаз. Тому присутність TiO_2 слід очікувати у складі таких кристалографічно змінених фаз як продуктів фазових розпадів, що відбувалися на стадії охолодження зразків після випалу.

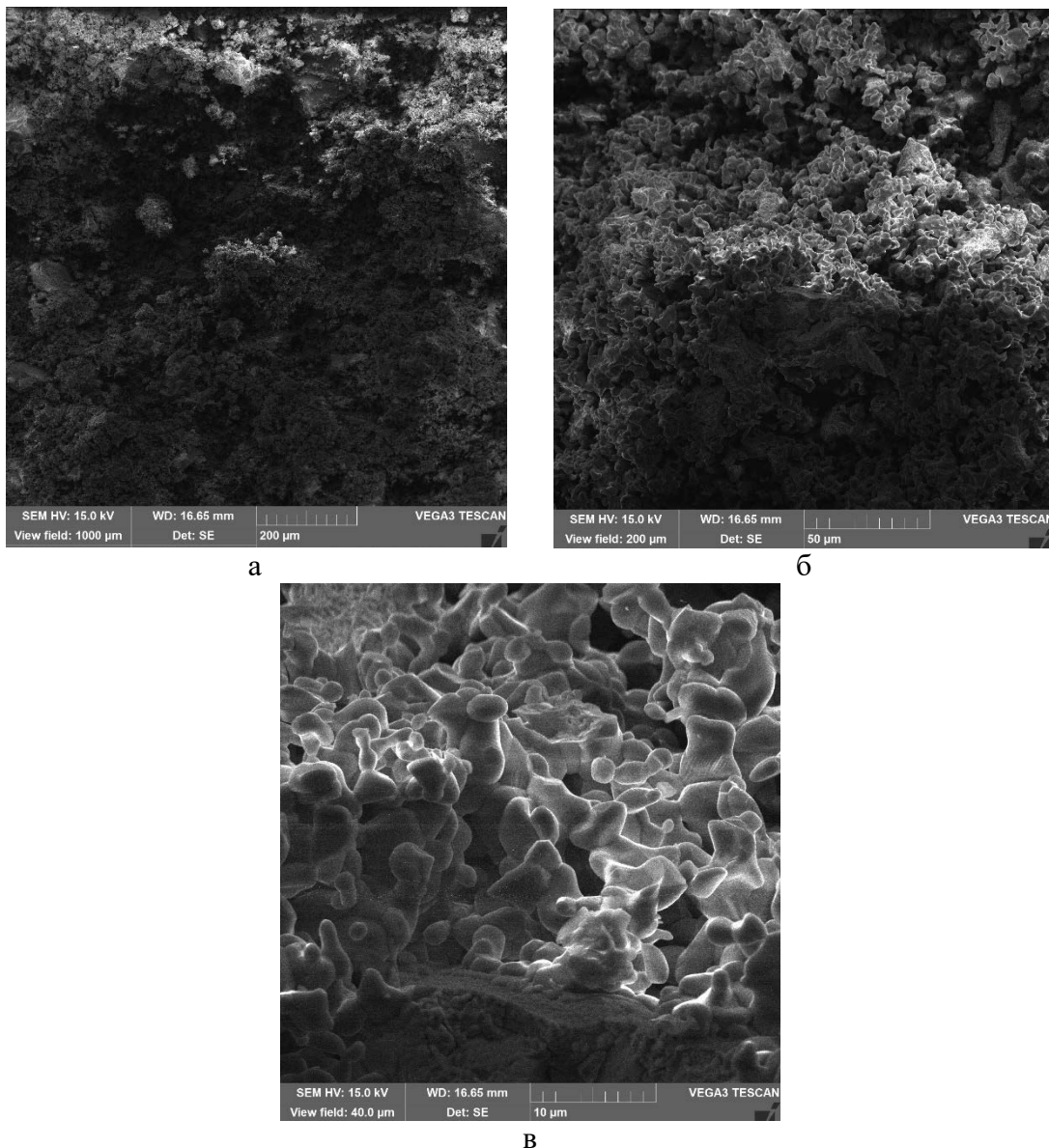


Рис. 3. Мікроструктура зразка № 2

Матеріал характеризується виразною брекчієподібною структурою (рис. 3б), сформованою сірими частинками різних відтінків, переважно розміром 7–15 мкм, об'єднаними тонкими світлими облямівками. Окремі агломерати світлих частинок трапляються зрідка (праворуч у центральній частині зображення), а їх поперечний розмір не перевищує 30 мкм. Цей факт свідчить про достатньо рівномірний розподіл компонентів у вихідній шихті та належну якість її попередньої підготовки. У процесі руйнування матеріалу було виявлено скупчення пор досить великих розмірів неправильної геометричної форми. Деякі пори середнього розміру, приблизно 20–30 мкм, розділені лише відносно тонкими стінками, сформованими з частинок, недостатньо щільноспечених.

