

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ:
ТЕРМОДИНАМИКА И МОДЕЛИРОВАНИЕ

УДК 544.015.35

МОДЕЛИРОВАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМЕ $\text{La}_2\text{O}_3\text{--SrO--ZrO}_2$
С ПРИВЛЕЧЕНИЕМ БАЗЫ ДАННЫХ NUCLEA

© 2024 г. В. А. Ворожцов^{a, *}, В. И. Альмяшев^{a, b}, В. Л. Столярова^{a, c}

^aИнститут химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, наб. Макарова, 2,
Санкт-Петербург, 199034 Россия

^bНаучно-исследовательский технологический институт им. А.П. Александрова,
Копорское ш., 72, Сосновый Бор, 188540 Россия

^cСанкт-Петербургский государственный университет, Университетская наб., 7–9,
Санкт-Петербург, 199034 Россия

*e-mail: v.vorozhcov@rambler.ru

Поступила в редакцию 15.09.2023 г.

После доработки 16.10.2023 г.

Принята к публикации 23.10.2023 г.

Изучены фазовые равновесия в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{--SrO--ZrO}_2$, перспективной в качестве основы для разработки высокотемпературной керамики и материалов с уникальными оптическими, электрохимическими и каталитическими свойствами. Проведено термодинамическое моделирование фазовых равновесий в рассматриваемой системе с привлечением базы данных NUCLEA и минимизатора энергии Гиббса GEMINI2. Рассчитано 13 изотермических и одно политермическое сечение фазовой диаграммы системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{--SrO--ZrO}_2$ в температурном интервале 600–3023 К. Полученные данные о фазовых равновесиях в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{--SrO--ZrO}_2$ сопоставлены с известной информацией для соответствующих бинарных систем. Показано, что фазовые соотношения в изученной системе полностью коррелируют с наличием фаз, присутствующих в соответствующих бинарных системах. Рассмотрены изменения фазовых соотношений и границ одно-, двух- и трехфазных областей в исследуемой системе при повышении температуры. Выявлены четыре точки тройной эвтектики при 2039, 2105, 2120 и 2351 К.

Ключевые слова: фазовые равновесия, диаграммы состав–температура, CALPHAD, термодинамическое моделирование, база данных NUCLEA

DOI: 10.31857/S0044457X24030176 EDN: YDIIDM

ВВЕДЕНИЕ

Система $\text{La}_2\text{O}_3\text{--SrO--ZrO}_2$ является частью многокомпонентных систем, на основе которых возможно получение сложных высокоэнтропийных оксидов со структурой перовскита [1–3]. Подобные соединения благодаря широким возможностям по изменению химического состава обладают уникальным сочетанием физико-химических свойств, таких как высокотемпературная стабильность, химическая стойкость, а также перспективные оптические, электрохимические, магнитные и каталитические характеристики [3]. В связи с этим предлагаются многочисленные области практического применения высокоэнтропийных оксидных систем, имеющих структуру перовскита. Так, многокомпонентные перовскиты, содержащие лантан и стронций, рассматривались в качестве термобарьерных покрытий [4], носителей кислорода в каталитических реакциях риформинга с организацией химических циклов [5, 6], материалов для хранения и транспортировки кислорода [7], высокотемпературных протонных

проводников [8], электродных материалов [9] для твердооксидных топливных элементов [10] и анодов для литий-ионных батарей [11].

Для успешного синтеза и применения указанных материалов необходима информация о фазовых равновесиях в системах, на основе которых разрабатываются новые материалы. Однако следует отметить, что с ростом числа компонентов значительно усложняется экспериментальное изучение фазовой диаграммы исследуемой многокомпонентной системы. В этой связи особую актуальность приобретает возможность расчета фазовых равновесий в многокомпонентной системе на основе подробных данных о бинарных системах и отдельных сведений о фазовых соотношениях в многокомпонентной системе. При этом не вызывает сомнений, что моделирование фазовых диаграмм многокомпонентных систем невозможно без предварительного исследования и оптимизации фазовых равновесий в системах с меньшим числом компонентов. Этим обусловлена актуальность расчета фазовых

равновесий в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{--SrO--ZrO}_2$ как части многокомпонентных оксидных систем, представляющих значительный интерес для разработки новых материалов. Необходимо подчеркнуть, что в литературе не найдена информация о фазовой диаграмме трехкомпонентной системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{--SrO--ZrO}_2$, но ранее изучались соответствующие бинарные системы. Известные данные о фазовых соотношениях в бинарных системах $\text{La}_2\text{O}_3\text{--SrO}$, $\text{La}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ и SrO--ZrO_2 будут кратко рассмотрены в разделе “Методическая часть”.

Существует большое разнообразие методов для расчета фазовых равновесий в многокомпонентных системах, как показано, например, Шестаковым и Грачевым [12]. Следует отметить, что с участием авторов настоящей работы был предложен полуэмпирический метод расчета температур ликвидуса в многокомпонентных системах по данным о температурах ликвидуса в соответствующих бинарных системах [13]. Отдельного упоминания заслуживает геометрический метод сборки пространственных компьютерных моделей изобарных фазовых диаграмм из поверхностей и фазовых областей [14–17]. Преимуществом этого подхода является возможность учета всех топологических особенностей строения фазовой диаграммы исследуемой системы, включая прогнозирование всех возможных инвариантных фазовых превращений, на основе немногочисленной известной информации о фазовых соотношениях, например, в бинарных системах и на поверхностях первичной кристаллизации многокомпонентной системы [14] с привлечением правила фаз Гиббса и правила соприкасающихся пространств Палатника–Ландау [18]. Метод сборки компьютерных моделей фазовых диаграмм позволяет достоверно интерпретировать и разрешать противоречия в экспериментальных данных о фазовых равновесиях путем обоснованного выбора наиболее корректных сведений или построения нескольких вариантов фазовой диаграммы [17, 19].

В настоящее время наиболее распространенным методом расчета фазовых равновесий является подход CALPHAD (CALculation of PHase Diagrams) [20, 21]. В подходе CALPHAD предполагается возможность разработки единой и непротиворечивой модели физико-химического описания изучаемой системы на основе всей имеющейся информации о фазовых соотношениях, термодинамических свойствах и других характеристиках (магнетизме, электропроводности). Полученная модель должна содержать оптимизированные концентрационные и температурные зависимости энергии Гиббса и их про-

изводных для всех фаз исследуемой системы, которые могут использоваться при моделировании фазовых превращений, эволюции микроструктуры, энергии метастабильных состояний, вязкости и диффузии в многокомпонентных материалах [21].

Для успешного применения подхода CALPHAD необходимо использование специальных баз термодинамических данных и моделей, описывающих различные термодинамические функции рассматриваемых систем в согласии с экспериментальными величинами. Разработка термодинамических баз данных и моделей требует значительных усилий больших исследовательских групп, в результате которых были созданы программные комплексы ThermoCalc [22], MTDData [23], FactSage [24] и NUCLEA [25, 26]. В последние годы Агентством по атомной энергии Организации экономического сотрудничества и развития ведется работа по созданию наиболее современной термодинамической базы данных TAF-ID (Thermodynamics of Advanced nuclear Fuels – International Database, Термодинамика усовершенствованных видов топлива – Международная база данных), предназначенной для решения задач атомной энергетики и устранения недостатков, выявленных за четыре десятилетия применения существующих баз данных [27]. Однако даже в наиболее разработанных базах данных недостаточно представлена экспериментальная информация о фазовых равновесиях и термодинамических свойствах, полученная отечественными научными группами за последние несколько десятилетий. Так, экспериментальные данные о термодинамических свойствах неорганических систем, определенные в нашей стране методом высокотемпературной масс-спектрометрии [28] за последние сорок лет, только на 10% входят в международные базы данных, а, например, результаты для систем на основе оксида гафния полностью отсутствуют. Эти обстоятельства свидетельствуют о необходимости создания Национальной базы термодинамических данных для расчета фазовых равновесий многокомпонентных систем и материалов при высоких температурах с учетом уникальной информации, накопленной за последнее время отечественными учеными, что потребует разработки независимого программного обеспечения и проведения новой оптимизации всего массива известных данных с привлечением усовершенствованных моделей.

Таким образом, цель настоящей работы заключалась в изучении фазовых равновесий в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{--SrO--ZrO}_2$ на основе подхода CALPHAD с использованием базы данных NUCLEA. В число

задач исследования входил расчет ряда изотермических сечений фазовой диаграммы рассматриваемой системы, позволяющих проследить изменение фазовых соотношений в ней с увеличением температуры, политермического сечения $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7\text{--SrZrO}_3$ между соединениями, имеющими наибольшее практическое значение, а также рассмотрение полученных результатов при сопоставлении с известными данными о фазовых равновесиях в соответствующих бинарных системах.

МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Расчет фазовых равновесий в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{--SrO--ZrO}_2$ выполнен с привлечением базы данных NUCLEA и минимизатора энергии Гиббса GEMINI2 [25, 26]. База данных NUCLEA была предложена для расчета фазовых равновесий и термодинамического описания систем, представляющих интерес для анализа сценариев аварий на атомных реакторах. Однако впоследствии указанная база данных зарекомендовала себя для решения более широкого круга задач и успешно использовалась при рассмотрении фазовых соотношений в различных многокомпонентных системах [25, 29]. Ранее с использованием рассматриваемого программного обеспечения при участии авторов настоящей работы проиллюстрирована возможность расчета изотермических и политермических сечений фазовых диаграмм на примере систем $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--ZrO}_2$ [19, 30] и Zr--C--O [31].

База данных NUCLEA [25, 26] основана на оптимизации экспериментальных результатов изучения фазовых равновесий и термодинамических свойств в более чем 300 бинарных и трехкомпонентных системах. Эта информация хранится в рассматриваемой базе данных в виде концентрационных и температурных зависимостей энергии Гиббса всех изученных фаз. Для расчета фазовых равновесий проводится минимизация общей энергии Гиббса системы с использованием расчетного модуля GEMINI2. Общая энергия Гиббса системы рассматривается по отношению к выбранным стандартным состояниям базовых компонентов системы и рассчитывается как сумма энергий Гиббса отдельных фаз, также отнесенных к стандартным состояниям базовых компонентов. Среди фаз выделяют стехиометрические соединения, идеальные газовые смеси и растворы в конденсированной фазе. Для расчета энергии Гиббса исследуемого соединения по отношению к стандартному состоянию этого соединения рассматривают энергию Гиббса образования соединения из базовых компонентов, находящихся в ста-

ционарных состояниях при заданных условиях, и учитывают энергию Гиббса превращения базовых компонентов из своего стационарного состояния в форму их существования в соединении (lattice stabilities). Температурные зависимости энергий Гиббса соединений и превращения базовых компонентов описываются уравнением, включающим от минус девятой до седьмой степени переменной температуры, натуральный логарифм температуры и произведение температуры на ее натуральный логарифм.

