Записки Ленинградского ордена Ленина Горного института.
Том XX, 1948 г.

Диаграмма плавкости тройной системы $ZrO_2 — MgO — Al_2O_3$[1]

К проблеме нахождения новых высокоогнеупорных материалов

Проф. *П. Я. Сальдау* и *Н. А. Жирнова*

Краткий литературный обзор

Тройная система $ZrO_2 — MgO — Al_2O_3$ в целом до сих пор не была исследована. Литературные данные имеются лишь по двойным системам, ограничивающим стороны этой тройной системы.

1. Двойная система $ZrO_2 — Al_2O_3$ изучалась Вартенбергом, Линде и Юнгом[2] в 1928 г. ZrO_2 содержал лишь 0,01% примесей и предварительно прокаливался при 2000°. Al_2O_3 предварительно сплавлялся и перемалывался в мельнице со стальными шарами, а затем очищался посредством обработки плавиковой (FH) и соляной (HCL) кислотой. Оба вещества измельчались до прохождения через сито в 200 меш и затем из них приготовлялись смеси через каждые 10%. Из смесей приготовлялись при помощи крахмального клейстера палочки диаметром 6 *мм*, которые затем сплавлялись в специальной печи и потом снова измельчались до 200 меш в алмазной ступке и очищались посредством обработки слабой соляной кислотой. Из таким образом приготовленного порошка при помощи бакелита, как связующего материала, приготовлялись палочки для исследования, причем предварительно обжигались при 1700°. Нагревание до температур плавления смесей производилось в специальной печи, внутренняя футеровка которой состояла из чистой двуокиси циркония (ZrO_2). Горючим служил керосин, который вводился в печь через специальную инжекторную форсунку, работающую при помощи кислородного дутья. Такая печь позволяла свободно получать температуры до 2700°, теоретически же, по данным Поллитцера[3], до 2970°. Температура определялась оптическим пирометром Ваннера.

[1] Доложено на заседании Ленинградского отделения Всесоюзного химического о-ва им. Д. И. Менделеева 1.III.1945 г

[2] Wartenberg, Linde und Jung, Z. f. anorg. u. allg. Chem. 176 (1928), 359.

[3] Pollitzer, Z. angew. Chem., 35, 683, 1922.

Результаты иследования представлены на рисунке 1, из которого видно, что полученная диаграмма носит лишь ориентировочный характер и требует дальнейшего исследования. Эвтектическая температура, по данным авторов, равна 1920° и поэтому изготовляемые из смесей $ZrO_2 + Al_2O_3$ огнеупорные изделия могут быть применяемы не выше 1900°.

2. Двойная система ZrO_2 — MgO. Изучением свойств отдельных сплавов смесей $ZrO_2 + MgO$ занимались Руфф и Эберт [1] в 1929 году и нашли, что известное в ZrO_2 превращение при 1000° из одной модификации в другую может быть задер

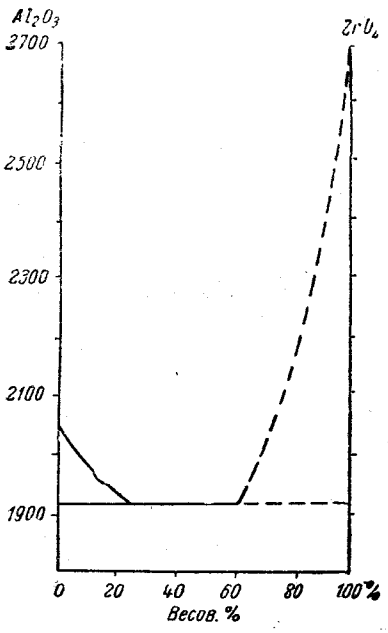


Рис. 1.

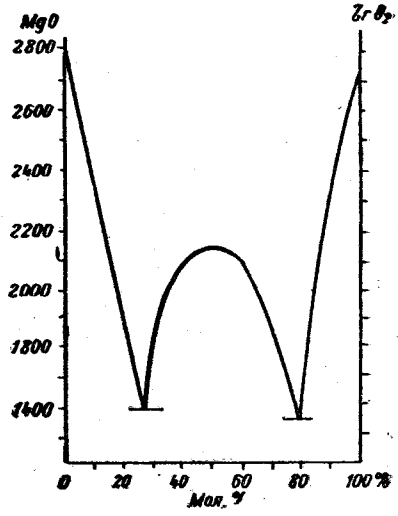


Рис. 2.

