



Обзор

Обзорная статья

УДК 544.344+666.3

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12397>**Фазовые превращения в системах, образованных оксидами титана, кремния, алюминия, циркония: прогноз и моделирование фазовых диаграмм. Обзор**В. И. Луцык, А. Э. Зеленая[✉], В. П. ВоробьеваФГБУН Институт физического материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук,
ул. Сахьяновой, 6, Улан-Удэ 670047, Российская Федерация**Аннотация**

Проведен и представлен обзор вариантов фазовых диаграмм двойных и тройных систем, образующих четырехкомпонентную систему $TiO_2-Al_2O_3-SiO_2-ZrO_2$.

Построены пространственные (трехмерные – 3D) компьютерные модели изобарных фазовых диаграмм четырех тройных оксидных систем (и их вариантов, в случае противоречий в исходных данных, полученных разными исследователями), образующих данную четверную систему, а также проведен прогноз геометрического строения ее фазовой диаграммы. Для этого была выбрана технология конструирования модели фазовой диаграммы, как геометрического объекта трехмерного (3D) или четырехмерного (4D) пространства в координатах «состав-температура», сборкой (гипер)поверхностей (нелинейчатых и линейчатых) и/или фазовых областей.

В результате:

– для системы $TiO_2-Al_2O_3-SiO_2$ рассмотрены возможные варианты строения поверхностей ликвидуса, связанные с различными представлениями об образовании соединений в двойной системе $TiO_2-Al_2O_3$ (Al_2TiO_5 плавится конгруэнтно или инконгруэнтно, обладает свойством полиморфизма или нет);

– для систем $TiO_2-Al_2O_3-ZrO_2$ и $TiO_2-SiO_2-ZrO_2$ разработаны 3D-модели фазовых диаграмм при температурах выше 1280 и 1400 °С, соответственно. Ограничения по температурам обоснованы неоднозначностью описания строения субсолидных областей в ограниченной бинарной системе TiO_2-ZrO_2 ;

– так как в системе $ZrO_2-SiO_2-Al_2O_3$ основные противоречия связаны с типом фазовой реакции образования циркония (перитектической или перитектоидной), то построена 3D-модель фазовой диаграммы по второму варианту с образованием внутреннего поля ликвидуса, соответствующего первичной кристаллизации $ZrSiO_4$.

Для всех четырех систем выведено строение фазовых диаграмм в субсолидусе и показано, что в этих системах с понижением температуры дважды происходит смена триангуляции.

Для четверной системы $TiO_2-Al_2O_3-SiO_2-ZrO_2$ выведена схема фазовых реакций с участием расплава, включающая шесть пятифазных невариантных реакций: две перитектические, две эвтектические и две – квазиперитектические.

Ключевые слова: фазовые диаграммы, компьютерное моделирование, четырехмерная визуализация, оксиды титана, алюминия, кремния, циркония

Источник финансирования: исследование выполнено в соответствии с госзаданием ФГБУН Институт физического материаловедения СО РАН, проект № 0270-2024-0013.

Для цитирования: Луцык В. И., Зеленая А. Э., Воробьева В. П. Фазовые превращения в системах, образованных оксидами титана, кремния, алюминия, циркония: прогноз и моделирование фазовых диаграмм. Обзор. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2024;26(4): 666–686. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12397>

For citation: Lutsyk V. I., Zelenaya A. E., Vorob'eva V. P. Phase transformations in systems formed by titanium, silicon, aluminum, and zirconium oxides: Phase diagrams prediction and modeling. Review. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(4): 666–686. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12397>

✉ Зеленая Анна Эдуардовна, e-mail: zel_ann@mail.ru

© Луцык В. И., Зеленая А. Э., Воробьева В. П., 2024



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

Инновационная керамика на основе ZTA – комбинации оксидов циркония, титана и алюминия – имеет широкое практическое применение. В связи с этим возникает необходимость описания выверенных и согласованных с экспериментом изобарных фазовых диаграмм как тройных систем, образуемых ZTA вместе с SiO_2 , так и четверной системы TiO_2 - Al_2O_3 - SiO_2 - ZrO_2 . В образующих ее фазовых диаграммах бинарных систем много противоречий, которые связаны с разногласиями по свойствам образующихся в них соединений (наличию или отсутствию полиморфизма, характеру образования и типу плавления).

2. Литературный обзор

Известно, что оксиды кремния и циркония, формирующие вместе с оксидами титана и алюминия систему TiO_2 - Al_2O_3 - SiO_2 - ZrO_2 , имеют несколько полиморфных модификаций. У оксида циркония (IV) их три: кубическая c - ZrO_2 , тетрагональная t - ZrO_2 , моноклинная m - ZrO_2 [1–3]. Оксид кремния (IV) имеет четыре модификации: кристобалит cr - SiO_2 , тридимит tr - SiO_2 , высокотемпературный HQ - SiO_2 и низкотемпературный LQ - SiO_2 кварцы [1].

2.1. Двойные системы, образующие четырехкомпонентную систему TiO_2 - Al_2O_3 - SiO_2 - ZrO_2

Из рассматриваемых шести бинарных систем, образующих TiO_2 - Al_2O_3 - SiO_2 - ZrO_2 , система Al_2O_3 - ZrO_2 имеет самое простое геометрическое строение (рис. 1а). Экспериментальные [2–5] и термодинамически рассчитанные [6, 7] данные говорят об эвтектической реакции между Al_2O_3 и тетрагональной формой оксида циркония (t - ZrO_2), метатектическим c - $\text{ZrO}_2 \rightarrow t$ - $\text{ZrO}_2 + L$ полиморфным переходом и переходом от тетрагональной формы t - ZrO_2 к моноклинной m - ZrO_2 по эвтектоидному типу [2].

В эвтектической системе TiO_2 - SiO_2 (рис. 1б) кроме расслаивания жидкости происходят три полиморфных перехода от кристобалита cr - SiO_2 к тридимиту tr - SiO_2 и далее – к высоко- и низкотемпературным кварцам HQ - SiO_2 и LQ - SiO_2 . Существует большое количество работ, посвященных этой системе [8–21]. Все исследователи сходятся в одном: в системе имеет место расслаивание жидкости и образование эвтектики. Различаются их мнения только в значениях координат эвтектики и размерах области несмешиваемости жидкости как по составу, так и по температуре.

Система SiO_2 - ZrO_2 (рис. 1в) содержит область несмешиваемости двух жидкостей и соединение ZrSiO_4 (циркон) [22–26]. Основные различия в публикациях по этой системе касаются типа фазовой реакции, по которой он образуется: перитектической [22] или перитектоидной. Более современные исследования подтверждают перитектоидный характер реакции [25]: tr - $\text{SiO}_2 + t$ - $\text{ZrO}_2 \rightarrow \text{ZrSiO}_4$ с участием тридимита и тетрагональной формы оксида циркония. В субсолидусе циркон участвует в низкотемпературных полиморфных переходах, в которых также принимают участие полиморфные формы SiO_2 и ZrO_2 . В «ликвидусной» части фазовой диаграммы имеют место высокотемпературный метатектический переход от c - ZrO_2 к t - ZrO_2 , расслаивание жидкости и образование эвтектики. Обзор мнений о строении фазовой диаграммы ZrO_2 - SiO_2 представлен в [23–26].

В описаниях системы Al_2O_3 - SiO_2 имеются различия в интерпретации характера плавления муллита (в основном, со стехиометрией $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$). В работах [27–48] его определяют либо как конгруэнтный, и тогда муллит разбивает систему на две эвтектические подсистемы (рис. 1г), либо как инконгруэнтный, и тогда образование муллита происходит по перитектической реакции.

Система TiO_2 - ZrO_2 имеет обширную историю исследования, основные различия при ее описании касаются области существования титаната циркония (рис. 1д). Представленные в [49] и [50] фазовые диаграммы имеют схожее строение, но отличаются областью существования упорядоченной и неупорядоченной фазы ZrTiO_4 . Стоит отметить, что, поскольку фазовые превращения в этой системе не имеют однозначного описания, то моделирование образуемых ими тройных систем TiO_2 - Al_2O_3 - ZrO_2 и TiO_2 - SiO_2 - ZrO_2 в данной работе было ограничено температурами 1280 и 1400 °С, соответственно.

Есть четыре основные версии фазовых превращений в системе TiO_2 - Al_2O_3 . Все их объединяет признание существования титаната алюминия, однако имеются различия в трактовке типа его плавления (инконгруэнтное [51] (рис. 1е) или конгруэнтное), наличия либо отсутствия его второй полиморфной модификации и/или образования еще одного соединения $\text{Al}_6\text{Ti}_2\text{O}_{13}$ [52–63].

2.2. Тройные системы, формирующие четырехкомпонентную систему TiO_2 - Al_2O_3 - SiO_2 - ZrO_2

Авторами работы [64] (цит. по [65]) была изучена область фазовой диаграммы тройной системы TiO_2 - Al_2O_3 - SiO_2 , богатой глиноземом, и

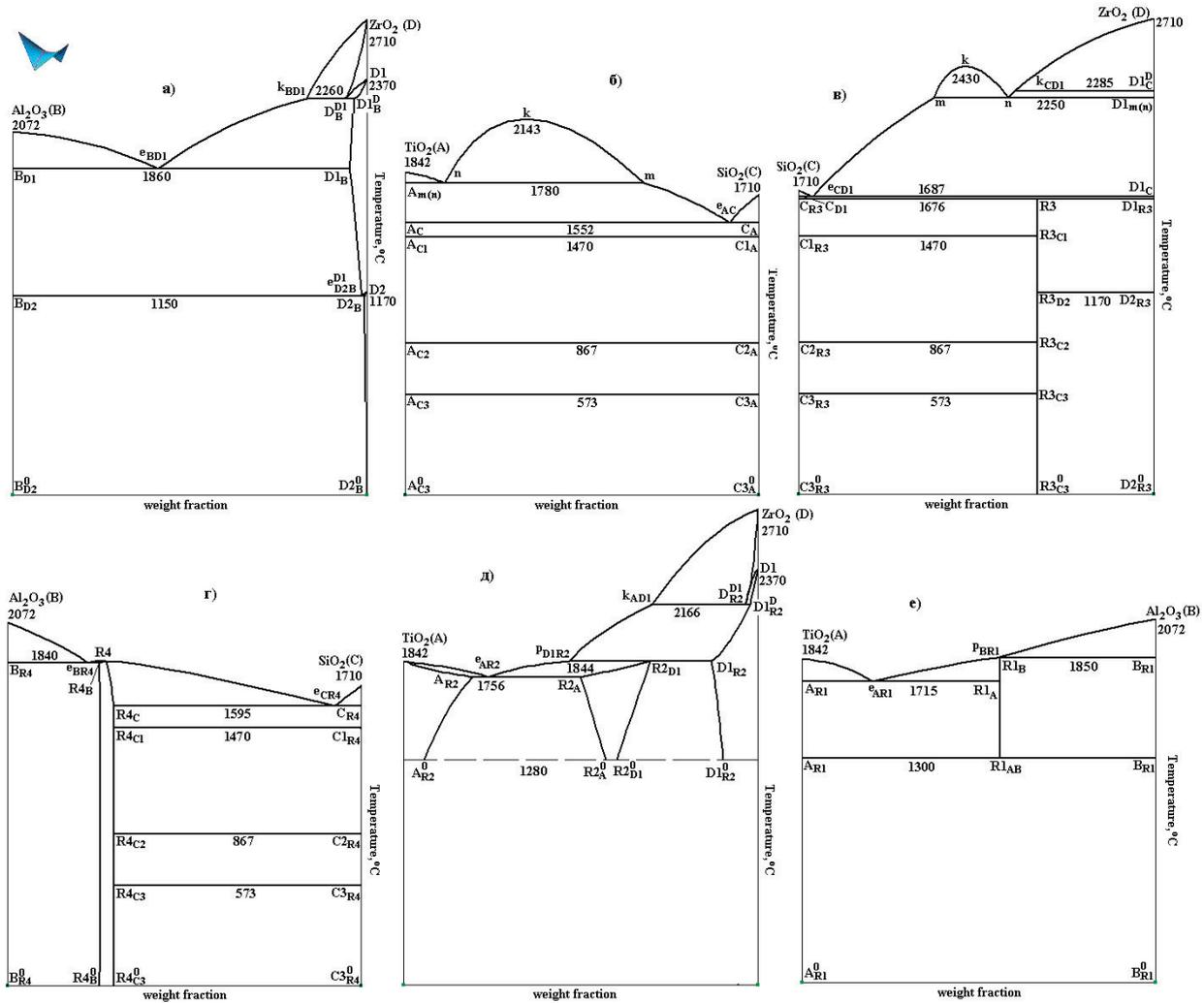
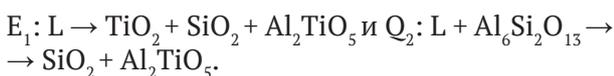


Рис. 1. Фазовые диаграммы двойных систем: Al₂O₃-ZrO₂ (B-D) (а) [2, 7], TiO₂-SiO₂ (A-C) (б) [19], SiO₂-ZrO₂ (C-D) (в) [1], Al₂O₃-SiO₂ (B-C) (г) [30, 35], TiO₂-ZrO₂ (A-D) (д) [49], TiO₂-Al₂O₃ (A-B) (е) [51] с образованием: титанатов алюминия Al₂TiO₅ (R1) и циркония ZrTiO₄ (R2), циркона ZrSiO₄ (R3), муллита Al₆Si₂O₁₃ (R4) (C – кристобалит *cr*-SiO₂, C1 – тридимит *tr*-SiO₂, C2 – высокотемпературный HQ-SiO₂ и C3 – низкотемпературный LQ-SiO₂ кварцы; D – кубическая *c*-ZrO₂, D1 – тетрагональная *t*-ZrO₂, D2 – моноклинная *m*-ZrO₂ полиморфные модификации ZrO₂)

установлено наличие двух невариантных реакций, эвтектической и квазиперитектической (рис. 2а):



Позднее была зафиксирована третья невариантная реакция, соответствующая еще одному квазиперитектическому превращению [66]:



Исследования [67] в субсолидусной области показали наличие двух фазовых областей: TiO₂ + SiO₂ + Al₆Si₂O₁₃ и TiO₂ + Al₂TiO₅ + Al₆Si₂O₁₃.

