

Chương 11. Kết khối (Clinkering, Sintering)

Phan Văn Tường

Các phương pháp tổng hợp vật liệu gốm.

NXB Đại học quốc gia Hà Nội 2007.

Tr 70 – 93.

Từ khoá: Kết khối, Clinkering, Sintering, các giai đoạn kết khối.

Tài liệu trong Thư viện điện tử ĐH Khoa học Tự nhiên có thể được sử dụng cho mục đích học tập và nghiên cứu cá nhân. Nghiêm cấm mọi hình thức sao chép, in ấn phục vụ các mục đích khác nếu không được sự chấp thuận của nhà xuất bản và tác giả.



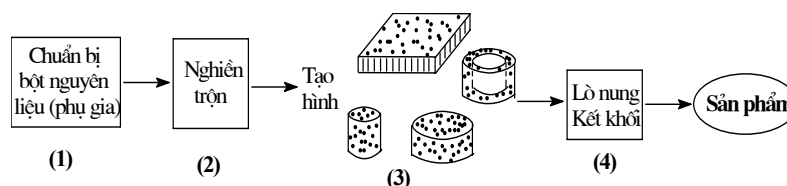
Chương 11

Kết khối (Clinkering, Sintering)

Từ bột vật liệu, dùng khuôn để nén, ép thành hình dáng vật liệu rồi tiến hành nung ở nhiệt độ cao để thu được sản phẩm vật liệu cụ thể (linh kiện) có độ chắc đặc, bền cơ, bền hoá và có các tính chất vật lý mong muốn. Quá trình nung khối vật liệu dưới dạng bột cho thành sản phẩm vật liệu rắn, chắc đặc được gọi là quá trình kết khối, cũng có người gọi là quá trình thiêu kết. Để đánh giá mức độ kết khối có thể xác định độ co ngót của mẫu, độ hút nước, khối lượng thể tích (g/cm^3) hoặc đo tính chất vật lý đóng vai trò quan trọng của vật liệu sản phẩm.

Có thể gọi kết khối là giai đoạn hoàn thiện trong công nghệ sản xuất vật liệu gốm. Trong giai đoạn này xảy ra rất nhiều quá trình hoá lý phức tạp như khuếch tán các khuyết tật trong các hạt (khuếch tán khối), khuếch tán trên bề mặt các hạt (khuếch tán bề mặt) thay thế đồng hình các cation trong mạng tinh thể của hạt, tạo pha lỏng ở biên giới tiếp xúc giữa các hạt, kết dính các hạt, lấp đầy các khoảng trống hở, tạo các khoảng trống kín và thải dần các khoảng trống kín, tái kết tinh làm ổn định dần cấu trúc tinh thể, bay hơi, ngưng tụ,... Bởi vậy, quá trình kết khối ảnh hưởng rất lớn đến tính chất hoá lý của sản phẩm gốm. Trong các tài liệu liên quan đến kỹ thuật chế tạo vật liệu gốm đều có trình bày đến quá trình này, nhưng vì tính chất phức tạp của vấn đề và đưa ra nhiều thuyết khác nhau nên đôi lúc khó hiểu. Trong tài liệu nhỏ này chúng tôi chỉ mong mô tả được các giai đoạn cần thiết thực hiện quá trình kết khối, nêu lên một số yếu tố tương đối quan trọng ảnh hưởng đến quá trình kết khối và do đó ảnh hưởng đến tính chất của sản phẩm. Những ai quan tâm đến vấn đề này xin tìm hiểu thêm trong các tài liệu tham khảo. Theo chúng tôi thì các tài liệu tham khảo tuy ra đời cách đây vài chục năm nhưng vẫn rất có giá trị vì trình bày rõ ràng và các tài liệu gần đây cũng chưa đưa ra được thuyết gì mới [31, 32, 37, 39, 40].

Hình 56 trình bày quá trình chuẩn bị mẫu và tiến hành kết khối.



Hình 56.

Các giai đoạn chuẩn bị mẫu và tiến hành kết khối

Giai đoạn 1 chuẩn bị bột nguyên liệu. Bột nguyên liệu có thể là bột đơn pha nguyên chất hoặc hỗn hợp bột đa pha chứa nhiều loại tinh thể khác nhau. Có lúc cần đưa thêm ít phụ gia là pha rắn chứa các cation kim loại khác nhằm mục đích hình thành dung dịch rắn thay thế tạo ra nhiều khuyết tật (lỗ trống cation, anion hoặc cation xâm nhập...) hoặc đưa thêm phụ gia để tương tác với bề mặt các hạt cần thiêu kết cho tạo thành một lượng ít pha lỏng (thiêu kết có sự tham gia của pha lỏng). Giản đồ trạng thái là thông tin rất quan trọng trong kỹ thuật kết khối

hệ có nhiều pha. Qua đó cho ta biết khả năng tạo thành dung dịch rắn, nhiệt độ cho phép xuất hiện pha lỏng và lượng pha lỏng...

