

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 544.344.3+546.831.4

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ 3D КОМПЬЮТЕРНОЙ МОДЕЛИ $T-x-y$ ДИАГРАММЫ
 $ZrO_2-SiO_2-Al_2O_3$ ДЛЯ РАЗРЕШЕНИЯ ПРОТИВОРЕЧИЙ
В ИСХОДНЫХ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

© 2021 г. В. П. Воробьева^a, А. Э. Зеленая^a, В. И. Луцык^a

^aИнститут физического материаловедения СО РАН, ул. Сахьяновой, 6, Улан-Удэ, 670047 Россия

*e-mail: vvorobjeva@mail.ru

Поступила в редакцию 08.02.2021 г.

После доработки 15.02.2021 г.

Принята к публикации 16.02.2021 г.

С учетом противоречивого мнения об образовании циркона ($ZrSiO_4$) в системе ZrO_2-SiO_2 (по перитектической либо перитектоидной реакции) построены два варианта прототипов трехмерной (3D) компьютерной модели $T-x-y$ диаграммы $ZrO_2-SiO_2-Al_2O_3$ и на них подробно рассмотрены возможные невариантные превращения в субсолидусе с участием полиморфных модификаций ZrO_2 и SiO_2 . Учитывая, что более поздняя публикация склоняется к образованию циркона по перитектоидной реакции, построена и может использоваться на практике 3D модель соответствующей $T-x-y$ диаграммы реальной системы $ZrO_2-SiO_2-Al_2O_3$, которую формируют 177 поверхностей и 67 фазовых областей.

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

DOI: 10.31857/S0044457X21060222

ВВЕДЕНИЕ

Инновационная керамика на основе ZTA-комбинации оксида алюминия и диоксида циркония чаще всего применяется в производстве изоляторов, датчиков, поршневых втулок и компонентов насоса, компонентов системы подачи жидкости, корпусов и носителей светодиодных чипов. Возможности применения высокотемпературной керамики все еще изучаются и пополняются новыми вариантами их использования.

В связи с этим возникает необходимость построения выверенных и согласованных с экспериментом компьютерных моделей фазовых диаграмм, образуемых ZTA вместе с оксидами как кремния, так и титана.

Система ZrO_2-SiO_2 содержит область несмешиваемости двух жидкостей и соединение $ZrSiO_4$ (циркон). Однако если авторы работы [1] считали, что циркон имеет инконгруэнтный характер плавления, то позднее было установлено разложение циркона в твердой фазе [2, 3]. Обзор мнений о строении $T-x$ диаграммы системы ZrO_2-SiO_2 представлен в [4, 5], а термодинамическими методами расчета все же подтверждается твердофазное разложение циркона [6, 7].

Экспериментальные данные [8–10] и результаты, полученные путем термодинамического

моделирования [11, 12], говорят об эвтектическом строении фазовой диаграммы системы $ZrO_2-Al_2O_3$ с образованием полиморфных модификаций ZrO_2 по эвтектоидному типу.

В системе $SiO_2-Al_2O_3$ по-разному интерпретируется характер плавления образующегося в ней соединения (муллита $Al_6Si_2O_{13}$). В работе [13] показано, что соединение плавится инконгруэнтно и имеют место две невариантные реакции: эвтектическая и перитектическая. Позднее авторы статьи [14] установили конгруэнтный характер плавления муллита и формирование двух эвтектических подсистем, что было подтверждено дальнейшими исследованиями [15]. Подробный анализ экспериментальных исследований системы $SiO_2-Al_2O_3$ приведен в [4, 16–18]. Фазовые диаграммы системы $SiO_2-Al_2O_3$, полученные в результате термодинамических методов расчета, тоже подтверждают конгруэнтный характер плавления муллита [19, 20].

Что касается тройной системы $ZrO_2-SiO_2-Al_2O_3$, то основные противоречия связаны со строением ликвидуса и, в частности, поверхности, соответствующей началу первичной кристаллизации циркона $ZrSiO_4$. В работах [21–23] представлены результаты исследований, в которых ликвидус состоит из четырех поверхностей, отвечающих

исходным компонентам и муллиту, и протеканием двух эвтектических реакций. В работах [24–27] показано образование уже не четырех, а пяти поверхностей первичной кристаллизации, в том числе внутреннего поля, соответствующего $ZrSiO_4$, и протекание четырех невариантных реакций.

Для разрешения перечисленных противоречий выбран такой подход к построению пространственных моделей изобарных фазовых диаграмм трехкомпонентных систем (T – x – y диаграмм), при котором каждая модель представляет собой геометрический объект трехмерного (3D) пространства в координатах состав–температура, составленный из нелинейчатых и линейчатых поверхностей [28–30].