Для моделирования термодинамических свойств конденсированных растворов используется обобщенная решеточная модель с возможностью введения нескольких подрешеток (sublattice model) [32]. Энергия Гиббса конденсированного раствора складывается из энергий Гиббса стандартных веществ, идеального смешения, избыточной энергии Гиббса и в некоторых случаях энергий магнетизма и упорядочения. Стандартные вещества получают при рассмотрении всех возможных перестановок в различных подрешетках с последующим предположением, что каждая подрешетка полностью заполнена только одним компонентом. Энергия Гиббса идеального смешения определяется через атомные доли компонентов в подрешетках. Избыточная энергия Гиббса связана с параметрами взаимодействия компонентов, которые зависят от состава, согласно полиному Редлиха–Кистера [33], в случае бинарных взаимодействий и как полином первой степени от атомных долей компонентов в подрешетке в случае тройных взаимодействий. Конкретные выражения для концентрационных зависимостей избыточной энергии Гиббса и параметров взаимодействия зависят от количества подрешеток, используемых в модели. В целом для описания избыточной энергии Гиббса раствора можно вводить до четырех модельных подрешеток, однако параметры тройных взаимодействий учитываются только для одно- и двухподрешеточных моделей.

Минимизатор энергии Гиббса GEMINI2 позволяет экстраполировать имеющееся в базе данных термодинамическое описание на системы, которые не были учтены при ее разработке. Таким образом можно рассчитывать фазовые равновесия в широком ряде систем, содержащих фазы на основе двадцати элементов, включая лантан, стронций, кислород и цирконий, необходимые для настоящей работы. Однако следует отметить, что база данных NUCLEA является закрытой, то есть не предусматривает внесения изменений и дополнений пользователем. Одно из следствий этого — невозможность расчета

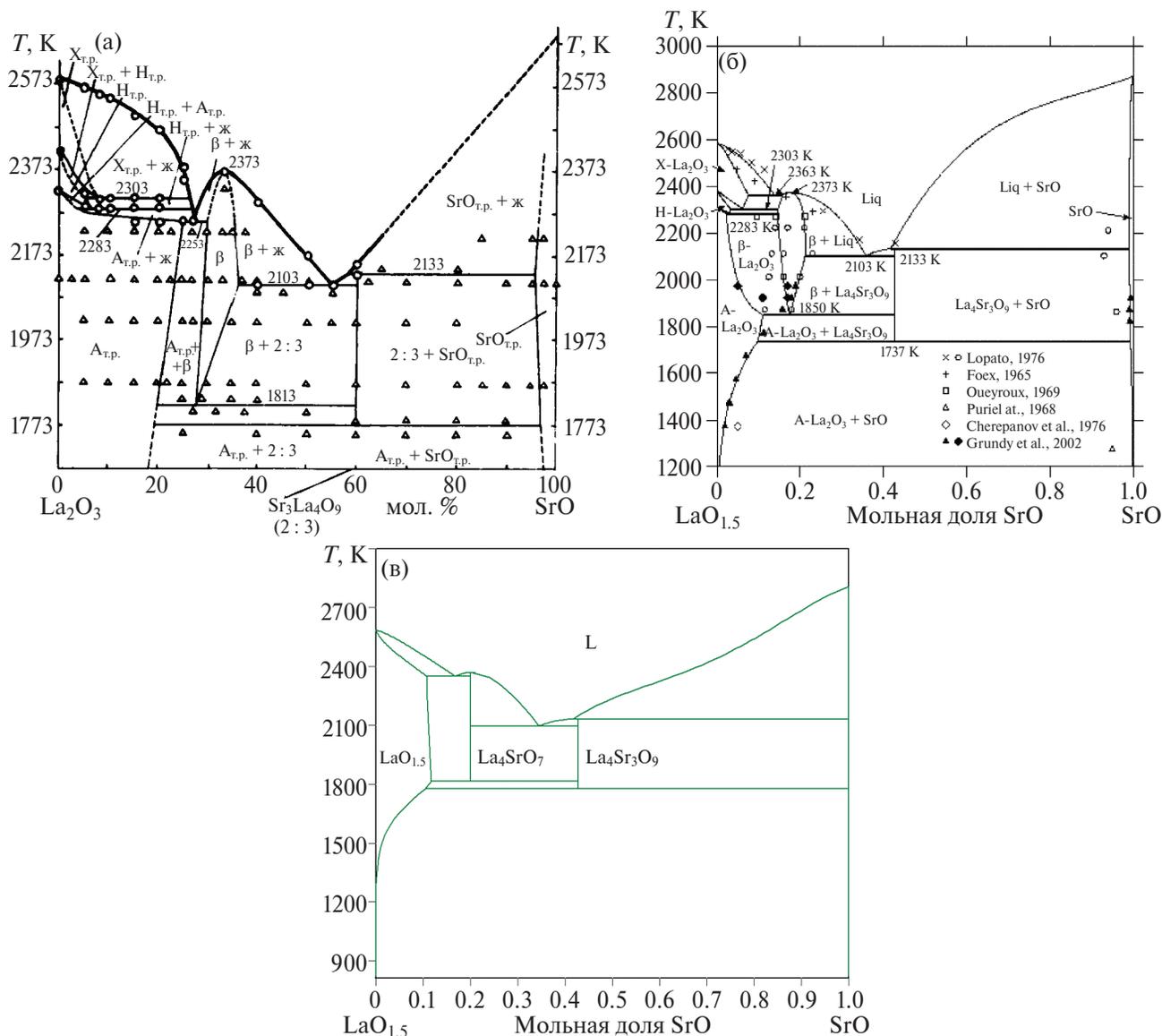


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы La_2O_3 – SrO , воспроизведенная из работы Лопато [34] (а), работы Гранди и др. [35] (б), базы данных NUCLEA [25] (в).

фазовых равновесий в системах, содержащих иные химические элементы помимо двадцати элементов, учитываемых в базе данных. Кроме того, существует проблема актуализации исходных данных для расчета, в особенности при появлении новых более достоверных экспериментальных результатов в более широких температурных интервалах.

Для корректной интерпретации рассчитанных в настоящей работе данных о фазовых равновесиях в системе La_2O_3 – SrO – ZrO_2 рассмотрим известную информацию о диаграммах состояния бинарных систем La_2O_3 – SrO , La_2O_3 – ZrO_2 и SrO – ZrO_2 .

Фазовая диаграмма системы La_2O_3 – SrO изучена в ряде работ, обобщенных Лопато [34] и Гранди и др. [35] (рис. 1). Отмечено, что в рассматриваемой

системе не наблюдается существование промежуточных соединений при температурах 1173 [36] и 1373 К [37, 38]. В работе [39] установлено существование промежуточного соединения $\text{La}_4\text{Sr}_3\text{O}_9$ в узком температурном интервале 2133–2173 К. Авторы [40] методом твердофазного синтеза при температуре отжига >1673 К получили фазу состава La_4SrO_7 , отметив, что не проверяли существование ее области гомогенности, но не смогли синтезировать соединение $\text{La}_2\text{Sr}_2\text{O}_5$. Согласно [34, 35], в системе La_2O_3 – SrO образуются два соединения: $\text{La}_4\text{Sr}_3\text{O}_9$ с нулевой областью гомогенности и соединение нестехиометрического состава, называемое β -фазой, с содержанием оксида стронция ~ 25 – 35 мол. %. $\text{La}_4\text{Sr}_3\text{O}_9$ устойчив при температуре >1773 К [34] или 1737 К [35] и плавится инконгруэнтно при 2133 К [34, 35].

β -Фаза устойчива при температуре >1813 К [34] или 1850 К [35] и плавится конгруэнтно при 2373 К [34, 35]. В фазах, соответствующих исходным оксидам, наблюдалось растворение второго компонента: более значительна растворимость SrO в La_2O_3 (>20 мол. % SrO) и <5 мол. % La_2O_3 растворяется в SrO. В системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{--SrO}$ найдены две эвтектические точки: кристаллизация La_2O_3 и β -фазы при температуре 2253 К и содержании 27 мол. % SrO [34] или, по другим данным, при температуре 2363 К и содержании 25 мол. % SrO [35], а также кристаллизация $\text{La}_4\text{Sr}_3\text{O}_9$ и β -фазы при температуре 2103 К и содержании 55 мол. % SrO [34] или 53 мол. % SrO [35]. Таким образом, наибольшее противоречие наблюдается в области эвтектики $\text{La}_2\text{O}_3 + \beta\text{-фаза} \rightarrow \text{L}$ (L – расплав), температура которой в опубликованных работах различается больше, чем на 100 К.

В базе данных NUCLEA при оптимизации фазовой диаграммы системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{--SrO}$ использованы только данные о фазовых равновесиях Лопато [34]. При этом, как показано на рис. 1, оптимизированные фазовые равновесия в базе данных NUCLEA несколько отличаются от рассмотренных выше результатов опубликованных работ. Оба соединения рассматриваемой системы считаются не имеющими областей гомогенности, β -фазе приписана формула La_4SrO_7 . $\text{La}_4\text{Sr}_3\text{O}_9$ устойчив при температуре >1777 К и плавится инконгруэнтно при 2131 К. La_4SrO_7 устойчив в температурном интервале $1814\text{--}2370$ К, выше которого происходит конгруэнтное плавление. SrO тоже рассматривается как соединение постоянного состава, а в La_2O_3 возможно растворение SrO до 21 мол. %. Кроме того, не учитывается полиморфизм La_2O_3 , вместо этого при всех температурах до плавления рассматривается единственная кубическая модификация оксида. Эвтектики имеют координаты 2349 К и 28.9 мол. % SrO для кристаллизации La_2O_3 и La_4SrO_7 , а также 2096 К и 51.4 мол. % SrO для кристаллизации La_4SrO_7 и $\text{La}_4\text{Sr}_3\text{O}_9$. Следовательно, температура 2349 К эвтектики $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{La}_4\text{SrO}_7 \rightarrow \text{L}$ в базе данных NUCLEA ближе к результатам работы [35] (2363 К), чем к результатам Лопато [34] (2253 К), а по составу 28.9 мол. % SrO, наоборот, к работе Лопато [34] (27 мол. % SrO). При рассмотрении данных, рассчитанных с использованием базы данных NUCLEA, целесообразно с осторожностью относиться к результатам моделирования фазовых равновесий с участием La_4SrO_7 и SrO, которые в базе данных приняты как соединения с нулевой областью гомогенности, что противоречит опубликованным ранее в литературе исследованиям.