Окремої уваги заслуговує відсутність у частинок структурних елементів правильної кристалографічної форми – ребер, кутів і граней кристалів (рис. 3б). Усі частинки мають округлі обриси; у деяких випадках вони близькі до сферичних (праворуч від центру зображення) або до форми еліпсоїда обертання (вище та лівіше від центру). Крім того, для частинок характерна виражена колірна зональність: центральна частина має темно-сіре забарвлення, далі розташована перехідна світло-сіра зона, а по периферії простежується світла облямівка.

EDS-карти зразка № 2 (рис. 4) демонструють неоднорідності просторового розподілу Zr- та Ti-вмісних оксидних фаз, що також спостерігається і у зразка № 1.

Крім того, згідно з EDS-картами (рис. 2, 4), у складі зразка № 1 та 2 виявлено вуглець. Його присутність, імовірно, пов'язана із залишковими продуктами термічної деструкції та карбонізації органічного зв'язувального матеріалу. Наявність залишкового вуглецю може свідчити про неповне видалення органічної складової під час термічної обробки, що, ймовірно, зумовлено недостатньою тривалістю або особливостями режиму спікання.

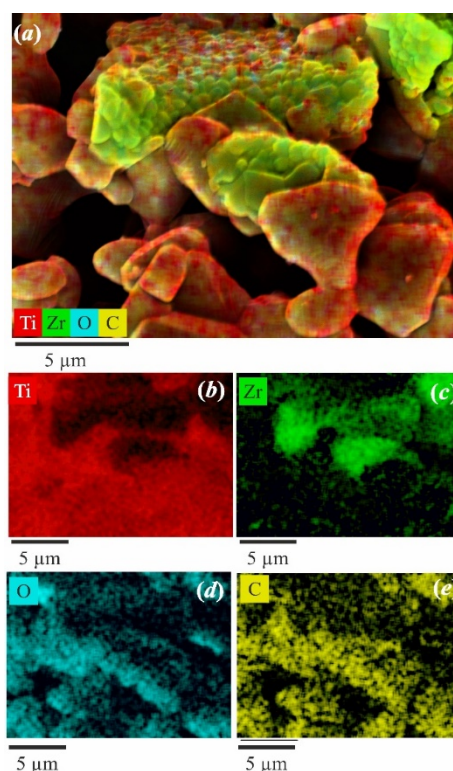


Рис. 4. Карти енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (EDS) зразка № 2: сумарна (а), Ti (б), Zr (в), O (г), C (д)

