

УДК 544.344.3+546.831.4

## ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ $ZrO_2-SiO_2-Al_2O_3$ ПРИ ВИЗУАЛИЗАЦИИ КОМПЬЮТЕРНОЙ 3D-МОДЕЛЬЮ И РАСЧЕТЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ БАЗЫ ДАННЫХ NUCLEA

© 2023 г. В. П. Воробьева<sup>1</sup>, А. Э. Зеленая<sup>1</sup>, В. И. Луцык<sup>1</sup>, В. А. Ворожцов<sup>2,3</sup>,  
В. И. Альяшев<sup>2,4,5</sup>, академик РАН В. Л. Столярова<sup>2,3,\*</sup>

Поступило 19.07.2022 г.

После доработки 18.09.2022 г.

Принято к публикации 23.09.2022 г.

Представлена трехмерная (3D) компьютерная модель изобарной фазовой диаграммы системы  $ZrO_2-SiO_2-Al_2O_3$  с образованием соединений  $ZrSiO_4$  и  $Al_6Si_2O_{13}$ . Вывод ее геометрического строения проведен через последовательное построение схемы фазовых реакций, включая все полиморфные переходы в субсолидусе и перегруппировку взаимодействия бинарных соединений, а также оксидов циркония и алюминия, трансформацию ее в схему моно- и невариантных состояний в табличном и графическом (3D) виде, построение прототипа с переводом последнего в пространственную модель фазовой диаграммы реальной системы  $ZrO_2-SiO_2-Al_2O_3$ . Обсуждаются особенности изо- и поли-термических разрезов фазовой диаграммы рассматриваемой системы, рассчитанных с использованием термодинамической базы данных NUCLEA, по сравнению с полученной 3D-моделью.

*Ключевые слова:* фазовая диаграмма, компьютерное моделирование, оксид циркония, оксид кремния, оксид алюминия

DOI: 10.31857/S2686953522600507, EDN: OUPRVA

### ВВЕДЕНИЕ

Актуальность данного исследования продиктована выбором как уникального объекта исследования — керамики на основе системы  $Al_2O_3-SiO_2-ZrO_2$ , так и привлечением оригинального методического подхода построения фазовых диаграмм: сборки  $T-x-y$ -диаграммы из поверхностей и/или фазовых областей для конструирования ее пространственной компьютерной модели. Керамика и стеклокерамика на основе системы  $Al_2O_3-SiO_2-ZrO_2$  находят широкое применение в различных областях современной техники для получения

огнеупоров [1, 2], в оптической промышленности и медицине [3, 4], а также для получения материалов с высокой химической стойкостью [5–8].

Исключительная значимость рассмотрения фазовых равновесий в системе  $Al_2O_3-SiO_2-ZrO_2$  основана на больших потенциальных возможностях дальнейшего успешного применения найденных экспериментальных данных и теоретических подходов при анализе, моделировании и прогнозировании различных высокотемпературных процессов в металлургии, аэрокосмической технике, при получении стекол, стеклокерамики и покрытий.

В настоящее время для описания фазовых равновесий в многокомпонентных системах широко используются термодинамические базы данных, позволяющие однозначно рассчитывать фазовые диаграммы на основе подхода CALPHAD [9, 10]. Этот подход дает возможность выполнять расчет фазовых равновесий в многокомпонентных системах при высоких температурах, например, на основе базы данных NUCLEA, предназначенной для анализа сценариев аварийных ситуаций на атомных электростанциях. В частности, в работах [11, 12] показано, что при моделировании фазовых равновесий, протекающих в корииуме, на квазибинарном разрезе “кориум–бетон” могут быть получены границы двух-, трех-, четырех- и пяти-фазных областей, образуемых девятью фазами

<sup>1</sup> Институт физического материаловедения  
Сибирского отделения Российской академии наук,  
670047 Улан-Удэ, Россия

<sup>2</sup> Институт химии силикатов  
имени И.В. Гребенщикова Российской академии наук,  
199034 Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup> Санкт-Петербургский государственный университет,  
199034 Санкт-Петербург, Россия

<sup>4</sup> Научно-исследовательский технологический  
институт им. А.П. Александрова,  
188540 Сосновый Бор, Россия

<sup>5</sup> Санкт-Петербургский государственный  
электротехнический университет “ЛЭТИ”  
имени В.И. Ульянова (Ленина),  
197022 Санкт-Петербург, Россия

\*E-mail: v.stolyarova@spbu.ru

системы  $\text{SiO}_2\text{--CaO--Al}_2\text{O}_3\text{--UO}_2\text{--ZrO}_2$  [12], где кориум представлен пятикомпонентной оксидной системой  $(\text{SiO}_2)_a(\text{CaO})_b(\text{Al}_2\text{O}_3)_c/(\text{UO}_2)_x(\text{ZrO}_2)_y$ . Это позволило проиллюстрировать изменение динамики материальных балансов для 21 фазы в системах  $\text{UO}_2\text{--ZrO}_2\text{--Fe--Cr--Ni}$ -бетон,  $\text{UO}_2\text{--Zr--Fe--Cr--Ni}$ -бетон,  $\text{UO}_2\text{--ZrO}_2\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--Cr}_2\text{O}_3\text{--NiO}$ -бетон при подъеме температуры (при равновесных условиях, с образованием и без образования  $(\text{Zr, U})\text{SiO}_4$ , с использованием и без использования уравнения Шейла).

Однако ограничением описания фазовых равновесий с использованием базы данных NUCLEA является представление значительного числа фаз как стехиометрических с нулевой областью гомогенности [12]. К таким фазам относятся, например, полиморфные модификации оксида циркония и муллит, для которых в действительности наблюдалось образование твердых растворов [13].

Еще одним из ограничений возможностей базы данных NUCLEA является упрощенное представление о метатектических реакциях, связанных с полиморфными превращениями [14]. Следует отметить, что попытка преодоления этого ограничения предпринималась ранее [15] при расчете фазовых диаграмм на основе подхода CALPHAD в системе  $\text{CaO--MgO--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--ZrO}_2$ . Для этого была создана термодинамическая база данных для соответствующих бинарных и трехкомпонентных систем, содержащих  $\text{ZrO}_2$ . Это позволило избежать искажения изображения метатектических реакций, а также рассчитать поверхность ликвидуса и четырнадцать политермических разрезов  $T\text{--}x\text{--}y$ -диаграммы  $\text{ZrO}_2\text{--SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ .

Построение фазовых диаграмм в многокомпонентных системах затрудняется наличием у индивидуальных компонентов и образующихся в системе соединений полиморфных модификаций. Особенно остро это проявляется в случаях ограниченной растворимости компонентов исследуемой системы, которой, тем не менее, не следует пренебрегать.

В связи с указанными ограничениями моделирования фазовых равновесий в многокомпонентных системах на основе термодинамического подхода с целью корректной интерпретации фазовой диаграммы целесообразно проводить сборку  $T\text{--}x\text{--}y$ -диаграммы из поверхностей и/или фазовых областей для конструирования ее пространственной компьютерной модели [16–21]. Идеология сборки  $T\text{--}x\text{--}y$ -диаграммы из поверхностей и/или фазовых областей позволяет:

- свободно оперировать фазовой диаграммой, включая визуализацию различных изо- и политермических сечений;
- учитывать все поверхности и фазовые области фазовой диаграммы;

- детально учитывать особенности физико-химического описания исследуемой системы, такие как пренебрежимо малая взаимная растворимость компонентов и особенности строения солидуса в трехкомпонентной системе при несмешиваемости в расплаве;

- корректно интерпретировать различные экспериментальные и рассчитанные данные о фазовых равновесиях, отображенные на изо- и политермических разрезах.

