Записки Ленинградского орденов Ленина и Трудового Красного Знамени Горного института. Том XXIV, 1950 г.

IV. Металлургия и обогащение

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТРОЙНОЙ СИСТЕМЫ ZrO_2 — MgO — CaO

(к проблеме нахождения новых высокоогнеупорных материалов)

Канд. хим. наук *С. К. Афанасьев* и проф. *П. Я. Сальдау*

Высокая огнеупорность (2715°), шлакостойкость, малая тепло- и электропроводность при высоких температурах, механическая прочность и термическая стойкость при резких колебаниях температуры делают двуокись циркония весьма ценным исходным высокоогнеупорным материалом, в особенности после того, как было обнаружено [1], что растрескивание при нагревании изделий из чистой двуокиси циркония, вызываемое превращением при температуре 1000° одной модификации в другую, может быть устранено добавкой выше 4% окиси магния или кальция, образующих с двуокисью циркония устойчивые твердые растворы.

В Советском Союзе имеются многочисленные месторождения циркониевых руд, обеспечивающие промышленное их использование. Что же касается окиси магния и окиси кальция, то эти исходные материалы имеются в неограниченном количестве.

Все это показывает, что исследование тройной системы ZrO_2 — MgO — CaO имеет не только теоретический, но и значительный практический интерес.

1. Краткий литературный обзор

Каких-либо сведений об исследовании тройной системы ZrO_2 — MgO — CaO в литературе найти не удалось. Имеются лишь сведения о двойных системах, ограничивающих боковые стороны этой тройной системы.

1) *Двойная система* ZrO_2 — MgO. В 1929 г. было найдено [1], что превращение одной модификации двуокиси циркония в другую при 1000°, вызывающее разрушение изделий из чистой двуокиси циркония, может быть устранено прибавлением окиси магния свыше 4%.

На рентгенограммах таких сплавов линий, характерных для MgO, не наблюдалось. Прибавление же окиси магния выше 4% вызывало появление линий, характерных для периклаза (MgO). Отсюда авторы делают предположение, что ZrO_2 с MgO образует химическое соединение, обладающее кубической решеткой с элементарным ребром 5,07Å и имеющее состав $2MgO \cdot 3ZrO_2$.

В 1930 г. была дана диаграмма плавкости с максимумом в средней части, по составу, близкому к $MgO \cdot ZrO_2$ [24,8 вес. % MgO], и с двумя эвтектиками при 25 и 75 мол. % MgO, плавящимися при температурах 1580 и 1530° [2].

В 1933 г., применяя методы термического, рентгенографического и химического анализов, нашли совершенно противоположную диаграмму равновесия, имеющую лишь одну эвтектику при 50 мол. % MgO, плавящуюся при температуре 2150°. Авторы установили образование твердых растворов со стороны ZrO_2, характеризующихся кубической решеткой. Противоречия между указанными исследованиями побудили Н. А. Жирнову в 1939 г. [3] еще раз предпринять детальное исследование диаграммы состояния системы ZrO_2 — MgO, применяя методы термического, химического, микроскопического и рентгенографического анализов. Диаграмма плавкости, полученная в результате этих исследований, представлена на рис. 1.

Эта диаграмма почти полностью подтверждает результаты исследования Эберта и Кона, является наиболее полной и точной и принята нами при исследовании тройной системы ZrO_2 — MgO — CaO.

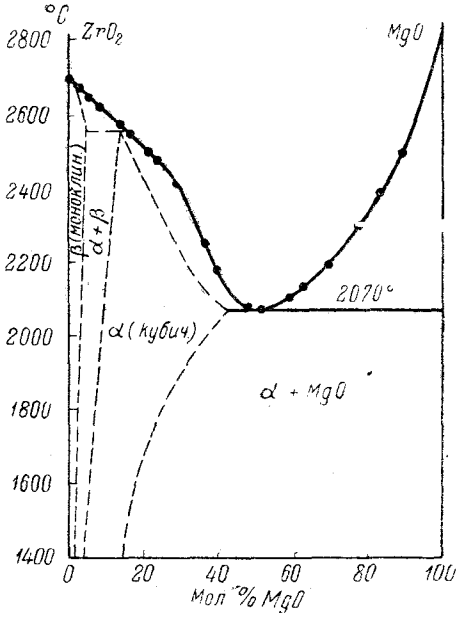


Рис. 1. Диаграмма равновесия системы ZrO_2 — MgO (по Н. А. Жирновой)

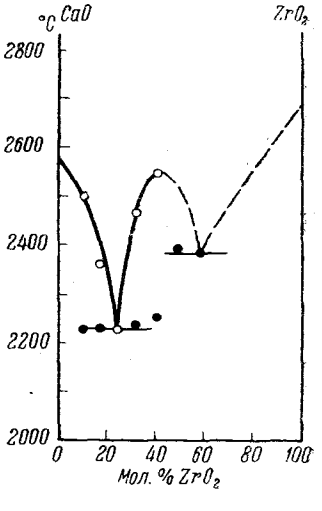


Рис. 2. Диаграмма плавкости системы ZrO_2 — CaO

2) *Двойная система* ZrO_2 — CaO. В 1928 г. при изучении этой системы [4] была намечена ориентировочно диаграмма плавкости, представленная на рис. 2.

Более подробные исследования системы ZrO_2 — CaO были произведены в 1929 [5]. Результаты этих исследований представлены на рис. 3, на котором видно, что в средней части диаграммы плавкости на линии ликвидуса имеется максимум, отвечающий составу $CaO \cdot ZrO_2$ и две эвтектики при 30 и 60 мол. % ZrO_2, плавящиеся при температурах 2255 и 2885°.