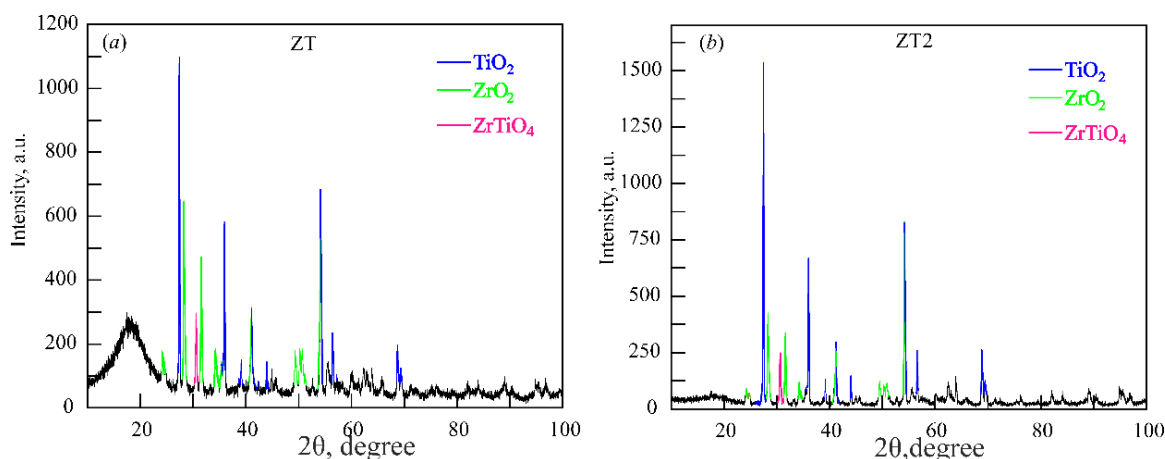
Найімовірнішою причиною такої зональної будови зразка № 2 є формування під час випалу твердого розчину на основі $ZrTiO_4$ з надлишковим вмістом TiO_2 . Унаслідок кінетичних обмежень цей твердий розчин не досяг повної гомогенності, а частинки не набули

кристалографічно правильних форм. Відповідно до діаграми стану системи $\text{ZrO}_2\text{--TiO}_2$ [19], під час охолодження матеріалу від максимальної температури випалу з такого гетерофазного твердого розчину має виділятися TiO_2 внаслідок зменшення його рівноважної розчинності. При цьому надлишковий компонент концентрується переважно у центральній частині частинок. У результаті склад твердого розчину поступово наближається до стехіометрії ZrTiO_4 , що, найімовірніше, відповідає світло-сірій зоні. За температури нижче 1042°C відбувається його фазовий розпад із виділенням тетрагонального ZrO_2 , який, своєю чергою, зазнає фазового переходу в моноклінну поліморфну модифікацію. Утворення моноклінного ZrO_2 супроводжується збільшенням об'єму, що призводить до локального послаблення структури матеріалу. Унаслідок цього на поверхні зламу моноклінний ZrO_2 , імовірно, виявляється у вигляді світлих облямівок по периметру частинок.

Для уточнення фазового складу матеріалів використано раніше отримані рентгенодифракційні дані [18]. Ідентифікацію кристалічних фаз здійснювали із застосуванням бази даних American Mineralogist Crystal Structure Database.

Згідно з результатами, наведеними в роботі [18], у зразку № 1 було ідентифіковано кристалічні фази ZrO_2 , TiO_2 та ZrTiO_4 . Натомість у зразку № 2 фаза ZrTiO_4 під час автоматичної інтерпретації дифрактограми не була ідентифікована. Замість неї програмний аналіз із використанням встановленої бази кристалографічних даних вказав на можливу присутність кисеньдефіцитного твердого розчину MgO в ZrO_2 складу $(\text{Mg}_{0,2}\text{Zr}_{0,8})\text{O}_{1,8}$ з кубічним типом кристалічної ґратки. Однак утворення такого твердого розчину в досліджуваному матеріалі є малоімовірним, оскільки MgO не входив до складу вихідних компонентів, а технологічний процес не передбачав використання потенційних джерел забруднення шихти магнієм. На підставі аналізу рентгенодифракційних даних автори роботи [18] встановили, що ідентифікація фази $(\text{Mg}_{0,2}\text{Zr}_{0,8})\text{O}_{1,8}$ у складі зразка № 2 є помилковою. Відповідні дифракційні максимуми, які були автоматично приписані кубічному твердому розчину на основі ZrO_2 , автори [18] пов'язують із надструктурними рефlekсами, характерними для процесів упорядкування структури ZrTiO_4 під час повільного охолодження матеріалу.