Giai đoạn 2 là giai đoạn nghiền và trộn bột nguyên liệu có tác dụng tăng diện tích bề mặt tiếp xúc giữa các hạt, tăng nồng độ khuyết tật trong các hạt, tăng năng lượng bề mặt của hỗn hợp. Sự giảm bán kính hạt của vật liệu bột ban đầu có tác dụng thúc nhanh quá trình khuếch tán khối làm vật liệu co ngót. Nếu gọi l_0 là độ dài của thoi vật liệu bột ban đầu, Δl là mức độ giảm độ dài của thoi đó sau thời gian t lưu mẫu ở nhiệt độ kết khối và r là bán kính của hạt vật liệu dạng tròn thì mức độ co ngót được xác định theo hệ thức:

$$\frac{\Delta l}{l_0} = \sqrt{\frac{Kt}{r^3}}$$

Giai đoạn 3 là tạo hình vật liệu bột bằng nhiều phương pháp khác nhau, thông thường nhất là nén bột trong khuôn mẫu. Tăng áp lực nén sẽ tăng mức độ tiếp xúc của các hạt do đó giảm thể tích các hốc trống của mẫu. Như phần trên đã trình bày là ngay cả khi dùng áp lực nén mẫu tới vài tấn trên 1 cm^2 thì trong viên mẫu đó cũng còn chứa khoảng 20% thể tích là lỗ trống và mao quản. Điều này có nghĩa là diện tích tiếp xúc giữa các hạt còn xa mới đạt tổng diện tích bề mặt của các hạt. Trong kỹ thuật kết khối thường phải dùng phương pháp nén nóng nghĩa là vừa nén vừa gia nhiệt. Ngay cả việc sử dụng biện pháp nén nóng thì trong mẫu bột nén thu được cũng còn nhiều khoảng trống. Các khoảng trống được lấp đầy dần trong quá trình kết khối (hình 57). áp lực nén mẫu bột có ảnh hưởng lớn đến tốc độ kết khối (xem bảng 13).

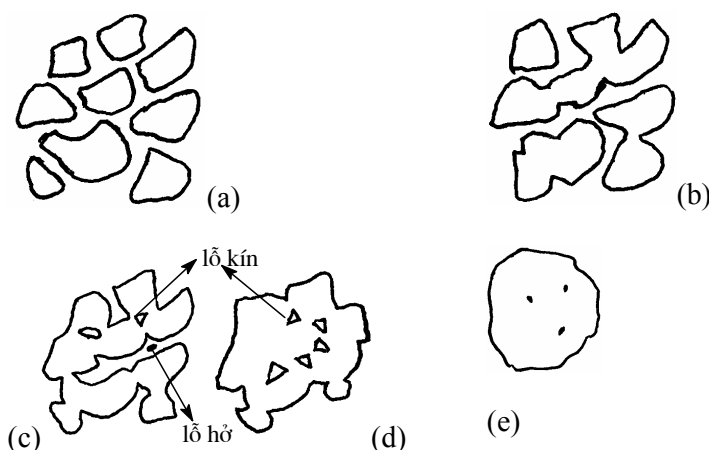
Bảng 13.

Khối lượng riêng của mẫu bột molipđen sau khi kết khối 3 giờ, phụ thuộc vào áp lực nén mẫu [1 (trang 82)]

áp lực nén (kg/cm ²)	Nhiệt độ kết khối	
	1000°C	1700°C
0	2,6	6,5
1000	4,6	9,4
2000	5,6	9,5
7000	7,6	10,0

Cũng có trường hợp tiến hành kết khối mẫu bột không nén, lúc này khoảng cách giữa các hạt có giá trị tương đương với kích thước hạt và độ rỗng của mẫu đưa vào kết khối có khi tới 90%. Sản phẩm sau khi kết khối có độ xốp lớn (gồm xốp dùng trong vật liệu cách nhiệt).

Giai đoạn kết khối được mô tả dưới dạng sơ đồ ở hình 57.



Hình 57.
Các giai đoạn xảy ra trong mẫu khi "kết khối"

(a) Mẫu bột nén ban đầu, (b) Giai đoạn xảy ra sự tiếp xúc giữa các hạt, (c) Tạo thành các lỗ trống trong mẫu, (d) Tạo thành mẫu chắc đặc còn chứa một ít lỗ kín, (e) Sản phẩm kết khối hoàn toàn.

Giai đoạn 4 tiến hành kết khối, xảy ra rất nhiều quá trình phức tạp. Có thể phân thành hai trường hợp là kết khối giữa các pha rắn và kết khối có sự tham gia của pha lỏng. Để kết khối giữa các pha rắn thường phải đưa mẫu lên nhiệt độ khá cao và lưu mẫu ở nhiệt độ đó trong thời gian khá lâu. Ví dụ để kết khối bột MgO hoặc $MgAl_2O_4$ phải nung mẫu tới $1700^\circ \div 1900^\circ C$ và lưu mẫu ở nhiệt độ đó trong vài giờ. Cần lưu ý là tốc độ nâng nhiệt cũng ảnh hưởng rõ rệt đến quá trình kết khối. Nếu nung nóng quá nhanh sẽ cho ta sản phẩm kết khối tồi hơn so với khi đun nóng chậm. Ví dụ khi kết khối bột MgO ở $1600^\circ C$ với tốc độ nung là $300^\circ C/giờ$ thì chỉ cần lưu mẫu 2 giờ là được sản phẩm có khối lượng riêng $3,5 g/cm^3$. Nếu nung với tốc độ nhanh ($1500^\circ C/giờ$) thì cho dù có lưu mẫu ở $1600^\circ C$ trong 6 giờ cũng chỉ đạt khối lượng riêng là $3,2 g/cm^3$. Điều này có thể do nâng nhiệt đột ngột đã tạo ra những vết nứt rất bé trong sản phẩm [39 (trang 40)]. Có thể giải thích cơ chế quá trình xảy ra khi kết khối giữa các pha rắn như sau. Chúng ta biết rằng mạng lưới tinh thể trong điều kiện cân bằng nhiệt động có chứa một lượng khuyết tật (thông thường là lỗ trống cation). Nồng độ khuyết tật cân bằng nhiệt động đó phụ thuộc vào nhiệt độ và được xác định theo hệ thức:

$$C \approx e^{-\frac{U}{kT}}$$

ở đây: C là nồng độ khuyết tật cân bằng;

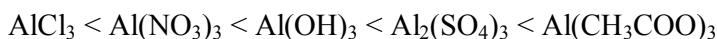
U là năng lượng của sự hình thành một lỗ trống;

k là hằng số Boltzmann, T nhiệt độ tuyệt đối.