Фазовая диаграмма системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ была исследована неоднократно, как показано в [41, 42]

(рис. 2). Экспериментально установлено существование в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ промежуточного соединения – цирконата лантана $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ со структурой пироклора и областью гомогенности $28\text{--}41$ мол. % La_2O_3 [41]. Плавление $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ протекает конгруэнтно при температуре 2560 К. Отмечена заметная растворимость ZrO_2 в полиморфных модификациях La_2O_3 и La_2O_3 в кубическом оксиде циркония со структурой флюорита (свыше 20 мол. % La_2O_3). Растворимость La_2O_3 в тетрагональной модификации ZrO_2 не превышает 3 мол. % [41]. В концентрационном интервале между $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ и La_2O_3 выше температуры 2223 К наблюдалась область гомогенности кубического твердого раствора, которую в работе [41] обозначили как раствор на основе модификации La_2O_3 со структурой биксбиита, хотя такая структура известна только для оксидов тех лантаноидов, которые находятся в ряду лантаноидов после прометия, но не для La_2O_3 [43].

Результаты экспериментального изучения фазовой диаграммы системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ с последующей оптимизацией в рамках подхода CALPHAD, приведенные в работе Вана и др. [42] и воспроизведенные на рис. 2б, подтвердили образование пироклора $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ со значительно меньшей областью гомогенности $31.8\text{--}34.6$ мол. % La_2O_3 и температурой плавления 2556 К. Растворимость La_2O_3 в кубическом ZrO_2 не превышала 20 мол. %, а в тетрагональном оксиде была <1 мол. %. Область гомогенности в концентрационном интервале между $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ и La_2O_3 имеет, по мнению авторов [42], структуру флюорита ZrO_2 . Впоследствии при изучении фазовых равновесий в трехкомпонентной системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--La}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ показано [44], что для наилучшего соответствия оптимизированного описания бинарной и трехкомпонентной систем целесообразно отказаться от области гомогенности в концентрационном интервале между $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ и La_2O_3 , заменив ее на равновесие твердых растворов на основе $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ и La_2O_3 (рис. 2в).

В базе данных NUCLEA для оптимизации фазовых равновесий в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ использованы экспериментальные результаты более старой работы [45]. В результате моделирования фазовой диаграммы рассматриваемой системы в базе данных NUCLEA (рис. 2г) получено существование цирконата лантана, плавящегося конгруэнтно при температуре 2554 К, растворение ZrO_2 в La_2O_3 , для которого рассматривается единственная полиморфная модификация, с образованием твердого раствора в интервале $71.2\text{--}100.0$ мол. % La_2O_3 , а также растворение La_2O_3 только в кубической модификации ZrO_2

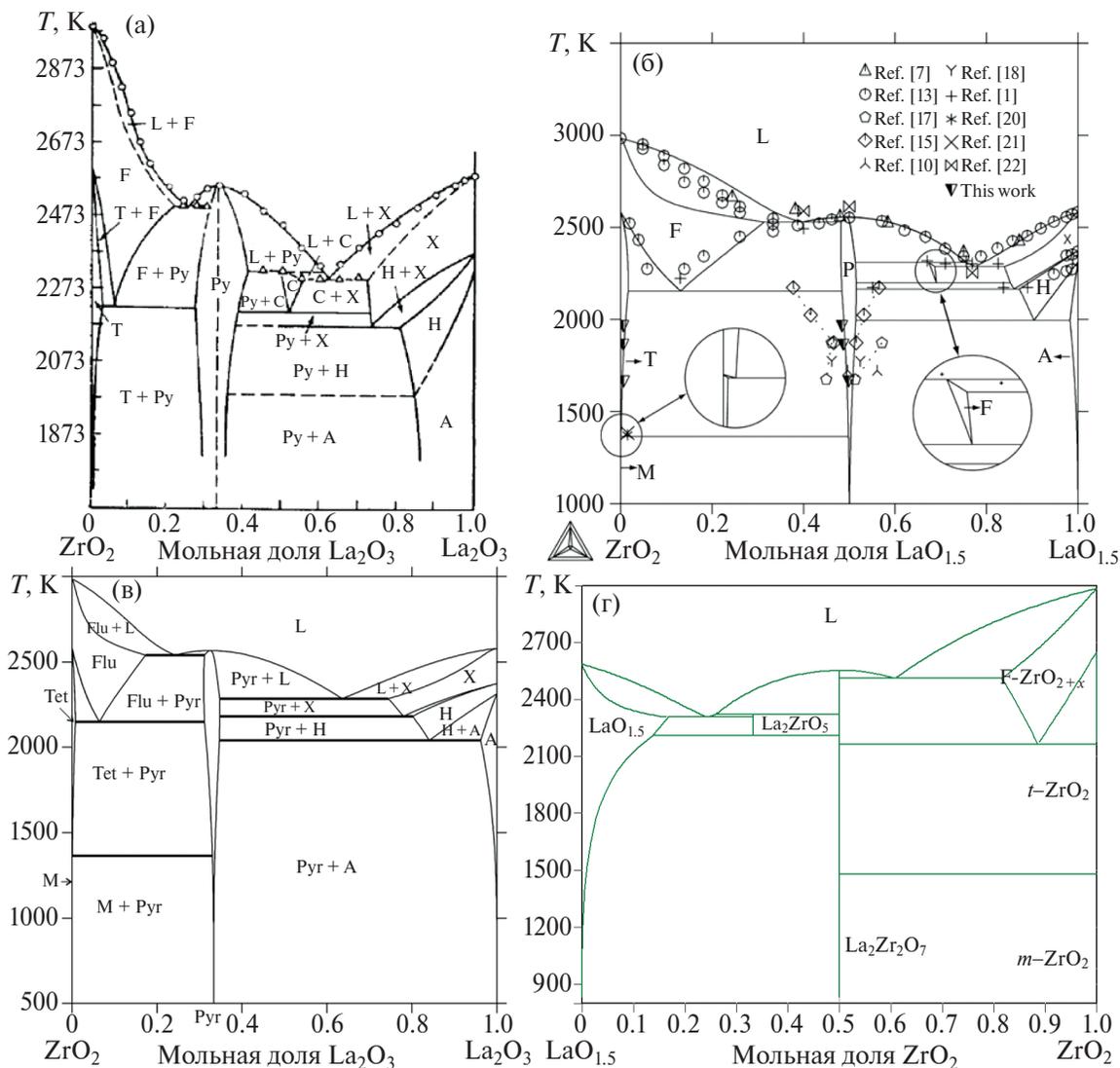


Рис. 2. Фазовая диаграмма системы La₂O₃-ZrO₂, воспроизведенная из работы Андриевской [41] (а), работы Вана и др. [42] (б), работы Фабричной и др. [44] (в), базы данных NUCLEA [25] (г).

до содержания 10.1 мол. % La₂O₃. Вместо области гомогенности в концентрационном интервале между La₂Zr₂O₇ и La₂O₃, отмеченной в работах [41, 42], в базе данных NUCLEA предполагается образование соединения La₂ZrO₅ с нулевой областью гомогенности. Таким образом, противоречия результатов расчета фазовых равновесий в системе La₂O₃-SrO-ZrO₂ с использованием базы данных NUCLEA по сравнению с более совершенными подходами могут возникнуть при рассмотрении областей гомогенности соединений La₂Zr₂O₇ и La₂ZrO₅, возможности растворения La₂O₃ в тетрагональном оксиде ZrO₂ и существования полиморфных модификаций La₂O₃.

Фазовые соотношения в системе SrO-ZrO₂ были изучены в работах [46–49]. Существуют разногласия по количеству соединений, образующихся в этой системе. В [46] найдены три промежуточных соеди-

нения: SrZrO₃, Sr₂ZrO₄ и Sr₃Zr₂O₇, причем два последних плавятся инконгруэнтно, а SrZrO₃ – конгруэнтно при температуре 3023 К. В исследованиях [47–49] отмечено существование в рассматриваемой системе четырех соединений: SrZrO₃, Sr₂ZrO₄, Sr₃Zr₂O₇ и Sr₄Zr₃O₁₀. В [49] наряду с экспериментальным изучением фазовых равновесий проведена оптимизация в рамках подхода CALPHAD. Показано, что плавление SrZrO₃ протекает конгруэнтно при температуре 2917 К, а Sr₂ZrO₄, Sr₃Zr₂O₇ и Sr₄Zr₃O₁₀ плавятся инконгруэнтно при 2532, 2690 и 2736 К соответственно (рис. 3а). Оптимизация фазовых равновесий в системе SrO-ZrO₂ в базе данных NUCLEA выполнена по экспериментальным данным работ [46, 47] с учетом только трех соединений, как в [46] (рис. 3б). При этом, согласно информации в базе данных NUCLEA, Sr₃Zr₂O₇ образуется при

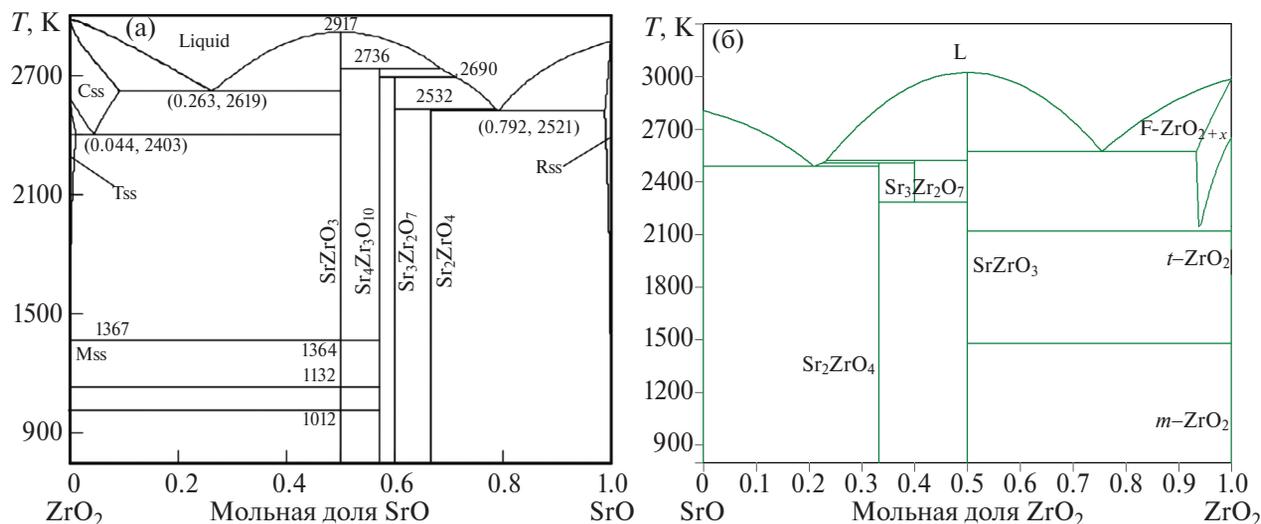


Рис. 3. Фазовая диаграмма системы SrO--ZrO_2 , воспроизведенная из работы [49] (а), базы данных NUCLEA [25] (б).