В работе [68] экспериментально зафиксированы те же невариантные реакции, но с другими составами расплава, а также наличие в твердофазной области квазиперитектоидной реакции: SiO₂ + Al₂TiO₅ → TiO₂ + Al₆Si₂O₁₃.

Поскольку есть четыре основных варианта строения фазовой диаграммы двойной системы TiO₂-Al₂O₃, то можно также получить четыре варианта строения тройных систем, образуемых этой двойной системой с оксидами кремния или циркония.

Ликвидус тройной системы TiO₂-Al₂O₃-SiO₂ состоит из области расслаивания жидкости и пяти поверхностей начала первичной кристал-

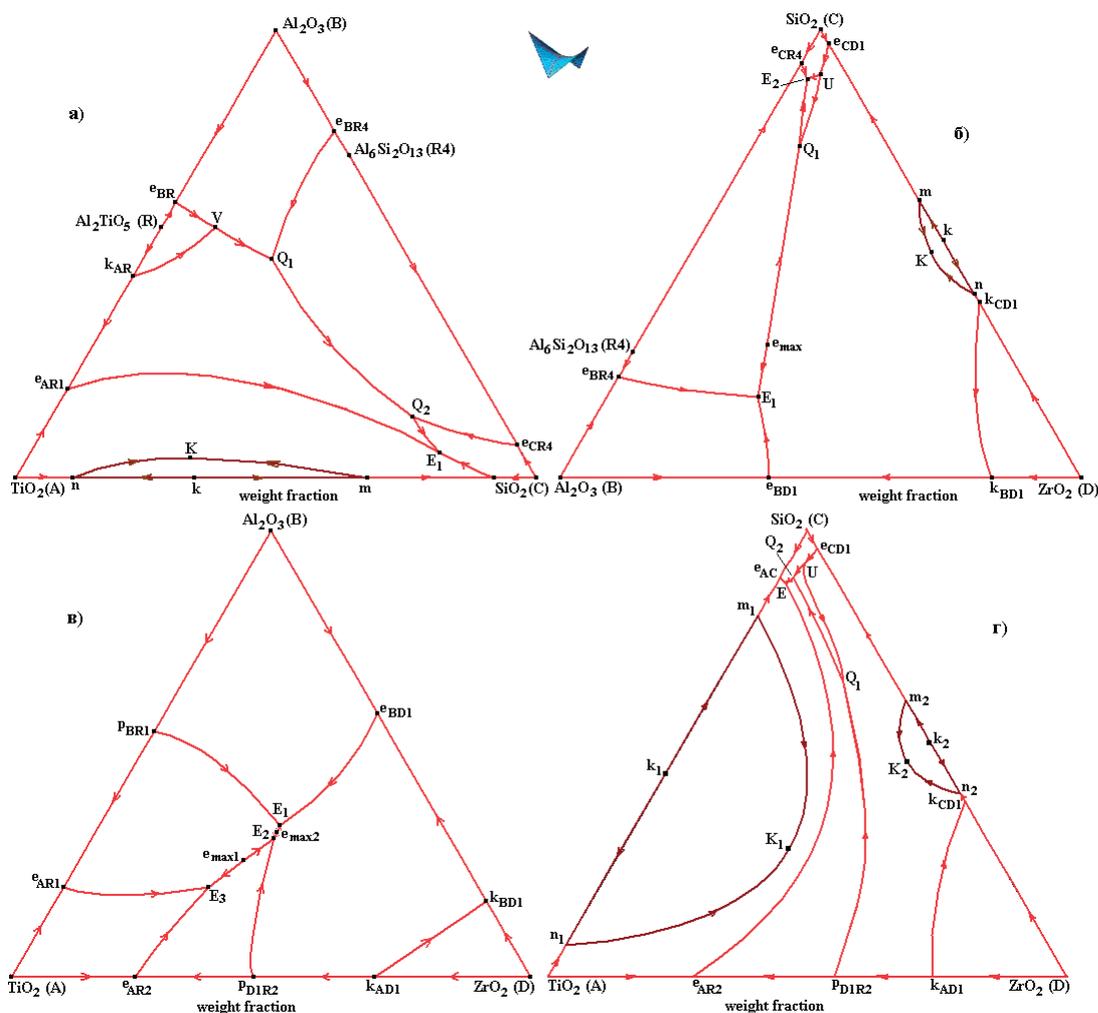


Рис. 2. Проекция поверхностей ликвидуса систем TiO_2 - Al_2O_3 - SiO_2 (A-B-C) (а), Al_2O_3 - SiO_2 - ZrO_2 (B-C-D) (б), TiO_2 - Al_2O_3 - ZrO_2 (A-B-D) (в), TiO_2 - SiO_2 - ZrO_2 (A-C-D) (г) с образованием Al_2TiO_5 (R1), $ZrTiO_4$ (R1), $ZrSiO_4$ (R3), $Al_6Si_2O_{13}$ (R4)

лизации: трех исходных оксидов и двух бинарных соединений, причем титанат алюминия плавится либо инконгруэнтно, либо конгруэнтно. Если принять версию о существовании двух полиморфных модификаций титаната алюминия, когда на фазовой диаграмме бинарной системы TiO_2 - Al_2O_3 низкотемпературная модификация титаната алюминия имеет соответствующую линию ликвидуса (причем только в одной подсистеме с TiO_2 , в другой подсистеме она проявляется лишь в субсолидусе), то в тройной системе появляются два поля первичной кристаллизации титаната алюминия для обеих его полиморфных модификаций (рис. 2а). Однако ни в одной работе, посвященной этой тройной системе, не встречается поверхность ликвидуса, соответствующая началу кристаллизации низкотемпературной модификации, только высокотемпературной [17, 21, 64–68].

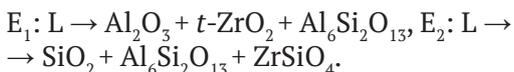
Еще одна версия, когда кроме конгруэнтно плавящегося титаната алюминия Al_2TiO_5 образуется инконгруэнтно плавящееся соединение $Al_6Si_2O_{13}$, тоже добавляет шестое поле - его первичной кристаллизации.

Для учета полиморфизма титаната алюминия (двух его модификаций), кроме перечисленных Q_1 , Q_2 и E_1 реакций, им должен предшествовать неинвариантный четырехфазный полиморфный переход между высокотемпературной и низкотемпературной модификациями Al_2TiO_5 в присутствии Al_2O_3 и расплава в интервале температур $T_{eBR} - T_{Q1}$, которому на линии $e_{BR}Q_1$ соответствует точка V, в которой замыкается поле ликвидуса высокотемпературной модификации титаната алюминия (рис. 2а). В результате, поверхность его ликвидуса составляется из двух фрагментов: $k_{AR}Re_{BR}V$ – первичной кристаллизации высокотемпературной модификации Al_2TiO_5

и $e_{AR1}k_{AR}VQ_1Q_2E_1$ – выделения первичных кристаллов его низкотемпературной модификации.

Таким образом, большое количество противоречивых данных значительно осложняет задачу построения качественной модели фазовой диаграммы. Отсутствие однозначных экспериментальных сведений о строении бинарной системы $TiO_2-Al_2O_3$ затрудняет получение единой, унифицированной, термодинамически обоснованной модели фазовой диаграммы. Более эффективным решением в данном случае является геометрическая сборка пространственной модели фазовой диаграммы, которая будет рассмотрена ниже.

В [69–71] представлены результаты исследований, в которых ликвидус тройной системы $Al_2O_3-SiO_2-ZrO_2$ состоит из шести поверхностей, отвечающих исходным компонентам (в том числе двум полиморфным формам оксида циркония), муллиту и циркону, и протеканием квазиперитектической и двух эвтектических реакций (рис. 2б):



Основные противоречия по этой тройной системе связаны со строением ликвидуса и, в частности – поверхности, соответствующей началу первичной кристаллизации циркона $ZrSiO_4$. В работах [72–75] показано образование уже пяти поверхностей первичной кристаллизации, в том числе внутреннего поля, соответствующего $ZrSiO_4$, и протеканием четырех невариантных реакций. Ранее, следуя логике схемы фазовых превращений, были сформированы две схемы фазовых реакций, соответствующих двум вариантам образования циркона [76]. Образование циркона по перитектоидной реакции (рис. 1в) приводит к формированию внутреннего поля ликвидуса $ZrSiO_4$ и еще одной невариантной реакции перитектического типа (рис. 2б):



В описании поверхностей ликвидуса системы $TiO_2-Al_2O_3-ZrO_2$ имеются противоречия: помимо различных вариантов интерпретации строения диаграммы TiO_2-ZrO_2 в субсолидусе и вследствие трудностей, возникающих при ее экспериментальном изучении, в тройной системе, построенной на базе этой двойной системы при добавлении оксида алюминия, осложняют работу и разночтения по бинарной системе $TiO_2-Al_2O_3$.

По данным [77] в этой тройной системе имеют место три эвтектических превращения (рис. 2в). В [78, стр. 107] представлена проекция поверхностей ликвидуса с обозначением трех невариантных точек: двух эвтектических и одной – квазиперитектической. Моновариантная линия ликвидуса, соединяющая эвтектическую и квазиперитектическую точки, содержит точку максимума, расположенную на квазибинарном разрезе $ZrO_2-Al_2TiO_5$. При этом точка, характеризующаяся как квазиперитектическая, расположена внутри симплекса $ZrO_2-Al_2TiO_5-ZrTiO_4$. Однако при таком расположении данной точки фазовая реакция может носить только эвтектический характер. В противном случае для сохранения квазиперитектического характера реакции, соответствующей этой точке, она должна быть сдвинута в симплекс $TiO_2-Al_2TiO_5-ZrTiO_4$. На проекции поверхностей ликвидуса, полученных термодинамическими методами расчета [79], отмечены 4 невариантные точки.

Существенным препятствием при работе с фазовой диаграммой системы $TiO_2-SiO_2-ZrO_2$ во всем температурном диапазоне от ликвидуса до субсолидуса тоже является противоречивая информация о бинарной системе TiO_2-ZrO_2 [80, 81] (рис. 2г). Строение поверхностей ликвидуса показано в [82].

3. 3D-моделирование изобарных фазовых диаграмм тройных систем

В настоящее время для описания фазовых равновесий в многокомпонентных системах широко используются термодинамические базы данных, позволяющие однозначно рассчитывать фазовые диаграммы на основе CALPHAD-технологии [83, 84]. Этот подход дает возможность выполнять расчет фазовых равновесий в многокомпонентных системах при высоких температурах, например, на основе базы данных NUCLEA, предназначенной для моделирования аварийных ситуаций на атомных электростанциях [85, 86].

Однако к ограничениям использования результатов описания фазовых равновесий в исследуемых системах, найденных с использованием базы данных NUCLEA, следует отнести представление значительного числа фаз именно как стехиометрических [86]. К таким фазам может быть отнесен и муллит, для которого на фазовых диаграммах обычно наблюдается образование твердого раствора. Еще одним из ограничений потенциальных возможностей базы

данных NUCLEA является упрощенное представление о метатектических реакциях, связанных с полиморфными превращениями [87, рис. 8].

Ранее [88] для расчета фазовых диаграмм на основе подхода CALPHAD в системе CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂-ZrO₂ была создана термодинамическая база данных для соответствующих бинарных и тройных систем, содержащих ZrO₂. Это позволило избежать искажения изображения метатектических реакций, а также рассчитать поверхность ликвидуса и четырнадцать политермических разрезов фазовой диаграммы Al₂O₃-SiO₂-ZrO₂.

Одной из причин, затрудняющих построение фазовых диаграмм в многокомпонентных системах, является наличие у индивидуальных компонентов и образующихся в системе соединений полиморфных модификаций. Особенно остро это проявляется в случаях ограниченной растворимости компонентов исследуемой системы в полиморфных модификациях соединений, которые также следует принимать во внимание.

3.1. Основные положения сборки фазовой диаграммы тройной системы из поверхностей/фазовых областей

Хорошие результаты по моделированию изобарных фазовых диаграмм показал такой подход, который позволяет проводить сборку фазовой диаграммы из поверхностей и/или фазовых областей и на ее основе - конструировать ее пространственную компьютерную модель. Согласно [89–94], ее идеология позволяет:

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

- свободно оперировать фазовой диаграммой, включая визуализацию различных изо- и политермических сечений;

- учитывать все поверхности и фазовые области фазовой диаграммы;

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

Для построения компьютерных моделей фазовых диаграмм технология сборки фазовых диаграмм из поверхностей и/фазовых областей осуществляется с использованием программ PD Designer (Конструктор Фазовых Диаграмм) и Neditor [92, 95–98].

В качестве начальных данных для построения компьютерной модели используется как экспериментальная, так и термодинамически согласованная информация об ограничивающих бинарных системах, о поверхностях первичной кристаллизации с учетом характера плавкости (разложения) присутствующих в системе бинарных и тройных соединений.