Khi tăng nhiệt vừa làm tăng nồng độ khuyết tật vừa tăng tốc độ khuếch tán khuyết tật. Quá trình kết khối giữa các pha rắn là do sự khuếch tán khuyết tật, các tiểu phân trên bề mặt các hạt (khuếch tán bề mặt) và ngay trong lòng các hạt (khuếch tán khối). Quá trình khuếch

tán đó dẫn tới sự hoà tan lẫn nhau tại chỗ tiếp xúc giữa các hạt để tạo thành dung dịch rắn, kết dính các hạt lại (hình 58a).

Cấu trúc tinh thể của các hạt phụ thuộc vào “tiền sử hoá” và “tiền sử nhiệt” khi chế tạo nó (xem phần trạng thái hoạt động của chất phản ứng). Do đó khi kết khối cùng một loại bột oxit nhưng có tiền sử hoá khác nhau thì tốc độ kết khối khác nhau. Kucolev G.V. [39 (trang 44)] đã đưa ra kết luận tốc độ kết khối oxit nhôm phụ thuộc vào loại oxit nhôm thu được khi phân huỷ các hợp chất khác nhau và tăng theo trật tự:

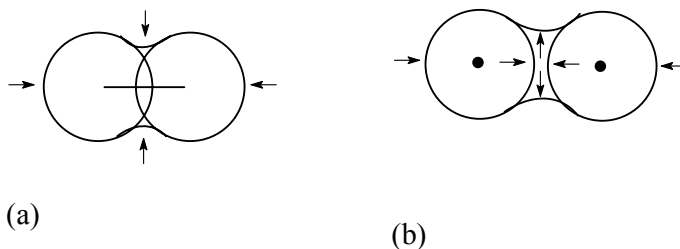


Để tăng tốc độ kết khối đôi lúc cần sử dụng phụ gia. Ví dụ để kết khối bột MgO có thể đưa thêm vào đó một ít bột ZrO_2 hoặc HfO_2 , để kết khối bột ZrO_2 cần đưa thêm vào đó một lượng ít bột CaO . Điều này có thể giải thích là do sự thay thế các cation không cùng hoá trị để tạo thành dung dịch rắn theo cơ chế tạo lỗ trống cation hoặc lỗ trống anion.

Ở nhiệt độ cao, sự khuếch tán khối và khuếch tán bề mặt của các khuyết tật có tác dụng thúc đẩy nhanh quá trình kết dính tại bề mặt tiếp xúc giữa các hạt. Thông thường nên chọn chất làm phụ gia có chứa cation có bán kính và hoá trị lớn hơn bán kính và hoá trị của cation trong oxit cần kết khối.

Quá trình kết khối có sự tham gia của pha lỏng thường xảy ra với tốc độ lớn hơn so với kết khối không có mặt pha lỏng.

Hình 58 mô tả quá trình kết khối giữa hai khối cầu đơn tinh thể. Trường hợp kết khối giữa pha rắn là do sự trao đổi chất ở lớp bề mặt tiếp xúc giữa hai khối cầu (khuếch tán khối và khuếch tán bề mặt của các khuyết tật, sự thay thế đồng hình, sự hoà tan lẫn nhau giữa các pha rắn...) làm cho tâm hai khối cầu dịch lại gần nhau và lấp đầy dần các hốc trống giữa các hạt.



Hình 58.

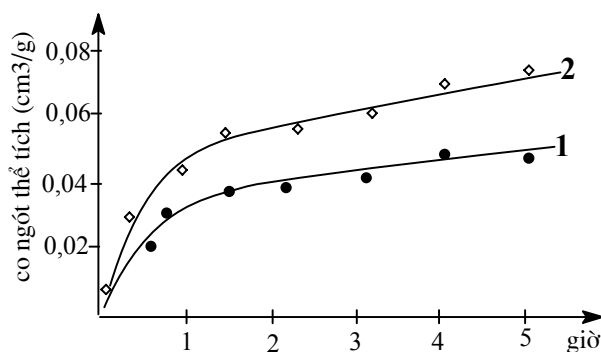
Sự kết khối giữa hai khối cầu đơn tinh thể

a) Kết khối trong trạng thái rắn; b) Kết khối có sự tham gia của pha lỏng. Mũi tên chỉ hướng chuyển dịch gần nhau giữa hai khối cầu và hướng dịch chuyển vật chất vào các hốc trống.