Указанная идеология была успешно реализована [22] при построении (трехмерной) компьютерной 3D-модели фазовой диаграммы системы  $\text{ZrO}_2\text{--SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$  сначала в форме прототипа, а затем в виде модели  $T\text{--}x\text{--}y$ -диаграммы реальной системы (здесь и далее моделью диаграммы реальной системы принято считать фазовую диаграмму, максимально приближенную к имеющимся данным о фазовых равновесиях в исследуемой системе). Следует отметить, что эти данные были получены несмотря на противоречивые данные по принципиально важным аспектам формирования ликвидуса в системе  $\text{ZrO}_2\text{--SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ , по характеру образования  $\text{ZrSiO}_4$  и на недостаток информации о фазовых равновесиях в субсолидусной области. С учетом отмеченных выше неопределенностей были построены два варианта фазовой диаграммы, учитывающие различный характер образования  $\text{ZrSiO}_4$  [22]. Однако только наличие достоверных экспериментальных данных о фазовых равновесиях в системе  $\text{ZrO}_2\text{--SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$  может позволить отдать предпочтение одному из полученных вариантов фазовой диаграммы.

Дальнейшее усложнение конструирования фазовой диаграммы системы  $\text{ZrO}_2\text{--SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$  путем сборки пространственной компьютерной модели из фазовых областей привело к возможности прогнозирования гиперповерхностей ликвидуса фазовой диаграммы четырехкомпонентной системы, содержащей также  $\text{TiO}_2$ , и построения ее пространственной компьютерной модели [23].

В настоящей работе более детально рассмотрены основные этапы построения компьютерной 3D-модели фазовой диаграммы системы  $\text{ZrO}_2\text{--SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ . Для выявления достоверности полученного высокотемпературного описания рассматриваемой системы проведено сопоставление компьютерной 3D-модели с результатами расчета фазовых равновесий в рамках термодинамического подхода с привлечением базы данных NUCLEA.

С учетом экспериментальных проблем, связанных с высокотемпературным изучением фазовых равновесий в системе  $\text{ZrO}_2\text{--SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ , сочетание потенциальных возможностей различных расчетных подходов для прогнозирования фазовых равновесий, которое впервые предложено в настоящей работе, представляет значительный интерес.

*Особенности геометрического описания фазовой диаграммы системы  $ZrO_2-SiO_2-Al_2O_3$ .* Для дальнейшего построения фазовой диаграммы системы  $ZrO_2-SiO_2-Al_2O_3$ , компоненты которой далее будут обозначены как  $ZrO_2 \equiv Z$ ,  $SiO_2 \equiv S$ ,  $Al_2O_3 \equiv A$ , рассмотрим особенности высокотемпературного описания индивидуальных оксидов, образующих эту систему. Для  $ZrO_2$  характерны три полиморфные модификации при понижении температуры: кубическая (Z), тетрагональная (Z2), моноклинная (Z3). Согласно [24],  $SiO_2$  представлен четырьмя различными фазами по мере уменьшения температуры: кристобалит (S), тримит (S2), высокотемпературный (S3) и низкотемпературный (S4) кварц, отвечающими полиморфным переходам при температурах 1743.15, 1140.15, 846.15 К соответственно.

При образовании бинарной системы  $ZrO_2-SiO_2$  переход от кубической (Z) к тетрагональной (Z2) модификации оксида циркония наблюдается при температуре 2558.15 К [24] по перитектической реакции  $Z + L \rightarrow Z2$  (L – расплав), а от тетрагональной (Z2) к моноклинной (Z3), по-видимому, по эвтектоидным (вырожденным) реакциям  $Z2 \rightarrow Z3 + ZS$  при 1443.15 К в системе  $ZrO_2-SiO_2$  [24], где  $ZS \equiv ZrSiO_4$ , или циркон, и  $Z2 \rightarrow Z3 + A$  при 1423.15 К в системе  $ZrO_2-Al_2O_3$  [25]. Имеющаяся информация [25, 26] о фазовых равновесиях в системе  $ZrO_2-Al_2O_3$  свидетельствует о том, что эта система является эвтектической, усложняемой наличием полиморфных переходов  $ZrO_2$  (табл. 1).

При описании бинарной системы  $SiO_2-Al_2O_3$  существуют различные трактовки характера плавления муллита  $Al_6Si_2O_{13}$  (A3S2 – муллит). Согласно данным [27–29], муллит описывается как конгруэнтно плавящееся соединение. Однако в работах [30–33] отмечено, что муллит может иметь инконгруэнтный характер плавления.

Согласно [24, 33–35], система  $ZrO_2-SiO_2$  (Z–S) является наиболее многофазной из бинарных систем, составляющих рассматриваемую трехкомпонентную систему  $ZrO_2-SiO_2-Al_2O_3$ . Помимо фазовых переходов, характерных для индивидуальных оксидов, в системе  $ZrO_2-SiO_2$  отмечаются несмешиваемость расплава  $L1 \rightarrow L2 + Z2$  при температуре 2523.15 К, эвтектическая реакция  $L \rightarrow Z2 + S$  при температуре 1960.15 К, а также образование циркона (ZS). Отметим, что в настоящее время принято [24, 33–35], что циркон образуется в субсолидусе по перитектоидной реакции  $Z + S \rightarrow ZS$  при температуре 1949.15 К, в отличие от ранее высказанного мнения [33] о том, что ZS образуется по перитектической реакции.

Образование  $ZrSiO_4$  в субсолидусе по перитектоидной реакции приводит к уточнению формы его поверхности ликвидуса [36, 37], которая

трансформировалась во внутреннее поле [38–40] (обозначенное на рис. 1 как  $UQ_1E_2$ ).

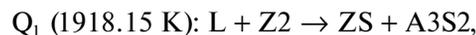
Следует отметить, что при построении компьютерной модели фазовой диаграммы системы  $ZrO_2-SiO_2-Al_2O_3$  использовались данные о строении поверхностей первичной кристаллизации, и из альтернативных вариантов строения фазовой диаграммы системы  $SiO_2-Al_2O_3$  выбран вариант диаграммы, в котором муллит является конгруэнтно плавящимся соединением [38–40] (образование силлиманита не учитывалось), что позволило представить систему  $SiO_2-Al_2O_3$  как две эвтектические подсистемы S–A3S2 и A3S2–A, причем в первой из них (S–A3S2) при изменении температуры протекают три полиморфных перехода  $SiO_2$ .