Результати аналізу рентгенодифракційних картин матеріалів на основі системи $\text{ZrO}_2\text{--TiO}_2$ ідентифікованих за допомогою бази даних American Mineralogist Crystal Structure Database, свідчать, що фазовий склад зразків № 1 (рис. 5а) та № 2 (рис. 5б) представлений переважно вихідними оксидами – тетрагональним TiO_2 (рутилом) і моноклінним ZrO_2 . Крім того, в обох зразках ідентифіковано фазу ZrTiO_4 (шриланкіт), що відповідає результатам попередніх висновків, наведених у [18].



Джерело: [18].

Рис. 5. Рентгенодифракційні картини зразків № 1 (а) та № 2 (б)

Отримані результати узгоджуються з даними, наведеними в роботі [20], автори якої встановили наявність кристалічних фаз ZrO_2 , TiO_2 та $ZrTiO_4$ на межах зерен мікрохвильової діелектричної кераміки. Зазначений матеріал, призначений для використання в мікрохвильових схемах як діелектричний резонатор, було синтезовано методом твердофазного спікання суміші ZrO_2 і TiO_2 за температури $1400\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 3 год.

Висновки. Досліджено особливості фазоутворення та мікроструктури матеріалів на основі системи ZrO_2 – TiO_2 складів $ZrTiO_4$ та $ZrTi_2O_6$, синтезованих за температури $1300\text{ }^\circ\text{C}$ в умовах швидкісного випалу. Встановлено, що зміна співвідношення вихідних компонентів впливає на формування фазового складу матеріалів та сприяє утворенню фаз на основі $ZrTiO_4$, які частково зберігаються у метастабільному стані після охолодження до кімнатної температури. За результатами рентгенофазового аналізу підтверджено наявність у зразках вихідних оксидів TiO_2 і ZrO_2 , а також фази $ZrTiO_4$ (ширланкіту). Дані електронної мікроскопії засвідчили формування характерної мікроструктури, пов'язаної з перебігом твердофазних взаємодій у системі ZrO_2 – TiO_2 .

Подальші дослідження доцільно спрямувати на встановлення кінетики утворення фази $ZrTiO_4$ за різних режимів термічної обробки, а також на вивчення взаємозв'язку між фазовим складом, мікроструктурою та діелектричними властивостями отриманого керамічного матеріалу.

Подяка. Дослідження здійснювалися за рахунок грантової підтримки Національного фонду досліджень України в межах проєкту 2025.06/0063 «Технологія виготовлення термостабільної керамічної основи смугових фільтрів для систем сучасної радіокерованої техніки».

References

1. Patil, S., Chikkatti, B. S., Sajjan, A. M., & Banapurmathet, N. R. (2025). Development of ZrO_2 - TiO_2 binary nanocomposites for enhanced energy storage in supercapacitors. *Discover Electrochemistry*, 2, 13. DOI: <https://doi.org/10.1007/s44373-025-00029-7>.
2. Repnin, A., Sotov, A., Popovich, A., & Masaylo, D. (2023). Development of TiO_2/ZrO_2 Multi-Material Obtained from Ceramic Pastes for Material Extrusion. *Micromachines*, 14(12), 2177. DOI: <https://doi.org/10.3390/mi14122177>.
3. Kumari, P., Saha, R., Saikia, G., Bhujel, A., Choudhury, M. G., Jagdale, P., & Paul, S. (2023). Synthesis of Mixed-Phase TiO_2 – ZrO_2 Nanocomposite for Photocatalytic Wastewater Treatment. *Toxics*, 11(3), 234. DOI: <https://doi.org/10.3390/toxics11030234>.
4. Kong, L., Karatchevtseva, I., Wei, T., & Veliscek-Carolan, J. (2024). Synthesis of Mesoporous Tetragonal ZrO_2 , TiO_2 and Solid Solutions and Effect of Colloidal Silica on Porosity. *Molecules*, 29(14), 3278. DOI: <https://doi.org/10.3390/molecules29143278>.
5. Troitzsch, U. (2006). TiO_2 -Doped Zirconia: Crystal Structure, Monoclinic-Tetragonal Phase Transition, and the New Tetragonal Compound Zr_3TiO_8 . *Journal of the American Ceramic Society*, 89(10), 3201–3210. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2006.01200.x>.