Сборка фазовой диаграммы из поверхностей и фазовых областей для построения пространственной (3D) компьютерной модели осуществляется в несколько шагов: 1) схема моно- и невариантных состояний в табличном (табл. 1) и графическом (рис. 3) виде; 2) прототип фазовой диаграммы; 3) 3D компьютерная модель фазовой 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 дополнение позволяет непосредственно из схемы узнавать о полном составе фазовой диаграммы, то есть о количестве и типе всех поверхностей и фазовых областей. С помощью такой таблицы удобно отслеживать (или прогнозировать) последовательность фазовых превращений не только с участием расплава, но и в субсолидусе.

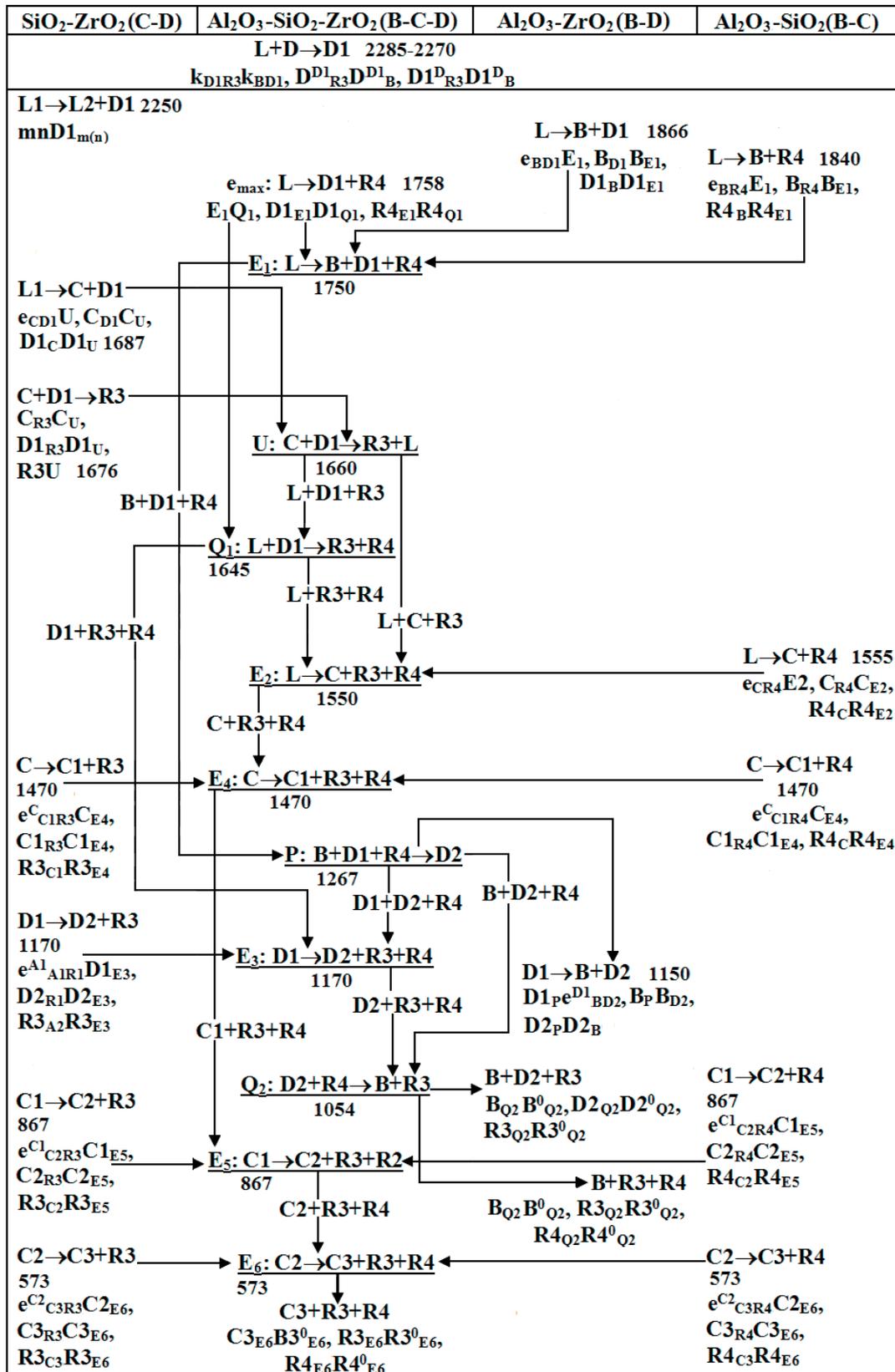
Далее, двумерная (табличная) схема трансформируется с учетом расположения базовых точек по температурам в пространственную. Иными словами, табличная форма переводится в геометрическую в координатах «состав-температура». Сначала строятся все плоскости, отвечающие невариантным превращениям в тройной системе. Затем к ним «подводятся» отрезки, концы которых обозначены в таблице и которые соответствуют изменениям составов фаз – участников трехфазных превращений [90]. Таким образом формируется каркас фазовой диаграммы.

Затем на каркас достраиваются поверхности, имитирующие поверхности ликвидуса, солидуса, сольвуса, трансуса и формируются фазовые области. Получаемый прототип компьютерной 3D-модели дает глубинное понимание строения фазовой диаграммы.

Линейчатые поверхности формируются образующим отрезком и двумя направляющими линиями и служат границами соответствующего трехфазного превращения. Все другие поверхности (ликвидуса, солидуса, сольвуса, трансуса и т. п.) являются нелинейчатыми. Очевидно, что принцип образования линейча-

В. И. Луцык и др. Фазовые превращения в системах, образованных оксидами титана, кремния, алюминия...

Таблица 1. Схема моно- и невариантных состояний системы $Al_2O_3-SiO_2-ZrO_2$ (B-C-D) с соединениями $ZrSiO_4$ (R3) и $Si_2Al_6O_{13}$ (R4), $D > k > D1(k_{CD1}) > k_{BD1} > m(n) > B > e_{BD1} > R4 > e_{BR4} > e_{max} > E_1 > C > e_{CD1} > R3 > U > Q_1 > e_{CR4} > E_2 > C1(e_{C1R3}, e_{C1R4}, E_4) > P > D2(e_{D2R3}^{D1}, E_3) > e_{BD2}^{D1} > Q_2 > C2(e_{C2R3}^{C1}, e_{C2R4}^{C1}, E_5) > C3(e_{C3R3}^{C2}, e_{C3R4}^{C2}, E_6)$



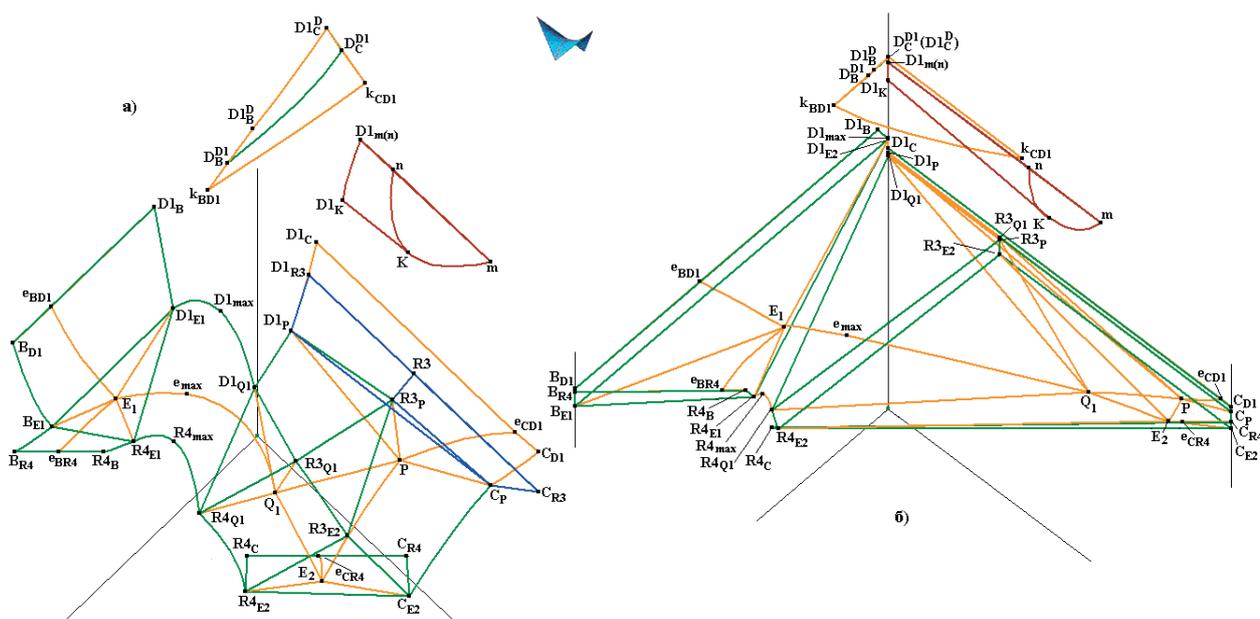


Рис. 3. Фрагмент 3D-схемы моно- и нонвариантных состояний с участием расплава: прототипа (а), реальной системы $Al_2O_3-SiO_2-ZrO_2$ (В-С-Д) с образованием циркония Zr_3SiO_4 (R3) и муллита $Al_6Si_2O_{13}$ (R4) (б)

той поверхности – это кинематический способ ее построения. Во многих случаях этот способ позволяет адекватно представлять и нелинейчатую поверхность тоже как перемещение образующего элемента по направляющим. Тогда поверхность задается при помощи направляющих и образующих кривых, задаваемых интерполяционными многочленами Лагранжа m -ой степени. Такой подход позволяет учесть наличие точек Ван-Рейна, кривизну линий на контуре поверхностей, выпуклость поверхностей и сложный контур поверхностей.

Если кинематический способ не может «охватить» всю поверхность (например, при наличии складки, то есть разрыва растворимости), она разбивается на фрагменты. Тогда проблема адекватного представления поверхности сводится к «склежке» поверхности из фрагментов при обязательном контроле приравнивания производных в местах их соединения.

Следует отметить, что важным этапом моделирования фазовой диаграммы является построение ее прототипа. Прототип – это некая идеальная конструкция фазовой диаграммы, то есть гипотетическая фазовая диаграмма, полностью воспроизводящая строение реальной фазовой диаграммы, ее топологический аналог, содержащий поверхности, вырожденные в реальной системе.

При этом поверхности построены таким образом, чтобы в наилучшем виде дать представление, как о них, так и о фазовых областях, границами которых эти поверхности служат. Для

этого базовые точки разнесены по составам и температурам, а поверхности не вырождены в грани или вертикали призмы, в пределах которой они построены.

Для преобразования прототипа в 3D-модель фазовой диаграммы реальной системы в него сначала вводятся действительные 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). Для этого уточняется кривизна линий, поверхностей и, в итоге, получается пространственная компьютерная модель конкретной фазовой 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 фазовой диаграммы нет методологических ошибок, вызванных некорректной интерпретацией эксперимента и которые встречаются при построении фазовых диаграмм обычными традиционными методами [93, 94].

Важно отметить, что, несмотря на пренебрежимо малую ограниченную растворимость некоторых оксидов и соединений, 3D-модель дает возможность учесть все поверхности и фазовые области, и, таким образом, фазовая диаграмма

защищена от ошибок. Полученные модели являются основой для дальнейшего планирования экспериментов, а сам подход к построению пространственных компьютерных моделей фазовых диаграмм тройных и более сложных систем в виде сборки из поверхностей и фазовых областей открывает большие перспективы в цифровизации материаловедения.

Модель фазовой диаграммы, включающая все ее топологические элементы, является инструментом для ее комплексного изучения. На ее основе строятся изо- и политермические разрезы, рассчитываются пути кристаллизации, вертикальные и горизонтальные диаграммы материального баланса, позволяющие получать полные данные об этапах кристаллизации, фазовом и микроструктурном составе образца (без учета диффузионных процессов для каждого кристаллизационного поля), визуализировать результаты фазового взаимодействия на всех этапах кристаллизации и даже проводить прогноз микроструктурного состава [99–102] (рис. 6).

Перед построением 3D компьютерной модели фазовой диаграммы программой PD Designer все компоненты системы и образуемые соединения переобозначаются.

В случае четверной системы TiO_2 - Al_2O_3 - SiO_2 - ZrO_2 исходным оксидам присваиваются буквы А – TiO_2 , В – Al_2O_3 , С – SiO_2 , D – ZrO_2 ; полиморфным модификациям – те же буквы, но с номерами, а именно: С – кристобалит cr - SiO_2 , C1 – тридимит tr - SiO_2 , C2 – высокотемпературный HQ- SiO_2 и C3 – низкотемпературный LQ- SiO_2 кварцы; D – кубическая c - ZrO_2 , D1 – тетрагональная t - ZrO_2 , D2 – моноклинная m - ZrO_2 полиморфные модификации; соединения обозначаются буквами R: R1 – Al_2TiO_5 , R2 – ZrTiO_4 , R3 – ZrSiO_4 , R4 – $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$.

3.2. 3D-модель фазовой диаграммы Al_2O_3 - SiO_2 - ZrO_2

Из известной информации по тройной системе Al_2O_3 - SiO_2 - ZrO_2 (B-C-D) есть лишь сведения по ликвидусу [69–75], которым отвечает образование циркона ZrSiO_4 (R3) по перитектоидной реакции (рис. 26). Это приводит к уточнению формы его поверхности ликвидуса [69, 70] с последующей трансформацией во внутреннее поле [72–74] (обозначенное на рис. 26 как UQ_1E_2).