Для дальнейшего рассмотрения геометрического строения фазовой диаграммы системы  $ZrO_2-SiO_2-Al_2O_3$  необходимо принять во внимание следующие фазовые реакции, приведенные в табл. 1:

– неинвариантные реакции на поверхности ликвидуса, такие как две эвтектические:



– квазиперитектическую:

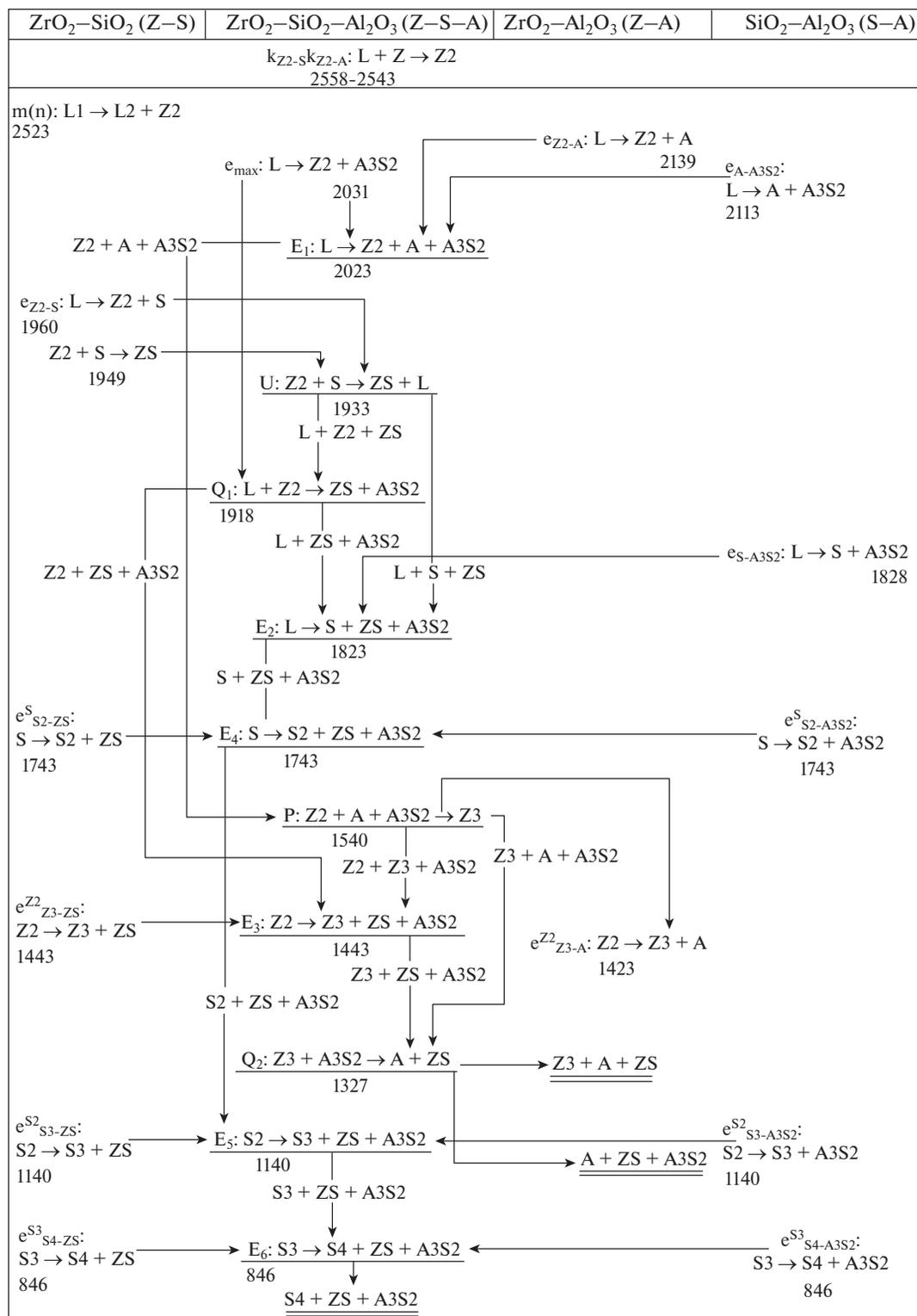


а также реакцию, протекающую при температуре 1933.15 К (рис. 1).

Следует обратить внимание на эту последнюю реакцию, обозначенную в работах [38–40] как перитектическая, или как III класса [41]. Если рассматривать только соотношения температур неинвариантных точек на ликвидусе, то, действительно, можно предположить, что эта реакция перитектическая:  $L + Z2 + S \rightarrow ZS$ . Однако необходимо принять во внимание, что обсуждаемой реакции, протекающей при температуре 1933.15 К, в бинарной системе Z–S предшествует не только эвтектическая реакция  $L \rightarrow Z2 + S$  при температуре 1960.15 К, но и образование циркона по реакции  $Z2 + S \rightarrow ZS$  при температуре 1949.15 К. Вследствие этого реакцию в трехкомпонентной системе при температуре 1933.15 К следует отнести ко II классу, что не позволяет считать ее перитектической.

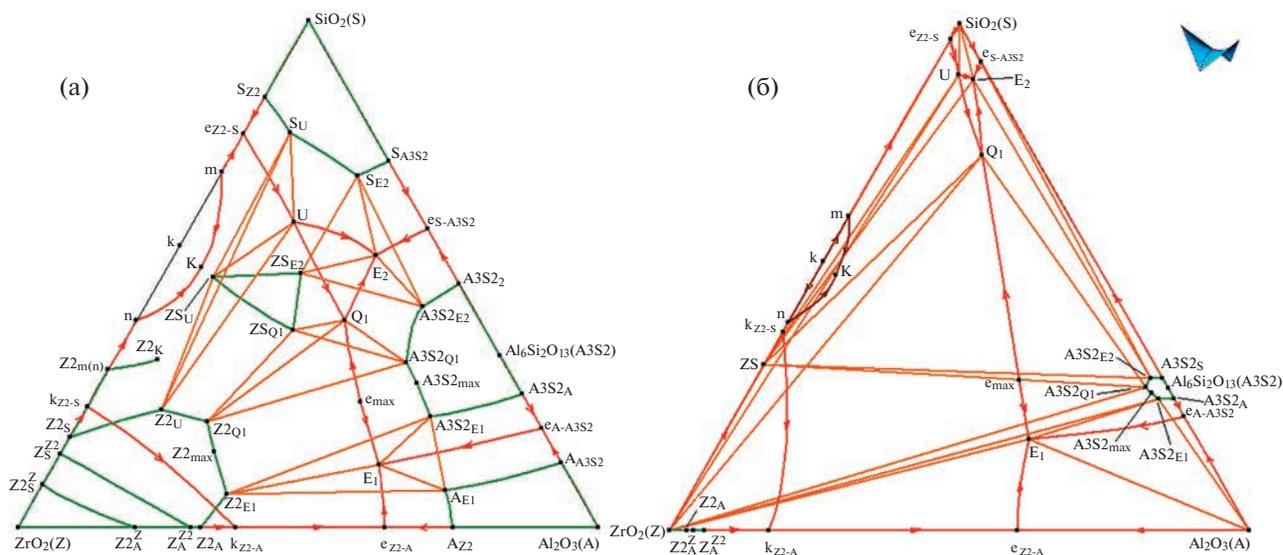
Ранее аналогичные фазовые диаграммы были подробно рассмотрены в различных публикациях [42–44]. В частности, проведено обсуждение особенностей фазовой диаграммы трехкомпонентной системы A–B–C, для которой характерно разложение промежуточной фазы R, устойчивой в субсолидусной области бинарной системы A–B. Для дополнительной идентификации пассивной роли расплава в неинвариантных реакциях  $A + B \rightarrow R + L$  и  $R \rightarrow A + B + L$  они обозначаются соответственно буквами U и Y, как и ранее в [44].