Література

1. Patil S., Chikkatti B. S., Sajjan A. M., Banapurmathet N. R. Development of ZrO_2 - TiO_2 binary nanocomposites for enhanced energy storage in supercapacitors. *Discover Electrochemistry*. 2025. Vol. 2. Art. 13. DOI: <https://doi.org/10.1007/s44373-025-00029-7>.
2. Repnin A., Sotov A., Popovich A., Masaylo D. Development of TiO_2/ZrO_2 Multi-Material Obtained from Ceramic Pastes for Material Extrusion. *Micromachines*. 2023. Vol. 14, No. 12. Art. 2177. DOI: <https://doi.org/10.3390/mi14122177>.
3. Kumari P., Saha R., Saikia G., Bhujel A., Choudhury M. G., Jagdale P., Paul S. Synthesis of Mixed-Phase TiO_2 - ZrO_2 Nanocomposite for Photocatalytic Wastewater Treatment. *Toxics*. 2023. Vol. 11, No. 3. Art. 234. DOI: <https://doi.org/10.3390/toxics11030234>.
4. Kong L., Karatchevtseva I., Wei T., Veliscek-Carolan J. Synthesis of Mesoporous Tetragonal ZrO_2 , TiO_2 and Solid Solutions and Effect of Colloidal Silica on Porosity. *Molecules*. 2024. Vol. 29, No. 14. Art. 3278. DOI: <https://doi.org/10.3390/molecules29143278>.
5. Troitzsch U. TiO_2 -Doped Zirconia: Crystal Structure, Monoclinic-Tetragonal Phase Transition, and the New Tetragonal Compound Zr_3TiO_8 . *Journal of the American Ceramic Society*. 2006. Vol. 89, No. 10. P. 3201–3210. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2006.01200.x>.