Кроме уже названных эвтектических (E_1 , E_2) и квазиперитектоидной (Q_1) невариантных реакций (табл. 1), в системе имеет место еще одна реакция, обозначенная в работах [72–74] как пе-

ритектическая или III класса [103]. Если рассматривать только соотношения температур невариантных точек на ликвидусе, то эта реакция, действительно, перитектоидная:



Необходимо принять во внимание, что в бинарной системе SiO_2 - ZrO_2 (C-D) эвтектической реакции $\text{L} \rightarrow t\text{-ZrO}_2 + \text{SiO}_2$ ($\text{L} \rightarrow \text{C}+\text{D1}$) при температуре $1687\text{ }^\circ\text{C}$ предшествует образование циркона по реакции $\text{SiO}_2 + t\text{-ZrO}_2 \rightarrow \text{ZrSiO}_4$ ($\text{C}+\text{D1} \rightarrow \text{R3}$) при $1676\text{ }^\circ\text{C}$. Вследствие этого, реакцию в трехкомпонентной системе при температуре $1660\text{ }^\circ\text{C}$ нельзя считать перитектоидной (P) и следует отнести ко II классу. Однако это четырехфазное превращение U: $\text{SiO}_2 + \text{ZrO}_2 \rightarrow \text{ZrSiO}_4 + \text{L}$ ($\text{C}+\text{D} \rightarrow \text{R3}+\text{L}$) и квазиперитектоидным (Q) не является. Ему соответствует сосуществование циркона с расплавом, поэтому и соответствующая невариантная точка при построении 3D-модели обозначается буквой U, а не Q, как было указано выше.

Несмотря на то, что наибольшее практическое значение имеют расплавы, формируемые в системе Al_2O_3 - SiO_2 - ZrO_2 (B-C-D) при высоких температурах, не менее важно получить представление и о процессах, происходящих в твердофазных областях системы, что невозможно сделать без учета всех полиморфных переходов.

Таким образом, в субсолидусе можно было ожидать появления еще пяти невариантных реакций, в том числе четырех – эвтектоидных [76].

Завершению кристаллизации соответствует формирование трехфазных субсолидусных областей: Al_2O_3 - m - ZrO_2 - $\text{Si}_2\text{Al}_6\text{O}_{13}$ (B-D2-R4), m - ZrO_2 - ZrSiO_4 - $\text{Si}_2\text{Al}_6\text{O}_{13}$ (D2-R3-R4), LQ- SiO_2 - ZrSiO_4 - $\text{Si}_2\text{Al}_6\text{O}_{13}$ (C3-R3-R4). Однако расчеты с помощью базы данных NUCLEA при температурах выше и ниже $1054\text{ }^\circ\text{C}$ показали, что такая триангуляция возможна лишь при высоких температурах [104]. При более низких температурах (ниже $1054\text{ }^\circ\text{C}$) триангуляция в субсолидусе приводит к другим трем подсистемам: Al_2O_3 - m - ZrO_2 - ZrSiO_4 (B-D2-R3), Al_2O_3 - ZrSiO_4 - $\text{Si}_2\text{Al}_6\text{O}_{13}$ (B-R3-R4), LQ- SiO_2 - ZrSiO_4 - $\text{Si}_2\text{Al}_6\text{O}_{13}$ (C3-R3-R4).

Таким образом, следуя информации о данных по бинарным системам и о поверхностях ликвидуса тройной системы, в субсолидусе следует ожидать появления еще шести невариантных реакций, в том числе четырех – эвтектоидных (E_3 - E_6), квазиперитектоидной (Q_2) и перитектоидной (P), как показано в схеме моно- и невариантных состояний (табл. 1) [76, 105, 106].

В. И. Луцык и др. Фазовые превращения в системах, образованных оксидами титана, кремния, алюминия...

Табличная схема моно- и неинвариантных состояний преобразуется в трехмерную схему с помощью программы PD Designer [92] (рис. 3). Сначала строятся все изотермические симплексы, соответствующие неинвариантным реакциям: треугольники для E_1 - E_6 и P, потом - 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 неинвариантных состояний, фрагмент которой показан на рис. 3а. Достаива-

ние на полученный каркас поверхностей, имитирующих ликвидус, солидус, сольвус, трансус, дает прототип фазовой диаграммы. Он состоит из 195 поверхностей и 72 фазовых областей. Далее для перехода к 3D-модели фазовой диаграммы реальной системы (рис. 4б) базовые точки перемещаются в позиции, заданные реальными координатами, и затем корректируется кривизна линий и поверхностей.

Представленные в [88] политермические разрезы могут помочь при оценке качества прове-

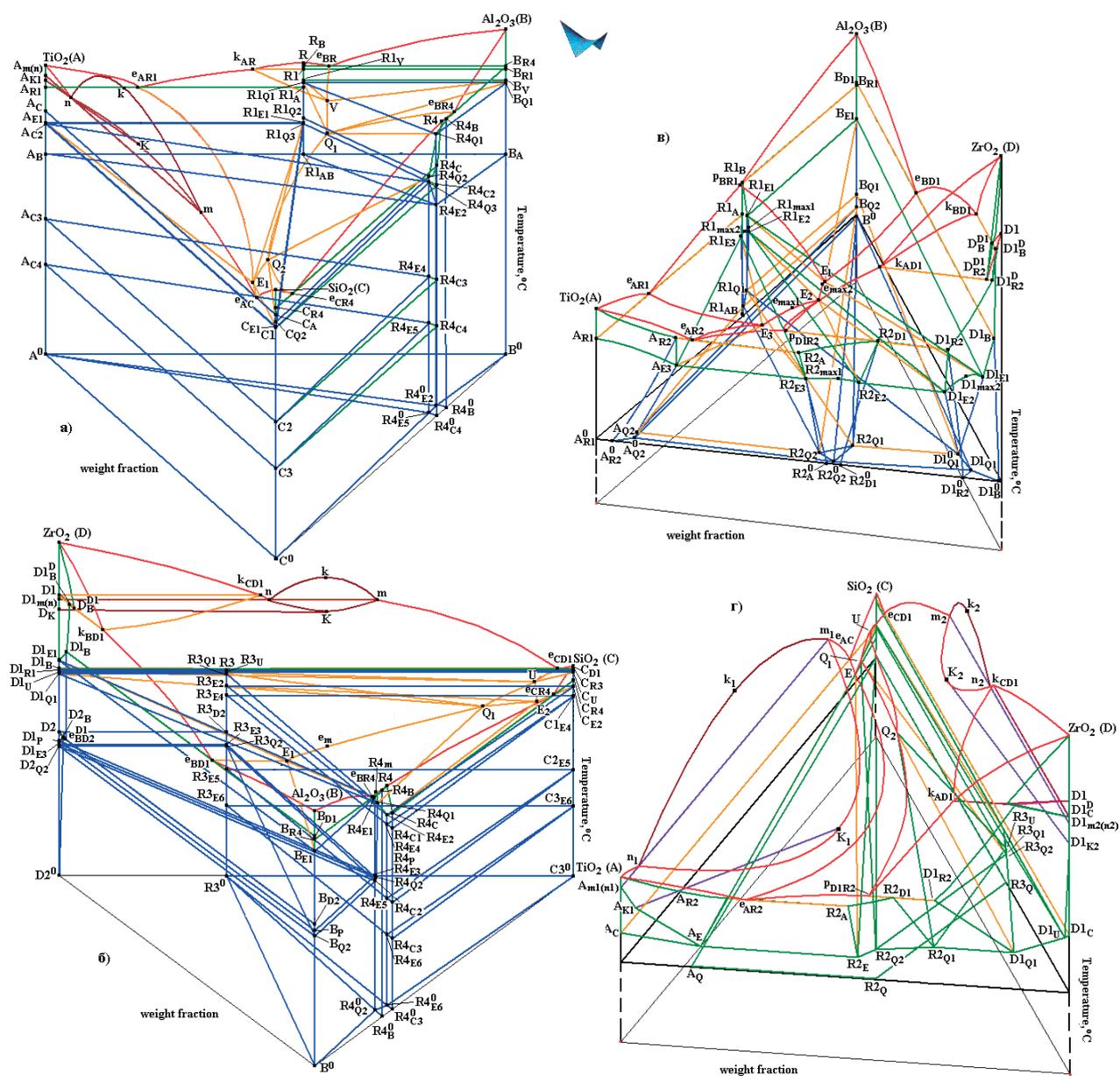


Рис. 4. Компьютерные 3D-модели фазовых диаграмм TiO₂-Al₂O₃-SiO₂ (A-B-C) (а), Al₂O₃-SiO₂-ZrO₂ (B-C-D) (б), TiO₂-Al₂O₃-ZrO₂ (A-B-D) (в) и TiO₂-SiO₂-ZrO₂ (A-C-D) (г), построенные выше 1280 °C и 1400 °C (в), соответственно, с бинарными соединениями Al₂TiO₅ (R1), ZrTiO₄ (R2), ZrSiO₄ (R3), Si₂Al₆O₁₃ (R4)

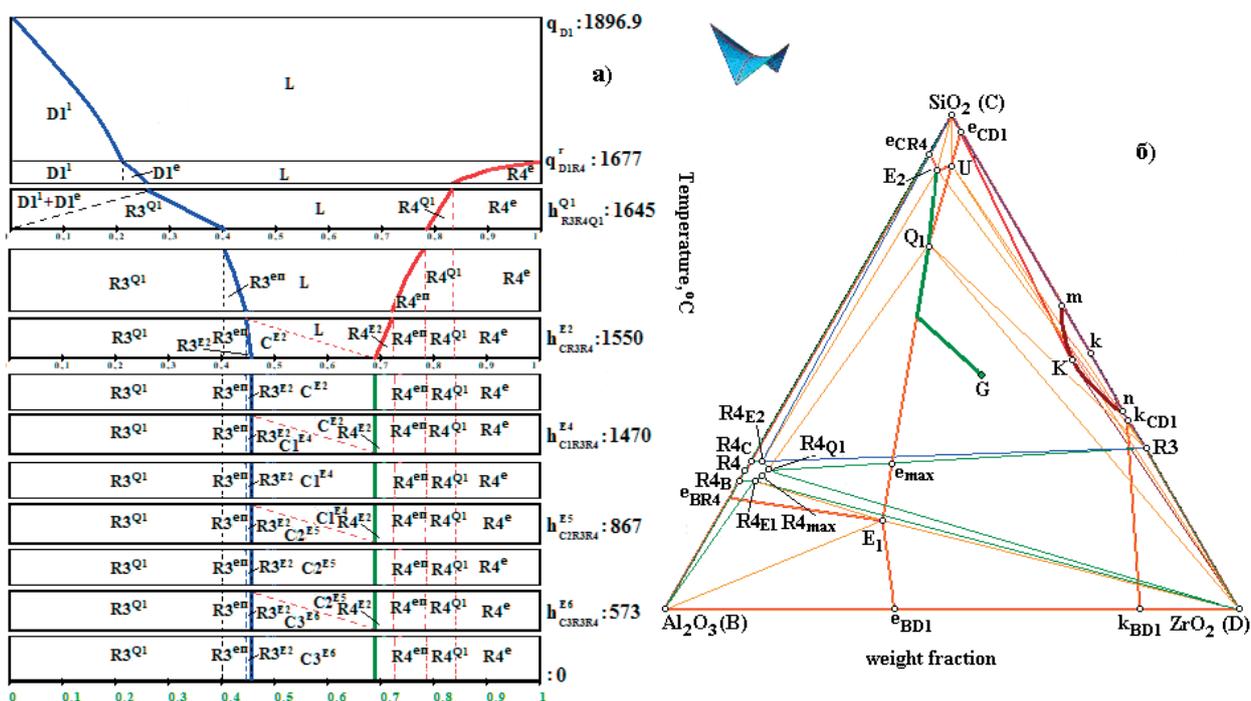


Рис. 6. Диаграмма материального баланса, демонстрирующая изменение фазового состава расплава G(0.34, 0.46, 0.20) при его кристаллизации в системе $Al_2O_3-SiO_2-ZrO_2$ (B-C-D) (а) и траектории расплава (б) (температура °C, составы – мас. доли)

Таблица 2. Расчет массовых долей фаз при кристаллизации расплава G(0.34, 0.46, 0.20) в системе $Al_2O_3-SiO_2-ZrO_2$ (B-C-D) (рис. 6) вплоть до окончания реакции E_2 (температура °C, составы – мас. доли)*

Фазовая область	T, °C	Массовые доли фаз
L+D1 (L→D1 ¹)	1896.9 1677	L=1, D1=0 L=0.758, D1 ¹ =0.242
L+D1+R4 (L→D1 ^e +R4 ^e)	1677 1645	L=0.758, D1 ¹ =0.242, R4=0 L=0.563, D1(D1 ¹ =0.242, D1 ^e =0.042)=0.284, R4 ^e =0.153
L+D1→R3 ^{Q1} +R4 ^{Q1}	1645	L=0.563, D1(D1 ¹ =0.242, D1 ^e =0.042)=0.284, R4 ^e =0.153, R3=0 L=0.345, D1=0, R3 ^{Q1} =0.447, R4(R4 ^e =0.153, R4 ^{Q1} =0.055)=0.208
L+R3+R4 (L→R3 ^{en} +R4 ^{en})	1645 1550	L=0.345, R3 ^{Q1} =0.447, R4(R4 ^e =0.153, R4 ^{Q1} =0.055)=0.208; L=0.249, R3(R3 ^{Q1} =0.447, R3 ^{en} =0.039)=0.486; R4(R4 ^e =0.153, R4 ^{Q1} =0.055, R4 ^{en} =0.057)=0.265
L→C ^{E2} +R3 ^{E2} +R4 ^{E2}	1550	L=0.249, R3(R3 ^{Q1} =0.447, R3 ^{en} =0.039)=0.486; R4(R4 ^e =0.153, R4 ^{Q1} =0.055, R4 ^{en} =0.057)=0.265; C=0 L=0; R3(R3 ^{Q1} =0.447, R3 ^{en} =0.039, R3 ^{E2} =0.01)=0.496; R4(R4 ^e =0.153, R4 ^{Q1} =0.055, R4 ^{en} =0.057, R4 ^{E2} =0.029)=0.294; C ^{E2} =0.210

*1 – первичная кристаллизация; e – моновариантная эвтектическая кристаллизация;

en – постперитектическая моновариантная кристаллизация;

Q – инвариантная квазиперитектическая перегруппировка масс;

E – инвариантная эвтектическая (эвтектоидная) кристаллизация

Так как в бинарной системе $TiO_2-Al_2O_3$ (A-B) конгруэнтно плавящийся титанат алюминия Al_2TiO_5 (R1) разбивает ее на две подсистемы: $TiO_2-Al_2TiO_5$ (A-R1) и $Al_2TiO_5-Al_2O_3$ (R1-B), то у высокотемпературной модификации R две вет-

ви ликвидуса «уходят» как в подсистему с TiO_2 (линия ликвидуса – Rk_{AR}), так и в другую – с Al_2O_3 (линия Re_{BR}) (рис. 4а).