Khi có mặt pha lỏng (hình 58b) sẽ thúc đẩy nhanh quá trình kết khối. Khi tiến hành kết khối thường phải nung mẫu lên tới nhiệt độ gần tiếp xúc với đường rắn trên giản đồ trạng thái. Ở nhiệt độ cao như vậy có thể xảy ra sự hoà tan lẫn nhau giữa các pha rắn, hoặc giữa pha rắn và tạp chất (phụ gia đưa vào) để tạo thành một lượng ít pha lỏng. Phụ thuộc vào độ nhớt của pha lỏng, khả năng thấm ướt của pha lỏng trên bề mặt pha rắn và sức căng bề mặt của pha lỏng làm cho quá trình trao đổi chất giữa các hạt được thúc đẩy nhanh. Các chỗ dính kết giữa các hạt được hình thành và phát triển rộng dần ra. Điều này có tác dụng xiết chặt các hạt lại

với nhau, tăng mức độ chắc đặc của mẫu. Theo mức độ kết khối, mẫu được nén chặt lại dần, khoảng trống giữa các hạt ngày càng giảm làm mất dần mối liên hệ giữa các lỗ, lúc này trong mẫu chỉ còn các lỗ kín. Do kích thước lỗ kín giảm dần làm áp suất khí trong lỗ kín tăng liên tục có tác dụng loại bỏ dần lỗ kín và khối lượng riêng của mẫu gần đạt giá trị tỷ trọng lý thuyết thì quá trình kết khối dừng lại.

Vai trò của pha khí cũng ảnh hưởng đến quá trình kết khối. Nhiều tác giả nhận thấy khí quyển hydro có tác dụng thúc đẩy nhanh quá trình kết khối của bột đồng, oxit nhôm và nhiều oxit kim loại khác (hình 59).



Hình 59.
Quá trình kết khối bột Al_2O_3 (độ rỗng ban đầu của mẫu là $0,3 \text{ cm}^3/\text{g}$) trong không khí (1) và trong khí hydro (2) [32 (trang 81)]

Bột Be kết khối ở 1200°C trong khí quyển Ar (với áp suất $5 \cdot 10^{-4} \text{ mmHg}$) xảy ra với tốc độ nhanh hơn nhiều so với khi kết khối trong không khí.

Cơ chế về ảnh hưởng của môi trường khí đến tốc độ kết khối trong các trường hợp khác nhau là khác nhau. Nói chung ảnh hưởng đó có thể là do tương tác giữa phân tử khí lên bề mặt của các hạt kết khối để tạo thành các khuyết tật trên bề mặt rồi tiếp theo là sự khuếch tán các khuyết tật để thúc đẩy nhanh tốc độ kết khối. Điều này có thể thấy được khi khảo sát ảnh hưởng của nồng độ khí oxi đối với quá trình kết khối gốm oxit. Khi kết khối bột oxit kim loại có mức oxi hoá thay đổi, cần thiết phải giảm nồng độ oxi trong khí quyển kết khối.

	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	Ce ₂ O ₃	Co ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	Dy ₂ O ₃	Er ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Ga ₂ O ₃
Ag ₂ O	1:1 1:11	1:2 1:4		1:1	1:1	1:1	1:1		1:1	1:1 1:11
Al ₂ O ₃		9:2 2:1	11:1 1:1		-	5:3 1:1,12,1:1,1:2	5:3 1:1,12,1:1,1:2	11:1 1:1	1:1	1:1
BaO	3:1,1:1 1:6	3:1,1:1 1:2,1:4	3:2 1:1		3:1 1:1	3:2 1:1	3:2 1:1	3:2 1:1	2:1,1:1 1:6	4:1,3:1 1:1,1:6
BeO	3:1,1:1 1:3	3:1	-		1:1					
Bi ₂ O ₃	1:1 1:2	12:1 2:1,3:5 1:3,1:4			9:1 3:2 1:1	1:1	1:1	1:1	1:1,5:3 1:2	1:2
CaO	4:1,3:1, 2:1 5:3,3:5, 1:1 1:2,1:6,12:7	3:1,2:1 1:1 2:3,1:2	-	3:1 3:2	1:1 1:1	3:1,1:1,3:1,1:1 1:2			2:1,1:1 1:2,1:6	3:1,1:1 1:2
CdO	1:1,1:2 1:6	3:1,2:1 3:2 2:3,1:2			1:1				1:1	1:1
Ce ₂ O ₃	1:1 1:11	1:1 1:3		1:1	1:1				1:1	1:1
CoO	1:1	3:1,2:1 1:1		1:1	1:1				1:1	1:1
Cr ₂ O ₃	-		1:1			1:1	1:1	1:1	-	-
Cs ₂ O	1:3,1:4 1:5,1:9 1:11	1:1,1:2 1:3,1:4 1:5,1:9								1:1
Cu ₂ O	1:1,1:5				1:1				1:1,1:5	1:1
CuO	1:1	1:1			1:1	2:1	2:1	2:1,1:1	1:1	1:1
Dy ₂ O ₃	2:1,1:1 3:5	1:1 1:3		1:1	1:1				1:1	3:1, 3:5
Er ₂ O ₃	2:1,1:1 3:5	1:1 1:3		1:1	1:1				1:1	3:1, 3:5
EuO	5:1,3:1 1:1,1:6		1:2			1:2	1:2			
	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	Ce ₂ O ₃	Co ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	Dy ₂ O ₃	Er ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Ga ₂ O ₃
Eu ₂ O ₃	2:1,1:1 1:11				1:1				3:5	1:1, 1:3