Эта диаграмма равновесия принята нами при исследовании тройной системы ZrO_2 — MgO — CaO.

3) *Двойная система* CaO — MgO. В 1916 г. была намечена [6] ориентировочно эвтектика при содержании 7 вес. % CaO и температуре плавления 2300—2500°.

В 1932 г. была намечена эвтектика при содержании 55 мол. % MgO и температуре плавления 2280°

В 1933 г. было произведено более детальное исследование средней части диаграммы и установлено, что в системе CaO — MgO имеется только одна эвтектика при содержании 55 мол. % MgO и температуре плавления 2360°.

Результаты этих исследований представлены на рис. 4, где показаны также и ориентировочные данные двух предыдущих работ. На рис. 4 видно, что для крайних участков диаграммы плавкости системы CaO — MgO как со стороны CaO, так и со стороны MgO требуются еще дополнительные исследования.

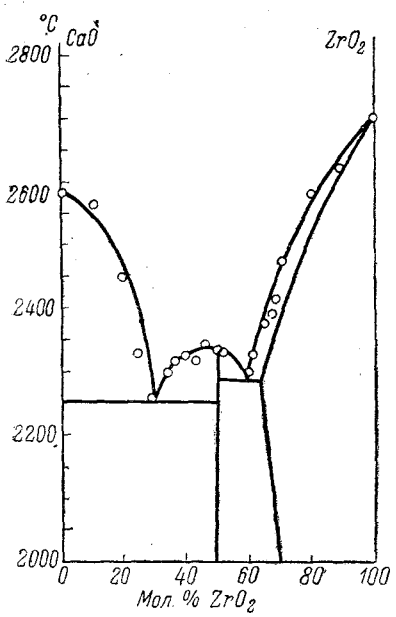


Рис. 3. Диаграмма равновесия системы ZrO_2 — CaO

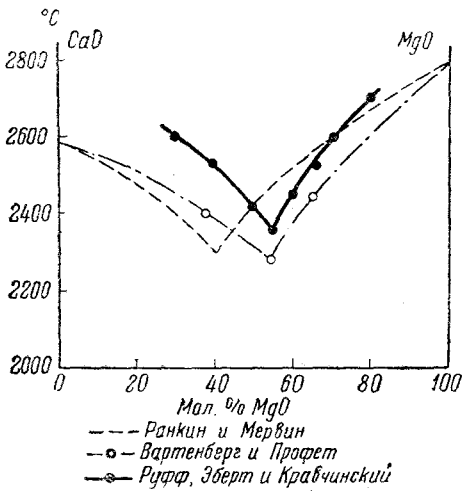


Рис. 4. Сравнительная диаграмма плавкости системы MgO — CaO по данным различных авторов

2. Собственные исследования

1) *Исходные материалы и приготовление образцов.* Исходными материалами служили ZrO_2 и $CaCO_3$, приготовленные самими авторами, и химически чистая окись магния от Кальбаума. Двуокись циркония приготовлялась из технической ZrO_2, а Fe_2O_3 и TiO_2 удалялись пятикратным кипячением с HCl (1 : 1). После каждой обработки в течение 1 часа кислота сливалась, осадок промывался водой, и к нему добавлялась новая порция кислоты. Высушенная и прокаленная двуокись циркония очищалась от примеси SiO_2 выпариванием со смесью плавиковой и серной кислот до появления обильных паров серной кислоты. После охлаждения добавлялось достаточное количество воды, чтобы перевести сернокислый цирконий в раствор. Из раствора осаждался аммиаком гидрат окиси циркония, который тщательно промывался водой, растворялся в азотной кислоте и вновь осаждался аммиаком в присутствии NH_4Cl. Промытый до отрицательной реакции на Cl' гидрат окиси цир-

кония высушивался и затем прокаливался при 1200°. Полученная двуокись циркония (ZrO_2) содержала: 99,78% ZrO_2, 0,18% TiO_2, 0,04% Fe_2O_3, 0,00% SiO_2. Исходные материалы растирались в агатовой ступке и просеивались через сито в 200 меш. Взятые навески смешивали, непрерывно встряхивая в бюксе в течение 30 мин., а затем смесь истирали в большой агатовой ступке и вновь перемешивали в бюксе 10—15 мин. Образцы формовали в виде конусов весом около 0,5—1 *г* на спиртовом бакелитовом растворе при помощи ручного пресса.

Конусы высушивали на воздухе, затем в сушильном шкафу при 120° и перед определением температур плавления обжигали сначала в муфеле при 700, а затем при 1300° в течение 3 час. для полного разложения $CaCO_3$.

Для каждой точки диаграммы было изготовлено от десяти до пятнадцати конусов.

2) *Определение температур плавления.* Ввиду высоких температур плавления ZrO_2 (2715°), MgO (2800°) и CaO (2570°) исследование температур плавления образцов производилось при помощи кислородно-ацетиленового пламени и температуры плавления определялись оптическим пирометром «Пиранто». Для нагревания была использована печь, усовершенствованная Н. А. Жирновой и П. Я. Сальдау в аналитической лаборатории Ленинградского горного института [7].