**Таблица 1.** Схема фазовых реакций системы  $ZrO_2-SiO_2-Al_2O_3$  (Z-S-A) с соединениями  $ZrSiO_4$  (ZS, циркон) и  $Al_6Si_2O_{13}$  ( $A_3S_2$ , муллит) и низкотемпературными полиморфными модификациями оксидов циркония ( $Z_2, Z_3$ ) и кремния ( $S_2, S_3, S_4$ )



Необходимо отметить, что при этом двум линиям UY соответствуют кристаллизации: эвтектическая  $L \rightarrow A + R$  и перитектическая  $L + B \rightarrow R$ .

В другом типе фазовой диаграммы трехкомпонентной системы A-B-C, как отмечено в работах [42–44], при протекании реакции U:  $A + B \rightarrow R + L$



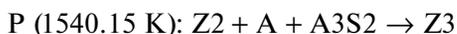
**Рис. 1.** 3D-модель изобарной фазовой диаграммы  $ZrO_2-SiO_2-Al_2O_3$  (Z-S-A) с соединениями  $ZrSiO_4$  (ZS) и  $Al_6Si_2O_{13}$  (A3S2): x-y проекции ликвидуса, солидуса, невариантных комплексов U-Z2U-ZSU-SU, Q1-A3S2Q1-Z2Q1-ZSQ1 и E1-Z2E1-AE1-A3S2E1, E2-SE2-ZSE2-A3S2E2, соответствующих реакциям U, Q1 и E1, E2 прототипа (а) и реальной системы (б).

при температуре  $T_U$  наблюдается образование промежуточной фазы R, причем при понижении температуры до  $T_{E1}$  и  $T_{E2}$  протекают эвтектические реакции  $L \rightarrow A + R$  и  $L \rightarrow B + R$  с выделением фазы R. Как известно [42–44], могут наблюдаться два характерных варианта образования фазовой диаграммы в системе A–B–C рассматриваемого типа: (а) с образованием эвтектик  $E_1$  и  $E_2$  при протекании реакций  $L \rightarrow A + R$  и  $L \rightarrow B + R$  соответственно [43, с. 285], а также (б) с образованием квазиперитектики Q и эвтектики E [44, с. 173]. Следует подчеркнуть, что именно к варианту (б) относится фазовая диаграмма системы  $ZrO_2-SiO_2-Al_2O_3$ . Таким образом, четырехфазное превращение

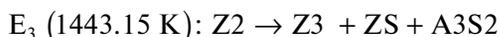


не является квазиперитектическим. Такому превращению соответствует образование циркона в присутствии расплава, поэтому и соответствующая невариантная точка обозначается буквой U, а не Q, как было указано выше.

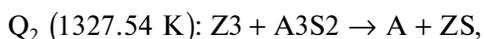
По завершении протекания реакций  $Q_1$  и  $E_1$  с участием получившихся продуктов протекают соответственно четырехфазная перитектоидная



и эвтектоидная

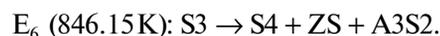
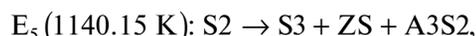
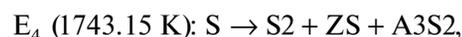


реакции. При дальнейшем охлаждении наблюдается квазиперитектоидная перегруппировка



в результате которой в подсистеме Z2–ZS–A3S2–A стабильная диагональ Z2–A3S2 при 1327 К сменяется на ZS–A [45].

При рассмотрении реакции  $E_2$  целесообразно отметить, что образующиеся в ней продукты  $S + ZS + A3S2$  проходят через цепочку полиморфных превращений эвтектоидного типа:



Таким образом, на основе информации о фазовых равновесиях в бинарных системах и об особенностях поверхностей ликвидуса трехкомпонентной системы, в субсолидусе системы  $ZrO_2-SiO_2-Al_2O_3$  следует ожидать появления еще шести невариантных реакций, в том числе четырех эвтектоидных ( $E_3-E_6$ ), квазиперитектоидной ( $Q_2$ ) и перитектоидной (P), как схематично представлено в табл. 1. Предложенная схема фазовых реакций, следовательно, является основой для дальнейшего построения трехмерной (3D) компьютерной модели фазовой диаграммы системы  $ZrO_2-SiO_2-Al_2O_3$ . К достоинствам настоящей работы следует отнести предложенное рассмотрение фазовых равновесий в твердофазной области с учетом всех полиморфных превращений, а также при переходе в область расплавов до температуры 3073 К в системе  $ZrO_2-SiO_2-Al_2O_3$ .

*Построение компьютерной 3D-модели фазовой диаграммы.* При построении пространственной компьютерной модели фазовой диаграммы используется модифицированный вариант схемы

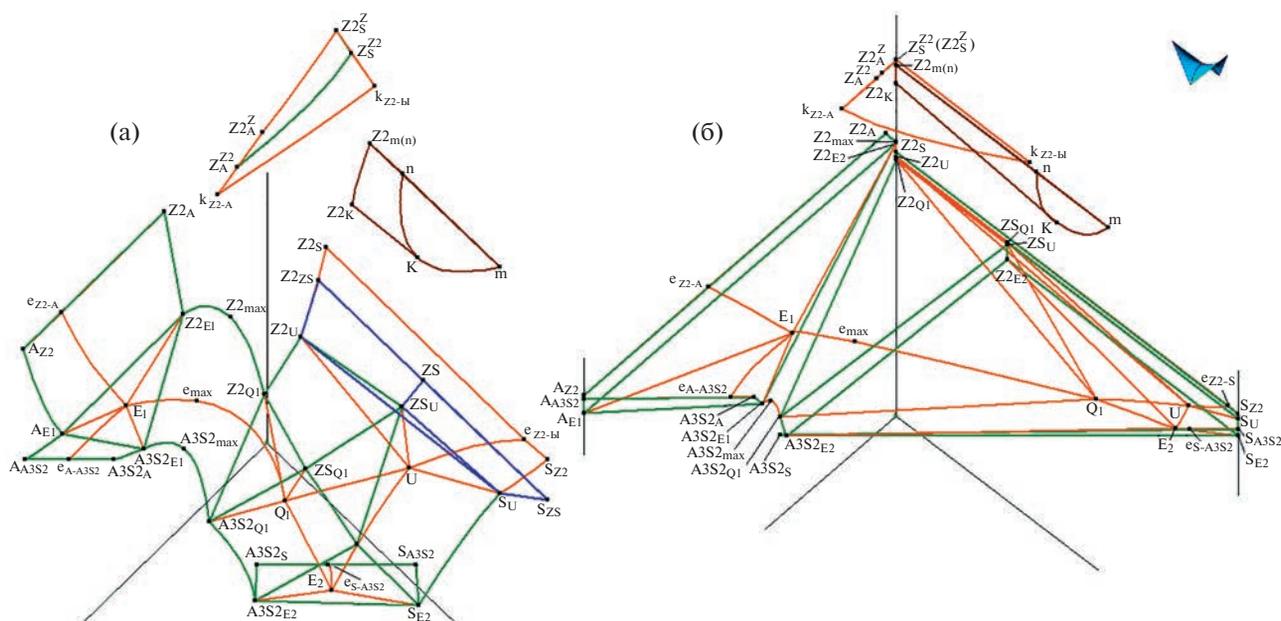


Рис. 2. Фрагмент 3D-схемы моно- и невариантных состояний с участием расплава прототипа (а) и реальной системы (б).