6. Zhang X., Wu X., & Shi J. (2020). Additive manufacturing of zirconia ceramics: a state-of-the-art review. *Journal of Materials Research and Technology*, 9, 9029–9048. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.05.131>.
7. Zhu, H., Chiang, C.-C., Craciun, V., Deane, G., Ren, F., & Esquivel-Upshaw, J. (2025). Yttrium Ion Release and Phase Transformation in Yttria-Stabilized Zirconia Under Acidic Conditions: Implications for Dental Implant Durability. *Materials*, 18, 3311. DOI: <https://doi.org/10.3390/ma18143311>.
8. Demirci, S., Sunol, A. K., & Sahiner, N. (2020). Catalytic activity of amine functionalized titanium dioxide nanoparticles in methanolysis of sodium borohydride for hydrogen generation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 261, 118242. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118242>.
9. Eddy, D. R., Permana, M. D., Sakti, L. K., Sheha, G. A., Solihudin, N., Hidayat, S., Takei, T., Kumada, N., & Rahayu, I. (2023). Heterophase Polymorph of TiO₂ (Anatase, Rutile, Brookite, TiO₂ (B)) for Efficient Photocatalyst: Fabrication and Activity. *Nanomaterials*, 13(4), 704. DOI: <https://doi.org/10.3390/nano13040704>.
10. Moulson, A. J., & Herbert, J. M. (2003). *Electroceramics: Materials, Properties, Applications*. John Wiley & Sons Ltd., New York. DOI: <https://doi.org/10.1002/0470867965>.
11. Biermann, H., Martin, U., Aneziris, C. G., Kolbe, A., Müller, A., Schärfl, W., & Herrmann, M. (2009). Microstructure and compression strength of novel TRIP-steel/Mg-PSZ composites. *Advanced Engineering Materials*, 11(12), 1000–1006. DOI: <https://doi.org/10.1002/adem.200900210>.
12. Martin, S., Richter, S., Decker, S., Martin, U., Krüger, L., & Rafaja, D. (2011). Reinforcing Mechanism of Mg-PSZ Particles in Highly-Alloyed TRIP Steel. *Steel Research International*, 82 (9), 1133–1140. DOI: <https://doi.org/10.1002/srin.201100099>.
13. Weigelt, C., Berek, H., Aneziris, C. G., Wolf, S., Eckner, R., & Krüger, L. (2015). Effect of minor titanium additions on the phase composition of TRIP steel/magnesia partially stabilised zirconia composite materials. *Ceramics International*, 41(2), 2328–2335. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.10.040>.
14. Dondi, M., Matteucci, F., & Cruciani, G. (2006). Zirconium titanate ceramic pigments: Crystal structure, optical spectroscopy and technological properties. *Journal of Solid State Chemistry*, 179 (1), 233–246. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2005.10.032>.
15. Azough, F., Freer, R., Wang, C.-L., & Lorimer, G. W. (1996). The relationship between the microstructure and
6. Zhang X., Wu X., Shi J. Additive manufacturing of zirconia ceramics: a state-of-the-art review. *Journal of Materials Research and Technology*. 2020. Vol. 9. P. 9029–9048. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.05.131>.
7. Zhu H., Chiang C.-C., Craciun V., Deane G., Ren F., Esquivel-Upshaw J. Yttrium Ion Release and Phase Transformation in Yttria-Stabilized Zirconia Under Acidic Conditions: Implications for Dental Implant Durability. *Materials*. 2025. Vol. 18. Art. 3311. DOI: <https://doi.org/10.3390/ma18143311>.
8. Demirci S., Sunol A. K., Sahiner N. Catalytic activity of amine functionalized titanium dioxide nanoparticles in methanolysis of sodium borohydride for hydrogen generation. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2020. Vol. 261. Art. 118242. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118242>.
9. Eddy D. R., Permana M. D., Sakti L. K., Sheha G. A., Solihudin N., Hidayat S., Takei T., Kumada N., Rahayu I. Heterophase Polymorph of TiO₂ (Anatase, Rutile, Brookite, TiO₂ (B)) for Efficient Photocatalyst: Fabrication and Activity. *Nanomaterials*. 2023. Vol. 13, No. 4. Art. 704. DOI: <https://doi.org/10.3390/nano13040704>.
10. Moulson A. J., Herbert J. M. *Electroceramics: Materials, Properties, Applications*. John Wiley & Sons Ltd., New York, 2003. DOI: <https://doi.org/10.1002/0470867965>.
11. Biermann H., Martin U., Aneziris C. G., Kolbe A., Müller A., Schärfl W., Herrmann M. Microstructure and compression strength of novel TRIP-steel/Mg-PSZ composites. *Advanced Engineering Materials*. 2009. Vol. 11, No. 12. P. 1000–1006. DOI: <https://doi.org/10.1002/adem.200900210>.
12. Martin S., Richter S., Decker S., Martin U., Krüger L., Rafaja D. Reinforcing Mechanism of Mg-PSZ Particles in Highly-Alloyed TRIP Steel. *Steel Research International*. 2011. Vol. 82, No. 9. P. 1133–1140. DOI: <https://doi.org/10.1002/srin.201100099>.
13. Weigelt C., Berek H., Aneziris C. G., Wolf S., Eckner R., Krüger L. Effect of minor titanium additions on the phase composition of TRIP steel/magnesia partially stabilised zirconia composite materials. *Ceramics International*. 2015. Vol. 41, No. 2. P. 2328–2335. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.10.040>.
14. Dondi M., Matteucci F., Cruciani G. Zirconium titanate ceramic pigments: Crystal structure, optical spectroscopy and technological properties. *Journal of Solid State Chemistry*. 2006. Vol. 179, No. 1. P. 233–246. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2005.10.032>.
15. Azough F., Freer R., Wang C.-L., Lorimer G. W. The relationship between the microstructure and