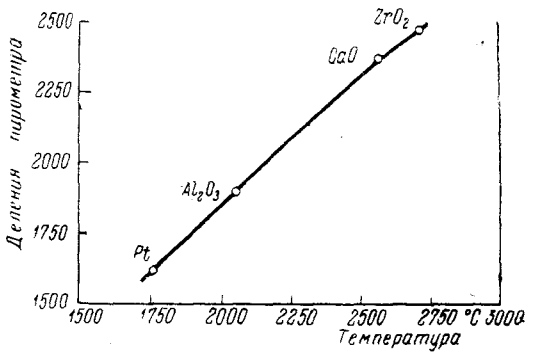


Рис. 5. Кривая градуировки пирометра

Оптический пирометр градуировался по температурам плавления химически чистых Al_2O_3, ZrO_2, CaO и платины в тех же условиях, в которых производилось и плавление исследуемых образцов.

Кривая градуировки пирометра представлена на рис. 5. При измерении температур плавления образцов первые два-три конуса служили для ориентировочного определения, а затем из последующих шести-восьми конусов, давших близкие показания, брали среднюю величину.

3) *Исследование двойной системы* MgO — CaO. Из приведенного литературного обзора видно, что предыдущие исследования были произведены лишь в средней части системы. Поэтому для построения диаграммы тройной системы ZrO_2 — MgO — CaO требовалось дать полную диаграмму плавкости системы MgO — CaO.

Для этой цели было приготовлено двенадцать смесей с различным соотношением компонентов. Температуры плавления образцов были определены указанным выше способом; приведены они в таблице.

Для химического анализа были взяты сплавленные головки концов и измельчены в агатовой ступке. Навески для определения CaO от 0,1 до 0,2 *г* растворялись в разбавленной HCl, осаждались щавелевокислым аммонием в присутствии NH_4Cl, и кальций определялся титрованием перманганатом. Магний же в виде $Mg_2P_2O_7$ определялся весовым методом.

Таблица

Исходный состав образцов				По химическому анализу		Показания пирометра	Истинная температура плавления ±20°
мол. %		вес. %		вес. %			
MgO	CaO	MgO	CaO	MgO	CaO		
90	10	86,62	13,38	84,91	14,72	2470	2720
80	20	74,20	25,80	73,05	26,66	2400	2620
70	30	62,66	37,34	62,41	37,71	2310	2510
65	35	58,18	42,82	56,81	42,75	2235	2430
60	40	51,89	48,11	52,03	48,05	2190	2380
58	42	49,82	50,18	49,77	47,96	2170	2360
55	45	46,78	53,22	46,51	53,08	2145	2330
50	50	41,83	58,17	41,82	58,39	2210	2400
40	60	32,41	67,59	32,20	67,72	2280	2480
30	70	23,56	76,44	23,26	76,38	2330	2530
20	80	15,24	84,76	14,90	84,89	2340	2550
10	90	7,40	92,60	6,91	93,47	2350	2560

Дебаеграмма[1] сплавленного образца с содержанием 41,82% MgO и 58,39% CaO показала лишь соответственные линии MgO и CaO. Величина постоянной решетки a равнялась для MgO 4,21Å, а для CaO 4,80Å.

На основании полученных температур плавления и химического анализа образцов построена диаграмма плавкости системы MgO — CaO, представленная на рис. 6. На ней видно, что эвтектика находится при 55 мол. % MgO и плавится при температуре 2330°. Это хорошо согласуется с данными других исследователей [9], нашедших эвтектику при 55 мол. % MgO и температуре плавления 2360°. Рентгенографический анализ показал, что ниже эвтектической линии находится смесь компонентов системы MgO и CaO, свидетельствующая об отсутствии образований твердых растворов в системе MgO — CaO.

4) *Исследование тройной системы* ZrO_2 — MgO — CaO. Исследование диаграммы плавкости тройной системы ZrO_2 — MgO — CaO в основном производилось по сечениям, параллельным двойной системе MgO — CaO, или изоконцентратам по отношению ZrO_2.

Для уточнения были исследованы еще по две изоконцентраты по отношению к MgO и CaO и одного сечения, проходящего через MgO и $CaZrO_3$, т. е. квазибинарной системы MgO — $CaZrO_3$.

Приготовление образцов, определение температур плавления и определение MgO и CaO производились таким же способом, как это было описано в начале изложения собственных исследований. Содержание же ZrO_2 определялось следующим образом. Сплавленные верхушки образцов тщательно измельчались в агатовой ступке, и одна часть порошка употреблялась для химического анализа, а другая — для рентгенографического исследования.

Для анализа навеска около 0,2 *г* сплавлялась с $NaHSO_4$. Сплав растворялся в 300 *мл* воды, подкисленной H_2SO_4, и цирконий осаждался

[1] Рентгенографическое исследование сплавленного образца было произведено доц. В. И. Михеевым и И. В. Иогансен.

в виде $Zr(OH)_4$ путем двукратного переосаждения аммиаком: сначала из сернокислого, а затем из азотнокислого раствора в присутствии хлористого аммония. Осадок отфильтровывался, промывался 5%-ным раствором азотнокислого аммония, сжигался и прокаливался до постоянного веса и взвешивался в виде ZrO_2.

Изоконцентрата с 5 мол. % ZrO_2. Результаты определения температур плавления графически представлены на рис. 7.