температуре 2289 К в результате взаимодействия SrZrO_3 и Sr_2ZrO_4 , в отличие от [49], где экспериментально показана устойчивость $\text{Sr}_3\text{Zr}_2\text{O}_7$ при более низких температурах. В базе NUCLEA Sr_2ZrO_4 и $\text{Sr}_3\text{Zr}_2\text{O}_7$ плавятся инконгруэнтно при 2507 и 2521 К соответственно. Температура конгруэнтного плавления SrZrO_3 составляет 3023 К. Таким образом, результаты моделирования фазовой диаграммы системы SrO--ZrO_2 в базе данных NUCLEA значительно отличаются от наиболее достоверной работы [49] как по числу соединений, образующихся в системе, так и по температурам образования (для $\text{Sr}_3\text{Zr}_2\text{O}_7$) и плавления.

Информация об изучении фазовых равновесий в трехкомпонентной системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{--SrO--ZrO}_2$ в литературе не найдена, что подчеркивает новизну настоящей работы. Как уже отмечено выше, к ограничениям расчета, впервые проведенного в настоящей работе с использованием базы данных NUCLEA, могут быть отнесены:

- рассмотрение только одной полиморфной модификации La_2O_3 ;
- отсутствие растворимости компонентов в SrO и тетрагональном ZrO_2 ;
- учет областей гомогенности в системах $\text{La}_2\text{O}_3\text{--SrO}$ и $\text{La}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ как стехиометрических соединений La_4SrO_7 и La_2ZrO_5 ;
- отсутствие твердого раствора на основе $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ со структурой пироклора;
- отсутствие одного из соединений ($\text{Sr}_4\text{Zr}_3\text{O}_{10}$) в системе SrO--ZrO_2 ;
- погрешности в оптимизации линии ликвидуса системы SrO--ZrO_2 и температурного интервала устойчивости соединения $\text{Sr}_3\text{Zr}_2\text{O}_7$.

Для решения этих и других проблем расчетного изучения фазовой диаграммы системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{--SrO--ZrO}_2$ в дальнейшем целесообразно проведение нового исследования как экспериментально, так и с использованием базы данных и программного обеспечения, которые позволяют внесение изменений и актуализацию данных.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Сначала рассмотрим изотермические сечения фазовой диаграммы системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{--SrO--ZrO}_2$, рассчитанные с использованием базы данных NUCLEA [25, 26] при повышении температуры и постоянном внешнем давлении, равном 1 атм. При температурах до 646 К на изотермических сечениях фазовой диаграммы наблюдалось четыре трехфазных равновесия фаз постоянного состава: $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{SrO} + \text{Sr}_2\text{ZrO}_4$, $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7 + \text{Sr}_2\text{ZrO}_4$, $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7 + \text{SrZrO}_3 + \text{Sr}_2\text{ZrO}_4$, $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7 + \text{SrZrO}_3 + m\text{-ZrO}_2$ (рис. 4а), где $m\text{-ZrO}_2$ – моноклинная модификация оксида циркония. При температуре 646 К отмечено изменение двух трехфазных равновесий: вместо $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7 + \text{Sr}_2\text{ZrO}_4$ и $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7 + \text{SrZrO}_3 + \text{Sr}_2\text{ZrO}_4$ на изотермическом сечении наблюдаются равновесия $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{SrZrO}_3 + \text{Sr}_2\text{ZrO}_4$ и $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7 + \text{SrZrO}_3$ (рис. 4б). Следовательно, до температуры 646 К существовало двухфазное равновесие пироклората лантана и ортоцирконата стронция, которое при повышении температуры исчезло и сменилось на двухфазное равновесие оксида лантана и метацирконата стронция, не наблюдавшееся при меньшей температуре. Указанное изменение фазовых равновесий можно назвать квазиперитектоидной перегруппировкой:

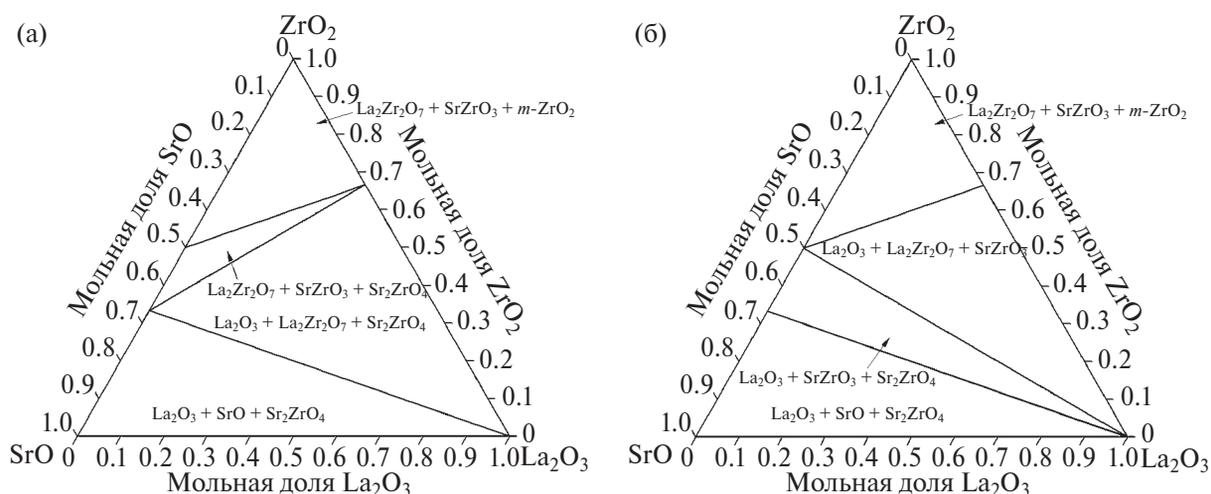
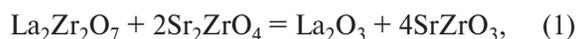


Рис. 4. Изотермические сечения фазовой диаграммы системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{--SrO--ZrO}_2$, рассчитанные в настоящей работе с использованием базы данных NUCLEA [25] до температуры 646 К (а), при температуре 647 К (б).



в результате которой стабильная диагональ $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7\text{--Sr}_2\text{ZrO}_4$ при повышении температуры сменяется на $\text{La}_2\text{O}_3\text{--SrZrO}_3$. Аналогичная квазиперитектоидная перегруппировка была обнаружена ранее [19, 30] при расчете фазовой диаграммы системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--ZrO}_2$ при температуре 1328.54 К с использованием базы данных NUCLEA. Можно предположить, что обсуждаемое изменение фазовых равновесий является не свойством исследуемой системы, а погрешностью проводимого расчета. Как было отмечено выше в разделе “Методическая часть”, расчет фазовых равновесий в рамках подхода CALPHAD проводится на основе оптимизированных зависимостей энергий Гиббса всех фаз, образующихся в системе. Фазовые соотношения и термодинамические свойства в рассматриваемых системах, как правило, определяются при более высоких температурах. Следовательно, для расчета фазовой диаграммы при низких температурах проводится экстраполяция энергий Гиббса, при которой возможно появление погрешностей экстраполяции оптимизированных температурных зависимостей термодинамических свойств из-за сходства величин энергий Гиббса различных наборов фаз.

При дальнейшем увеличении температуры наблюдалось превращение моноклинной модификации оксида циркония в тетрагональную при температуре 1478 К и расширение области гомогенности твердого раствора на основе La_2O_3 и, как следствие, полей двухфазных равновесий оксида лантана с цирконатами самария (рис. 5а). При температуре 1777 К в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{--SrO}$ образуется соединение $\text{La}_4\text{Sr}_3\text{O}_9$. По этой причине на изотермическом сечении

фазовой диаграммы системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{--SrO--ZrO}_2$, рассчитанном при 1778 К и представленном на рис. 5б, вместо одного трехфазного равновесия $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{SrO} + \text{Sr}_2\text{ZrO}_4$ появляются два трехфазных равновесия: $\text{La}_4\text{Sr}_3\text{O}_9 + \text{SrO} + \text{Sr}_2\text{ZrO}_4$ и $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{La}_4\text{Sr}_3\text{O}_9 + \text{Sr}_2\text{ZrO}_4$. Кроме того, по мере увеличения протяженности области гомогенности твердого раствора на основе La_2O_3 проявилось поле двухфазного равновесия $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. По этой причине далее под формулой La_2O_3 будет пониматься твердый раствор на основе оксида лантана.

При температуре 1813.5 К в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{--SrO}$ происходит образование второго соединения La_4SrO_7 . Однако, несмотря на это, на изотермическом сечении фазовой диаграммы системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{--SrO--ZrO}_2$, рассчитанном при температуре 1814 К (рис. 6а), указанное соединение не проявляется. Это может быть связано с погрешностями расчета минимума общей энергии Гиббса системы при использовании аппроксимированных полиномами концентрационных и температурных зависимостей термодинамических свойств. При температуре 1815 К формирование соединения La_4SrO_7 проявляется в замене равновесия $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{La}_4\text{Sr}_3\text{O}_9 + \text{Sr}_2\text{ZrO}_4$ на трехфазные равновесия $\text{La}_4\text{SrO}_7 + \text{La}_4\text{Sr}_3\text{O}_9 + \text{Sr}_2\text{ZrO}_4$ и $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{La}_4\text{SrO}_7 + \text{Sr}_2\text{ZrO}_4$, как показано на рис. 6б.

В системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{--SrO}$ наблюдается наиболее низкотемпературная двойная эвтектика в рассматриваемой трехкомпонентной системе, соответствующая кристаллизации двух промежуточных соединений La_4SrO_7 и $\text{La}_4\text{Sr}_3\text{O}_9$ при температуре 2096 К. Расчет изотермического сечения фазовой диаграммы системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{--SrO--ZrO}_2$ при температуре 2100 К (рис. 7а) свидетельствует о том, что тройная эвтектическая точка должна иметь меньшую температуру.