жано прибавлением MgO в количестве выше 4 мол. %, причем структура таких сплавов характеризуется кубической формой элементарной решетки.

На основании этого авторы высказали предположение, что в смесях $ZrO_2 + MgO$ образуется новое химическое соединение, обладающее кубической решеткой и имеющее примерный состав $2MgO \cdot 3ZrO_2$ (17,8% MgO).

В 1930 году Вартенберг и Верт [2] опубликовали результаты изучения плавкости 7 различных смесей $ZrO_2 + MgO$ в виде диаграммы, представленной на рисунке 2, из которой видно, что в системе ZrO_2 — MgO имеются один максимум и две эвтектики. Максимум имеет температуру плавления 2150° и соответствует 24,8 вес. % MgO, а эвтектики находятся: при температуре 1570° с содержанием около 10 вес. % MgO и 1530° с содержанием примерно 48 вес. % MgO

[1] Ruff und Ebert, Z. f. anorg. u. allg. Chem., 180, 35, 1929.
[2] Wartenberg und Wert, Z. f. anorg. u. allg. Chem., 190, 179, 1930.

Отсюда авторы высказывают предположение о существовании химического соединения.

В 1933 году Эберт и Кон [1] более подробно исследовали систему ZrO_2 — MgO, применяя методы термического, химического и рентгенографического анализов. Результаты этих исследований представлены на рисунке 3, из которого видно, что Эберт и Кон пришли к совершенно противоположным результатам, чем Вартенберг и Верт.

По данным Эберта и Кона, максимум на линии ликвидуса от-

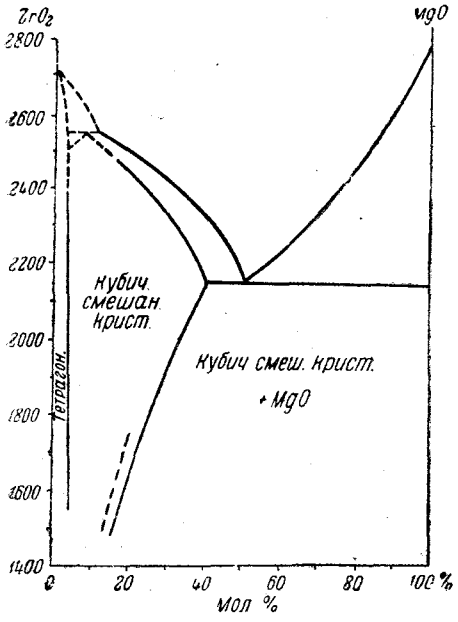


Рис. 3.

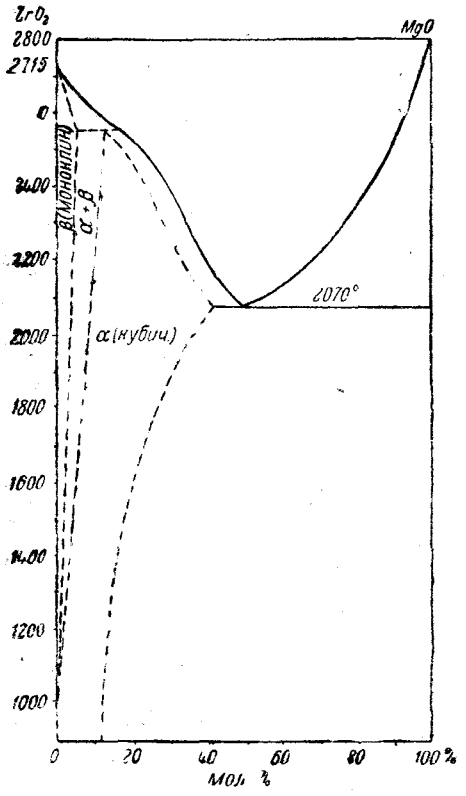


Рис. 4.