Шейла – схема моно- и невариантных состояний [16]. Модификация сводится к тому, что каждому участнику каждого трехфазного превращения указываются первая и последняя точки, в которых это превращение имеет место. Например, в схеме фазовых реакций (табл. 1) записана эвтектическая реакция  $L \rightarrow Z_2 + A$ , стрелка от которой идет к четырехфазному комплексу в тройную эвтектику  $E_1$ . На схеме моно- и невариантных состояний под этой реакцией добавляется запись  $e_{Z_2-A}E_1$  для жидкой фазы  $L$  и  $Z_2AZ_{E1}$  и  $AZ_2AE_1$  для твердых фаз  $Z_2$  и  $A$ . Графически этому соответствует отрезок  $Z_2AZ_2$  бинарной системы  $Z-A$  с точкой  $e_{Z_2-A}$  внутри и треугольник  $Z_{E1}AE_1A_3S2_{E1}$  с точкой  $E_1$  внутри (рис. 2а). Линия  $e_{Z_2-A}E_1$  показывает, как изменяется состав жидкой фазы, тогда как линии  $Z_2AZ_2$  и  $AZ_2AE_1$  отображают изменения составов твердых фаз. Эти три линии затем становятся направляющими линейчатых поверхностей на границах фазовой области. В результате появляется пространственный образ трехфазной области  $L + Z_2 + A$ .

Очевидно, что достаточно большая схема фазовых реакций (табл. 1) трансформируется с введенными обозначениями в более сложную схему моно- и невариантных состояний, поэтому в табличном виде в данной работе эта схема не приведена. Схема моно- и невариантных состояний преобразуется в трехмерную графическую схему с помощью программы PD Designer [19] (рис. 2). Сначала строятся все изотермические симплексы, соответствующие невариантным реакциям: треугольники для  $E_1-E_6$  и  $P$ , четырехугольники

для  $Q_1, Q_2, U$ . К ним подводятся (сначала – прямыми линиями) направляющие всех линейчатых поверхностей и, в итоге, получается 3D-схема моно- и невариантных состояний, фрагмент которой показан на рис. 2а. Если на полученный каркас достроить поверхности, имитирующие ликвидус, солидус, сольвус, трансус, это позволяет получить прототип фазовой диаграммы. Далее для перехода к 3D-модели фазовой диаграммы реальной системы (рис. 1б, 2б) базовые точки перемещаются в позиции, заданные реальными координатами, а затем корректируется кривизна линий и поверхностей.

Как следует из схемы фазовых реакций (табл. 1), построенные десять горизонтальных (изотермических) плоскостей-комплексов (каждый из которых разбивается на 4 симплекса) соответствуют невариантным превращениям  $U, P, Q_1, Q_2, E_1-E_6$ . С указанными десятью горизонтальными плоскостями-комплексами связаны 90 линейчатых поверхностей, в границах которых заключены 10 трехфазных областей с расплавом и 20 – без расплава, как отмечено в табл. 1.

После построения обсуждаемых горизонтальных плоскостей-комплексов и связанных с ними линейчатых поверхностей выполняется конструирование, прежде всего, шести поверхностей ликвидуса и купола расслаивания жидкости. В трехкомпонентной системе  $ZrO_2-SiO_2-Al_2O_3$  расслаивание проявляется в температурном интервале 2430–2550 К, тройная критическая точка имеет координаты  $ZrO_2 : SiO_2 : Al_2O_3 = 0.460 : 0.504 : 0.036$ . Поверхность расслаивания располагается в поле ликвидуса промежуточной поли-

морфной модификации оксида циркония (Z2), и ей соответствует складка на сопряженной поверхности солидуса.

На фазовой диаграмме системы  $ZrO_2-SiO_2-Al_2O_3$  с шестью поверхностями ликвидуса сопряжены шесть поверхностей солидуса. На рассматриваемой диаграмме состояния в равновесии находятся три полиморфные модификации оксида циркония и четыре модификации оксида кремния, попарно сосуществующие в пяти двухфазных областях (Z + Z2, Z2 + Z3 и S + S2, S2 + S3, S3 + S4), границами которых служат пять пар поверхностей трансуса. Основными границами остальных двухфазных областей в рассматриваемой трехкомпонентной системе являются 36 поверхностей сольвуса. В итоге T-x-y диаграмма системы  $ZrO_2-SiO_2-Al_2O_3$  состоит из 189 поверхностей и 70 фазовых областей.

*Визуализация фазовой диаграммы изо- и поли-термическими разрезами.* Поскольку муллит обладает ограниченной областью гомогенности [35, 36, 41, 42], на представленных на рис. 3б–5б разрезах, построенных с помощью 3D-модели, проявляется эта область, а также соответствующие двухфазные области с участием муллита. Однако при расчете фазовых равновесий в системе  $ZrO_2-SiO_2-Al_2O_3$  с использованием базы данных NUCLEA, представленных на рис. 3а–5а, указанные выше области не находят отражения из-за принятого допущения, что муллит является стехиометрическим соединением с нулевой областью гомогенности.

Отметим, что база данных NUCLEA основана на оптимизации массива экспериментальных данных о фазовых равновесиях и термодинамических свойствах в более чем трехстах двухкомпонентных и трехкомпонентных системах [14]. Минимизатор энергии Гиббса GEMINI2 [14] позволяет распространить результаты данной оптимизации на широкий спектр многокомпонентных систем, которые не рассматривались ранее при разработке базы данных NUCLEA. Равновесный набор фаз при этом определяется при минимизации энергии Гиббса для рассматриваемых состава и температуры с учетом всех возможных совокупностей фаз, сосуществующих в исследуемой системе.

Представленные на рис. 3а–5а политермическое сечение муллит (0, 0.28, 0.72)–оксид циркония (Z) с постоянным соотношением мольных долей A : S, равным 3 : 2 (соотношением массовых долей A : S, равным 2.55, рис. 3а,в), а также изотермические сечения при температурах 1836.15 К (рис. 4а) и 1932.5 К (рис. 5а) были рассчитаны с использованием базы данных NUCLEA и минимизатора энергии Гиббса GEMINI 2 [14, 46]. Важнейшей особенностью выполненных расчетов явилось то обстоятельство, что в базе данных NUCLEA принято рассматривать муллит  $Al_6Si_2O_{13}$