Из рис. 7 видно, что кривая плавкости изоконцентраты с 5 мол. % ZrO_2 состоит из двух ветвей, отвечающих линиям пересечения двух

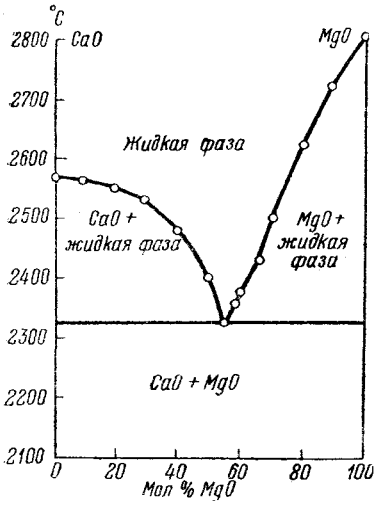


Рис. 6. Диаграмма равновесия системы MgO — CaO (по С. К. Афанасьеву и П. Я. Сальдау)

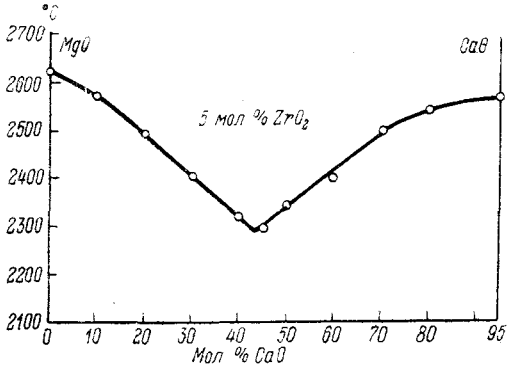


Рис. 7. Кривая плавкости изоконцентраты с 5 мол. % ZrO_2

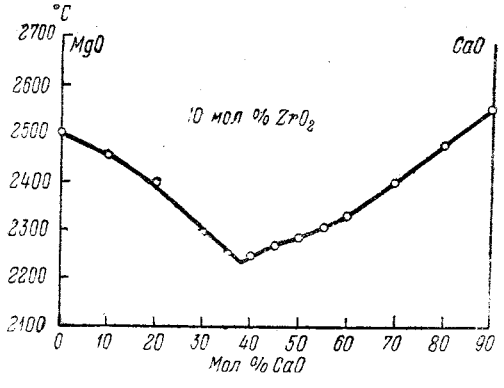


Рис. 8. Кривая плавкости изоконцентраты с 10 мол. % ZrO_2

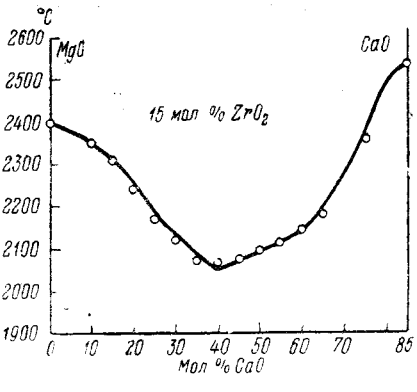


Рис. 9. Кривая плавкости изоконцентраты с 15 мол. % ZrO_2

поверхностей первичного выделения компонентов MgO и CaO с вертикальной плоскостью данного разреза, а точка пересечения ветвей лежит на линии моновариантного равновесия (двойного насыщения), пересекаемого этой плоскостью.

Изоконцентраты с 10—15 и 20 мол. % ZrO_2. Найденные температуры плавления исследованных образцов изоконцентрат пред-

ставлены графически на рис. 8, 9 и 10, из которых видно, что кривые плавкости этих изоконцентрат аналогичны предыдущей.

Из этого можно заключить, что все эти сечения пересекают одну и ту же линию моновариантного равновесия тройной системы, выходящую из бинарной эвтектики двойной системы MgO — CaO.

Изоконцентрата с 25 мол. % ZrO_2. Результаты определения температур плавления образцов графически представлены на рис. 11,