- microstructure and microwave dielectric properties of zirconium titanate ceramics. *Journal of Materials Science*, 31, 2539–2549. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF00687279>.
16. Saenko, I., Ilatovskaya, M., Savinykh, G., & Fabrichnaya, O. (2017). Experimental investigation of phase relations and thermodynamic properties in the ZrO_2 – TiO_2 system. *Journal of the American Ceramic Society*, 101, 386–399. DOI: <https://doi.org/10.1111/jace.15176>.
17. Troitzsch, U., & Ellis, J. (2005). The ZrO_2 – TiO_2 phase diagram. *Journal of Materials Science*, 40, 4571–4577. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10853-005-1116-7>.
18. Logvinkov, S. M., Borysenko, O. M., Shumejko, V. M., Shabanova, H. M., Korohodskaya, A. M., & Kryvobok, R. V. (2026). Features of the phase formation of materials of the ZrO_2 – TiO_2 system for microwave dielectric ceramics. *Functional Materials*, 33(2), 211–219. DOI: <https://doi.org/10.15407/fm33.02.211>.
19. Logvinkov, S. M., Borysenko, O. M., Klochko, N. P., Shabanova, H. M., & Shumeiko, V. M. (2025). Question of the ZrO_2 – TiO_2 phase diagram. *Bulletin of the National Technical University «KhPI». Series: Chemistry, Chemical Technology and Ecology*, 2(14), 33–38. DOI: <https://doi.org/10.20998/2079-0821.2025.02.05>.
20. Souza, J. V. C., Castro, P. J., Nono, M. C. A., & Mineiro, S. L. (2010). Sintering temperature influence on microwave dielectric properties of TiO_2 – ZrO_2 ceramics. *Materials Science Forum*, 660–661, 646–651. DOI: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.660-661>.
- microwave dielectric properties of zirconium titanate ceramics. *Journal of Materials Science*. 1996. Vol. 31. P. 2539–2549. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF00687279>.
16. Saenko I., Ilatovskaya M., Savinykh G., Fabrichnaya O. Experimental investigation of phase relations and thermodynamic properties in the ZrO_2 – TiO_2 system. *Journal of the American Ceramic Society*. 2017. Vol. 101. P. 386–399. DOI: <https://doi.org/10.1111/jace.15176>.
17. Troitzsch U., Ellis J. The ZrO_2 – TiO_2 phase diagram. *Journal of Materials Science*. 2005. Vol. 40. P. 4571–4577. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10853-005-1116-7>.
18. Logvinkov S. M., Borysenko O. M., Shumejko V. M., Shabanova H. M., Korohodskaya A. M., Kryvobok R. V. Features of the phase formation of materials of the ZrO_2 – TiO_2 system for microwave dielectric ceramics. *Functional Materials*. 2026. Vol. 33, No. 2. P. 211–219. DOI: <https://doi.org/10.15407/fm33.02.211>.
19. Logvinkov S. M., Borysenko O. M., Klochko N. P., Shabanova H. M., Shumeiko V. M. Question of the ZrO_2 – TiO_2 phase diagram. *Bulletin of the National Technical University «KhPI». Series: Chemistry, Chemical Technology and Ecology*. 2025. No. 2 (14). P. 33–38. DOI: <https://doi.org/10.20998/2079-0821.2025.02.05>.
20. Souza J. V. C., Castro P. J., Nono M. C. A., Mineiro S. L. Sintering temperature influence on microwave dielectric properties of TiO_2 – ZrO_2 ceramics. *Materials Science Forum*. 2010. Vol. 660–661. P. 646–651. DOI: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.660-661>.