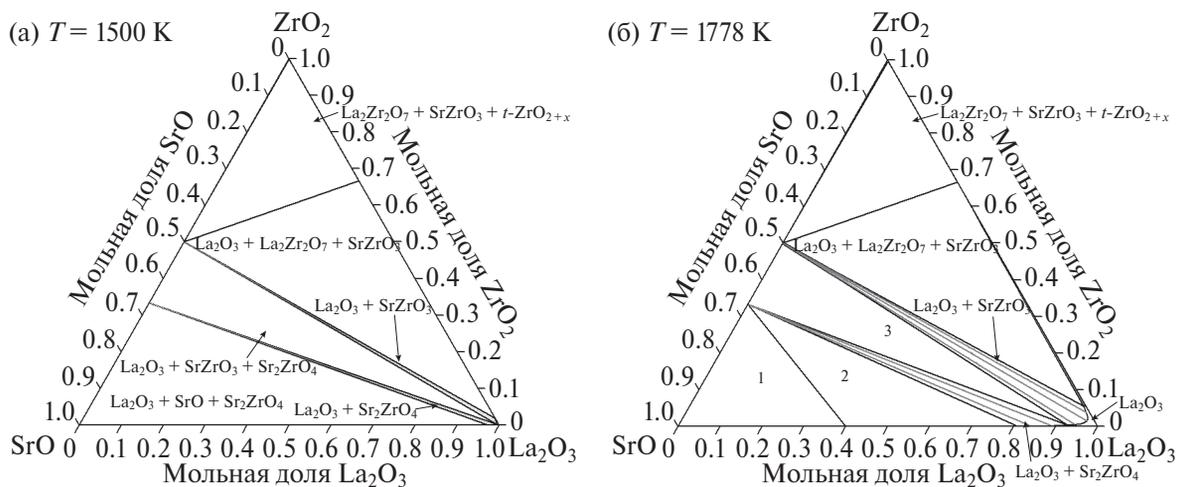


Рис. 5. Изотермические сечения фазовой диаграммы системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{--SrO--ZrO}_2$, рассчитанные в настоящей работе с использованием базы данных NUCLEA [25] при температуре 1500 (а) и 1778 К (б): 1 – $\text{La}_4\text{Sr}_3\text{O}_9 + \text{SrO} + \text{Sr}_2\text{ZrO}_4$, 2 – $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{La}_4\text{Sr}_3\text{O}_9 + \text{Sr}_2\text{ZrO}_4$ и 3 – $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{SrZrO}_3 + \text{Sr}_2\text{ZrO}_4$. Серые линии соответствуют нодам, соединяющим составы сосуществующих фаз в двухфазных равновесиях.

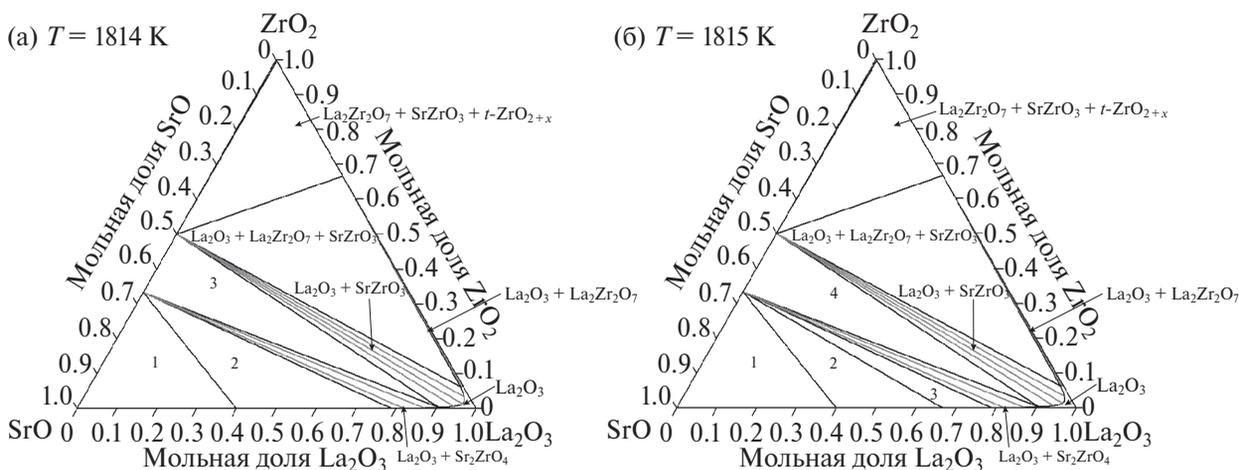


Рис. 6. Изотермические сечения фазовой диаграммы системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{--SrO--ZrO}_2$, рассчитанные в настоящей работе с использованием базы данных NUCLEA [25] при температуре 1814 К (а): 1 – $\text{La}_4\text{Sr}_3\text{O}_9 + \text{SrO} + \text{Sr}_2\text{ZrO}_4$, 2 – $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{La}_4\text{Sr}_3\text{O}_9 + \text{Sr}_2\text{ZrO}_4$, 3 – $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{SrZrO}_3 + \text{Sr}_2\text{ZrO}_4$; при температуре 1815 К (б): 1 – $\text{La}_4\text{Sr}_3\text{O}_9 + \text{SrO} + \text{Sr}_2\text{ZrO}_4$, 2 – $\text{La}_4\text{SrO}_7 + \text{La}_4\text{Sr}_3\text{O}_9 + \text{Sr}_2\text{ZrO}_4$, 3 – $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{La}_4\text{SrO}_7 + \text{Sr}_2\text{ZrO}_4$ и 4 – $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{SrZrO}_3 + \text{Sr}_2\text{ZrO}_4$. Серые линии соответствуют нодам, соединяющим составы сосуществующих фаз в двухфазных равновесиях.

Установлено, что первая тройная эвтектика в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{--SrO--ZrO}_2$ наблюдается при температуре 2039 К, что на 57 К меньше, чем температура эвтектики в бинарной системе, и соответствует четырехфазному равновесию La_4SrO_7 , $\text{La}_4\text{Sr}_3\text{O}_9$, Sr_2ZrO_4 и расплава, содержащего 44.9 мол. % La_2O_3 , 50.5 мол. % SrO и 4.6 мол. % ZrO_2 (табл. 1).

На рис. 7а отмечены область гомогенности расплава при температуре 2100 К, поля двухфазных и трехфазных равновесий с участием расплава, обозначенные номерами 1–9, область гомогенности твердого раствора на основе La_2O_3 и поля фазовых равновесий с ним, обозначенные номерами 10–13. Отдельно следует обратить внимание на область

гомогенности твердого раствора F--ZrO_{2+x} на основе оксида циркония со структурой флюорита. Согласно величинам, оптимизированным в базе данных NUCLEA, в индивидуальном ZrO_2 переход между тетрагональной и флюоритной фазами наблюдается при температуре 2650 К. Однако введение оксидов стронция и лантана позволяет стабилизировать твердый раствор F--ZrO_{2+x} со структурой флюорита при более низких температурах (<2100 К). На рис. 7а поля под номерами 14–16 соответствуют равновесиям с участием F--ZrO_{2+x} .

Следующее сечение фазовой диаграммы системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{--SrO--ZrO}_2$, представленное на рис. 7б, рассчитано при температуре 2132 К с учетом того, что

Таблица 1. Координаты эвтектических точек, рассчитанные в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{--SrO--ZrO}_2$ с использованием базы данных NUCLEA

Равновесие	T, К	Состав расплава, мол. %		
		La_2O_3	SrO	ZrO_2
$\text{La}_4\text{SrO}_7 + \text{La}_4\text{Sr}_3\text{O}_9 + \text{Sr}_2\text{ZrO}_4 \rightarrow \text{L}$	2039	44.9	50.5	4.6
$\text{La}_2\text{O}_3 + \text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7 + \text{SrZrO}_3 \rightarrow \text{L}$	2105	49.3	17.0	33.7
$\text{La}_2\text{O}_3 + \text{La}_4\text{SrO}_7 + \text{SrZrO}_3 \rightarrow \text{L}$	2120	52.4	34.1	13.5
$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7 + \text{SrZrO}_3 + \text{F--ZrO}_{2+x} \rightarrow \text{L}$	2351	15.7	14.8	69.5

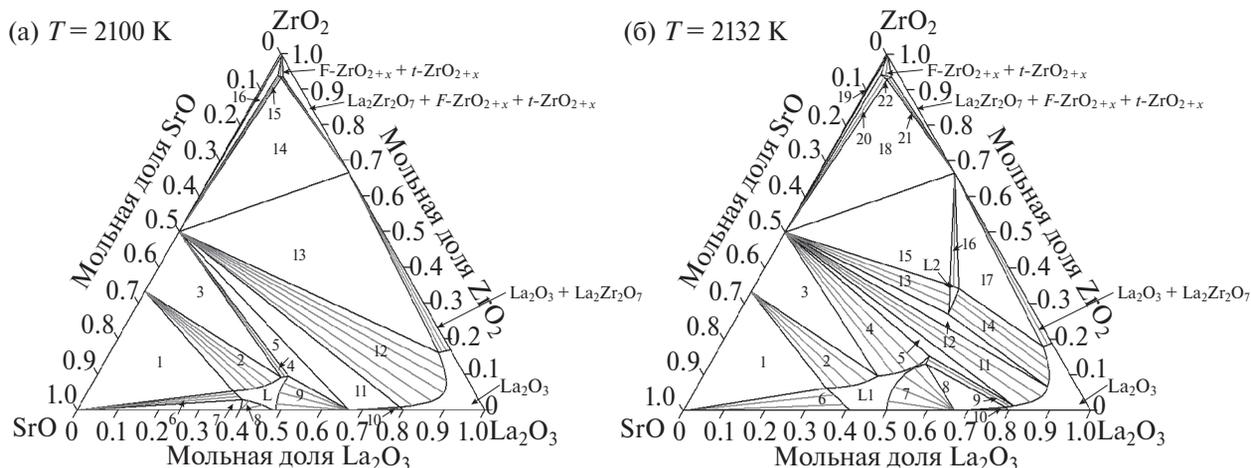


Рис. 7. Изотермические сечения фазовой диаграммы системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{--SrO--ZrO}_2$, рассчитанные в настоящей работе с использованием базы данных NUCLEA [25] при температуре 2100 К (а): 1 – L + Sr_2ZrO_4 , 2 – L + Sr_2ZrO_4 , 3 – L + $\text{SrZrO}_3 + \text{Sr}_2\text{ZrO}_4$, 4 – L + SrZrO_3 , 5 – L + $\text{La}_4\text{SrO}_7 + \text{SrZrO}_3$, 6 – L + SrO, 7 – L + $\text{La}_4\text{Sr}_3\text{O}_9 + \text{SrO}$, 8 – L + $\text{La}_4\text{Sr}_3\text{O}_9$, 9 – L + La_4SrO_7 , 10 – $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{La}_4\text{SrO}_7$, 11 – $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{La}_4\text{SrO}_7 + \text{SrZrO}_3$, 12 – $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{SrZrO}_3$, 13 – $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7 + \text{SrZrO}_3$, 14 – $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7 + \text{SrZrO}_3 + \text{F--ZrO}_{2+x}$, 15 – $\text{SrZrO}_3 + \text{F--ZrO}_{2+x}$, 16 – $\text{SrZrO}_3 + \text{F--ZrO}_{2+x} + t\text{-ZrO}_{2+x}$; при температуре 2132 К (б): 1 – L1 + SrO + Sr_2ZrO_4 , 2 – L1 + Sr_2ZrO_4 , 3 – L1 + $\text{SrZrO}_3 + \text{Sr}_2\text{ZrO}_4$, 4 – L1 + SrZrO_3 , 5 – L1 + $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{SrZrO}_3$, 6 – L1 + SrO, 7 – L1 + La_4SrO_7 , 8 – L1 + $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{La}_4\text{SrO}_7$, 9 – L1 + La_2O_3 , 10 – $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{La}_4\text{SrO}_7$, 11 – $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{SrZrO}_3$, 12 – L2 + $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{SrZrO}_3$, 13 – L2 + SrZrO_3 , 14 – L2 + La_2O_3 , 15 – L2 + $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7 + \text{SrZrO}_3$, 16 – L2 + $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, 17 – L2 + $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, 18 – $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7 + \text{SrZrO}_3 + \text{F--ZrO}_{2+x}$, 19 – $\text{SrZrO}_3 + \text{F--ZrO}_{2+x} + t\text{-ZrO}_{2+x}$, 20 – $\text{SrZrO}_3 + \text{F--ZrO}_{2+x}$, 21 – $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7 + \text{F--ZrO}_{2+x}$, 22 – F--ZrO_{2+x} . Серые линии соответствуют нодам, соединяющим составы сосуществующих фаз в двухфазных равновесиях.