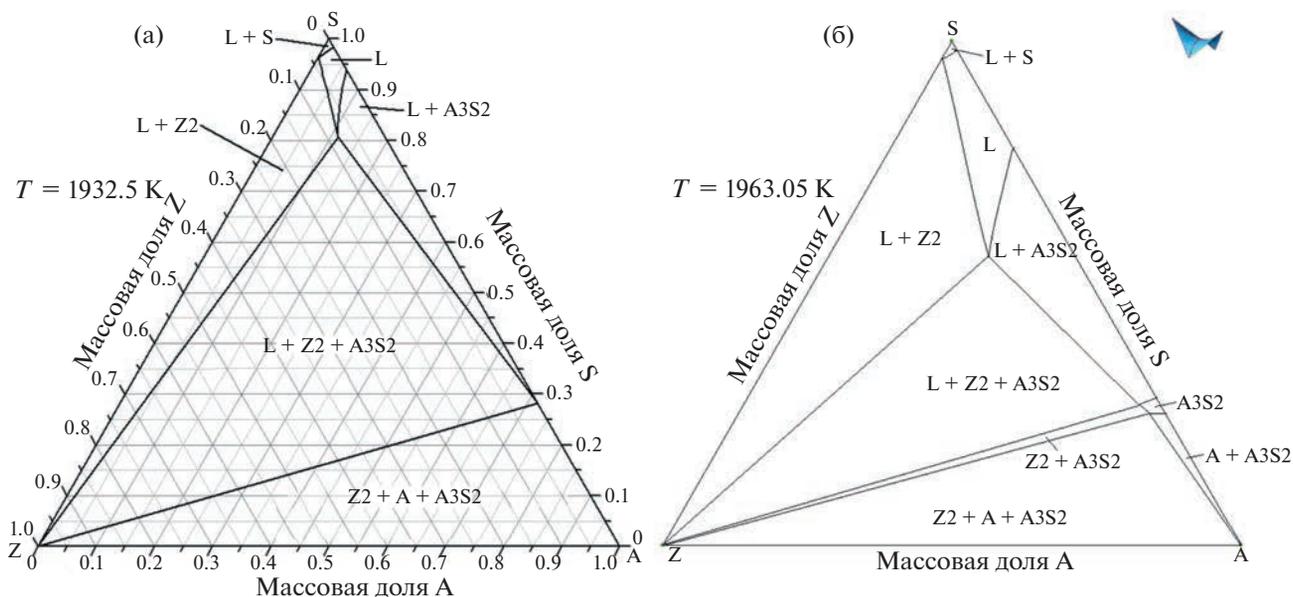
(A3S2) в бинарной системе S–A как соединение постоянного состава, плавящееся конгруэнтно, а также Z в бинарных системах Z–A и Z–S как соединение с нулевой областью гомогенности. Как следствие, на рассчитанных сечениях не наблюдаются твердые растворы на основе муллита и полиморфных модификаций  $ZrO_2$ . Это, однако, не вполне согласуется с более поздними достоверными данными об оптимизации фазовых равновесий в системах S–A [29, 47] и Z–A [26], где убедительно показано существование области гомогенности муллита, а также кубической (Z) и тетрагональной (Z2) полиморфных модификаций  $ZrO_2$ .

На политермическом разрезе (0, 0.28, 0.72)–Z (рис. 3а,в) при температурах ниже 1327.54 К, при которой происходит перегруппировка ( $Q_2$  в табл. 1), наблюдаются две области трехфазных равновесий  $Al_2O_3 + Al_6Si_2O_{13} + ZrSiO_4$  (A + A3S2 + ZS) и  $Al_2O_3 + ZrO_2 + ZrSiO_4$  (A + Z + ZS). Вследствие пренебрежения областью гомогенности муллита по оси, соответствующей нулевому содержанию оксида циркония, наблюдается только существование муллита вплоть до температуры его плавления, равной 2167.40 К. Необходимо также обратить внимание на отсутствие вплоть до температуры 1327.54 К каких-либо равновесий, при которых наблюдалось бы сосуществование муллита и  $ZrO_2$ .

Повышение температуры более 1327.54 К приводит к исчезновению отмеченных выше областей трехфазных равновесий. В связи с допущением, принятым в базе данных NUCLEA, что муллит является конгруэнтно плавящимся соединением постоянного состава, политермический разрез в системе  $ZrO_2-SiO_2-Al_2O_3$ , представленный на рис. 3а, по сути, является квазибинарным выше температуры 1327.54 К. По этой причине на фазовой диаграмме исследуемой системы появляется двухфазная область сосуществования муллита и оксида циркония (A3S2 + Z3) на всей протяженности изучаемого концентрационного сечения. Однако если считать, что муллит имеет область гомогенности, размерами которой пренебречь не представляется возможным, то по мере повышения температуры на разрезе наблюдаются следующие фазовые превращения (табл. 1): перегруппировка  $Q_2$ :  $Z3 + A3S2 \rightarrow A + ZS$  при 1327 К, выше которой находится область  $Z3 + A + A3S2$ , и эвтектидный полиморфный переход  $E_3$ :  $Z2 \rightarrow Z3 + A3S2 + ZS$  при 1443 К, выше которого становится видна область  $Z2 + A + A3S2$  (рис. 3б).

Двухфазное равновесие муллита с моноклинной (Z3), а затем, начиная с температуры 1478.00 К (рис. 3а), тетрагональной (Z2) модификациями оксида циркония сохраняется вплоть до температуры 2062.15 К, соответствующей появлению расплава на изучаемом концентрационном сечении





**Рис. 5.** Изотермическое сечение фазовой диаграммы системы  $ZrO_2-SiO_2-Al_2O_3$  (Z-S-A) при температуре 1932.5 К, рассчитанное с использованием базы данных NUCLEA (а) и построенное при помощи 3D-модели при 1963.05 К (б).

системы  $ZrO_2-SiO_2-Al_2O_3$ . Таким образом, при температуре 2062.15 К в равновесии находятся муллит (A3S2), тетрагональный диоксид циркония (Z2) и расплав (L), содержащий  $ZrO_2 : SiO_2 : Al_2O_3 = 0.316 : 0.193 : 0.491$  (мас. доля). Следует подчеркнуть, что выше указанной температуры на рассматриваемом сечении наблюдаются три фазовые области: L + A3S2, гомогенный расплав L и L + ZrO<sub>2</sub>. При температуре плавления муллита 2167.40 К область L + A3S2 исчезает. В области L + ZrO<sub>2</sub> наблюдается изменение полиморфной модификации ZrO<sub>2</sub> с тетрагональной (L + Z2) на кубическую (L + Z) со структурой флюорита при температуре 2650.10 К, а затем при дальнейшем повышении температуры до 2985.0 К – плавление ZrO<sub>2</sub>.

Изотермическое сечение, рассчитанное с использованием базы данных NUCLEA при температуре 1836.15 К (рис. 4а), на 1.74 К больше температуры эвтектики E<sub>2</sub> (рис. 4). Согласно результатам, полученным ранее с привлечением базы данных NUCLEA [45], тройная эвтектика E<sub>2</sub>: L → S + ZS + A3S2 наблюдается при температуре 1834.41 К и соответствует четырехфазному равновесию кристобалита, цирконна, муллита и расплава состава  $ZrO_2 : SiO_2 : Al_2O_3 = 0.031 : 0.935 : 0.034$ , выраженного в массовых долях. Следовательно, на разрезе на рис. 4а видны как фазовые равновесия с участием расплава, появившиеся выше температуры эвтектики E<sub>2</sub>, так и фазовые поля, соответствующие фазовым равновесиям в субсолидусной области, которые существуют при температурах ниже E<sub>2</sub>: A + A3S2 + ZS и A3S2 + Z + ZS. Из фазовых равновесий с участием расплава следует выделить три трехфазные области L + A3S2 + ZS, L + S + ZS

и L + A3S2 + S, а также двухфазное равновесие цирконна с расплавом L + ZS, отвечающее внутреннему полю ликвидуса цирконна.