BORYSENKO OKSANA

Doctor of Technical Science, Professor,
Department of Ceramic, Refractory, Glass and Enamel
Technology, National Technical University
"Kharkiv Polytechnic Institute", Ukraine
<https://orcid.org/0000-0002-2746-6797>
Scopus Author ID: 57208186503
Researcher ID: NEU-4881-2025
E-mail: oksana.borysenko@khpi.edu.ua

GORBUNOV KOSTIANTYN

PhD, Associate Professor,
Department of Integrated Technologies, Processes
and Devices, National Technical University
"Kharkiv Polytechnic Institute", Ukraine
<https://orcid.org/0000-0002-0078-6520>
Scopus Author ID: 59392178700
Researcher ID: POV-8834-2026
E-mail: Kostiانتyn.Horbunov@khpi.edu.ua

LOGVINKOV SERGEY

Doctor of Technical Science, Professor,
Department of Occupational and Life Safety,
O.M. Beketov National University
of Urban Economy in Kharkiv, Ukraine
<https://orcid.org/000-0001-5957-2386>
Scopus Author ID: 7003917207
Researcher ID: OIR-7215-2025
E-mail: sergii.logvinkov@m.hneu.edu.ua

KLOCHKO NATALJA

PhD, Associate Professor,
Department of Micro- and Nanoelectronics,
National Technical University
"Kharkiv Polytechnic Institute", Ukraine
<https://orcid.org/0000-0002-0852-4373>
Scopus Author ID: 6602301783
E-mail: Natalia.Klochko@khpi.edu.ua

Oksana BORYSENKO¹, Sergey LOGVINKOV²,
Kostiantyn GORBUNOV¹, Natalja KLOCHKO¹

¹ National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", Ukraine

² O.M. Beketov National University of Urban Economy in Kharkiv, Ukraine

FEATURES OF THE PHASE COMPOSITION AND MICROSTRUCTURE OF CERAMIC MATERIALS BASED ON THE ZrO₂–TiO₂ SYSTEM

Purpose. To establish the features of phase formation and microstructure development in ceramic compositions of the ZrO₂–TiO₂ system under high-temperature synthesis conditions, taking into account the phase transformations of the initial components and their interactions.

Methodology. Monoclinic ZrO₂ with a purity of 99.99% and TiO₂ with a purity of 99.65% were used to prepare the experimental samples. The starting components were mixed in ratios corresponding to the stoichiometric compositions of ZrTiO₄ and ZrTi₂O₆. After preparing the batch mixture, the specimens were formed by double-sided uniaxial pressing at 120 MPa. Heat treatment was carried out at 1300 °C with a heating rate of 8 °C/min, a holding time of 5 min at the maximum temperature, followed by slow cooling in the furnace. The microstructure was examined by electron microscopy, and the phase composition was determined by X-ray diffraction.

Findings. The phase formation and microstructural features of materials based on the ZrO₂–TiO₂ system with ZrTiO₄ and ZrTi₂O₆ compositions, synthesized at 1300 °C under rapid-firing conditions, were investigated. It was established that variations in the ratio of the starting components affect the phase composition of the materials and promote the formation of ZrTiO₄-based phases that partially remain in a metastable state upon cooling to room temperature. X-ray diffraction analysis confirmed the presence of the initial TiO₂ and ZrO₂ oxides, as well as the ZrTiO₄ (zirconium titanate) phase, in the samples. Electron microscopy revealed the formation of a characteristic microstructure associated with solid-state interactions in the ZrO₂–TiO₂ system.

Originality. The phase formation behavior of ZrO₂–TiO₂ compositions under rapid-firing conditions was established, and the effect of the starting-component ratio on the phase composition and microstructure of the materials was demonstrated.

Practical value. The results obtained can be used to optimize the composition and processing parameters for producing ceramic materials in the ZrO₂–TiO₂ system.

Keywords: phase formation; ceramics; microstructure; solid-state interaction; heat treatment.