Линейчатые поверхности формируются образующим отрезком и двумя направляющими линиями и являются границами соответствующего трехфазного превращения. Все другие поверхности (ликвидуса, солидуса, сольвуса, трансуса и т.п.) являются нелинейчатыми. Очевидно, что принцип образования линейчатой поверхности – это кинематический способ ее построения. Однако во многих случаях этот способ позволяет адекватно представлять и нелинейчатую поверхность тоже как перемещение образующего элемента по направляющим. В случаях, когда кинематический способ не может охватить всю поверхность (например, при наличии складки, т.е. разрыва растворимости), она разбивается на фрагменты. Тогда проблема адекватного представления поверхности сводится к склейке поверхности из фрагментов при обязательном контроле приравнивания производных в местах их склеивания. Технология создания пространственных моделей фазовых диаграмм из геометрических элементов реализована в программе “Конструктор фазовых диаграмм” (PD Designer) [31].

Сборка T – x – y диаграммы состояния из поверхностей и фазовых областей для построения пространственной (3D) компьютерной модели осуществляется в несколько шагов: 1) схема моно- и невариантных состояний в табличном и графическом виде; 2) прототип T – x – y диаграммы; 3) 3D компьютерная модель T – x – y диаграммы реальной системы.

Схема моно- и невариантных состояний в табличном виде представляет собой ту же схему фазовых реакций Шейла, только с приписанными траекториями изменения составов фаз в трехфазных превращениях. Это незначительное, на первый взгляд, дополнение позволяет сразу из схемы узнавать о полном составе T – x – y диаграммы, т.е. о количестве поверхностей, их типе (ликвидус, трансус, линейчатая и т.п.) и фазовых областях (сколько и каких). Далее табличная схема переводится в графическую форму. Сначала в координатах состав–температура строятся все

плоскости, отвечающие невариантным превращениям в тройной системе, затем к ним подводятся отрезки, концы которых обозначены в таблице и которые соответствуют изменениям составов фаз – участников трехфазных превращений [29].

Прототип получается из схемы моно- и невариантных состояний в графическом виде, к которой как на основу достраиваются нелинейчатые поверхности. Прототип – это некая идеальная конструкция фазовой диаграммы, которую затем нужно приближать к реальной. Для этого в него сначала вводят реальные координаты всех базовых точек, и вырождаются те поверхности, которые сливаются с ограничением остова диаграммы – ребрами и гранями призмы. Далее начинается борьба за точность и адекватное отображение имеющегося экспериментального материала либо полученного из разных источников, в том числе из термодинамических расчетов [30]. Для этого уточняется кривизна линий, поверхностей, и в итоге получается пространственная компьютерная модель конкретной T – x – y диаграммы. Процесс получения совершенной модели может быть долгим, он может потребовать дополнительных уточняющих экспериментов. Однако можно быть уверенным, что в построенной таким образом компьютерной модели T – x – y диаграммы нет методологических ошибок, вызванных некорректной интерпретацией эксперимента, и которые встречаются при построении фазовых диаграмм обычными традиционными методами [32, 33].

ПРОТИВОРЕЧИЯ В БИНАРНЫХ СИСТЕМАХ

Для выполнения первых двух этапов построения 3D компьютерной модели T – x – y диаграммы ZrO_2 – SiO_2 – Al_2O_3 – схемы моно- и невариантных состояний и построения прототипа – необходимо сначала разобраться с бинарными системами, представляя их схематично (рис. 1 и 2). Особая необходимость в этом возникает еще и потому, что исходные компоненты обладают полиморфизмом: ZrO_2 имеет три (кубическая, тетрагональная, моноклинная), а SiO_2 – четыре (кристобалит, тридимит, высокотемпературный и низкотемпературный кварц) полиморфные модификации.

Перед построением 3D компьютерной модели T – x – y диаграммы с помощью программы PD Designer все компоненты системы и образуемые соединения переобозначаются: ZrO_2 – SiO_2 – Al_2O_3 как A–B–C, соединение $ZrSiO_4$ как R1, $Al_6Si_2O_{13}$ как R2. Соответственно, полиморфные модификации ZrO_2 (A) с понижением температуры обозначаются как A, A1, A2, SiO_2 (B) – как B, B1, B2, B3 (рис. 1 и 2).