Gd ₂ O ₃	GeO ₂	HO ₂	Ho ₂ O ₃	In ₂ O ₃	La ₂ O ₃	Lu ₂ O ₃	MnO ₂	Mn ₂ O ₃	MoO ₂	MoO ₃
1:1			1:1	1:1		1:1				1:1,1:2 3:10, 1:4
5:3 1:1,1:2	3:2 1:1,1:2		5:3 1:1,1:2	-	11:1 1:1	5:3 1:1				1:3
3:2 1:1	3:1,2:1 3:2,1:1 1:4,1:19	2:1,1:1 3:2,1:1 4:3,1:1	3:2,1:1 1:4,1:3,2 1:1	3:2 1:1	3:2 1:1	3:2 1:1	1:1		1:1	3:1,2:1 1:1,1:2
2:27	2:1			-	3:1,2:1 1:1,1:2,3					3:1,2:1 1:1
1:1	7:1,6:1 2:3				1:1,1:2	1:1		1:1,1:2 1:7		10:1,1:3 3:1,2:1 1:1,1:2
1:2	3:1,2:1 3:2,1:1 1:2,1:4	1:1, 1:4	2:1, 1:1		1:1	1:1	2:1, 1:1	1:1	1:1	3:1,2:1 1:1
	2:1,5:3 1:1,1:2,3 1:2	1:1					2:3	1:1		3:1,2:1 3:2,1:1
	2:1,1:1 7:9,1:2				1:1		1:7	1:7		9:4,1:1 1:3,1:4
	2:1,1:1						2:1 2:3	1:1		1:1
1:1	1:1 1:5,1:6 2:11		1:1	1:1	1:1	1:1				1:1,1:3 1:1,1:2,1:3 1:4,1:5,1:6 1:7,1:8,1:9
							1:5			
1:1	1:1			2:1,1:1	1:1		1:1			3:1,2:1 3:2,1:1
-	2:1,1:1 1:2	1:2		1:1	-	-		1:1,1:7		3:1,9:4,2:1 1:1,1:3,1:4
-	2:1,1:1 1:2	3:1,2:3 1:2		-	1:1			1:1,1:7		3:1,9:4 1:1,1:3,1:4
1:2		1:1	1:2		1:2	1:2				
Gd ₂ O ₃	GeO ₂	HO ₂	Ho ₂ O ₃	In ₂ O ₃	La ₂ O ₃	Lu ₂ O ₃	MnO ₂	Mn ₂ O ₃	MoO ₂	MoO ₃
44	2:1,1:1 1:2	1:2						1:1		9:4,1:1,1:3 1:4,1:6,3:1

FeO	3:1, 1:1			1:1	1:1				1:1		
	1:1	3:1,1:1	1:1		–	5:3,1:1	5:3,1:1	5:3,1:1		1:1?	
Fe ₂ O ₃											
Gd ₂ O ₃	2:1,1:1	1:1,		1:1	1:1	–	–		1:1	3:1, 3:5	
	3:5	1:3							3:5		
GeO ₂	2:1,1:1			2:1,	1:1	2:1,1:1	2:1,1:1	2:1,1:1	4:1,7:2	3:2,1:1	
	2:3			9:7	1:1,	1:2	1:2	1:2	3:2,1:1	1:2	
				1:1,					1:2		
HfO ₂						2:1	2:1,3:2	2:1			
							1:3				
Ho ₂ O ₃	2:1,1:1	3:1,1:1			1:1				1:1,3:5	3:1,3:5	
	3:5										
In ₂ O ₃	–				1:1	1:1	–		–		
	1:1,	1:1,1:2	1:1						1:1,1:6	1:1	
K ₂ O	1:11	1:3,1:4	1:5						1:11		
La ₂ O ₃	1:1	3:1,1:1		1:1	1:1	–	1:1		1:1	2:1,1:1	
	1:11	1:3									
Li ₂ O	5:1,3:1	3:1,3:2	–	1:1		1:1	1:1	1:1	5:1,1:1	5:1,1:1	
	1:1,1:5	1:1,1:2							1:5	1:5	
	1:13	2:5,1:3									
		1:4									
Lu ₂ O ₃	1:1,3:5	1:1,1:3	1:1	1:1	–				1:1, 3:5	3:5	
MgO	1:1,1:5	3:1,2:1		1:1,	–	–	–	1:1,1:3	1:1		
	1:13	1:1,1:2		1:2							
MnO	1:1	1:1,1:2	1:1	1:1				1:1	1:1	1:1	
		1:3									
MoO ₃	3:1	4:1,3:1		3:1,	4:1,3:1	4:1,3:1	4:1,3:1	3:1,1:1			
		1:1,4:9		1:1	1:1,1:2	1:1,4:9	1:1,4:9				
					4:9,1:3	1:3	1:3,6:1				
Na ₂ O	1:1,1:7	1:1,1:2			1:1	1:1	1:1	1:1	1:1,2:3	1:1,3:5	
	1:11	1:3,1:4							3:5	1:5,1:7	
		1:9									