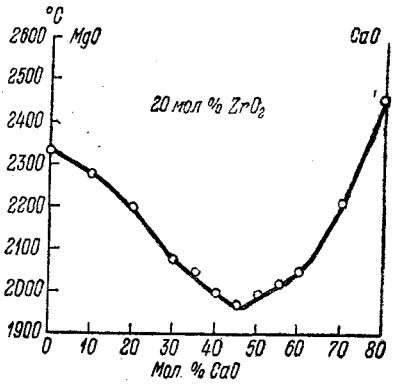


Рис. 10. Кривая плавкости изоконцентраты с 20 мол. % ZrO_2

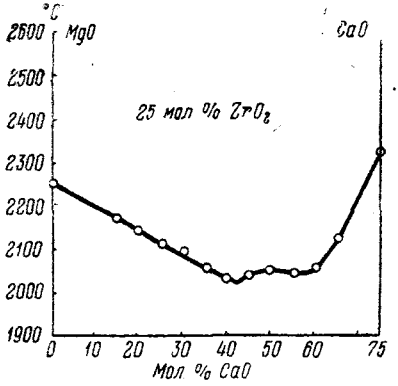


Рис. 11. Кривая плавкости изоконцентраты с 25 мол. % ZrO_2

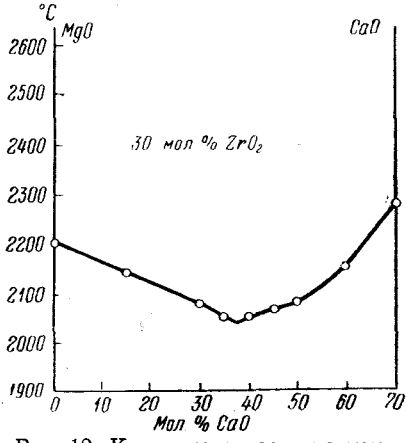


Рис. 12. Кривая плавкости изоконцентраты с 30 мол. % ZrO_2

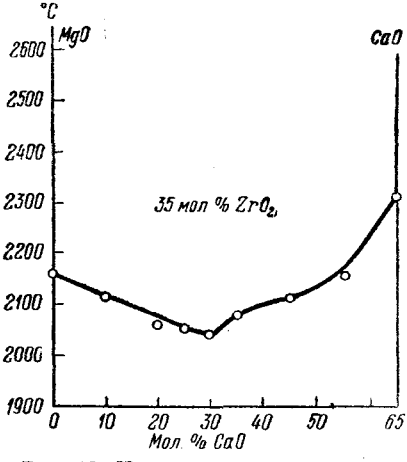


Рис. 13. Кривая плавкости изоконцентраты с 35 мол. % ZrO_2

из которого видно, что данное сечение пересекает две линии моновариантного равновесия в тройной системе, так как кривая плавкости изоконцентраты состоит из трех ветвей, которые пересекаются в двух точках, обладающих минимальной температурой. Появление третьей (средней) ветви на кривой плавкости указывает на выделение новой фазы ($CaZrO_3$) в этом сечении.

Изоконцентрата с 30 мол. % ZrO_2. Результаты определения температур плавления образцов графически представлены на рис. 12, на котором видно, что на кривой плавкости данной изоконцентраты имеется

лишь одно пересечение ветвей. Это указывает на то, что данное сечение, в отличие от предыдущего, пересекает опять лишь одну линию моновариантного равновесия тройной системы и что кривая кристаллизационная ветвь соответствует выделению не CaO, а той фазы, которая выделялась на средней ветви предыдущего сечения — $CaZrO_3$.

Изоконцентраты с 35, 40, 45 и 50 мол. % ZrO_2. Результаты определения температур плавления исследуемых образцов этих изокон-

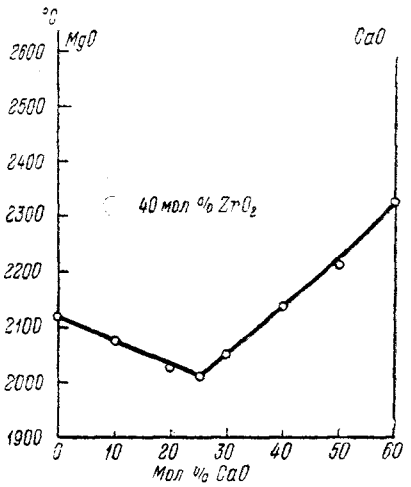


Рис. 14. Кривая плавкости изоконцентраты с 40 мол. % ZrO_2

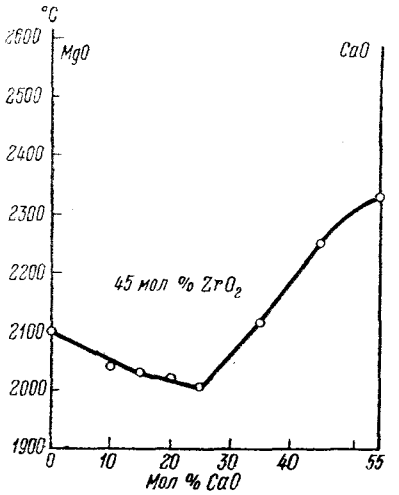


Рис. 15. Кривая плавкости изоконцентраты с 45 мол. % ZrO_2

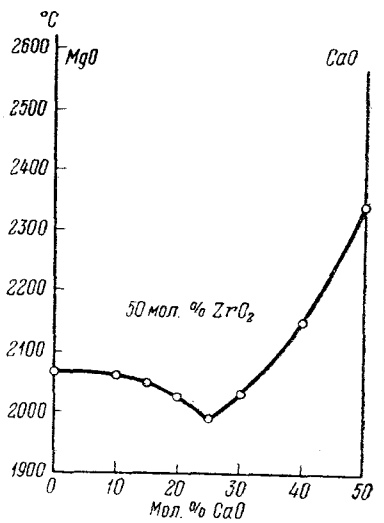


Рис. 16. Кривая плавкости изоконцентраты с 50 мол. % ZrO_2

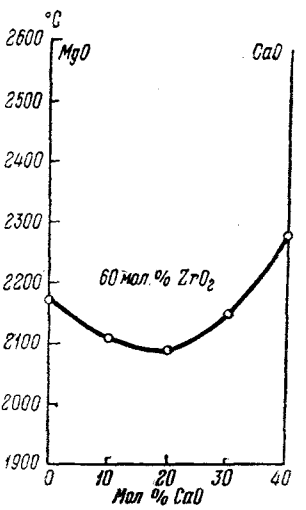


Рис. 17. Кривая плавкости изоконцентраты с 60 мол. % ZrO_2

центрат графически представлены на рис. 13, 14, 15 и 16, на которых видно, что кривые плавления этих изоконцентрат аналогичны предыдущей.