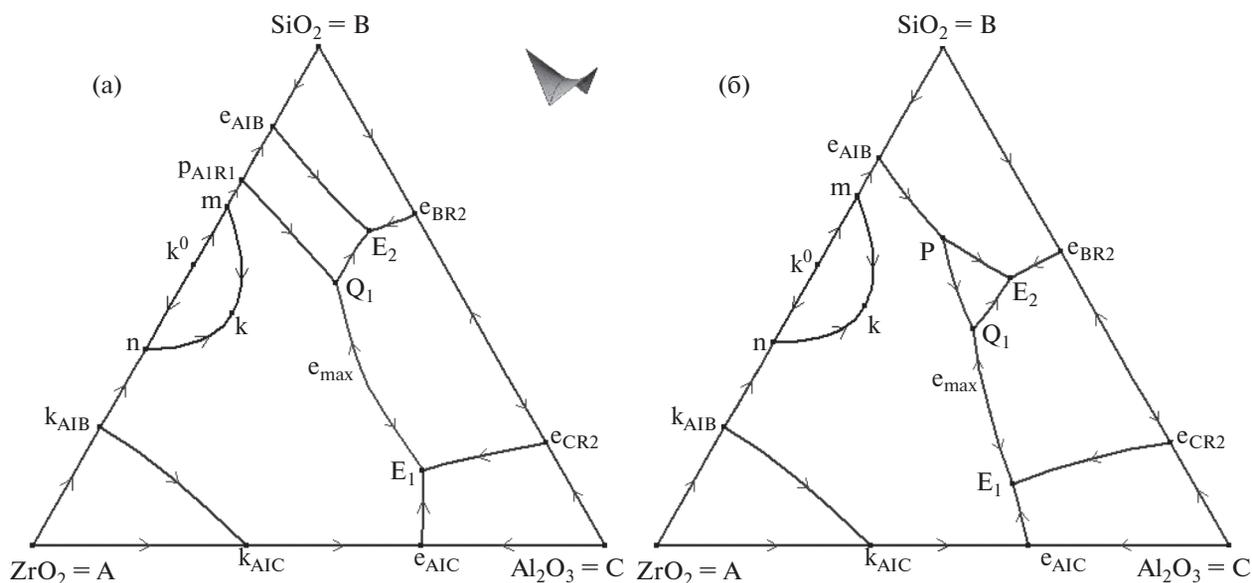


Рис. 3. Схемы ликвидуса T - x - y диаграммы ZrO_2 - SiO_2 - Al_2O_3 (A-B-C) в зависимости от образования соединения $ZrSiO_4$ (R1) по перитектической (а) или перитектоидной (б) реакции.

Аллотропия ZrO_2 (A) при высоких температурах проявляется в виде перитектической реакции $A \rightarrow A1 + L1$. Все остальные модификации ZrO_2 и SiO_2 образуются, скорее всего, по эвтектическим реакциям: $A1 \rightarrow A2 + R1$, $B \rightarrow B1 + R1$, $B1 \rightarrow B2 + R1$, $B2 \rightarrow B3 + R1$ в системе ZrO_2 - SiO_2 (A-B) и $B \rightarrow B1 + R2$, $B1 \rightarrow B2 + R2$, $B2 \rightarrow B3 + R2$ в системе SiO_2 - Al_2O_3 (B-C).

Помимо полиморфных переходов в системе ZrO_2 - Al_2O_3 (A-C) протекает эвтектическая реакция e_{A1C} : $L \rightarrow A1 + C$ (рис. 1а), а в системе SiO_2 - Al_2O_3 (B-C) формируются две подсистемы, разделенные соединением $Al_6Si_2O_{13}$ (R2) (рис. 1б), в каждой из которых тоже протекают эвтектические реакции e_{BR2} : $L \rightarrow B + R2$ и e_{CR2} : $L \rightarrow C + R2$.

В системе ZrO_2 - SiO_2 (A-B) имеет место расслаивание жидкости: $L1 \rightarrow L2 + A1$ (рис. 2). Основное противоречие в этой системе состоит в различных трактовках способа образования соединения $ZrSiO_4$ (R1): либо по перитектической реакции p_{A1R1} : $L2 + A1 \rightarrow R1$ [1] (рис. 2а), либо по перитектоидной реакции p_{A1B} : $A1 + B \rightarrow R1$ [2-7] (рис. 2б). В зависимости от способа образования циркона эвтектическая реакция либо следует за перитектической e_{A1R1} : $L2 \rightarrow A1 + R1$ (рис. 2а), либо предшествует перитектоидной e_{A1B} : $L2 \rightarrow A1 + B$ (рис. 2б).

ВАРИАНТЫ 3D КОМПЬЮТЕРНОЙ МОДЕЛИ

Для тройной системы ZrO_2 - SiO_2 - Al_2O_3 (A-B-C), следуя логике ее моно- и невариантных реакций, можно сформировать две схемы, соот-

ветствующие двум вариантам образования циркона (табл. 1).