в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{--SrO}$ соединение $\text{La}_4\text{Sr}_3\text{O}_9$ инконгруэнтно плавится при температуре 2131 К. Действительно, на рис. 7б не наблюдаются фазовые равновесия с участием $\text{La}_4\text{Sr}_3\text{O}_9$. Особенностью сечения при температуре 2132 К является образование второй области гомогенности расплава, обозначенной на рис. 7б как L2. Фазовые поля 1–9 соответствуют равновесиям с участием первого расплава L1, а поля 12–17 – равновесиям с участием L2.

По виду изотермического сечения при температуре 2132 К можно предположить существование еще двух эвтектических точек в исследуемой системе. Одна эвтектика соответствует области гомогенности расплава L2, а вторая расположена в области, заключенной между фазовыми полями L1 + SrZrO_3 (поле 4 на рис. 7б), L1 + La_4SrO_7 (поле 7) и L1 + La_2O_3 (поле 9). Действительно, более детальное рассмотрение фазовых равновесий в указанных областях позволило выявить неинвариантные равновесия:



при температуре 2105 К и составе расплава в точке эвтектики 49.3 мол. % La_2O_3 , 17.0 мол. % SrO и 33.7 мол. % ZrO_2 , а также



при температуре 2120 К и составе расплава 52.4 мол. % La_2O_3 , 34.1 мол. % SrO и 13.5 мол. % ZrO_2 (табл. 1).

При дальнейшем увеличении температуры в системах $\text{La}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ и SrO--ZrO_2 образуются соединения La_2ZrO_5 ($T = 2208$ К) и $\text{Sr}_3\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($T = 2289$ К) соответственно. На изотермическом сечении фазовой диаграммы системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{--SrO--ZrO}_2$ при 2290 К наблюдаются фазовые равновесия с участием этих соединений: три поля равновесий с участием La_2ZrO_5 (L + $\text{La}_2\text{ZrO}_5 + \text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (поле 8 на рис. 8а), L + La_2ZrO_5 (поле 9) и L + $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{La}_2\text{ZrO}_5$ (поле 10)) и два трехфазных равновесия с участием $\text{Sr}_3\text{Zr}_2\text{O}_7$ (L + $\text{Sr}_2\text{ZrO}_4 + \text{Sr}_3\text{Zr}_2\text{O}_7$ (поле 3 на рис. 8а) и

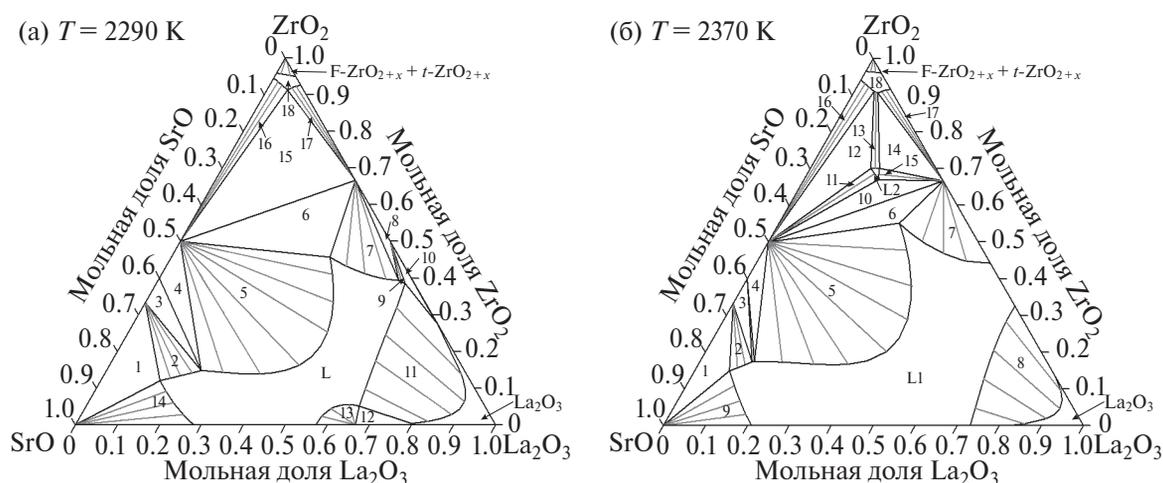


Рис. 8. Изотермические сечения фазовой диаграммы системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{--SrO--ZrO}_2$, рассчитанные в настоящей работе с использованием базы данных NUCLEA [25] при температуре 2290 К (а): 1 – L + SrO + Sr_2ZrO_4 , 2 – L + Sr_2ZrO_4 , 3 – L + Sr_2ZrO_4 + $\text{Sr}_3\text{Zr}_2\text{O}_7$, 4 – L + SrZrO₃ + $\text{Sr}_3\text{Zr}_2\text{O}_7$, 5 – L + SrZrO₃, 6 – L + $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ + SrZrO₃, 7 – L + $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, 8 – L + La_2ZrO_5 + $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, 9 – L + La_2ZrO_5 , 10 – L + La_2O_3 + La_2ZrO_5 , 11 – L + La_2O_3 + La_4SrO_7 , 12 – L + La_2O_3 , 13 – L + La_4SrO_7 , 14 – L + SrO, 15 – $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ + SrZrO₃ + F–ZrO_{2+x}, 16 – SrZrO₃ + F–ZrO_{2+x}, 17 – $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ + F–ZrO_{2+x}, 18 – F–ZrO_{2+x}; при температуре 2370 К (б): 1 – L1 + SrO + Sr_2ZrO_4 , 2 – L1 + Sr_2ZrO_4 , 3 – L1 + Sr_2ZrO_4 + $\text{Sr}_3\text{Zr}_2\text{O}_7$, 4 – L1 + SrZrO₃ + $\text{Sr}_3\text{Zr}_2\text{O}_7$, 5 – L1 + SrZrO₃, 6 – L1 + $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ + SrZrO₃, 7 – L1 + $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, 8 – L1 + La_2O_3 , 9 – L1 + SrO, 10 – L2 + $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ + SrZrO₃, 11 – L2 + SrZrO₃, 12 – L2 + SrZrO₃ + F–ZrO_{2+x}, 13 – L2 + F–ZrO_{2+x}, 14 – L2 + $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ + F–ZrO_{2+x}, 15 – L2 + $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, 16 – SrZrO₃ + F–ZrO_{2+x}, 17 – $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ + F–ZrO_{2+x}, 18 – F–ZrO_{2+x}. Серые линии соответствуют нодам, соединяющим составы сосуществующих фаз в двухфазных равновесиях.

L + SrZrO₃ + $\text{Sr}_3\text{Zr}_2\text{O}_7$ (поле 4)). Можно также обратить внимание на то, что области расплава L1 и L2, отмеченные на рис. 7, объединились в единую однофазную область, простирающуюся от бинарной системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{--SrO}$ до максимального содержания ZrO_2 , равного 45.7 мол. %. При этом какие-либо равновесия с расплавом при температуре 2290 К в концентрационных областях отсутствуют, если содержание ZrO_2 не меньше, чем на концентрационном сечении $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7\text{--SrZrO}_3$.

Особенностями изотермического сечения фазовой диаграммы системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{--SrO--ZrO}_2$ при температуре 2370 К являются отсутствие равновесий с участием La_2ZrO_5 и La_4SrO_7 из-за плавления указанных соединений по инконгруэнтному и конгруэнтному типам соответственно при температурах 2320 и 2370 К, касание областью расплава бинарной системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ и появление еще одной области гомогенности расплава L2 при содержании ZrO_2 , большем, чем на концентрационном сечении $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7\text{--SrZrO}_3$. Указанная область гомогенности L2 соответствует четвертой эвтектической точке в рассматриваемой системе $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ + SrZrO₃ + F–ZrO_{2+x} → L2 при температуре 2351 К и составе расплава 15.7 мол. % La_2O_3 , 14.8 мол. % SrO и 69.5 мол. % ZrO_2 (табл. 1). Впервые на рассчитанных сечениях появляется поле двухфазного равновесия твердого раствора на основе ZrO_2 со структурой флюорита (F–ZrO_{2+x}) и расплава.