	2:1,1:1							1:1	2:1	2:1,1:1	
	5:3,1:1	2:1,1:1		5:3	–	1:1	5:3		–	1:1,	
		2:3,2:7		1:1			1:1			1:3	
		1:4									
		2:1,1:1	1:2	–	1:1	–	–		1:1,1:7	3:1,9:4	
		1:2								1:1,1:3,1:4	
	2:1,1:1		1:1,	2:1,1:1	2:1	3:1,2:1	2:1,1:1				
	1:2		1:3	1:2		1:1,9:7	1:2				
						1:2					
	2:1	3:1,1:3		2:1		2:1	2:1			1:2	
	–	2:1,1:1	1:2	–	1:1			1:1			
	1:1	1:2		–	1:1					1:1,1:3,1:4	
										1:3	
	1:1,1:2									1:1,1:2	
	3:1,1:2,9									1:3,1:4	
	1:6,1:7									1:6,1:8	
	1:8										
	–	2:1,1:1	1:2	1:1	1:1		1:1	1:1,1:7		3:1,9:4	
		7:9,1:2								2:1,1:1,1:2	
		1:3								1:3,1:4,1:5	
	1:1	4:1,2:1	4:1,	1:1	1:1	1:1	1:1		1:1	1:1,1:2	
		3:2,1:1	2:1							2:5,1:3	
		1:2,3:8	1:1							1:4	
		1:4,1:7									
	–	2:1,1:1		–	1:1			1:1,1:7		3:1,9:4	
		1:2								1:1,1:3,1:4	
	–	4:1,14:5	2:5		–	–	6:1	1:1		3:1,2:1	
		2:1,1:1								1:1,1:2	
		2:1,1:1						1:1		1:1	
	4:1,3:1		2:1	4:1,3:1	3:1	5:1,4:1	4:1,3:1				
	1:1,4:9			1:1,4:9		3:1,2:1	1:1,4:9				
	1:3			1:3		1:1,1:2	1:3				
						4:9,1:3					
	1:1	1:1,1:4		1:1	1:1	1:1	1:1			1:1,1:2	
		2:9								1:3,1:4	
										3:10	

	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	Ce ₂ O ₃	Co ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	Dy ₂ O ₃	Er ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Ga ₂ O ₃
	49:1,29:1	3:1	5:1,3:1	3:2	49:1	3:1,1:1	1:1,1:3	5:1,3:1	49:1	29:1
Nb ₂ O ₅	25:1,1:1 9:1,3:1,1:1		1:1,1:3		1:1	1:3		1:1,1:3,25:1,1:1	1:1	1:1
Nd ₂ O ₃	1:1	1:1,1:3 1:11		1:1	1:1	–	–		1:1	2:1,1:1
NiO	1:1,1:3 1:13	3:1,2:1		1:1	1:1				1:1	3:5
PbO	2:1,1:1 1:6	3:1,2:1 5:4,1:2			1:1				2:1,1:1 1:2,2:5 1:4,1:5 1:6	
Pr ₂ O ₃	1:1,1:11	1:1,1:3		1:1	1:1				1:1	1:1
Rb ₂ O	1:1,1:2 1:3,1:4 1:5	1:1,1:2 1:3,1:4 1:5,1:9								1:1
Sc ₂ O ₃	1:1	1:1	1:1		3:1	1:1	–	1:1	–	6:5:7
SiO ₂	2:1,3:2 2:3,1:2	–	2:1,3:2 9:7,1:7		3:1	2:1,3:2	2:1,3:2	2:1,3:2		
Sm ₂ O ₃	1:1,1:11	1:1,1:3		1:1	1:1				1:1,3:5	3:1,2:1
SnO ₂					2:1	2:1	2:1	2:1		3:5
SiO	4:1,3:1 2:1,1:1 1:2,1:6	2:1,1:1 1:2	2:1,1:1 1:2	2:1		1:1,1:2 1:4	1:1	1:1	3:1,2:1 4:1,7:2 3:1,3:2 1:1,1:2 1:6	
TiO ₂	1:1				7:1,6:1 5:1,4:1 2:1,1:1	2:1 1:1	2:1 1:1	2:1 1:1	1:1 1:1	1:1
Y ₂ O ₃	2:1,1:1 3:5		1:1		1:1				1:1,3:5	3:1,1:1
Yb ₂ O ₃	2:1,1:1 3:5	1:1,1:3	1:1	1:1	1:1				1:1,3:5	3:5
ZnO	1:1,4:11 6:94	3:1,5:2 1:1,1:2			1:1				1:1	1:1
ZnO	–		2:1		–	2:1	2:1,3:2?	2:1		
	Nb ₂ O ₅	Nd ₂ O ₃	Pr ₂ O ₃	Rh ₂ O ₃	Sc ₂ O ₃	SiO ₂	Sm ₂ O ₃	SnO ₂	Ta ₂ O ₅	Th ₂ O ₃
	1:1,1:2,1:7			1:1		1:1			1:1,1:2	