В случае его образования в бинарной системе A-B по перитектической реакции (рис. 2а) в тройной системе формируется поле ликвидуса, отвечающее первичной кристаллизации циркона и его участию в невариантных реакциях Q1: $L + A1 \rightarrow R1 + R2$ и E2: $L \rightarrow B + R1 + R2$ (рис. 3а, табл. 1а). Кроме них в системе выполняется еще одна эвтектическая реакция E1: $L \rightarrow A1 + C + R2$. Из схемы также видно, что, помимо уже упомянутых невариантных реакций E1, Q1 и E2, в субсолидусе следует ожидать одну квазиперитектоидную реакцию Q2 и четыре эвтектоидные реакции E3-E6.

В целом, согласно табл. 1а, T - x - y диаграмма должна состоять из 165 поверхностей, включая шесть поверхностей ликвидуса и шесть – солидуса, купол расслаивания жидкости, 32 поверхности сольвуса и 10 – трансуса, восемь комплексов, соответствующих невариантным реакциям и поделенных каждый на четыре симплекса, 78 линейчатых поверхностей (27 – границы трехфазных областей с расплавом, 51 – границы трехфазных областей без расплава). Эти поверхности служат границами 64 фазовых областей: 10-ти однофазных (A, A1, A2, B, B1, B2, B3, C, R1, R2), шести двухфазных с расплавом L + I и одной L1 + L2, 21-й двухфазной области без расплава I + J, восьми трехфазных с расплавом L + I + J, а также L1 + L2 + A1 и 17-ти трехфазных областей без расплава I + J + K.

Другой вариант бинарной системы A-B с образованием циркона по перитектоидной реакции

Таблица 1. Схемы моно- и неинвариантных состояний системы $ZrO_2-SiO_2-Al_2O_3$ (A–B–C) для двух вариантов образования соединения $ZrSiO_4$ (R1)

а) по перитектической реакции (рис. 2а, рис. 3а)