Из сопоставления кривых плавкости изоконцентрат с 35, 40, 45 и 50 мол. % ZrO_2 видно, что все кривые плавкости представлены двумя пересекающимися кристаллизационными ветвями, причем температура

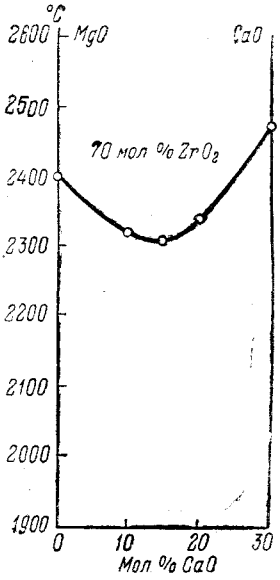


Рис. 18. Кривая плавкости изоконцентраты с 70 мол. % ZrO_2

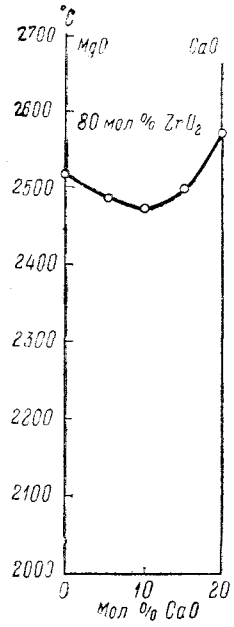


Рис. 19. Кривая плавкости изоконцентраты с 80 мол. % ZrO_2

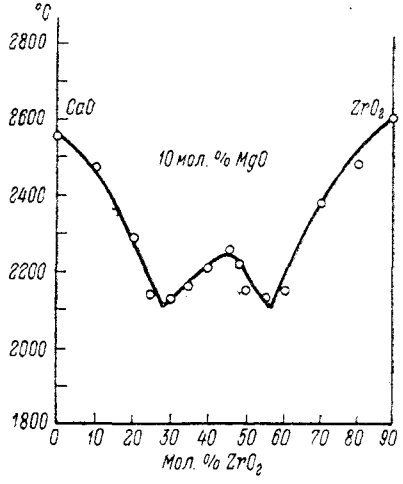


Рис. 20. Кривая плавкости изоконцентраты с 10 мол. % MgO

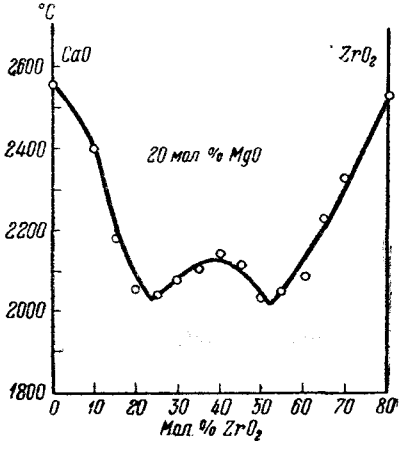


Рис. 21. Кривая плавкости изоконцентраты с 20 мол. % MgO

плавления точек пересечения постепенно понижается от сечения с 35 мол. % ZrO_2 (2040°) до сечения с 50 мол. % ZrO_2 (1990°). Это позволяет заключить, что они пересекают одну и ту же линию моновариантного равновесия в тройной системе.

Изоконцентраты с 60, 70 и 80 мол. % ZrO_2. Результаты определения температур плавления образцов этих изоконцентрат графически представлены на рис. 17, 18 и 19, из которых видно, что кривые плавкости данных изоконцентрат состоят лишь из одной ветви первичной кристаллизации и таким образом резко отличаются от кривых плавкостей всех предыдущих изоконцентрат.

Одна же кристаллизационная ветвь на изоконцентратах в тройной системе может получиться лишь в том случае, когда изоконцентраты пересекают поле кристаллизации одного какого-либо компонента. Отсюда можно заключить, что все эти изоконцентраты полностью расположены в области первичной кристаллизации компонента ZrO_2.

Изоконцентраты с 10—20 мол. % MgO. Результаты определения температур плавления исследованных образцов графически представлены на рис. 20 и 21, из которых видно, что кривые плавкости данных изоконцентрат аналогичны и состоят из трех пересекающихся ветвей первичной кристаллизации. Крайние ветви соответствуют температурам первичного выделения компонентов ZrO_2 и CaO, а средняя — выделению $CaZrO_3$. Точки пересечения кристаллизационных ветвей лежат на линиях моновариантного равновесия, исходящих из точек двойных эвтектик в ограничительной двойной системе ZrO_2 — CaO.

Изоконцентраты с 10 и 20 мол. % CaO. Найденные температуры плавления исследованных образцов данных сечений графически представлены на рис. 22 и 23, по которым видно, что кривые плавкости

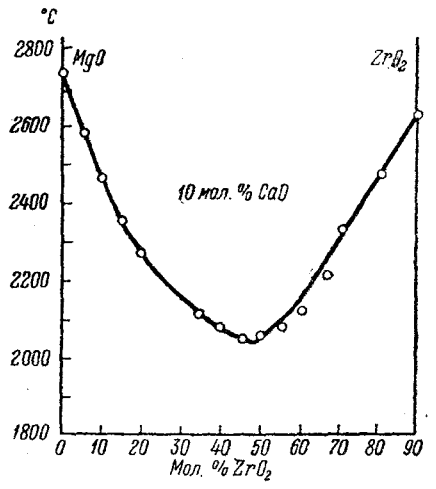


Рис. 22. Кривая плавкости изоконцентраты с 10 *мол.* % CaO

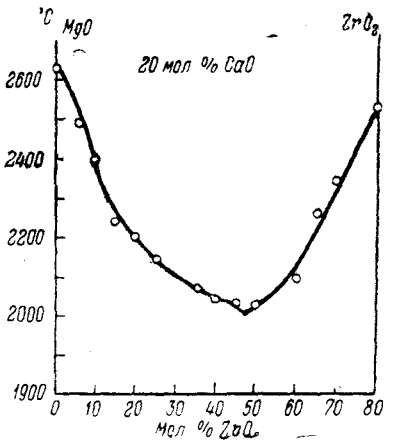


Рис .23. Кривая плавкости изоконцентраты с 20 *мол.* % CaO

этих изоконцентрат аналогичны и состоят из двух пересекающихся ветвей первичной кристаллизации, отвечающих выделению компонентов MgO и ZrO_2. Точки пересечения ветвей кристаллизации лежат на одной и той же линии моновариантного равновесия, исходящей из двойной эвтектики ограничительной системы ZrO_2 — MgO.