Последующий рост температуры приводит к последовательному плавлению фаз в бинарных системах. При температурах 2507 и 2521 К протекает инконгруэнтное плавление Sr_2ZrO_4 и $\text{Sr}_3\text{Zr}_2\text{O}_7$ соответственно. По этой причине на сечении фазовой диаграммы системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{--SrO--ZrO}_2$ при температуре 2522 К отсутствуют фазовые равновесия с участием указанных цирконатов стронция (рис. 9а). Однако сохраняются двухфазные равновесия расплава с SrO (поле 1 на рис. 9а), SrZrO₃ (поле 2), F–ZrO_{2+x} (поле 4), $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (поле 5) и La_2O_3 (поле 6), а также равновесия SrZrO₃ + F–ZrO_{2+x} (поле 7) и растворов на основе кубической и тетрагональной модификаций оксида циркония. Дальнейшее увеличение температуры приводит к плавлению $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ и исчезновению равновесия L + $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ на сечении при температуре 2554 К (рис. 9б). На изотермическом сечении фазовой диаграммы системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{--SrO--ZrO}_2$ при температуре 2587 К (рис. 9в) в дополнение к исчезновению области гомогенности La_2O_3 и поля равновесия L + La_2O_3 вследствие плавления оксида лантана при температуре 2586 К не наблюдаются какие-либо поля трехфазных равновесий и отсутствует равновесие SrZrO₃ + F–ZrO_{2+x}, поскольку область расплава коснулась бинарной системы SrO–ZrO₂ в интервале составов от SrZrO₃ до ZrO_2 . Таким образом, при температурах >2587 К в рассматриваемой системе существуют только двухфазные равновесия с рас-

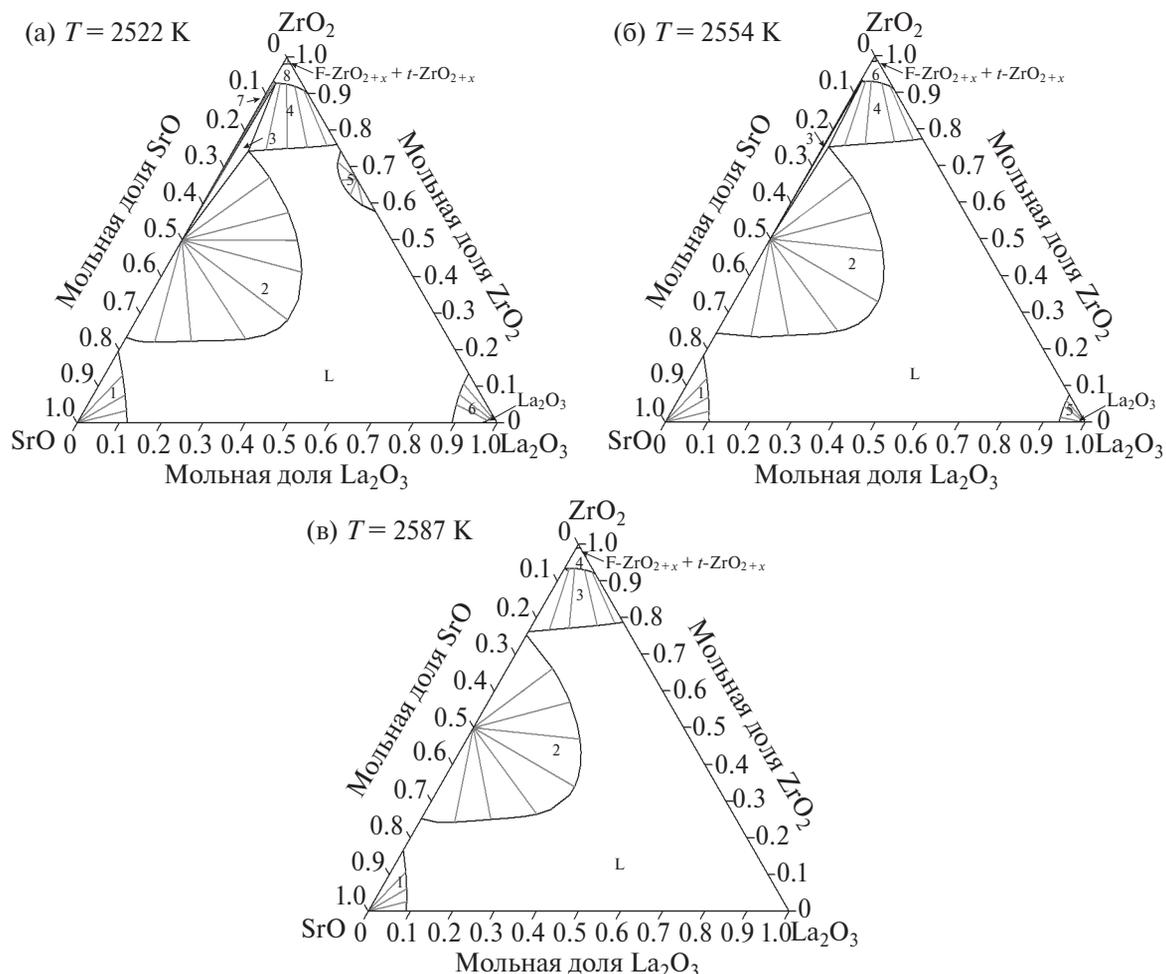


Рис. 9. Изотермические сечения фазовой диаграммы системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{--SrO--ZrO}_2$, рассчитанные в настоящей работе с использованием базы данных NUCLEA [25] при температуре 2522 К (а): 1 – L + SrO, 2 – L + SrZrO₃, 3 – L + SrZrO₃ + F–ZrO_{2+x}, 4 – L + F–ZrO_{2+x}, 5 – L + La₂Zr₂O₇, 6 – L + La₂O₃, 7 – SrZrO₃ + F–ZrO_{2+x}, 8 – F–ZrO_{2+x}; при температуре 2554 К (б): 1 – L + SrO, 2 – L + SrZrO₃, 3 – L + SrZrO₃ + F–ZrO_{2+x}, 4 – L + F–ZrO_{2+x}, 5 – L + La₂O₃, 6 – F–ZrO_{2+x}; при температуре 2587 К (в): 1 – L + SrO, 2 – L + SrZrO₃, 3 – L + F–ZrO_{2+x}, 4 – F–ZrO_{2+x}. Серые линии соответствуют зонам, соединяющим составы сосуществующих фаз в двухфазных равновесиях.

плавом: оксида стронция, метацирконата стронция и твердого раствора на основе оксида циркония со структурой флюорита. Кроме того, устойчива область гомогенности F–ZrO_{2+x}, а также двухфазное равновесие F–ZrO_{2+x} + t–ZrO_{2+x}, которое будет существовать до превращения индивидуального тетрагонального оксида циркония в кубическую фазу при температуре 2650 К.

В связи с практической важностью соединений $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ и SrZrO_3 в различных областях современного материаловедения [4, 8, 10] рассчитано также политермическое сечение фазовой диаграммы системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{--SrO--ZrO}_2$ для концентрационного сечения $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7\text{--SrZrO}_3$, представленное на рис. 10. Полученное политермическое сечение относится к простейшему эвтектическому типу без образования твердых растворов. По-видимому, отсутствие твер-

дых растворов на данном политермическом сечении, по крайней мере со стороны пироцирконата лантана, вытекает из допущения, принятого в базе данных NUCLEA, о нулевой области гомогенности промежуточных соединений в бинарных системах $\text{La}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ и SrO--ZrO_2 , тогда как, согласно более поздним литературным данным, описанным в разделе “Методическая часть”, пироцирконат лантана имеет ненулевую область гомогенности и может образовывать твердые растворы. По этой причине определение растворимости оксида стронция в $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ представляет собой небезынтесную научную проблему для будущих экспериментальных исследований.

Рассчитанное в настоящей работе сечение $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7\text{--SrZrO}_3$ (рис. 10) является квазибинарным, то есть составы всех фаз двухфазных равновесий лежат на рассматриваемом сечении и отсутствуют

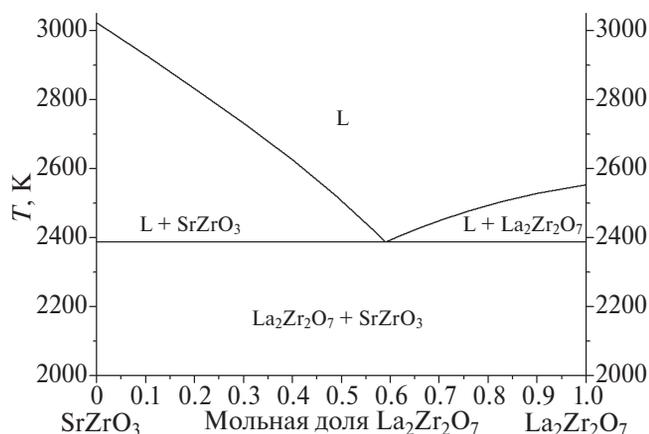


Рис. 10. Политермическое сечение $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7\text{--SrZrO}_3$ фазовой диаграммы системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{--SrO--ZrO}_2$, рассчитанное в настоящей работе с использованием базы данных NUCLEA [25].

поля трехфазных равновесий во всем изученном температурном интервале. Следовательно, точка на рис. 10, соответствующая равновесию $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7 + \text{SrZrO}_3 \rightarrow \text{L}$ при температуре 2387 К и составе расплава 22.8 мол. % La_2O_3 , 15.8 мол. % SrO , 61.4 мол. % ZrO_2 , является эвтектической в квазибинарной системе $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7\text{--SrZrO}_3$, а в трехкомпонентной системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{--SrO--ZrO}_2$ – аналогом седловой точки, то есть с наибольшим значением температуры ликвидуса на пути первичной кристаллизации между второй и четвертой эвтектиками из табл. 1 с наименьшим значением температуры ликвидуса на пути между $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ и SrZrO_3 (рис. 10). Это становится более очевидным, если рассмотреть рис. 8б, из которого следует, что эвтектика квазибинарной системы $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7\text{--SrZrO}_3$ образуется при касании областей гомогенности расплавов L1 и L2 на концентрационном сечении $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7\text{--SrZrO}_3$ и исчезновении равновесий $\text{L1} + \text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7 + \text{SrZrO}_3$ (поле 6) и $\text{L2} + \text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7 + \text{SrZrO}_3$ (поле 10).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе исследована фазовая диаграмма системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{--SrO--ZrO}_2$ при расчете четырнадцати сечений с использованием базы данных NUCLEA [25, 26]. Информация об изучении фазовых равновесий в трехкомпонентной системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{--SrO--ZrO}_2$ в литературе не найдена, поэтому полученные результаты являются первой попыткой исследования фазовых соотношений в рассматриваемой системе, перспективной для широкого спектра актуальных приложений в современном материаловедении. Результаты моделирования фазовой диаграммы системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{--SrO--ZrO}_2$ сопоставлены с известными данными о бинарных системах.