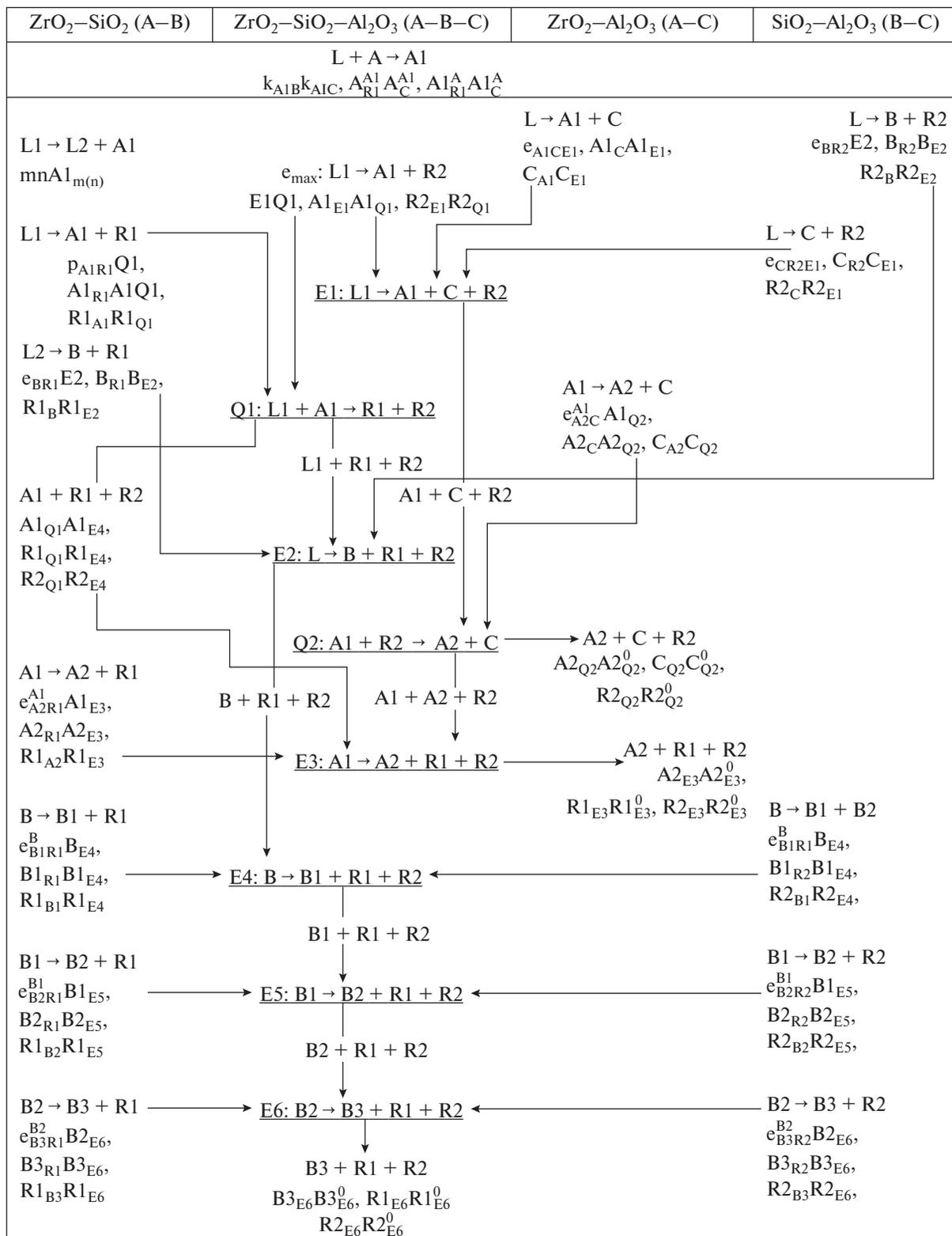
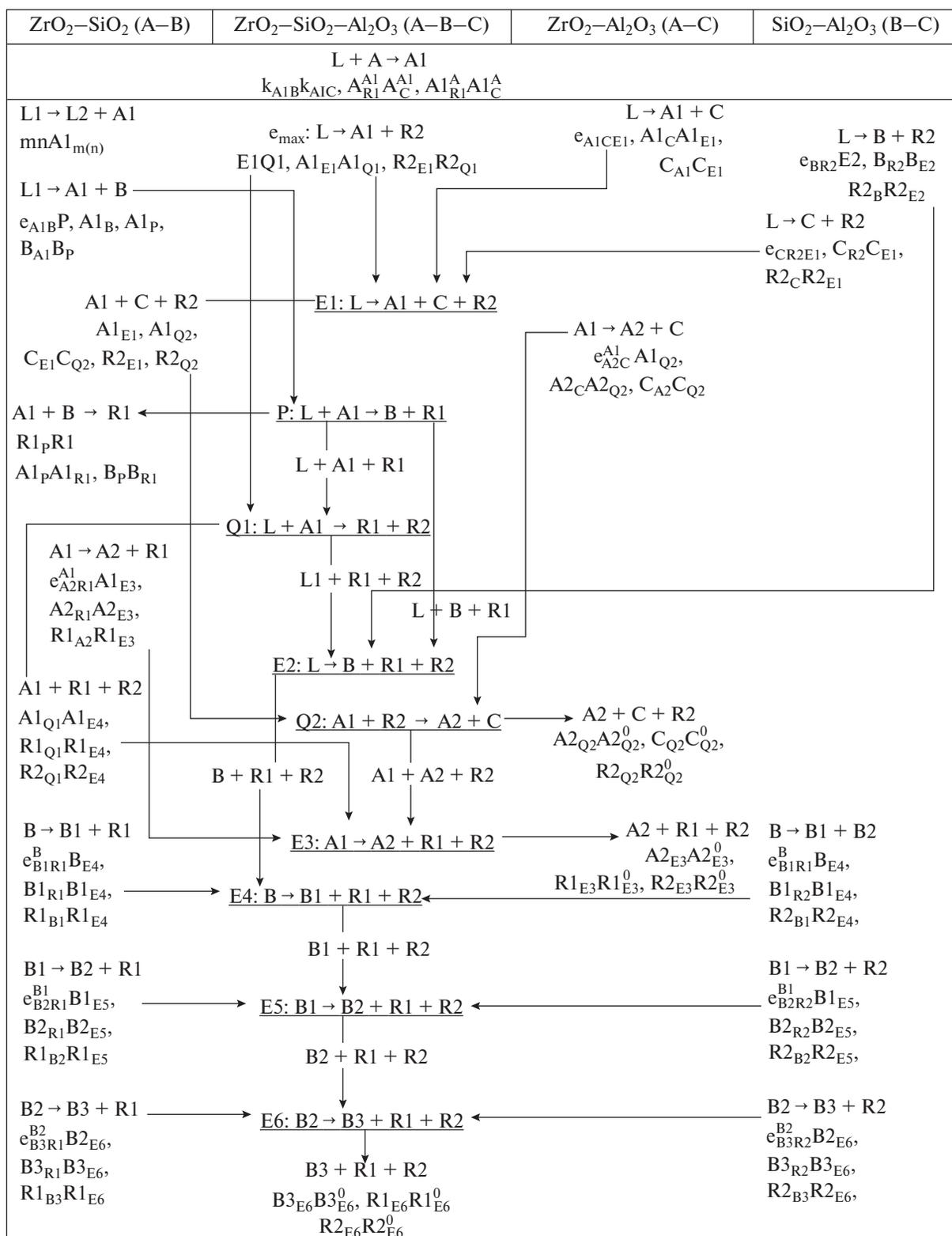