	Gd ₂ O ₃	GeO ₂	HfO ₂	Ho ₂ O ₃	In ₂ O ₃	La ₂ O ₃	Lu ₂ O ₃	Mn ₂ O ₂	Mn ₂ O ₃	MoO ₂	MoO ₃
	3:1,1:1 1:3	9:1		1:1,1:3	1:1	6:1,5:1 3:1,1:1	1:1				4:1,2:1 1:3
	–	2:1,1:1 7:9,1:2	1:2		1:1	–	1:1		1:1,1:7		9:4,2:1 1:1,1:3,1:4
	1:1	2:1,1:1	–			1:1		1:1			1:1
	4:1	4:1,3:1 5:3,3:2 1:1,1:2 1:4	1:1	1:1		4:1					3:1,2:1 3:2,1:1
		2:1,1:1 7:9,1:2 1:6,1:7 1:8	1:2				1:1	1:1,1:7			9:4,1:1 1:3,1:4 1:1,1:2 1:3,1:4,1:5 1:6,1:8
	1:1	2:1,1:2	1:2,1:5 1:7	1:1	–	1:1	–		1:1		
	2:1,3:2 9:7,1:1	–	1:1	2:1	2:1	2:1,3:2 9:7,1:1	2:1,1:1				
		2:1,1:1 7:9,1:2	1:2		1:1	–	–	1:7			9:4,1:1 1:3,1:4
	2:1	–		2:1	2:1	2:1	2:1				
	1:1,1:2	3:1,2:1	2:1	1:1	2:1	2:1,1:2	1:1	1:1		1:1	3:1,2:1 1:1
	1:4	1:1,1:4	1:1		1:1						
	2:1,1:1	–	1:1	2:1		9:2,4:1 3:1,2:1 1:1,2:3	2:1				
		2:1,1:1 1:2 1:2	1:2 1:7?			1:1		1:1			3:1,9:4,2:1 1:1,1:3,1:4 3:1,9:4
		2:1,1:1	2:3,1:2	–	1:1			1:1,1:7			1:1,1:3,1:4
		2:1,2:3		7:1,5:1 4:1,3:1				1:1			3:1,2:1 1:1,2:3
	2:1	1:1		2:1	2:1	2:1	2:1				1:2
	Th ₂ O ₃	Ti ₂ O ₃	TiO ₂	UO ₂	V ₂ O ₃	V ₂ O ₅	WO ₂	WO ₃	Y ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	ZnO ₂
					3:1,2:1			1:1,1:2	1:1	1:1	

	Nb ₂ O ₅	Nd ₂ O ₃	P ₂ O ₃	Rh ₂ O ₃	Sc ₂ O ₃	SiO ₂	Sm ₂ O ₃	SnO ₂	Ta ₂ O ₅	Th ₂ O ₃
Fe ₂ O ₃	1:1,1:9 1:11,1:25 1:49	1:1	1:1		–	5:3,1:1			1:1	5:3,1:1
Gd ₂ O ₃	3:1,1:1 1:3	–		1:1	1:1	1:1,7:9 2:3,1:2		1:2	3:1,1:1 1:3,1:7	
GeO ₂	1:9	2:1,1:12,1:14 9:7,1:29,7:12		2:1,1:2	–	2:1,1:1 9:7,1:2		–	2:1,1:1 1:2	
HfO ₂		2:1	2:1	7:1,5:1 2:1	1:1	2:1				2:1
Ho ₂ O ₃	3:1,1:1			1:1	1:1	1:1,7:9 1:2		1:2	1:1,1:3	
In ₂ O ₃	1:1	1:1		1:1	–	1:2	1:1	1:2	1:1	
K ₂ O	3:1,1:1 2:3,1:3 3:22		1:1		1:1	3:2,1:1 1:2,1:4		1:1	3:1,1:1 1:2,1:5	
La ₂ O ₃	3:1,1:1 1:3,1:5 1:6	–		1:1	1:1	1:1,7:9 2:3,1:2	–	1:2	3:1,1:1 1:3,1:6 1:7	
Li ₂ O	3:1,2:1 1:1,1:3	1:1	1:1		1:1	2:1,3:2 1:1,1:2	1:1		3:1,1:1 1:3	1:1
Lu ₂ O ₃	1:4,1:7 1:14,1:1 4:1,5:2 1:1,1:17	1:1	1:1	1:1	–	1:2,1:1	–	1:2	1:1,1:3	
MgO		–			1:1	2:1,3:2 1:1	–	2:1	4:1,3:1 1:1	
MnO	1:1			1:1	1:1	2:1,1:1		2:1	3:1,2:1 3:2,1:1	
MoO ₃	3:1,1:2 1:4	4:1,3:14,1:3,1 1:1,1:21,1:4,9				4:1,3:1 1:1,4:9			4:1,3:1 1:1,4:9 1:3	
Na ₂ O	3:1,1:1,2:1,3,1:4, 1:1,3, 1:14	1:1	1:1		1:1	2:1,3:2 1:1,1:2 3:8,1:3	1:1	1:1	3:1,1:1 1:2,1:3	1:1
Nb ₂ O ₅		6:1,3:16,1:5,1 1:1,1:3,3,1,1,1 1:3		1:1,1:6		1:1,1:3		2:1	1:1,1:3	

	ThO ₂	Ti ₂ O ₃	TiO ₂	UO ₂	VO ₃	VO ₅	WO ₂	WO ₃	Y ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	ZnO ₂
		1:1				1:1		1:1	5:3,1:1 5:3,1:1		
	–	1:1,1:2	–			5:1,4:1 3:1,1:1		1:1,1:3 1:2			1:2
	1:1	–	1:1					2:1,1:1 1:2	2:1,1:1 1:2		1:1
		1:1						1:2	7:1,2:1 2:1,3:2		–
		1:2				1:1		1:1,1:3			1:2
						1:1					
		1:1, 12:13 4:5,2:3 1:2,1:3 1:5,1:6				3:1,2:1 16:9 1:1,3:5 2:5,1:4		1:1,1:2 1:3,1:4 1:6,1:8			1:1,1:2 1:3
	4:1 2:1	3:2,1:1 1:2,1:3 1:4,2:9	–	1:1	1:1		3:1,3:2,1:9 1:1,2:3 1:2,1:3	1:1	1:1		1:2
		1:1,2:5 1:3			3:1,1:1 2:5,2:17		1:1,1:2 1:4	1:1	1:1	1:1	4:1,2:1 1:1,1:2
		1:2		1:1	1:1		1:1,1:3				1:2
	1:1	2:1,1:1 1:2	1:1	1:1	3:1,7:3 2:1,3:2 1:1,1:2		1:1	3:1			2:5
		2:1,1:1 1:2		1:1	3:1,2:1 1:1		1:1	1:1			
	2:1			1:1	1:1		3:1,2:1 1:1,1:2,1:3 4:9,1:3 4:9,1:3	4:1,3:1 4:1,3:1 1:1, 4:9,1:3			2:1
		1:1,4:5 1:2,1:3 1:6			1:1,2:5 2:17		1:1,1:2 1:4,1:6	1:1	1:1		1:2
	1:1	7:1,3:1 1:1		1:1	2:3,2, 9:2		2:1,4:7 1:3	1:1,1:3	1:1	1:1	12:1,2:9 1:5,2:11 1:6,2:13 1:7,2:15