Выявлены потенциальные проблемы выполненных расчетов, в том числе связанные с невозможностью внесения пользователем изменений в базу данных NUCLEA с целью уточнения исходной информации, используемой при моделировании, и учета результатов новых исследований фазовых соотношений и термодинамических свойств. Указанное обстоятельство свидетельствует о целесообразности дальнейшего рассмотрения фазовых равновесий в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{--SrO--ZrO}_2$ на основе подхода CALPHAD с обязательным предварительным экспериментальным изучением фазовых равновесий и термодинамических свойств в указанной трехкомпонентной системе при высоких температурах.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа поддержана Российским научным фондом (грант № 23-13-00254).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sarkar A., Djenadic R., Wang D. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2018. V. 38. № 5. P. 2318. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.12.058>
2. Vinnik D.A., Trofimov E.A., Zhivulin V.E. et al. // Nanomaterials. 2020. V. 10. № 2. P. 268. <https://doi.org/10.3390/NANO10020268>
3. Zaitseva O.V., Gudkova S.A., Trofimov E.A. et al. // IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. 2021. V. 1014. № 1. P. 012060. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/1014/1/012060>
4. Ma W., Jin X.-L., Ren Y. et al. // ITSC Proc. 2015. P. 867. <https://doi.org/10.31399/asm.cp.itsc2015p0867>
5. Nalbandian L., Evdou A., Zaspalis V. // Int. J. Hydrogen Energy. 2011. V. 36. № 11. P. 6657. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.02.146>
6. Keller M., Anderson D.P., Leion H. et al. // Appl. Catal., A: Gen. 2018. V. 550. P. 105. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.10.020>
7. Klimkiewicz A., Świerczek K., Takasaki A. et al. // Solid State Ionics. 2014. V. 257. P. 23. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2014.01.018>
8. Speakman S.A., Carneim R.D., Payzant E.A. et al. // J. Mater. Eng. Perform. 2004. V. 13. № 3. P. 303. <https://doi.org/10.1361/10599490419270>
9. Dąbrowa J., Olszewska A., Falkenstein A. et al. // J. Mater. Chem. A. 2020. V. 8. № 46. P. 24455. <https://doi.org/10.1039/d0ta06356h>
10. Antonova E., Tropin E., Khodimchuk A. // Ionics. 2022. V. 28. № 11. P. 5181. <https://doi.org/10.1007/s11581-022-04750-w>

11. Yan J., Wang D., Zhang X. et al. // J. Mater. Sci. 2020. V. 55. № 16. P. 6942.
<https://doi.org/10.1007/s10853-020-04482-0>
12. Shestakov V.A., Grachev E.V. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 4. P. 488.
<https://doi.org/10.1134/S0036023622040179>
13. Vorozhtcov V.A., Stolyarova V.L. // Tech. Phys. 2021. V. 66. № 6. P. 872.
<https://doi.org/10.1134/S1063784221060219>
14. Lutsyk V.I., Zelenaya A.E. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 7. P. 966.
<https://doi.org/10.1134/S0036023618070148>
15. Lutsyk V.I., Zelenaya A.E. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 8. P. 1087.
<https://doi.org/10.1134/S0036023618080132>
16. Vorob'eva V.P., Zelenaya A.E., Lutsyk V.I. et al. // Glass Phys. Chem. 2021. V. 47. № 6. P. 616.
<https://doi.org/10.1134/S1087659621060328>
17. Vorob'eva V.P., Zelenaya A.E., Lutsyk V.I. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 6. P. 894.
<https://doi.org/10.1134/S003602362106022X>
18. Hillert M. // Int. Met. Rev. 1985. V. 30. № 1. P. 45.
<https://doi.org/10.1179/imtr.1985.30.1.45>
19. Vorob'eva V., Zelenaya A., Lutsyk V. et al. // Mater. Sci. Eng., B. 2023. V. 297. P. 116790.
<https://doi.org/10.1016/J.MSEB.2023.116790>
20. Saunders N., Miodownik A.P. CALPHAD (Calculation of Phase Diagrams): A Comprehensive Guide. Oxford: Pergamon Materials Series, 1998. 478 p. <https://www.elsevier.com/books/calphad-calculation-of-phase-diagrams-a-comprehensive-guide/saunders/978-0-08-042129-2> (accessed May 14, 2020)
21. Lukas H.L., Fries S.G., Sundman B. Computational thermodynamics: The Calphad method. N.Y.: Cambridge University Press, 2007. 324 p.
<https://doi.org/10.1017/CBO9780511804137>
22. Andersson J.O., Helander T., Höglund L. et al. // Calphad Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem. 2002. V. 26. № 2. P. 273.
[https://doi.org/10.1016/S0364-5916\(02\)00037-8](https://doi.org/10.1016/S0364-5916(02)00037-8)
23. Davies R.H., Dinsdale A.T., Gisby J.A. et al. // Calphad Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem. 2002. V. 26. № 2. P. 229.
[https://doi.org/10.1016/S0364-5916\(02\)00036-6](https://doi.org/10.1016/S0364-5916(02)00036-6)
24. Bale C.W., Chartrand P., Degterov S.A. et al. // Calphad Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem. 2002. V. 26. № 2. P. 189.
[https://doi.org/10.1016/S0364-5916\(02\)00035-4](https://doi.org/10.1016/S0364-5916(02)00035-4)
25. Bakardjieva S., Barrachin M., Bechta S. et al. // Prog. Nucl. Energy. 2010. V. 52. № 1. P. 84.
<https://doi.org/10.1016/j.pnucene.2009.09.014>
26. NUCLEA: Thermodynamic database for nuclear applications [Электронный ресурс]. URL: <http://thermodata.online.fr/nuclea.html> (дата обращения 30.03.2020).
27. Guéneau C., Dupin N., Kjellqvist L. et al. // Calphad. 2021. V. 72. P. 102212.
<https://doi.org/10.1016/j.calphad.2020.102212>
28. Stolyarova V.L. // Russ. Chem. Rev. 2016. V. 85. № 1. P. 60.
<https://doi.org/10.1070/RCR4549>
29. Bechta S.V., Granovsky V.S., Khabensky V.B. et al. // Nucl. Eng. Des. 2008. V. 238. № 10. P. 2761.
<https://doi.org/10.1016/J.NUCENGDES.2008.04.018>
30. Vorozhtcov V.A., Yurchenko D.A., Almjashev V.I. et al. // Glass Phys. Chem. 2021. V. 47. № 5. P. 417.
<https://doi.org/10.1134/S1087659621050175>
31. Ворожцов В.А., Альмяшев В.И., Столярова В.Л. Расчет сечений фазовой диаграммы системы Zr-C-O с использованием базы данных NUCLEA / Под ред. Гельфонда Н.В. // Тез. докл. Симп. с международным участием «Термодинамика и материаловедение». Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2023. С. 76.
https://doi.org/10.26902/THERM_2023_056
32. Sundman B., Ågren J. // J. Phys. Chem. Solids. 1981. V. 42. № 4. P. 297.
[https://doi.org/10.1016/0022-3697\(81\)90144-X](https://doi.org/10.1016/0022-3697(81)90144-X)
33. Redlich O., Kister A.T. // Ind. Eng. Chem. 1948. V. 40. № 2. P. 345.
<https://doi.org/10.1021/ie50458a036>
34. Lopato L.M. // Ceramurg. Int. 1976. V. 2. № 1. P. 18.
[https://doi.org/10.1016/0390-5519\(76\)90004-1](https://doi.org/10.1016/0390-5519(76)90004-1)
35. Grundy A.N., Hallstedt B., Gauckler L.J. // Acta Mater. 2002. V. 50. № 9. P. 2209.
[https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(01\)00432-3](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(01)00432-3)
36. Kitaguchi H., Ohno M., Kaichi M. et al. // J. Ceram. Soc. Jpn. 1988. V. 96. № 4. P. 397.
<https://doi.org/10.2109/jcersj.96.397>
37. Gavrilova L.Y., Aksenova T.V., Cherepanov V.A. // Russ. J. Inorg. Chem. 2008. V. 53. № 6. P. 953.
<https://doi.org/10.1134/S0036023608060235>
38. Zhang W.-W., Povoden-Karadeniz E., Shang Y. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2023. V. 43. № 10. P. 4419.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2023.03.026>
39. Schulze A.-R., Müller-Buschbaum H. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1980. V. 471. № 1. P. 59.
<https://doi.org/10.1002/zaac.19804710106>
40. Huang Z.K., Yan D.S., Tien T.Y. et al. // Mater. Lett. 1991. V. 11. № 8–9. P. 286.
[https://doi.org/10.1016/0167-577X\(91\)90204-J](https://doi.org/10.1016/0167-577X(91)90204-J)
41. Andrievskaya E.R. // J. Eur. Ceram. Soc. 2008. V. 28. № 12. P. 2363.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.01.009>
42. Wang C., Fabrichnaya O., Zinkevich M. et al. // Calphad Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem. 2008. V. 32. № 1. P. 111.
<https://doi.org/10.1016/j.calphad.2007.07.005>
43. Zinkevich M. // Prog. Mater. Sci. 2007. V. 52. № 4. P. 597.
<https://doi.org/10.1016/J.PMATSCI.2006.09.002>
44. Fabrichnaya O., Lakiza S., Wang C. et al. // J. Alloys Compd. 2008. V. 453. № 1–2. P. 271.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.11.102>

45. Rouanet A. // Rev. Int. des Hautes Temp. des Refract. 1971. V. 8. № 2. P. 161.
46. Traverse J.P., Foex M. // High Temp. - High Press. 1969. V. 1. P. 409.
47. Noguchi T., Okubo T., Yonemochi O. // J. Am. Ceram. Soc. 1969. V. 52. № 4. P. 178.
<https://doi.org/10.1111/J.1151-2916.1969.TB13360.X>
48. Dash S., Sood D.D., Prasad R. // J. Nucl. Mater. 1996. V. 228. № 1. P. 83.
[https://doi.org/10.1016/0022-3115\(95\)00199-9](https://doi.org/10.1016/0022-3115(95)00199-9)
49. Gong W., Xie Y., Zhao Z. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2020. V. 103. № 2. P. 1425.
<https://doi.org/10.1111/jace.16812>

MODELING OF THE PHASE EQUILIBRIA IN THE $\text{La}_2\text{O}_3\text{--SrO--ZrO}_2$ SYSTEM USING THE NUCLEA DATABASE

V. A. Vorozhtcov^{a, *}, V. I. Almjashv^{a, b}, and V. L. Stolyarova^{a, c}

^a*Institute of Silicate Chemistry of Russian Academy of Sciences, St. Petersburg, 199034 Russia*

^b*Alexandrov Research Institute of Technology, Sosnovy Bor, 188540 Russia*

^c*St. Petersburg State University, St. Petersburg, 199034 Russia*

*e-mail: v.vorozhtcov@rambler.ru

The goal of this study was to examine the phase equilibria in the $\text{La}_2\text{O}_3\text{--SrO--ZrO}_2$ system, which is promising as a base for the development of high-temperature ceramics and materials with unique optical, electrochemical, and catalytic properties. Thermodynamic modeling of the phase equilibria in the system under consideration was carried out using the NUCLEA database and the GEMINI2 Gibbs energy minimizer. As a result, thirteen isothermal and one polythermal sections of the phase diagram of the $\text{La}_2\text{O}_3\text{--SrO--ZrO}_2$ system were calculated in the temperature range 600–3023 K. The obtained data on the phase equilibria in the $\text{La}_2\text{O}_3\text{--SrO--ZrO}_2$ system were discussed in comparison with the known information for the corresponding binary systems. The phase relations in the system under study were shown to correlate completely with the presence of the phases present in the corresponding binary systems. Temperature changes in the phase relations and boundaries of single-phase, two-phase, and three-phase regions in the system under study were considered. Four ternary eutectic points were identified at the temperatures equal to 2039 K, 2105 K, 2120 K, and 2351 K.

Keywords: phase equilibria, composition-temperature diagrams, CALPHAD, thermodynamic modeling, NUCLEA database