Таблица 1. Окончание

б) по перитектоидной реакции (рис. 2б; рис. 3б)



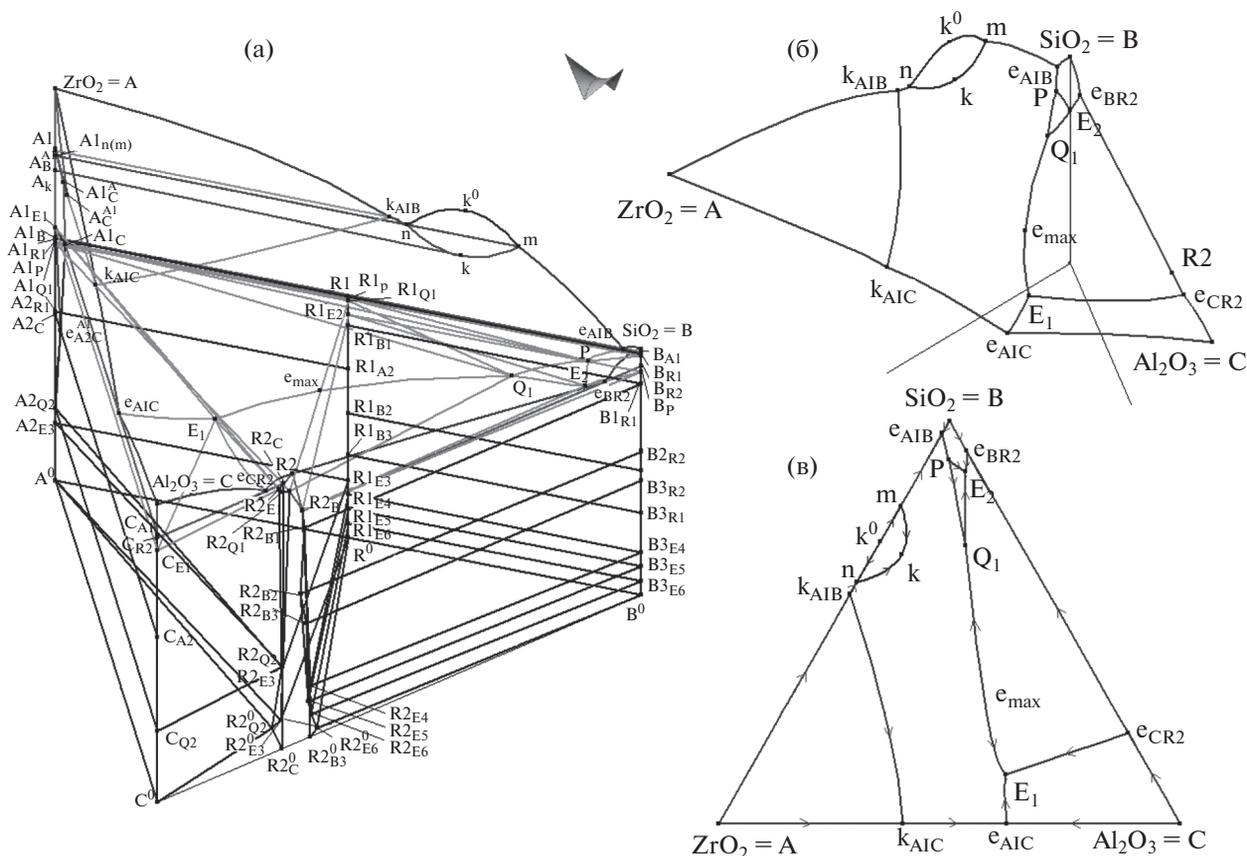


Рис. 4. 3D компьютерная модель T - x - y диаграммы ZrO_2 - SiO_2 - Al_2O_3 (A-B-C) с соединениями $Al_6Si_2O_{13}$ (R2) и $ZrSiO_4$ (R1), образованным по перитектоидной реакции $ZrO_2 + SiO_2 \rightarrow ZrSiO_4$ (или $A1 + B \rightarrow R1$): T - x - y диаграмма (а); T - x - y (б) и x - y (в) проекции поверхностей ликвидуса.

приводит к формированию внутреннего поля ликвидуса R1 и, кроме уже упомянутых реакций Q1 и E2, еще одной неинвариантной реакции перитектического типа P: $L + A1 + B \rightarrow R1$ (рис. 3б; табл. 1б). В этом варианте, как и в предыдущем, выполняется еще одна эвтектическая реакция E1: $L \rightarrow A1 + C + R2$, а в субсолидусе – одна квазиперитектоидная Q2 и четыре эвтектоидные реакции E3–E6.