Квазибинарное сечение MgO — $CaZrO_3$. Результаты определения температур плавления исследованных образцов графически представлены на рис. 24, по которому видно, что кривая плавкости этого сечения состоит из двух пересекающихся ветвей, отвечающих температу-

рам первичного выделения компонентов. Точка пересечения ветвей кристаллизации лежит на линии моновариантного равновесия в тройной системе между полями кристаллизации компонентов MgO и $CaZrO_3$.

Проекция поверхности ликвидуса тройной системы ZrO_2 — MgO — CaO. Если приведенные результаты исследований температур плавления по всем изоконцентратам спроектировать на концентрационный треугольник, то получим диаграмму плавкости тройной системы ZrO_2 — MgO — CaO, изображенную на рис. 25, представляющую проекцию поверхности ликвидуса этой системы.

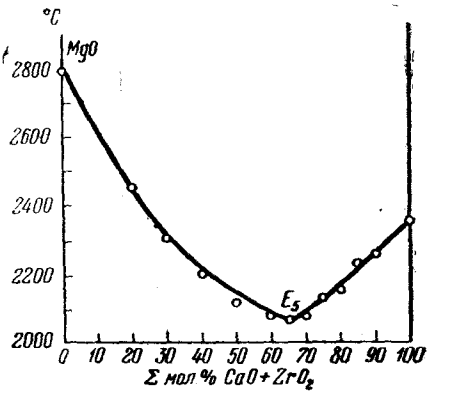


Рис. 24. Диаграмма плавкости квазибинарной системы MgO — $CaZrO_3$

В своей совокупности проекции линий моновариантных равновесий являются пограничными линиями, разделяющими проекцию поверхности ликвидуса на отдельные поля, отвечающие полям первичного выделения соответствующих фаз. Направление падения температур показано стрелками, нанесенными на пограничных линиях. Начиная со сплавов, содержащих 60 мол. % ZrO_2, и вплоть до ZrO_2, температуры плавления смесей постепенно повышаются, как это видно по фотографиям пространственной температурной модели, представленной на рис. 26.

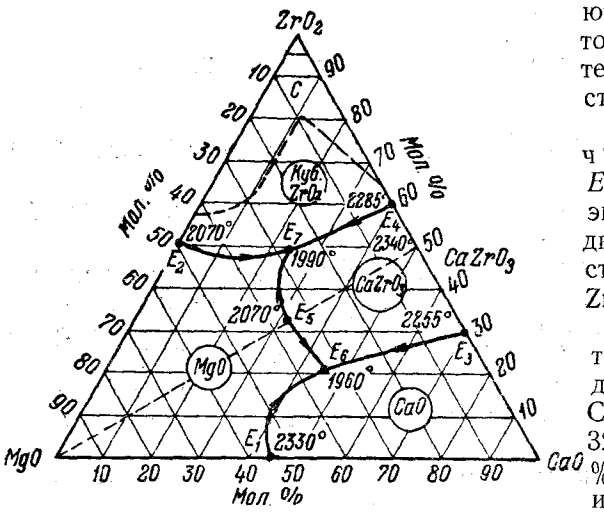


Рис. 25. Диаграмма проекции поверхности ликвидуса тройной системы ZrO_2 — MgO — CaO

Эвтектические точки. Двойные эвтектики E_1, E_2, E_3 и E_4 отвечают эвтектическим точкам в двойных ограничивающих системах: MgO—CaO, MgO — ZrO_2 и ZrO_2 — CaO.

Квазибинарная эвтектика E_5 лежит на соединительной линии MgO — $CaZrO_3$, отвечает составу 32,5 мол. % ZrO_2, 32,5 мол. % CaO и 35 мол. % MgO и обладает температурным максимумом (2070°) на пограничной линии E_6, E_7.

Тройные эвтектики: 1) E_6 отвечает составу: 21 мол. % ZrO_2, 34 мол. % MgO и 45 мол. % CaO и плавится при температуре 1960°; 2) E_7 отвечает составу: 50 мол. % ZrO_2, 25 мол. % MgO и 25 мол. % CaO и плавится при температуре 1990°.

Поля кристаллизации. Пограничные линии разделяют проекцию поверхности ликвидуса на четыре поля соответственно первичному выделению четырех фаз: MgO, ZrO_2, CaO и $CaZrO_3$.

1. Поле кристаллизации MgO расположено в области MgO, E_2, E_7, E_5, E_6, E_1.

2. Поле кристаллизации ZrO_2 расположено в области ZrO_2, E_4, E_7, E_2.

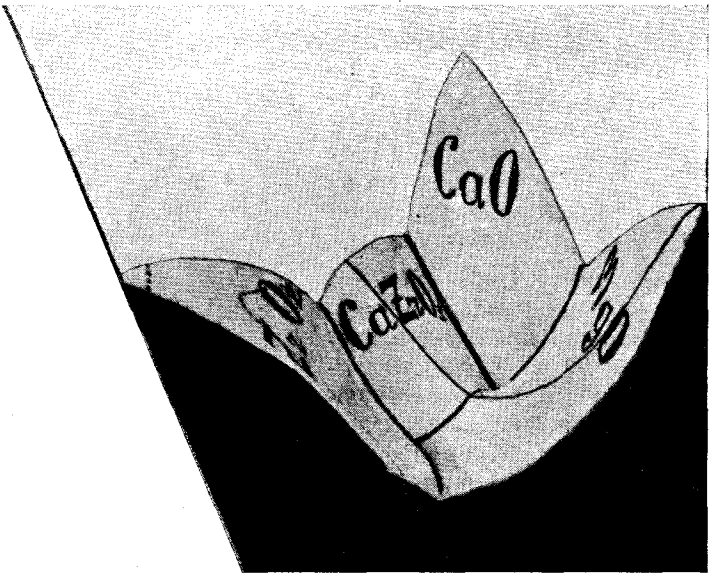


Рис. 26. Температурная модель тройной системы ZrO_2 — MgO — CaO

3. Поле кристаллизации CaO расположено в области CaO, E_1, E_6, E_3.