В 3D-модели фазовой диаграммы системы  $ZrO_2-SiO_2-Al_2O_3$  тройная эвтектика E<sub>2</sub> имеет температуру 1823 К. Поэтому для получения разреза, соответствующего рассчитанному на основе базы данных NUCLEA (рис. 4а), была задана температура 1824 К. Указанный изотермический разрез показан на рис. 4б.

С повышением температуры до 1932.5 К, согласно результатам расчета, полученным при использовании базы данных NUCLEA, в рассматриваемой системе  $ZrO_2-SiO_2-Al_2O_3$  исчезают все фазовые равновесия с участием цирконна вследствие его разложения при температуре 1910 К. Поэтому на изотермическом сечении при 1932.5 К (рис. 5а) область расплава расширяется и в широком концентрационном интервале формируются фазовые поля L + A3S2 + Z2 и L + Z2 с участием тетрагональной (Z2) формы ZrO<sub>2</sub>, которые не наблюдались выше на рис. 4. При этой температуре, согласно результатам оптимизации с привлечением базы данных NUCLEA, в бинарной системе Z-S существует эвтектическая точка e<sub>Z2-S</sub>, отвечающая составу  $ZrO_2 : SiO_2 = 0.037 : 0.963$  (мас. доля). На рис. 5а это проявляется в касании областью расплава точки бинарной эвтектики e<sub>Z2-S</sub>. Однако необходимо подчеркнуть, что при построении разреза с использованием 3D-модели, рассмотренной в первой части данной работы, область расплава проходит через точку бинарной эвтектики e<sub>Z2-S</sub> при температуре 1960 К.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Построена компьютерная 3D-модель  $T$ - $x$ - $y$ -диаграммы  $ZrO_2$ - $SiO_2$ - $Al_2O_3$  с образованием соединений  $ZrSiO_4$  и  $Al_6Si_2O_{13}$ , состоящая из 189 поверхностей и 70 фазовых областей. Показано, что в субсолидусе возможно выполнение шести нон-вариантных превращений, обусловленных наличием полиморфных модификаций  $ZrO_2$  и  $SiO_2$ . Впервые проведено сопоставление изо- и политермических разрезов, найденных при построении пространственной компьютерной модели, с аналогичными сечениями, рассчитанными с использованием термодинамической базы данных NUCLEA [14]. Указанное сопоставление свидетельствует о корректности применения использованных подходов для описания фазовых равновесий в системе  $ZrO_2$ - $SiO_2$ - $Al_2O_3$  до температуры 3000 К.

## ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Государственной корпорации по атомной энергии «Росатом» в рамках научного проекта № 20-21-00056.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Claussen N., Jahn J. // J. Am. Ceram. Soc. 1980. V. 63. № 3–4. P. 228–229. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1980.tb10700.x>
2. Garvie R.C., Goss M.F., Marshall S., Urbani C. // Mater. Sci. Forum. 1988. V. 34–36. P. 681–688. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.34-36.681>
3. Frank M., Schweiger M., Rheinberger V., Höland W. // Glas. Ber. Glass Sci. Technol. 1998. V. 71. P. 345–348.
4. Höland W., Schweiger M., Frank M., Rheinberger V. // J. Biomed. Mater. Res. 2000. V. 53. № 4. P. 297–303. [https://doi.org/10.1002/1097-4636\(2000\)53:4<297::AID-JBM3>3.0.CO;2-G](https://doi.org/10.1002/1097-4636(2000)53:4<297::AID-JBM3>3.0.CO;2-G)
5. Gregory A.G., Veasey T.J. // J. Mater. Sci. 1971. V. 6. № 10. P. 1312–1321. <https://doi.org/10.1007/BF00552045>
6. Sales M., Alarcón J. // J. Mater. Sci. 1995. V. 30. № 9. P. 2341–2347. <https://doi.org/10.1007/BF01184584>
7. McCoy M.A., Heuer A.H. // J. Am. Ceram. Soc. 1988. V. 71. № 8. P. 673–677. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1988.tb06387.x>
8. Awano M., Takagi H., Kuwahara Y. // J. Am. Ceram. Soc. 1992. V. 75. № 9. P. 2535–2540. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1992.tb05608.x>
9. Белов Г.В., Аристова Н.М. // Математическое моделирование. 2017. Т. 29. № 6. С. 135–142. <http://mi.mathnet.ru/rus/mm/v29/i6/p135>
10. Ohnuma I., Ishida K. // Technol. Metal. Mater. Min. 2016. V. 13. № 1. P. 46–63. <https://doi.org/10.4322/2176-1523.1085>
11. Bakardjieva S., Barrachin M., Bechta S., Bezdzicka P., Bottomley D., Brissonneau L., Cheynet B., Dugne O., Fischer E., Fischer M., Gusarov V., Journeau C., Khabensky V., Kiselova M., Manara D., Piluso P., Sheindlin M., Tyrpekl V., Wiss T. // Ann. Nucl. Energ. 2014. V. 74. P. 110–124. <https://doi.org/10.1016/j.anucene.2014.06.023>
12. Kitagaki T., Yano K., Ogino H., Washiya T. // J. Nucl. Mater. 2017. V. 486. P. 206–215. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2017.01.032>
13. Björkqvall J., Stolyarova V.L. // Rapid Commun. Mass Spectrom. 2001. V. 15. № 10. P. 836–842. <https://doi.org/10.1002/rcm.251>
14. Bakardjieva S., Barrachin M., Bechta S., Bottomley D., Brissonneau L., Cheynet B., Fischer E., Journeau C., Kiselova M., Mezeniseva L., Piluso P., Wiss T. // Progr. Nucl. Energ. 2010. V. 52. № 1. P. 84–96. <https://doi.org/10.1016/j.pnucene.2009.09.014>
15. Kwon S.Y. Thermodynamic optimization of  $ZrO_2$ -containing systems in the  $CaO$ - $MgO$ - $SiO_2$ - $Al_2O_3$ - $ZrO_2$  system. Dissertation for the degree of Master of Engineering. Montreal, 2015. 113 p.
16. Lutsyk V.I., Vorob'eva V.P. // J. Therm. Anal. Calorim. 2010. V. 101. № 1. P. 25–31. <https://doi.org/10.1007/s10973-010-0855-0>
17. Lutsyk V.I., Vorob'eva V.P. // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. № 2. P. 188–207. <https://doi.org/10.1134/S0036023616020121>
18. Vorob'eva V.P., Zelenaya A.E., Lutsyk V.I., Sineva S.I., Starykh R.V., Novozhilova O.S. // J. Phase Equil. Diffus. 2021. V. 42. № 2. P. 175–193. <https://doi.org/10.1007/s11669-021-00863-3>
19. Lutsyk I.V., Zelenaya A.E., Zyryanov A.M. // Materials, Methods & Technologies. International Scientific Publications. 2008. V. 2. № 1. P. 176–184.
20. Lutsyk V.I., Vorob'eva V.P. // Russ. J. Phys. Chem. 2015. V. 89. № 10. P. 1715–1722. <https://doi.org/10.1134/S0036024415100192>
21. Lutsyk V.I., Vorob'eva V.P., Shodorova S.Ya. // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. № 7. P. 858–866. <https://doi.org/10.1134/S0036023616070123>
22. Vorob'eva V.P., Zelenaya A.E., Lutsyk V.I. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 6. P. 894–901. <https://doi.org/10.1134/S003602362106022X>
23. Vorob'eva V.P., Zelenaya A.E., Lutsyk V.I., Almjashev V.I., Vorozhtcov V.A., Stolyarova V.L. // Glass Phys. Chem. 2021. V. 47. № 6. P. 616–621. <https://doi.org/10.1134/S1087659621060328>
24. Buttermann W.C., Foster W.R. // Am. Mineral. 1967. V. 52. № 5–6. P. 880–885. <https://pubs.geoscience-world.org/msa/ammin/article-abstract/52/5-6/880/542223/Zircon-Stability-and-the-ZrO2-SiO2-Phase-Diagram>
25. Lakiza S.M., Lopato L.M. // J. Amer. Ceram. Soc. 1997. V. 80. № 4. P. 893–902. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1997.tb02919.x>
26. Lakiza S., Fabrichnaya O., Wang Ch., Zinkevich M., Aldinger F. // J. Eur. Ceram. Soc. 2006. V. 26. № 3. P. 233–246. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2004.11.011>
27. Toropov N.A., Galakhov F.Ya. // Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci. 1958. V. 7. № 1. P. 5–9. <https://doi.org/10.1007/BF01170853>