Итоговая T - x - y диаграмма в этом случае состоит из 177 поверхностей, включая шесть пар поверхностей ликвидус + солидус, купол расщепления жидкости, 34 поверхности сольвуса и 10 – трансуса, девять комплексов, соответствующих неинвариантным реакциям и поделенных каждый на четыре симплекса, 84 линейчатых поверхностей (30 – границы трехфазных областей с расплавом, 54 – границы трехфазных областей без расплава), которые разграничивают 67 фазовых областей, в том числе 10 однофазных (A, A1, A2, B, B1, B2, B3, C, R1, R2); шесть двухфазных с расплавом L + I, а также одну область L1 + L2, 22 двухфазные без расплава I + J, девять трехфазных

с расплавом L + I + J и одну L1 + L2 + A1, 18 трехфазных без расплава I + J + K.

Из известной информации по тройной системе есть лишь сведения по ликвидусу [21–27], которым отвечает второй вариант образования циркона – по перитектоидной реакции (рис. 3в). После решения о том, что соединение R1 все-таки образуется не по перитектической, а по перитектоидной реакции, строится соответствующий этому варианту прототип, который затем переводится в 3D модель T - x - y диаграммы реальной системы (рис. 4).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Таким образом, в результате сборки из поверхностей и фазовых областей была получена 3D компьютерная модель изобарной фазовой диаграммы ZrO_2 - SiO_2 - Al_2O_3 . Она предоставляет следующие возможности: 2D и 3D визуализацию любыми проекциями и сечениями; сравнение модельных разрезов с сечениями, полученными экспериментально; верификацию и поиск рассо-

гласований в данных по диаграмме, построенной разными исследователями; построение разных вариантов одной и той же $T-x-y$ диаграммы в случае принципиальных расхождений по данным, полученным из разных источников; конструирование $T-x-y$ диаграммы даже при отсутствии некоторых данных, т.е. прогнозирование элементов диаграммы.

Очевидно, что для уточнения рассмотренной системы и, соответственно, 3D модели требуются дополнительные экспериментальные исследования. Однако и теперь построенная модель дает возможность получать дополнительные данные об изучаемой системе по запросу пользователя, что значительно сокращает объем экспериментальной работы.

Важно отметить, что в исследуемой фазовой диаграмме ограниченная растворимость SiO_2 , Al_2O_3 и ZrSiO_4 пренебрежимо мала, тем не менее ни одна из поверхностей и фазовых областей не “потерялась”. Поскольку все они, даже в вырожденном виде, учтены в 3D модели. Вследствие этого модельная $T-x-y$ диаграмма защищена от ошибок в представлении геометрического объекта в целом.

А сам подход к построению пространственных компьютерных моделей фазовых диаграмм тройных и более сложных систем в виде сборки из поверхностей и фазовых областей той же размерности открывает большие перспективы в цифровизации материаловедения [34].