Важно отметить, что полиморфизм Al_2TiO_5 в подсистемах проявляется по-разному. В подси-

стеме $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ (A-R1) – по метатектической реакции $R \rightarrow R1+L$, так что в этой подсистеме ликвидус состоит из трех ветвей, соответствующих началу первичной кристаллизации TiO_2 (A) (линия Ae_{AR1}), а также соединений R (линия Rk_{AR}) и R1 (линия $k_{AR}e_{AR1}$) (рис. 4а). Во второй подсистеме – $\text{Al}_2\text{TiO}_5\text{-Al}_2\text{O}_3$ (R1-B) – ликвидус составлен из двух ветвей – начала первичной кристаллизации Al_2O_3 (B) (линия Be_{BR}) и R (линия Re_{BR}). Поллиморфный переход происходит ниже ликвидуса по эвтектоидной реакции $R \rightarrow R1+B$.

Еще одной особенностью титаната алюминия является его разложение на исходные оксиды при 1300 °C [51].

В системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (B-C) муллит $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ (R4) разбивает систему на две эвтектические подсистемы: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ (B-R4) и $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}\text{-SiO}_2$ (R4-C).

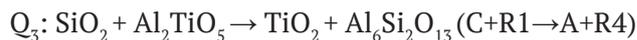
Обе бинарные системы, формируемые оксидом кремния, отличаются полиморфными переходами между четырьмя модификациями оксида кремния (C). Полиморфные переходы носят вырожденный характер и их тип не ясен. В 3D-модели предполагается, что имеют место эвтектоидные превращения. В системе с TiO_2 (A) они проходят с участием оксида титана (A): $C \rightarrow C1+A$, $C1 \rightarrow C2+A$, $C2 \rightarrow C3+A$, в системе с Al_2O_3 (B) – с участием муллита (R4): $C \rightarrow C1+R4$, $C1 \rightarrow C2+R4$, $C2 \rightarrow C3+R4$.

Для продолжения построения 3D-модели необходимо разобрать строение фазовой диаграммы в субсолидусе. После окончания реакций Q_1 , Q_2 , E_1 (см. раздел 2.2 и рис. 2а) появляются три тройные подсистемы: B-R1-R4 (после Q_1), C-R1-R4 (после Q_2), A-R1-C (после E_1). Однако после завершения эвтектической реакции E_1 кристаллизация не заканчивается. Во-первых, происходят три полиморфных перехода оксида кремния. Во-вторых, в бинарной системе $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (A-B) низкотемпературная полиморфная модификация титаната алюминия (R1) разлагается на исходные оксиды TiO_2 и Al_2O_3 . Естественно, что и в тройной системе ожидается разложение R1.

Ранее [105], в аналогичной системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ (B-C-D) была зафиксирована перегруппировка: в подсистеме B-R3-R4-D стабильная диагональ D-R4 заменила диагональ B-R3. Похожая ситуация складывается и в системе $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (A-B-C): подсистема A-R1-R4-C после окончания реакций Q_2 и E_1 имеет стабильную диагональ C-R1. Высока вероятность того, что может произойти такая перегруппировка, в которой, благодаря нонвари-

антному превращению Q_3 : $C+R1 \rightarrow A+R4$ квази-перитектоидного типа, стабильной станет другая диагональ – A-R4. Объясняется это тем, что в любых вариантах двойной системы (рис. 4) титанат алюминия R1 разлагается на A и B. Следовательно, для создания условий его разложения в тройной системе можно ожидать такую триангуляцию, чтобы появились подсистемы A-R1-R4 и B-R1-R4 с исчезающей впоследствии диагональю R1-R4. Таким образом, после завершения реакции (перегруппировки) Q_3 субсолидус должен представлять собой три подсистемы: по-прежнему B-R1-R4 (после Q_1), а также A-R1-R4 и A-C-R4. Далее в подсистемах A-R1-R4 и B-R1-R4 должен исчезнуть разделяющий их отрезок R1-R4, это должно произойти после разложения R1 на A и B (в присутствии R4) по реакции E_2 : $R1 \rightarrow A+B+R4$.

Подтверждают эти рассуждения и литературные данные: в [68] говорится о том, что при 1469.85 °C экспериментально зафиксирована реакция:



или перегруппировка от диагонали C+R1 к диагонали A+R4, а в [67] исследования в субсолидусной области показали образование при 1470–1300 °C (то есть в интервале между реакциями Q_3 и E_2) двух фазовых областей: $\text{TiO}_2 + \text{SiO}_2 + \text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ (A+C+R4) и $\text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{TiO}_5 + \text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ (A+R1+R4).

Если в двойной системе $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (A-B) разложение титаната алюминия (R1) происходит при 1300 °C и нулевой взаимной растворимости обоих исходных оксидов, то и в тройной системе, скорее всего, это разложение E_2 : $R1 \rightarrow A+B+R4$ должно быть при той же температуре 1300 °C. Следовательно, перегруппировку Q_3 можно ожидать в температурном интервале $T_{E2} < T < T_{E1}$. В [68] указана температура 1470 °C / 1743 K.

После разложения R1 по реакции E_2 кристаллизация в подсистеме A-B-R4 завершается. Во второй подсистеме – A-C-R4 – после перегруппировки Q_3 следует цепочка полиморфных переходов E_3 : $C \rightarrow C1+A+R4$, E_4 : $C1 \rightarrow C2+A+R4$, E_5 : $C2 \rightarrow C3+A+R4$.

Таким образом, формируется 3D-модель фазовой диаграммы $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (A-B-C), которая состоит из 173-х поверхностей и 64-х фазовых областей (рис. 4а).

При построении 3D-модели использовались данные о строении бинарных систем: по системе $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ [18], по $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ [51], $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ [29], а для тройной системы были взяты данные по лик-

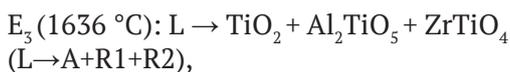
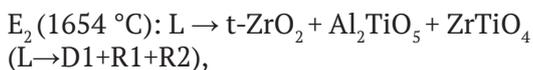
видусу, опубликованные в [68]. Выбор обусловлен тем, что эти данные получены экспериментальным путем и содержат наиболее полную информацию о строении фазовых диаграмм бинарных систем, поверхностей ликвидуса и возможных протекающих превращений в субсолидусе.

Для оценки адекватности 3D-модели проведено сопоставление модельных разрезов и полученных в [68]. Разрезы имеют хорошее согласование, что подтверждает корректность построенной модели.

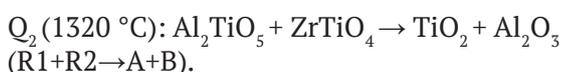
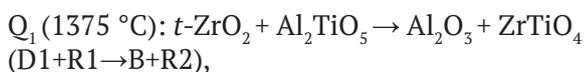
3.4. 3D модели фазовых диаграмм $TiO_2-Al_2O_3-ZrO_2$ и $TiO_2-SiO_2-ZrO_2$

При построении 3D-моделей фазовых диаграмм тройных систем, основанных на бинарной системе TiO_2-ZrO_2 (A-D) с добавлением Al_2O_3 (B) (рис. 4в) и SiO_2 (рис. 4г), за основу была положена такая трактовка двойной системы $TiO_2-Al_2O_3$ (A-B), в которой отсутствует полиморфизм титаната алюминия, а тип его плавления принимается за инконгруэнтный (рис. 1е). Такая версия принята в одной из недавних работ [51], но экспериментальная работа в этом направлении продолжается. Тем не менее, недостающие данные не являются препятствием для построения 3D-модели, потому что возможная в будущем корректировка типа плавления титаната алюминия не потребует значительных изменений в геометрии диаграммы состояния и даже в случае подтверждения полиморфизма Al_2TiO_5 (R1), согласно [52], поле его ликвидуса придется разбить на два фрагмента, что существенно не повлияет на 3D-модель в целом и затронет лишь несколько фрагментов «верхней» по температуре части фазовой диаграммы.

По данным [77] в системе с оксидом алюминия на ликвидусе имеют место три эвтектических превращения (рис. 2в):



а также перегруппировки в субсолидусе:



После эвтектических превращений система триангулируется на три подсистемы:



Затем наступает этап первой перегруппировки, при которой, в результате реакции Q_1 , стабильная диагональ $ZrO_2-Al_2TiO_5$ (D1-R1) сменяется на $Al_2O_3+ZrTiO_4$ (B-R2). Результатом второй перегруппировки становится разложение титаната алюминия (R1) на TiO_2 и Al_2O_3 (A и B), а система разбивается на две подсистемы: $TiO_2-Al_2O_3-ZrTiO_4$ (или A-B-R2), $Al_2O_3-t-ZrO_2-ZrTiO_4$ (B-D1-R2).

При построении 3D компьютерной модели фазовой диаграммы системы $TiO_2-Al_2O_3-ZrO_2$ учитывались экспериментальные и расчетные данные о строении бинарных систем и поверхностях первичной кристаллизации, опубликованные в [2, 6–7, 49, 51, 77].

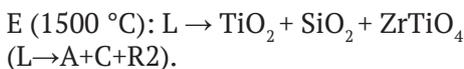
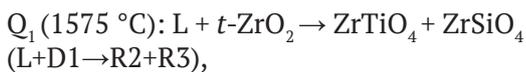
Координаты тройных эвтектик (E_1, E_2) определены в [77] экспериментально. Также установлены температуры новариантных превращений Q_1 и Q_2 в субсолидусе. (Координаты точек максимума на моновариантных линиях ликвидуса получены в [77] только расчетным путем, поэтому в 3D-модели они задавались приблизительно).

В итоге, компьютерная 3D-модель фрагмента фазовой диаграммы, ограниченного снизу по температуре $1280 \text{ }^\circ\text{C}$, формируется сборкой из 77 поверхностей и 27 фазовых областей.

3D-модель фазовой диаграммы $TiO_2-SiO_2-ZrO_2$ (A-C-D) ограничена температурой $1400 \text{ }^\circ\text{C}$, поскольку именно при температурах 1400 и $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ даны изотермические разрезы в [82]. И лишь по этой, ограниченной, информации можно оценить качество полученной 3D-модели.

Две области расслаивания жидкости со стороны бинарных систем с оксидом кремния представляют собой два купола, расположенных на поверхностях начала кристаллизации TiO_2 и тетрагональной формы ZrO_2 , соответственно (рис. 2г). Кроме полей первичной кристаллизации кубической формы ZrO_2 , а также SiO_2 и титаната циркония ($e_{AR2}EQ_2Q_1PD1R2$) на ликвидусе проявляется внутреннее поле циркона (Q_1Q_2U).

Всего в системе имеют место четыре нонвариантные реакции с участием расплава, в том числе две – квазиперитектические и одна – эвтектическая:



Как говорилось выше, 3D модель строилась по данным, приведенным в работе [82], в которой температура невариантной перитектической реакции P: $L + \text{SiO}_2 + t\text{-ZrO}_2 \rightarrow \text{ZrSiO}_4$ ($L+C+D1 \rightarrow R3$) указана равной $1670 \text{ }^\circ\text{C}$, тогда как температуре образования циркона $\text{SiO}_2 + t\text{-ZrO}_2 \rightarrow \text{ZrSiO}_4$ ($C+D1 \rightarrow R3$), согласно данным [1], соответствует $1676 \text{ }^\circ\text{C}$, что выше температуры тройной перитектики. В таком случае одно из двух: либо невариантная реакция в тройной системе не перитектическая, либо циркон разлагается при температуре ниже, чем $1670 \text{ }^\circ\text{C}$.

При построении 3D-модели было принято решение, что невариантная реакция, названная в [82] как перитектическая, таковой не является. Формально, согласно направлениям по снижению температуры на моновариантных линиях ликвидуса (рис. 2г), эту реакцию, действительно, можно было бы рассматривать как перитектическую, но, поскольку этой реакции предшествует, наряду с бинарной эвтектикой $e_{\text{CD1}}: L \rightarrow \text{SiO}_2 + t\text{-ZrO}_2$ ($L \rightarrow C+D1$) при $1687 \text{ }^\circ\text{C}$, образование циркона при температуре $1676 \text{ }^\circ\text{C}$, то эта невариантная реакция при $1670 \text{ }^\circ\text{C}$, скорее всего, имеет вид



что соответствует тоже образованию циркона, но в присутствии расплава L. Поскольку терминология по невариантным реакциям не унифицирована, то в 3D-модели обсуждаемой реакции присвоена буква U.