	Nb ₂ O ₅	Nd ₂ O ₃	Pr ₂ O ₃	Rh ₂ O ₃	Sc ₂ O ₃	SiO ₂	Sm ₂ O ₃	SnO ₂	Ta ₂ O ₅	Th ₂ O ₃
Nd ₂ O ₃	3.1.1.1 71.3.1.6	–			1.1 2.3.1.2	1.1.7.9 2.3.1.2	–	1.2 3.1.1.1 1.3.1.7		
NiO	4.1.1.1 2.1.7		1:1	1:1		2.1.1.1				
PbO	3.1.5.2 2.1.3.2 1.1.1.2					4.1.3.1 2.1.3.2 1.1	4:1	2.1.1.1 3.1.5.2 2.1.3.2 1.1.1.2		
Pr ₂ O ₃	6.1.3.1 1.1.7.1.3 1.5	–		1:1	1:1	1.1.7.9 2.3.1.2		1.2 3.1.1.1 1.3.1.7	–	
Rb ₂ O	6.1.1.4.7 1.3.1.4 1.1.3					1.1.1.2 1.4				
Sc ₂ O ₃	6.1.1.1	1:1	1:1			1.1.1.2	1:1	2.3.1.2 6.1.3.1 1.1		
SiO ₂		2.1.3.2 2.1.3.2 9.7.1.1 9.7.1.1 9.7.1.1			2.1.1.1	2.1.3.2 9.7.1.1				9.7.1.1
Sm ₂ O ₃	3.1.1.1	–		1:1	1:1	1.1.7.9 1.3.1.2		1.2 1.1.1.3 1.7		
SnO ₂		2:1	2:1		2.1.3.2		2:1		1:2	
SnO	6.1.5.2 2.1.1.1 3.5.1.3	3.2.5.4 3.2.5.4 1.1.1.2			3.2.1.1 2.1.1.1	1.1.1.2 1.1.1.2	3.2.1.1 3.2.1.1	6.1.5.1 2.1.1.1	1:1	
TiO ₂	1.1.1.3 1.7	3.1.2.1 3.1.1.1			2.1.3.2 2.3		2.1.1.1	– 1.1.1.7 1.4.9	2:1	
Y ₂ O ₃	3.1.1.1			1:1	1:1	1.1.2.3 1.2		1.2 3.1.1.1 1.3		
Yb ₂ O ₃	1:1	–	1:1	1:1	–	1.1.7.9 2.3.1.2	–	1.2 1.1 1.3		
ZnO	3.1.1.1 2.1.7					2.1		2:1		
ZrO ₂	15.2.7.1 13.2.6.1 11.2.5.1 9.2.1.1.2	2:1	2:1			7.1.5.1 4.1.3.2	1:1	2:1 – 6.1	2:1	

Th ₂ O ₃	Ti ₂ O ₃	TiO ₂	UO ₂	V ₂ O ₃	V ₂ O ₅	WO ₂	WO ₃	Y ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	ZrO ₂
		1.2.1.3	–		5.1.3.1 7.4.1.1 1.2.1.3 1.4.1.6		3.1.2.1 7.4.1.1.1.2			1.2
					3.1.2.1 1.1		1:1	–		–
		2.1.1.1 1.2	1:1		8.1.3.1 2.1		2.1.1.1			1:1
		1.1.1.3			1:1		3.1.1.2.3 1.2.1.3	1:1	1:2	
		1.2.1.4			3.1.2.1 1.6 1.1 1.3		1.2.1.3			
		3.2.2.3 1.2	–	1:1	1:1		1:3	1:1	–	2.3.1.4 1.5.1.7
								2.1.3.2 2.1.3.2	1:1	
		1.1.1.2			1:1		3.1.7.4.1.1 1.2.1.3	–	1:2	
		–	–				2:1	2:1	–	
2.1. 1:1	1:1	3.1.2.1 3.2.4.3 1.1	1:1	1:1	3.1.2.1 1.6 1.1	1:1	3.1.2.1 1.1	1.1.1.2 1.1.1.2	2.1.3.2 4.3.1.1	
			3.1.2.1				2.1.1.1 2.1.1.3	1:1		
	1:1	1.1.1.2	–	1:1	5.1.4.1 3.1.1.1		3.1.5.2 9.4 1.1.1.3		1:2	
–		3.1.1.2		1:1	1:1		1:1		1:2	
		2.1.1.1			3.1.2.1 1.1		1:1		–	
		1:1	–		1:1		1:2	2:1	2:1	