4. Поле кристаллизации $CaZrO_3$ расположено в области $CaZrO_3$, E_3, E_6, E_5, E_7, E_4.

Процесс кристаллизации. Для ясности процесса кристаллизации следует провести соединительную линию MgO — $CaZrO_3$, которая делит тройную систему ZrO_2 — MgO — CaO на две частные тройные системы: MgO — ZrO_2 — $CaZrO_3$ и MgO — $CaZrO_3$ — CaO.

Каждая из частных тройных систем имеет свою тройную эвтектическую точку, при температуре которой застывают все сплавы данной частной тройной системы.

Таким образом, все сплавы, составы которых расположены в треугольнике MgO, ZrO_2, $CaZrO_3$, затвердевают при температуре 1990° в точке тройной эвтектики E_7, и структура их состоит из трех фаз: MgO, ZrO_2 и $CaZrO_3$.

Сплавы же, составы которых расположены в треугольнике MgO, $CaZrO_3$, CaO, затвердевают при температуре 1960° в точке тройной эвтектики E_6, и структура их состоит из фаз MgO, $CaZrO_3$ и CaO, что и было подтверждено рентгенометрическим анализом.

Образование тройных твердых растворов. Наличие образования твердых растворов в двойных системах: ZrO_2 — MgO и ZrO_2 — CaO в области, прилегающей к ZrO_2, позволяло думать, что и в тройной системе ZrO_2 — MgO — CaO в области, богатой цирконием, могут образоваться тройные твердые растворы.

Для проверки этого предположения было произведено (В. И. Михеевым и И. О. Иогансен) рентгенометрическое исследование нескольких образцов сплавов и найдено, что в сплавах, с содержанием от 80 до 95 мол. % ZrO_2 при любых отношениях CaO : MgO, образуются твердые растворы кубической модификации. Температура плавления этих сплавов находится в пределах от 2500 до 2660°. На диаграмме плавкости (см. рис. 25) примерная область образования тройных твердых растворов показана пунктиром. Отсутствие в твердых растворах эвтектики, обусловливающей наинизшую температуру плавления и вследствие этого преждевременное расползание материалов, делают тройные смеси $ZrO_2 + MgO + CaO$, составы которых расположены в области образования тройных твердых растворов, важными исходными высокоогнеупорными материалами.

Выводы

1. Впервые определены высокотемпературные части диаграммы плавкости двойной системы MgO — CaO, прилегающие к MgO и CaO. Эвтектика соответствует 55 мол. % MgO и плавится при температуре 2330°.

2. Впервые определена диаграмма плавкости тройной системы ZrO_2 — MgO — CaO в виде проекции поверхности ликвидуса и найдены две тройные эвтектики: одна с содержанием 21 мол. % ZrO_2, 34 мол. % MgO и 45 мол. % CaO, плавящаяся при температуре 1960°; другая с содержанием 50 мол. % ZrO_2, 25 мол. % MgO и 25 мол. % CaO, плавящаяся при температуре 1990°.

3. Рентгенографическим анализом установлено образование тройных твердых растворов кубической модификации в области тройной системы ZrO_2 — MgO — CaO, богатой цирконием; тройные смеси, содержащие от 80 до 95 мол. % ZrO_2, при нагревании до температур плавления образуют сплошные твердые растворы кубической модификации при любом соотношении MgO : CaO. Температуры плавления этих смесей находятся в пределах от 2500 до 2660°.

Тройные смеси окиси циркония, окиси магния и окиси кальция, составы которых расположены в этой области, как не образующие эвтектики при плавлении, являются весьма важными высокоогнеупорными материалами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Руфф и Эберт, Влияние окиси магния на превращения двуокиси циркония при 1000°, «Журнал неорганической и общей химии», 1929, № 180.
2. Вартенберг и Верт, Диаграмма плавкости системы ZrO_2 — MgO, «Журнал неорганической и общей химии», 1930, № 179.
3. Н. А. Жирнова, Диаграмма плавкости системы ZrO_2 — MgO, «Журнал прикладной химии», 1939, № 9.
4. Вартенберг, Линде и Юнг, Диаграмма плавкости системы ZrO_2 — CaO, «Журнал неорганической и общей химии», 1928, № 360.
5. Руфф, Эберт и Стефан, Диаграмма плавкости системы ZrO_2 — CaO, «Журнал неорганической и общей химии», 1929, № 215.
6. Ранкин и Мервин, Диаграмма плавкости системы ZrO_2 — CaO, «Журнал неорганической и общей химии», 1916, № 294.
7. П. Я. Сальдау и Н. А. Жирнова, Диаграмма плавкости тройной системы ZrO_2 — MgO — Al_2O_3, «Записки Ленинградского ордена Ленина горного института», 1948, т. XX, стр. 59.