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке, согласно проекту РФФИ-Росатом № 20-21-00056.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Geller R.F., Lang S.M. // J. Am. Ceram. Soc. 1949. V. 32. № 12. P. 157.
2. Toropov N.A., Galakhov F.Ya. // Bull. Acad. Sci. USSR, Division of Chemical Science. 1956. № 5. P. 153. [Торопов Н.А., Галахов Ф.Я. // Изв. АН СССР. 1956. № 2. С. 157.] <https://doi.org/10.1007/BF01177636>
3. Buttermann W.C., Foster W.R. // Am. Mineral. 1967. V. 52. № 5–6. P. 880.
4. Бережной А.С. Многокомпонентные системы окислов. Киев: Наук. думка, 1970. 542 с.
5. Альмяшев В.И., Гусаров В.В., Хабенский В.Б. // Технологии обеспечения жизненного цикла ЯЭУ. 2020. Т. 20. № 2. С. 80.
6. Kamaev D.N., Archugov S.A., Mikhailov G.G. // Russ. J. Appl. Chem. 2005. V. 78. P. 200. [Камаев Д.Н., Арчугов С.А., Михайлов Г.Г. // Журн. прикл. химии. 2005. Т. 78. № 2. С. 207.] <https://doi.org/10.1007/s11167-005-0259-2>
7. Kwon S.Y., Jung I.-H. // J. Eur. Ceram. Soc. 2017. V. 37. № 3. P. 1105. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.10.008>
8. Lakiza S.M., Lopato L.M. // J. Am. Ceram. Soc. 1997. V. 80. № 4. P. 893. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1997.tb02919.x>
9. Fischer G.R., Manfredo L.J., McNally R.N., Doman R.C. // J. Mater. Sci. 1981. V. 16. P. 3447.
10. Jerebtsov D.A., Mikhailov G.G., Sverdina S.V. // Ceram. Int. 2000. V. 26. P. 821. [https://doi.org/10.1016/S0272-8842\(00\)00023-7](https://doi.org/10.1016/S0272-8842(00)00023-7)
11. Lakiza S., Fabrichnayab O., Wang Ch. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2006. V. 26. P. 233. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2004.11.011>
12. Fabrichnaya O., Aldinger F. // Z. Metallkd. 2004. V. 95. P. 27. <https://doi.org/10.3139/146.017909>
13. Bowen N.L., Greig J.W. // J. Am. Ceram. Soc. 1924. V. 7. № 4. P. 238. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1924.tb18190.x>
14. Toropov N.A., Galakhov F.Ya. // Bull. Acad. Sci. USSR, Division of Chemical Science. 1958. V. 7. № 1. P. 5. [Торопов Н.А., Галахов Ф.Я. // Изв. АН СССР. 1958. Т. 7. № 1. С. 8.] <https://doi.org/10.1007/BF01170853>
15. Aramaki S., Roy R. // J. Am. Ceram. Soc. 1962. V. 45. № 5. P. 229. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1962.tb11133.x>
16. Levin E.M., Robbins C.R., McMurdie H.F. Phase Diagrams for Ceramists. Ohio: American Ceramic Society, 1964. 600 p.
17. Атлас шлаков. Справочник: пер. с нем. / Под ред. Куликова И.С. М.: Металлургия, 1985. 208 с.
18. Strelov K.K., Kashcheev I.D. // Refractories. 1995. V. 36. № 7-8. P. 244. <https://doi.org/10.1007/BF02227394>
19. Fabrichnaya O., Costa e Silva A., Aldinger F. // Z. Metallkd. 2004. V. 95. № 9. P. 793. <https://doi.org/10.3139/146.017909>
20. de Noirfontaine M.N., Tusseau-Nenez S., Girod-Labianca C. et al. // J. Mater. Sci. 2012. V. 47. P. 1471. <https://doi.org/10.1007/s10853-011-5932-7>
21. Будников П.П., Литваковский А.А. // Докл. АН СССР. 1956. Т. 106. № 2. С. 267.
22. Greca M.C., Emiliano J.V., Segadães A.M. // J. Eur. Ceram. Soc. 1992. V. 9. P. 271. [https://doi.org/10.1016/0955-2219\(92\)90062-1](https://doi.org/10.1016/0955-2219(92)90062-1)
23. Ferrari C.R., Rodrigues J.A. // Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio. 2003. V. 42. P. 15.
24. Quereshi M.H., Brett N.H. // Trans. Brit. Ceram. Soc. 1968. V. 67. № 11. P. 569.
25. Pena P., De Aza S. // J. Mater. Sci. 1984. V. 19. P. 135. <https://doi.org/10.1007/BF02403119>
26. Pena P. // Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr. 1989. V. 28. P. 89.

27. *Sánchez Soto P.J., Pérez Rodríguez J.L.* // Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr. 1998. V. 37. P. 359.
28. *Lutsyk V.I., Vorob'eva V.P.* // J. Therm. Anal. Calorim. 2010. V. 101. № 1. P. 25.
<https://doi.org/10.1007/s10973-010-0855-0>
29. *Lutsyk V.I., Vorob'eva V.P.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. № 2. P. 188. [Луцык В.И., Воробьева В.П. // Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61. № 2. С. 200.]
<https://doi.org/10.1134/S0036023616020121>
30. *Vorob'eva V.P., Zelenaya A.E., Lutsyk V.I. et al.* // J. Phase Equil. Diffuse. 2021.
<https://doi.org/10.1007/s11669-021-00863-3>
31. *Lutsyk I.V., Zelenaya A.E., Zyryanov A.M.* // J. Materials, Methods Technologies. Int. Scien. Publ. 2008. V. 2. № 1. P. 176.
32. *Lutsyk V.I., Vorob'eva V.P.* // Russ. J. Phys. Chem. 2015. V. 89. № 10. P. 1715. [Луцык В.И., Воробьева В.П. // Журн. физ. химии. 2015. Т. 89. № 10. С. 1511.]
<https://doi.org/10.1134/S0036024415100192>
33. *Lutsyk V.I., Vorob'eva V.P., Shodorova S.Ya.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. № 7. P. 858. [Луцык В.И., Воробьева В.П., Шодорова С.Я. // Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61. № 7. С. 898.]
<https://doi.org/10.1134/S0036023616070123>
34. *Солиев Л.* // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 2. С. 212.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X2002018X>