28. *Aramaki S., Roy R.* // J. Am. Ceram. Soc. 1962. V. 45. № 5. P. 229–242.  
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1962.tb11133.x>
29. *de Noirfontaine M.-N., Tusseau-Nenez S., Girod-Labianca C., Pontikis V.* // J. Mater. Sci. 2012. V. 47. № 3. P. 1471–1479.  
<https://doi.org/10.1007/s10853-011-5932-7>
30. *Яроцкая Е.Г., Федоров П.П.* // Конденсированные среды и межфазные границы. 2018. Т. 20. № 4. С. 537–544.  
<https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/626>
31. *Lambotte G., Chartrand P.* // J. Amer. Ceram. Soc. 2011. V. 94. № 11. P. 4000–4008.  
<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.04656.x>
32. *Igami Y., Ohi S., Miyake A.* // J. Amer. Ceram. Soc. 2017. V. 100. № 10. P. 4928–4937.  
<https://doi.org/10.1111/jace.15020>
33. *McMurdie H.F., Hall F.P.* // J. Am. Ceram. Soc. 1949. V. 32. № 1. P. 154–164.  
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1949.tb19765.x>
34. *Toropov N.A., Galakhov F.Ya.* // Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci. 1956. V. 5. № 2. P. 153–156.  
<https://doi.org/10.1007/BF01177636>
35. *Kwon S.Y., Jung I.-H.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2017. V. 37. № 3. P. 1105–1116.  
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.10.008>
36. *Будников П.П., Литваковский А.А.* // ДАН СССР. 1956. Т. 106. № 2. С. 267–270.
37. *Greca M.C., Emiliano J.V., Segadães A.M.* // J. Eur. Ceram. Soc. 1992. V. 9. № 4. P. 271–283.  
[https://doi.org/10.1016/0955-2219\(92\)90062-I](https://doi.org/10.1016/0955-2219(92)90062-I)
38. *Quereshi M.H., Brett N.H.* // Trans. Brit. Ceram. Soc. 1968. V. 67. № 11. P. 569–578.
39. *Pena P., De Aza S.* // J. Mater. Sci. 1984. V. 19. № 1. P. 135–142.  
<https://doi.org/10.1007/BF02403119>
40. *Pena P.* // Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr. 1989. V. 28. № 2. P. 89–96.
41. *Connell R.G.* // J. Phase Equilib. 1994. V. 15. № 1. P. 6–19.  
<https://doi.org/10.1007/BF02667677>
42. *Khaldoyanidi K.A.* // J. Struct. Chem. 2003. V. 44. № 1. P. 116–129.  
<https://doi.org/10.1023/A:1024941216224>
43. *Халдояниди К.А.* Фазовые диаграммы гетерогенных систем с трансформациями. Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2004. 382 с.
44. *Воробьева В.П.* Фазовые диаграммы состояния трех- и четырехкомпонентных систем: от топологии к компьютерным моделям. Дис. ... докт. ф.-м.н. Тюмень, 2012. 354 с.
45. *Vorozhtcov V.A., Yurchenko D.A., Almjashv V.I., Stolyarova V.L.* // Glass Phys. Chem. 2021. V. 47. № 5. P. 417–426.  
<https://doi.org/10.1134/S1087659621050175>
46. NUCLEA: Thermodynamic database for nuclear applications [Электронный ресурс] // Доступно по: <http://thermodata.online.fr/nuclea.html>. Ссылка активна на 25.12.2022 г.
47. *Mao H., Selleby M., Sundman B.* // J. Am. Ceram. Soc. 2005. V. 88. № 9. P. 2544–2551.  
<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00440.x>

## STATE DIAGRAM OF THE $ZrO_2-SiO_2-Al_2O_3$ SYSTEM WITH VISUALIZATION BY COMPUTER 3D-MODEL AND CALCULATION USING THE NUCLEA DATABASE

**V. P. Vorob'eva<sup>a</sup>, A. E. Zelenaya<sup>a</sup>, V. I. Lutsyk<sup>a</sup>, V. A. Vorozhtcov<sup>b,c</sup>,  
V. I. Almjashv<sup>b,d,e</sup>, and Academician of the RAS V. L. Stolyarova<sup>b,c,#</sup>**

<sup>a</sup> *Institute of Physical Materials Science of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 670047 Ulan-Ude, Russian Federation*

<sup>b</sup> *Institute of Silicate Chemistry of the Russian Academy of Sciences, 199034 Saint Petersburg, Russian Federation*

<sup>c</sup> *Saint Petersburg State University, 199034 Saint Petersburg, Russian Federation*

<sup>d</sup> *Alexandrov Research Institute of Technology, 188540 Sosnovy Bor, Russian Federation*

<sup>e</sup> *Ulyanov (Lenin) Saint Petersburg Electrotechnical University "LETI", 197376 Saint Petersburg, Russian Federation*

<sup>#</sup>*E-mail: v.stolyarova@spbu.ru*

The three-dimensional (3D) computer model of the isobaric phase diagram of the  $ZrO_2-SiO_2-Al_2O_3$  system with formation of the  $ZrSiO_4$  and  $Al_6Si_2O_{13}$  compounds is presented. The development of its geometric structure was carried out through the sequential construction of the phase reaction scheme, including all polymorphic transitions in the sub-solidus and the rearrangement of the interaction of binary compounds as well as zirconium and aluminum oxides, its transformation into the scheme of uni- and invariant states in the tabular and graphical (3D) forms, the construction of the prototype, and its transformation into a spatial model of the phase diagram of the real  $ZrO_2-SiO_2-Al_2O_3$  system. Features of the isothermal sections and isopleths of the phase diagram of the considered system calculated using the thermodynamic NUCLEA database are discussed in the comparison with the 3D model sections.

*Keywords:* phase diagram, computer simulation, zirconium oxide, silicon oxide, aluminium oxide