Таким образом, на настоящий момент в тройной системе после квазиперитектической реакции Q_1 ниже $1575 \text{ }^\circ\text{C}$ формируется трехфазная область $\text{ZrO}_2 + \text{ZrTiO}_4 + \text{ZrSiO}_4$ ($D1+R2+R3$). Высока вероятность того, что в подсистеме $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-ZrSiO}_4\text{-ZrTiO}_4$ ($A\text{-C}\text{-}R3\text{-}R2$), первоначально разбиваемой диагональю $\text{SiO}_2\text{-ZrTiO}_4$ ($C\text{-}R2$), согласно [82], произойдет перегруппировка $\text{SiO}_2 + \text{ZrTiO}_4 \rightarrow \text{TiO}_2 + \text{ZrSiO}_4$ ($C+R2 \rightarrow A+R3$). О фазовых превращениях в остальном концентрационном пространстве фазовой диаграммы после перегруппировки при температурах ниже $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ можно будет судить только после дополнительного изучения двойной системы $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ ($A\text{-D}$) в сублидусе.

Таким образом, 3D-модель фрагментарной фазовой диаграммы собирается из 67 поверхностей и 26 фазовых областей.

На проекции поверхностей ликвидуса, представленного в [82], не показано образование области расслаивания со стороны бинарной системы $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$, а также не отображена поверхность ликвидуса, соответствующая кубической модификации $s\text{-ZrO}_2$. Поэтому при конструировании фазовой диаграммы для формирования купола расслаивания была дополнительно задана линия бинарной монотектики при $2250 \text{ }^\circ\text{C}$ в диапазоне 41–62 вес. % SiO_2 , а также верхняя критическая точка при $2430 \text{ }^\circ\text{C}$ и 53 вес. % SiO_2 по [23].

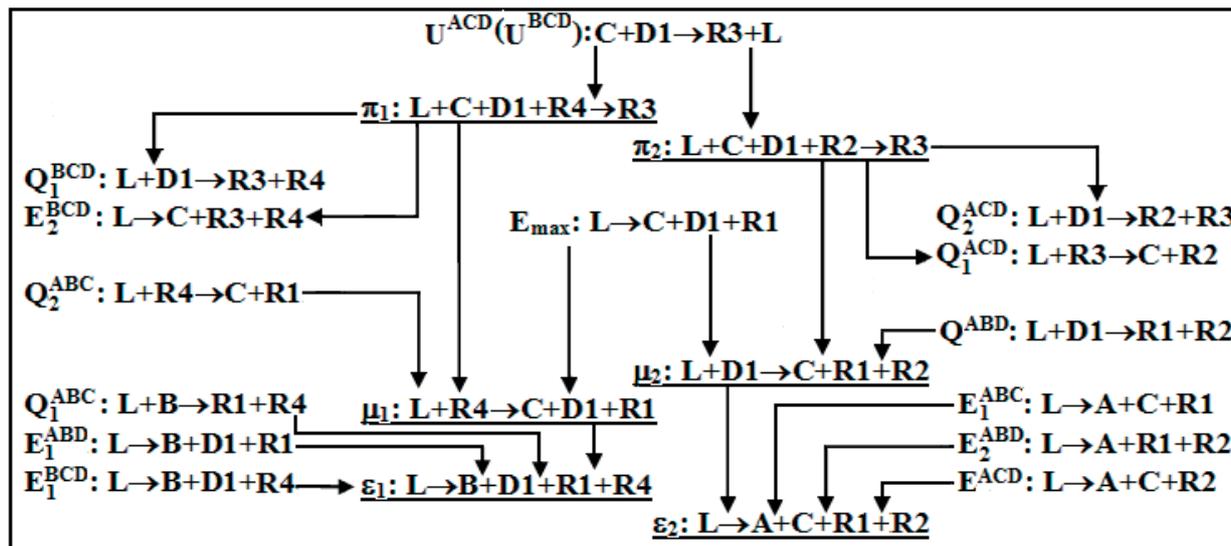
В 3D-модели фазовой диаграммы учитывались конфигурация и кривизна поверхностей ликвидуса и купола расслаивания со стороны бинарной системы $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$. Соответствующая поверхность расслаивания, возникающая в поле кристаллизации TiO_2 , занимает значительную площадь и в проекции распространяется до середины треугольника составов. При моделировании поверхности ликвидуса, отвечающей первичной кристаллизации циркона, учитывалась s-образная форма линии ликвидуса на границе поля циркона и тетрагональной формы ZrO_2 . Дополнительно в 3D-модели была задана поверхность расслаивания, примыкающая к бинарной системе $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$, а также поверхность первичной кристаллизации кубической формы ZrO_2 , которые ранее не были учтены в [82].

4. 4D модель изобарной фазовой диаграммы четверной системы $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ и прогноз геометрического строения ее высокотемпературной части

На основе данных о невариантных превращениях в ограняющих системах разработана схема фазовых реакций для четверной системы $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ (табл. 3) [108]. Она получается симметричной и состоит из двух частей, в каждой из которых есть перитектическая реакция π , квазиперитектическая μ и эвтектическая ϵ . Основное различие в этих реакциях – участие либо муллита, либо – титаната циркония. В обеих перитектических реакциях образуется циркон, в квазиперитектических превращениях завершают кристаллизацию либо титанат циркония (v_{μ_2}), либо тетрагональная полиморфная модификация оксида циркония (v_{μ_1}).

После окончания эвтектических реакций тетраэдрация приводит к четырем подсистемам (рис. 7):

Таблица 3. Схема фазовых реакций с участием расплава в системе $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2^*$



* Исходные оксиды обозначены как $\text{TiO}_2 - \text{A}$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}$, $\text{SiO}_2 - \text{C}$, $c\text{-ZrO}_2 - \text{D}$, $t\text{-ZrO}_2 - \text{D1}$, соединения - $\text{Al}_2\text{TiO}_5 - \text{R1}$, $\text{ZrTiO}_4 - \text{R2}$, $\text{ZrSiO}_4 - \text{R3}$, $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13} - \text{R4}$

Верхними индексами отмечены неинвариантные точки соответствующих тройных систем

$\text{TiO}_2 - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{TiO}_5 - \text{ZrTiO}_4$ (A-C-R1-R2) 0 – после ϵ_2 при $T < 1470^\circ\text{C}$,

$\text{SiO}_2 - t\text{-ZrO}_2 - \text{Al}_2\text{TiO}_5 - \text{ZrTiO}_4$ (C-D1-R1-R2) – после μ_2 ,

$\text{SiO}_2 - t\text{-ZrO}_2 - \text{Al}_2\text{TiO}_5 - \text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ (C-D1-R1-R4) – после μ_1 ,

$\text{Al}_2\text{O}_3 - (t\text{-ZrO}_2) - \text{Al}_2\text{TiO}_5 - \text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ (B-D1-R1-R4) – после ϵ_1 при $T < 1480^\circ\text{C}$.

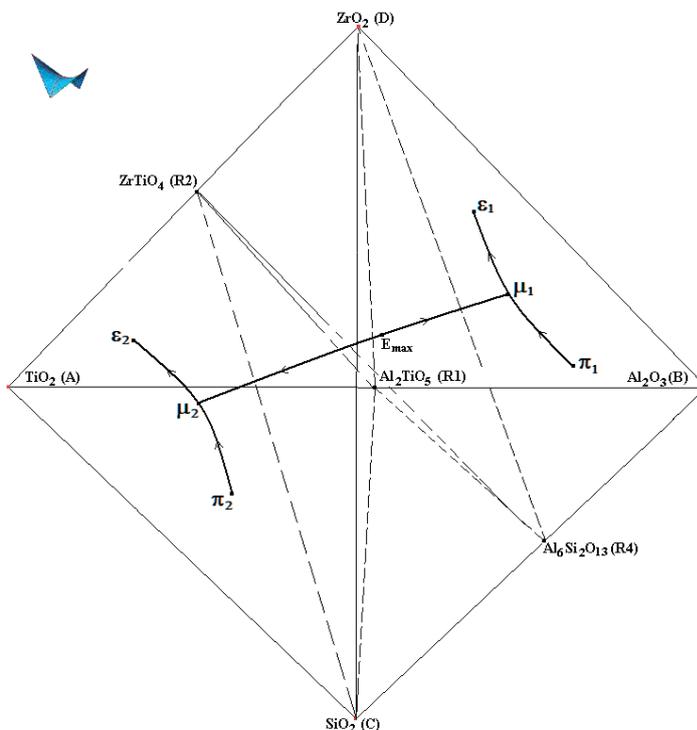


Рис. 7. Схема тетраэдрации системы $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ с соединениями Al_2TiO_5 (R1), ZrTiO_4 (R2), $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ (R4) после завершения эвтектических реакций и наброском моновариантных линий ликвидуса, связывающих четверные неинвариантные точки

Из схемы можно получить описания контуров десяти гиперповерхностей ликвидуса и десяти – солидуса (ликвидус циркона состоит из двух фрагментов). Расплавление жидкости, которое имеет место в бинарных системах TiO_2 - SiO_2 и SiO_2 - ZrO_2 , как в соответствующих тройных, так и в четверной системе, остается самостоятельным и никак не влияет ни на общую геометрическую конфигурацию фазовой диаграммы четверной системы, ни на фазовые превращения в этой системе. Кроме того, согласно схеме, в системе образуются 19 трехфазных областей с участием расплава (с учетом двух областей с расщеплением $\text{L1}+\text{L2}+\text{TiO}_2$ и $\text{L1}+\text{L2}+\text{Al}_2\text{O}_3$) и 18 – аналогичных четырехфазных областей.

5. Выводы и заключение

Для системы TiO_2 - Al_2O_3 - SiO_2 всего возможны восемь вариантов строения ликвидуса, различающихся типом плавления как муллита (конгруэнтный или инконгруэнтный), так и титаната алюминия, в том числе наличием или отсутствием у него полиморфизма, а также возможностью образования еще одного соединения – $\text{Al}_6\text{Ti}_2\text{O}_{13}$.

Для одного из вариантов, а именно – конгруэнтно плавящихся муллита и титаната алюминия с двумя полиморфными модификациями – построена трехмерная компьютерная модель, которая может быть легко трансформирована в любую из семи других вариантов в случае появления новых, уточненных экспериментальных данных.

Поскольку фазовые превращения в системе TiO_2 - ZrO_2 не имеют однозначного описания, то моделирование двух тройных систем, формируемых на ее основе, ограничено температурами разложения титаната алюминия:

– 1280 °C при построении четырех вариантов фазовой диаграммы TiO_2 - Al_2O_3 - ZrO_2 , обусловленных наличием четырех версий фазовой диаграммы TiO_2 - Al_2O_3 , качество 3D-моделей можно оценить сравнением с представленными в литературе изотермическими разрезами [77];

– 1400 °C для обеих версий 3D-модели фазовой диаграммы TiO_2 - SiO_2 - ZrO_2 (построенных в предположении, что циркон образуется либо по перитектической, либо – по перитектоидной реакции), поскольку в таком случае появляется возможность сравнения модельных разрезов при 1400 и 1500 °C с опубликованными [82].

Из четырех возможных вариантов фазовых диаграмм Al_2O_3 - SiO_2 - ZrO_2 , в которых различа-

ются типы плавления муллита и циркона, построены два варианта 3D-моделей: при конгруэнтном плавлении муллита циркон образуется либо по перитектической, либо – по перитектоидной реакции.

В целом, 3D-модели фазовых диаграмм рассмотренных тройных систем после незначительных корректировок, которые могут потребоваться при поступлении новой, уточняющей информации, можно использовать на практике.

Для четырехкомпонентной системы TiO_2 - Al_2O_3 - SiO_2 - ZrO_2 выведена схема фазовых реакций с участием расплава, которая включает шесть пятифазных невариантных реакций: две перитектические, две эвтектические и две – квазиперитектические.

Предполагается, что ее ликвидус состоит из 12-ти гиперповерхностей, из которых две соответствуют областям расщепления жидкости, остальные десять – началу первичной кристаллизации исходных оксидов, включая две высокотемпературные полиморфные модификации оксида циркония, двух конгруэнтно плавящихся соединений – титаната алюминия и муллита – и инконгруэнтно плавящегося титаната циркония, а также двух фрагментов гиперповерхности ликвидуса циркона.

Полученный прототип ликвидуса четырехкомпонентной оксидной системы станет основой для дальнейшего планирования экспериментального определения, прежде всего, координат выведенных шести невариантных точек.

Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Butterman W. C., Foster W. R. Zircon stability and the ZrO_2 - SiO_2 phase diagram. *American Mineralogist*. 1967;52(5-6): 880–885.
2. Lakiza S. M., Lopato L. M. Stable and metastable phase relations in the system alumina-zirconia-yttria. *Journal of the American Ceramic Society*. 1997;80(4): 893–902. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1997.tb02919.x>
3. Федоров П. П. Яроцкая Е. Г. Диоксид циркония. Обзор. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(2): 169–187. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3427>

4. Fischer G. R., Manfredi L. J., McNally R. N., Doman R. C. The eutectic and liquidus in the Al_2O_3 - ZrO_2 system. *Journal of Materials Science*. 1981;16: 3447–3451. <https://doi.org/10.1007/BF00586307>
5. Jerebtsov D. A., Mikhailov G. G., Sverdina S. V. Phase diagram of the system: Al_2O_3 - ZrO_2 . *Ceramics International*. 2000;26: 821. [https://doi.org/10.1016/S0272-8842\(00\)00023-7](https://doi.org/10.1016/S0272-8842(00)00023-7)
6. Lakiza S., Fabrichnayay O., Wang Ch., Zinkevich M., Aldinger F. Phase diagram of the ZrO_2 - Gd_2O_3 - Al_2O_3 system. *Journal of the American Ceramic Society*. 2006;26: 233–246. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2004.11.011>
7. Fabrichnaya O., Aldinger F. Assessment of thermodynamic parameters in the system ZrO_2 - Y_2O_3 - Al_2O_3 . *International Journal of Materials Research*. 2004;95: 27–39. <https://doi.org/10.3139/146.017909>
8. Bunting E. N. Phase equilibria in the systems TiO_2 , TiO_2 - SiO_2 and TiO_2 - Al_2O_3 . *Bureau of Standards Journal of Research*. 1933;11: 719–725. <https://doi.org/10.6028/jres.011.049>
9. Торопов Н. А., Барзаковский В. П., Лапшин В. В., Курцева Н. Н. *Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Выпуск 1. Двойные системы*. Ленинград: изд-во Наука, Ленинградское отделение; 1969. 822 с.
10. Umezu S., Kakiuchi F. Investigations on iron blast. Furnace slags containing titanium. *Nippon Kogyo Kwaiishi*. 1930;46: 866–877.
11. DeVries R. C., Roy R., Osborn E. F. The system TiO_2 - SiO_2 . *Transactions of the British Ceramic Society*. 1954;53 (9): 525–540.
12. Morey G. W. *Data of geochemistry. Chapter L. Phase-equilibrium relations of the common rock-forming oxides except water*. Washington: United States Government Printing Office; 1964. 146 p. <https://doi.org/10.3133/pp4401>
13. McTaggart G. D., Andrews A. I. Immiscibility area in the system TiO_2 - ZrO_2 - SiO_2 . *Journal of the American Ceramic Society*. 1957;40(5): 167–170. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1957.tb12596.x>
14. Галахов Ф. Я., Арешев М. П., Вавилонова В. Т., Аверьянов В. И. Определение границ метастабильной ликвации в кремнеземистой части системы TiO_2 - SiO_2 . *Известия АН СССР. Неорганические материалы*. 1974;10(1): 179–180.
15. Камаев Д. Н., Арчугов С. А., Михайлов Г. Г. Экспериментальное исследование и термодинамическое моделирование системы TiO_2 - SiO_2 . *Компьютерное моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов: Труды VIII Российского семинара, 6-19 октября 2006, Курган*. Курган: Курганский государственный университет; 2006. с. 35–36.
16. DeCapitani C., Kirschen M. A Generalized multicomponent excess function with application to immiscible liquids in the system CaO - SiO_2 - TiO_2 . *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1998;62 (23/24): 3753–3763. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(98\)00319-6](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(98)00319-6)
17. Kirschen M., DeCapitani C., Millot F., Rifflet J.-C., Coutures J.-P. Immiscible silicate liquids in the system SiO_2 - TiO_2 - Al_2O_3 . *European Journal of Mineralogy*. 1999;11(3): 427–440. <https://doi.org/10.1127/ejm/11/3/0427>
18. Кириллова С. А., Альмяшев В. И., Гусаров В. В. Спинодальный распад в системе SiO_2 - TiO_2 и формирование иерархически организованных наноструктур. *Наносистемы: физика, химия, математика*. 2012;3(2): 100–115. Режим доступа: <https://nanojournal.ifmo.ru/files/volume7/10Almjashev.pdf>
19. Кириллова С. А., Альмяшев В. И., Гусаров В. В. Фазовые соотношения в системе SiO_2 - TiO_2 . *Журнал неорганической химии*. 2011;56 (9): 1539–1546. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=16655274>.
20. Boulay E., Nakano J., Turner S., Idrissi H., Schryvers D., Godet S. Critical assessments and thermodynamic modeling of BaO - SiO_2 and SiO_2 - TiO_2 systems and their extensions into liquid immiscibility in the BaO - SiO_2 - TiO_2 system. *CALPHAD*. 2014;47: 68–82. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2014.06.004>
21. Ilatovskaia M., Fabrichnaya O. Liquid immiscibility and thermodynamic assessment of the Al_2O_3 - TiO_2 - SiO_2 system. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. 2022;43: 15–31. <https://doi.org/10.1007/s11669-021-00935-4>
22. Geller R. F., Lang S. M. System SiO_2 - ZrO_2 . *Journal of the American Ceramic Society*. 1949;32: 157–159.
23. Toropov N. A., Galakhov F. Ya. Liquation in ZrO_2 - SiO_2 system. *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR*. 1956;(2): 153–162. <https://doi.org/10.1007/BF01177636>
24. Бережной А. С. *Многокомпонентные системы окислов*. Киев: Наукова думка; 1970. 542 с.
25. Kwon S. Y., Jung I.-H. Critical evaluation and thermodynamic optimization of the CaO - ZrO_2 and SiO_2 - ZrO_2 systems. *Journal of the European Ceramic Society*. 2017;37(3): 1105–1116. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.10.008>
26. Камаев Д. Н., Арчугов С. А., Михайлов Г. Г. Study and thermodynamic analysis of the ZrO_2 - SiO_2 system. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2005;78: 200–203. <https://doi.org/10.1007/s11167-005-0259-2>
27. Björkqvall J., Stolyarova V. L. A mass spectrometric study of Al_2O_3 - SiO_2 melts using a Knudsen cell. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. 2001;15: 836–842. <https://doi.org/10.1002/rcm.251>
28. Bowen N. L., Greig J. W. The system Al_2O_3 - SiO_2 . *Journal of the American Ceramic Society*. 1924;7(4): 238–254. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1924.tb18190.x>
29. Toropov N. A., Galakhov F. Ya. Solid solutions in the Al_2O_3 - SiO_2 system. *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR Division of Chemical Science*. 1958;7(1): 5–9. <https://doi.org/10.1007/BF01170853>
30. Aramaki S., Roy R. Phase diagram for the system Al_2O_3 - SiO_2 . *Journal of the American Ceramic Society*. 1962;45(5): 229–242. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1962.tb11133.x>
31. Levin E. M., Robbins C. R., McMurdie H. F. *Phase diagrams for ceramists*. Ohio: American Ceramic Society; 1964. 600 p.
32. *Атлас шлаков*. Справочник: пер. с нем. / под ред. И. С. Куликова. М.: Металлургия; 1985. 208 с.
33. Strelov K. K., Kashcheev I. D. Phase diagram of the system Al_2O_3 - SiO_2 . *Refractories*. 1995;36 (7-8): 244–246. <https://doi.org/10.1007/BF02227394>
34. Fabrichnaya O., Costa e Silva A., Aldinger F. Assessment of thermodynamic functions in the MgO - Al_2O_3 - SiO_2 system. *International Journal of Materials Research*. 2004;95(9): 793–805. <https://doi.org/10.3139/146.017909>
35. de Noirfontaine M. N., Tusseau-Nenez S., Girod-Labianca C., Pontikis V. CALPHAD formalism for Portland clinker: thermodynamic models and databases. *The Journal*

- of *Materials Science*. 2012;47: 1471–1479. <https://doi.org/10.1007/s10853-011-5932-7>
36. Shepherd E. S., Rankin G. A., Wright F. E. The binary systems of alumina with silica, lime and magnesia. *American Journal of Science*. 1909;(28): 293–333. Режим доступа: <https://zenodo.org/records/1633772>
37. Klug F. J., Prochazka S. Alumina-silica phase diagram in the mullite region. *Journal of the American Ceramic Society*. 1987;70(10): 750–759. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1987.tb04875.x>
38. Aksay I. A., Pask J. A. Stable and metastable equilibria in the system $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. *Journal of the American Ceramic Society*. 1975;58(10-14): 507–512. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1975.tb18770.x>
39. Шорников С. И., Арчаков И. Ю., Чемякова Т. Ю. Масс-спектрометрическое исследование процессов испарения и фазовых равновесий в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. *Журнал физической химии*. 2000;74(5): 775–782. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=44524610>
40. Eriksson G., Pelton A. D. Critical evaluation and optimization of the thermodynamic properties and phase diagrams of the $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, and $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ systems. *Metallurgical Transactions B*. 1993;24B: 807–816. <https://doi.org/10.1007/BF02663141>
41. Mao H., Selleby M., Sundman B. Phase equilibria and thermodynamics in the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system – modeling of mullite and liquid. *Journal of the American Ceramic Society*. 2005;88(9): 2544–2551. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00440.x>
42. Yazhenskikh E., Hack K., Müller M. Critical thermodynamic evaluation of oxide systems relevant to fuel ashes and slags. Part 3: silica-alumina system. *CALPHAD*. 2008;32: 195–205. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2007.05.004>
43. Ban T., Hayashi S., Yasumori A., Okada K. Calculation of metastable immiscibility region in the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system. *Journal of Materials Research*. 1996;11(6): 1421–1427. <https://doi.org/10.1557/jmr.1996.0178>
44. Björkvall J., Stolyarova V. L. A mass spectrometric study of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ melts using a Knudsen cell. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. 2001;15(10): 836–842. <https://doi.org/10.1002/rcm.251>
45. Kwon S. Y., Jung I.-H. Thermodynamic assessment of the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, and $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ system. *Ceramics International*. 2022;48: 5413–5427. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.11.085>
46. Lambotte G., Chartrand P. Thermodynamic evaluation and optimization of the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-AlF}_3\text{-SiF}_4$ reciprocal system using the modified quasichemical model. *Journal of the American Ceramic Society*. 2011;94: 4000–4008. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.04656.x>
47. Igami Y., Ohi S., Miyake A. Sillimanite-mullite transformation observed in synchrotron X-ray diffraction experiments. *Journal of the American Ceramic Society*. 2017;100: 4928–4937. <https://doi.org/10.1111/jace.15020>
48. Яроцкая Е. Г., Федоров П. П. Мулит и его изоморфные замещения. Обзор. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2004;20(4): 537–544. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/626>
49. Saenko I., Ilatovskaia M., Savinykh G., Fabrichnaya O. Experimental investigation of phase relations and thermodynamic properties in the $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ system. *Journal of the American Ceramic Society*. 2018;101: 386–399. <https://doi.org/10.1111/jace.15176>
50. Troitzsch U., Ellis D. J. The $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ phase diagram. *Journal of Materials Research*. 2005;40(11): 4571–4577. <https://doi.org/10.1007/s10853-005-1116-7>
51. Ilatovskaia M., Savinykh G., Fabrichnaya O. Thermodynamic description of the Ti-Al-O system based on experimental data. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. 2017;38(3): 175–184. <https://doi.org/10.1007/s11669-016-0509-4>
52. Lang S., Fillmore C., Maxwell L. The system beryllia-alumina-titania: phase relations and general physical properties of three-component porcelains. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*. 1952;48: 301–321. Режим доступа: <https://doi.org/10.6028/jres.048.038>
53. Freudenberg B. *Etude de la reaction à l'état solide: $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{TiO}_5$* . Tesis Doctoral. École Polytechnique, Lausanne. 1987. 262 p. <https://doi.org/10.5075/epfl-thesis-709>
54. de Arenas I. B. Reactive sintering of aluminum titanate. In: *Sintering of Ceramics-New Emerging Techniques*. Arunachalam Lakshmanan (ed.). InTech; 2012. p. 501–526. <https://doi.org/10.5772/34366>
55. Norberg S. T., Hoffmann S., Yoshimura M., Ishizawa N. $\text{Al}_6\text{Ti}_2\text{O}_{13}$, a new phase in the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ system. *Acta Crystallographica. Section C*. 2005;C61: i35–i38. <https://doi.org/10.1107/s0108270105002532>
56. Hoffmann S., Vasylechko L. O., Trots D. M., Yoshimura M. Thermal expansion of $\text{Al}_6\text{Ti}_2\text{O}_{13}$ between 20 K and 1173 K. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. 2010;636: 2059–2059. <https://doi.org/10.1002/zaac.201009020>
57. Hoffmann S., Norberg S. T., Yoshimura M. Melt synthesis of Al_2TiO_5 containing composites and reinvestigation of the phase diagram $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ by powder X-ray diffraction. *Journal of Electroceramics*. 2006;16: 327–330. <https://doi.org/10.1007/s10832-006-9873-5>
58. Berger M. H., Sayir A. Directional solidification of the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ system. *Journal of the European Ceramic Society*. 2008;28: 2411–2419. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.03.005>
59. Jung I.-H., Eriksson G., Wu P., Pelton A. Thermodynamic modeling of the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ti}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ system and its applications to the Fe-Al-Ti-O inclusion diagram. *ISIJ International*. 2009;49: 1290–1297. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.49.1290>
60. Panda S. K., Jung I.-H. Coupled experimental study and thermodynamic modeling of the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ti}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ system. *ISIJ International*. 2020;60: 31–41. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2019-006>
61. Азимов С. А., Гуламова Д. Д., Мельник Н. Н., Саркисова М. Х., Сулейманов С. Х., Цапенко Л. М. Исследование титаната алюминия, полученного в солнечной печи. *Известия академии наук СССР. Неорганические материалы*. 1984;20(3): 469–471.
62. Гуламова Д. Д., Саркисова М. Х. Взаимодействие оксидов алюминия и титана при высоких температурах. *Доклады академии наук СССР. Неорганические материалы*. 1989;25(5): 789–794.
63. Столярова В. Л., Ворожцов В. А., Шемчук Д. В., Лопатин С. И., Богданов О. А. Высокотемпературное масс-спектрометрическое исследование системы $\text{TiO}_2\text{-}$

- Al₂O₃. *Журнал общей химии*. 2021;91(10): 1558–1567. <https://doi.org/10.31857/s0044460x21100115>
64. Agamawi Y. M., White J. The system Al₂O₃-TiO₂-SiO₂. *Transactions of the British Ceramic Society*. 1952;51(5): 293–325.
65. Торопов Н. А., Барзаковский В. П., Лапшин В. В., Курцева Н. Н., Бойкова А. И. *Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Вып. 3. Тройные силикатные системы*. Ленинград: Наука, Ленинградское отделение. 1972. 448 с.
66. Галахов Ф. Я. Изучение глиноземистой области тройных алюмосиликатных систем. Сообщ. 3. Система TiO₂-Al₂O₃-SiO₂. *Известия академии наук СССР, Отделение химических наук*. 1958;(5): 529–534.
67. Fidancevska E., Vassilev V. Obtaining of powders by controlled hydrolysis and sintering of materials from the TiO₂-Al₂O₃-SiO₂ system. *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*. 2010;45(4): 421–430. Режим доступа: https://journal.uctm.edu/node/j2010-4/10_Venci_Vassilev_425-434.pdf
68. Ilatovskaia M., Bärtel F., Fabrichnaya O. Phase relations in the Al₂O₃-TiO₂-SiO₂ system. *Ceramics International*. 2020;46(18): Part B: 29402–29412. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.05.103>
69. Будников П. П., Литваковский А. А. К изучению системы Al₂O₃-SiO₂-ZrO₂. *Доклады Академии наук СССР*. 1956;106 (2): 267–270.
70. Greca M. C., Emiliano J. V., Segadães A. M. Revised phase equilibrium relationships in the system Al₂O₃-ZrO₂-SiO₂. *Journal of the European Ceramic Society*. 1992;9(4): 271–283. [https://doi.org/10.1016/0955-2219\(92\)90062-I](https://doi.org/10.1016/0955-2219(92)90062-I)
71. Ferrari C. R., Rodrigues J. A. Microstructural features of alumina refractories with mullite-zirconia aggregates. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*. 2003;42: 15–20. <https://doi.org/10.3989/cyv.2003.v42.i1.651>
72. Quereshi M. H., Brett N. H. Phase equilibria in ternary systems containing zirconia and silica. II. The system Al₂O₃-ZrO₂-SiO₂. *Transactions of the British Ceramic Society*. 1968;67(11): 569–579.
73. Pena P., De Aza S. The zircon thermal behavior: effect of impurities. *Journal of Materials Science*. 1984;19: 135–142. <https://doi.org/10.1007/bf02403119>
74. Pena P. Refractarios para zonas de contacto con el vidrio. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*. 1989;28: 89–96. Режим доступа: <https://boletines.secv.es/upload/198928089.pdf>
75. Sánchez Soto P. J., Pérez Rodríguez J. L. Características generales, propiedades, yacimientos y aplicaciones de pirofilita. II. Yacimientos, aplicaciones y utilización como materia prima cerámica. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*. 1998;37: 359–368. <https://doi.org/10.3989/cyv.1998.v37.i5.995>
76. Воробьева В. П., Зеленая А. Э., Луцык В. И. Использование 3D компьютерной модели T-x-y диаграммы ZrO₂-SiO₂-Al₂O₃ для разрешения противоречий в исходных экспериментальных данных. *Журнал неорганической химии*. 2021;66(6): 798–806. <https://doi.org/10.31857/S0044457X21060222>
77. Ilatovskaia M., Savinykh G., Fabrichnaya O. Thermodynamic description of the ZrO₂-TiO₂-Al₂O₃ system based on experimental data. *Journal of the European Ceramic Society*. 2017;37(10): 3461–3469. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.03.064>
78. Барзаковский В. П., Лапин В. В., Бойкова А. И., Курцева Н. Н. *Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Выпуск 4. Тройные силикатные системы*. Ленинград: Наука, Ленинградское отделение; 1974. 514 с.
79. http://www.crct.polymtl.ca/fact/phase_diagram.php?file=Al-Ti-Zr-O_Al2O3-TiO2-ZrO2_liquidus-projection.jpg&dir=FToxid
80. Coughanour L. W., Roth R. S., De Prosse V. A. Phase equilibrium relations in the system lime-titania and zirconia-titania. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*. 1954;52(1): 37–42. Режим доступа: https://nvlpubs.nist.gov/nistpubs/jres/52/jresv52n1p37_A1b.pdf
81. Шевченко А. В., Лопато Л. М., Майстер И. М., Горбунов О. С. Система ZrO₂-TiO₂. *Журнал неорганической химии*. 1980;25(9): 2496–2499.
82. Pena P., De Aza S. El sistema ZrO₂-SiO₂-TiO₂. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*. 1976;15(2): 93–95.
83. Белов Г. В., Аристова Н. М. Базы данных по свойствам веществ и материалов для ядерной энергетики. *Математическое моделирование*. 2017;29(6): 135–142. Режим доступа: <http://mi.mathnet.ru/rus/mm/v29/i6/p135>
84. Ohnuma I., Ishida K. Phase diagrams as tools for advanced materials design: applications to non-ferrous alloys. *Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração*. 2016;13(1): 46. <http://dx.doi.org/10.4322/2176-1523.1085>
85. Bakardjieva S., Barrachin M., Bechta S., ... Wiss T. Quality improvements of thermodynamic data applied to corium interactions for severe accident modelling in SARNET2. *Annals of Nuclear Energy*. 2014;74: 110–124. <https://doi.org/10.1016/j.anucene.2014.06.023>
86. Kitagaki T., Yano K., Ogino H., Washiya T. Thermodynamic evaluation of the solidification phase of molten core-concrete under estimated Fukushima daiichi nuclear power plant accident conditions. *Journal of Nuclear Materials*. 2017;486: 206–215. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2017.01.032>
87. Bakardjieva S., Barrachin M., Bechta S., ... Wiss T. Improvement of the european thermodynamic database NUCLEA. *Progress in Nuclear Energy*. 2010;52: 84–96. <https://doi.org/10.1016/j.pnucene.2009.09.014>
88. Kwon S. Y. *Thermodynamic optimization of ZrO₂-containing systems in the CaO-MgO-SiO₂-Al₂O₃-ZrO₂ system*. Dissertation. Department of mining and materials engineering. McGill University. Montreal, QC. 2015. 113 p. Режим доступа: <https://escholarship.mcgill.ca/concern/theses/dz010t00f>
89. Lutsyk V. I., Vorob'eva V. P. Computer models of eutectic-type T-x-y diagrams with allotropy. Two inner liquidus fields of two low-temperature modifications of the same component. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2010;101(1): 25–31. <https://doi.org/10.1007/s10973-010-0855-0>
90. Луцык В. И., Воробьева В. П. 3D-модель T-x-y диаграммы Bi-In-Sn для конструирования микроструктуры сплавов. *Журнал неорганической химии*. 2016;61(2): 200–219. Режим доступа: <http://elibrary.ru/item.asp?id=25678707>
91. Vorob'eva V. P., Zelenaya A. E., Lutsyk V. I., Sineva S. I., Starykh R. V., Novozhilova O. S. High-Temperature area of the Fe-Ni-Co-Cu diagram: experimental study and computer design. *Journal of Phase Equilibria and*

- Diffusion*. 2021;42(2): 175–193. <https://doi.org/10.1007/s11669-021-00863-3>
92. Lutsyk I. V., Zelenaya A. E., Zyryanov A. M. Multicomponent systems simulation by the software of “Diagrams Designer”. *Journal of International Scientific Publications: Materials, Methods & Technologies*. 2008;2(1): 176–184. Режим доступа: <https://www.scientific-publications.net/download/materials-methods-and-technologies-2008.pdf>
93. Луцык В. И., Воробьева В. П. Трехмерная модель фазовой диаграммы системы Au-Bi-Sb для уточнения термодинамических расчетов. *Журнал физической химии*. 2015;89 (10): 1511–1519. <https://doi.org/10.7868/S0044453715100192>
94. Луцык В. И., Воробьева В. П., Шодорова С. Я. Верификация T - x - y диаграммы системы Ag-Au-Bi трехмерной компьютерной моделью. *Журнал неорганической химии*. 2016;61(7): 898–906. Режим доступа: <http://elibrary.ru/item.asp?id=26302198>
95. Насрулин Э. Р., Луцык В. И., Воробьева В. П. Визуализация путей кристаллизации и расчет материального баланса в тройных фазовых диаграммах. Авторское свидетельство РФ № 50200601390; ЕСПД.03524577.01520-01; № 6632; заяв. 29.06.2006; опубл. 08.08.2006.
96. Lutsyk V. I., Vorob'eva V. P., Zelenaya A. E. 3D reference book on the oxide systems space diagrams as a tool for data mining. *Solid State Phenomena*. 2015;230: 51–54. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/ssp.230.51>
97. Vorob'eva V. P., Zelenaya A. E., Lutsyk V. I. Analysis of the geometric features of T - x - y diagrams with melt immiscibility for silicate systems. *Journal of Physics: Conference Series*. 2021;1791(1): 012121. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1791/1/012121>
98. Воробьева В. П., Зеленая А. Э., Луцык В. И., Ламуева М. В. 3D компьютерная модель T - x - y диаграммы CaO-MgO-Al₂O₃ при температурах выше 1300 °С. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(3): 380–386. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3529>
99. Lutsyk V. I., Zelenaya A. E., Savinov V. V. Phase trajectories in CaO-Al₂O₃-SiO₂ melts. *Crystallography Reports*. 2012;57(7): 943–947. <https://doi.org/10.1134/s1063774512070176>
100. Lutsyk V., Zelenaya A. Crystallization paths in SiO₂-Al₂O₃-CaO system as a genotype of silicate materials. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2013;47: 012047. <https://doi.org/10.1088/1757-899x/47/1/012047>
101. Луцык В. И., Зеленая А. Э., Насрулин Э. Р., Зырянов А. М. Система NaCl-CaCl₂-MgCl₂: анализ нульмерных, одномерных и двумерных концентрационных полей. *Расплавы*. 2016;(3): 216–225. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=27184380>
102. Луцык В. И., Зеленая А. Э. T - x - y диаграмма системы MgO-SiO₂-Al₂O₃: дизайн микроструктур. *Журнал неорганической химии*. 2018;63(8): 1050–1055. [10.1134/S0044457X18080135](https://doi.org/10.1134/S0044457X18080135)
103. Connell R. G. A tutorial on flow diagrams: a tool for developing the structure of multicomponent phase diagrams. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. 1994;15(1): 6–19. <https://doi.org/10.1007/BF02667677>
104. Ворожцов В. А., Юрченко Д. А., Альмяшев В. И., Столярова В. Л. Фазовые равновесия в системе Al₂O₃-SiO₂-ZrO₂: расчет и эксперимент. *Физика и химия стекла*. 2021;47(5): 504–517. [10.31857/S0132665121050176](https://doi.org/10.31857/S0132665121050176)
105. Воробьева В. П., Зеленая А. Э., Луцык В. И., Ворожцов В. А., Альмяшев В. И., Столярова В. Л. Визуализация геометрического строения изобарной фазовой диаграммы системы ZrO₂-SiO₂-Al₂O₃ ее 3D компьютерной моделью. *Доклады Российской Академии наук. Химия, науки о материалах*. 2023;511(1): 77–87. [10.31857/S2686953522600507](https://doi.org/10.31857/S2686953522600507)
106. Vorob'eva V. P., Zelenaya A. E., Lutsyk V. I., Vorozhtcov V. A., Almjashev V. I., Sokolova T. V., Stolyarova V. L. Modeling of the ZrO₂-SiO₂-Al₂O₃ phase diagram using simulation by the 3D computer model and the NUCLEA database. *Materials Science and Engineering B*. 2023;297: 116790. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2023.116790>
107. Lutsyk V., Zelenaya A., Zyryanov A., Nasrulin E. Computer models of phase diagrams for ceramic systems. TiO₂-SiO₂-Al₂O₃ and ZrO₂-SiO₂-Al₂O₃. *Epitoanyag – Journal of Silicate Based and Composite Materials*. 2016;68(2): 52–55. <https://doi.org/10.14382/epitoanyag-jsbcm.2016.9>
108. Воробьева В. П., Зеленая А. Э., Луцык В. И., Альмяшев В. И., Ворожцов В. А., Столярова В. Л. Прогнозирование ликвидуса четверной системы оксидов титана, алюминия, кремния, циркония. *Физика и химия стекла*. 2022;48(3): 343–349. <https://doi.org/10.31857/S0132665121060366>

Информация об авторах

Луцык Василий Иванович, д. х. н., заведующий сектором компьютерного конструирования материалов, Институт физического материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук (Улан-Удэ, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-6175-0329>

vluts@ipms.bscnet.ru

Зеленая Анна Эдуардовна, к. ф.-м. н., с. н. с. сектора компьютерного конструирования материалов, Институт физического материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук (Улан-Удэ, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-5232-8567>

zel_ann@mail.ru

Воробьева Вера Павловна, д. ф.-м. н., в. н. с. сектора компьютерного конструирования материалов, Институт физического материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук (Улан-Удэ, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-2714-3808>

vvorobjeva@mail.ru

Поступила в редакцию 28.06.2024; одобрена после рецензирования 08.07.2024; принята к публикации 16.09.2024; опубликована онлайн 25.12.2024.