:утствует и система ZrO_2 — MgO имеет лишь одну эвтектику, отвечающую 50 мол. % MgO, при температуре 2150°.

Интересно отметить, что эвтектика обнаружена как раз в той точке, где на диаграмме Вартенберга находится максимум, отвечающий химическому соединению того же состава, как состав эвтектики на диаграмме Эберта и Кона. Эберт и Кон установили область твердых растворов со стороны ZrO_2, характеризующихся кубической решеткой. Предельная концентрация твердого раствора очень близка к составу, отвечающему химической формуле $2MgO \cdot 3ZrO_2$, принятой Руффом за химическое соединение. Эвтектическая линия на диаграмме плавкости Эберта — Кона проведена от 40 мол. % MgO, и до 100% MgO.

[1] Ebert und Cohn, Z. f. anorg. u. allg. Chem., 213, 1933.

Приведенные разногласия этих двух исследований побудили Н. А. Жирнову [1] вновь предпринять в 1937 году исследование диаграммы плавкости ZrO_2 — MgO. Исследование велось при помощи кислородно-ацетиленового пламени в печи типа Руффа [2], и результаты исследования представлены на рисунке 4.

Из сопоставления рисунков 3 и 4 видно, что результаты исследования Н. А. Жирновой почти полностью подтвердили результаты, полученные Эбертом и Коном. Небольшая разница эвтектического состава 49 мол. % MgO и эвтектической температуры 2070°, вместо 50 мол. % MgO, и 2150° у Эберта и Кона, при оптическом методе определения температур, находится в пределах ошибки опыта.

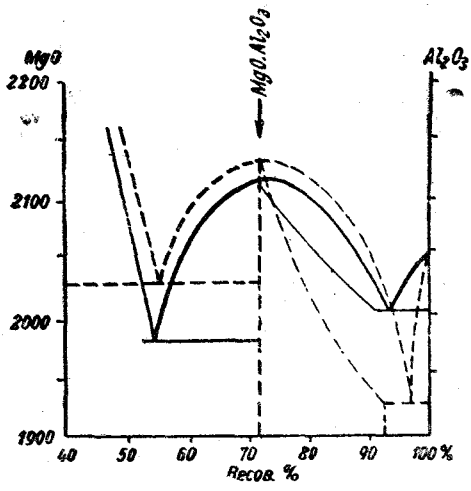


Рис. 5.

3. Двойная система MgO — Al_2O_3 в первом приближении была исследована Ранкином и Мервином [3] в 1916 году. Авторы установили, что в системе образуется одно химическое соединение MgO . Al_2O_3 (28,32% MgO, 71,68% Al_2O_3), плавящееся без разложения при температуре 2135 ± 20°, и две эвтектики: одна соответствует составу 45% MgO и 55% Al_2O_3, при температуре плавления 2050 ± ± 20° и вторая эвтектика — при температуре 1925 ± 40°, но двоякого состава: для αAl_2O_3 — (2% MgO + 98% Al_2O_3) и для βAl_2O_3 — (8% MgO + 92% Al_2O_3). Температура плавления для MgO была определена в 2800°; а для Al_2O_3 — 2050 ± 20°. Ввиду малого количества определенных точек, диаграмма авторами изображена пунктиром, как это представлено на рисунке 5.

В 1932 году систему MgO — Al_2O_3 исследовали еще раз Вартенберг и Рейш [4]. Исследование велось таким же образом, как это было изложено при двойной системе ZrO_2 — Al_2O_3. Результы исследования для удобства сравнения нанесены на рисунке 5 сплошными линиями.

Температура плавления шпинели (MgO . Al_2O_3) по Вартенбергу и Рейшу — 2115 ± 20°, вместо 2135 ± 20° по Ранкину и Мервину. Здесь совпадение получилось достаточное. Для эвтектики же между шпинелью и Al_2O_3 разница температуры плавления более значительна и равна примерно 75°. Таким образом, и система MgO — Al_2O_3 требует еще дальнейшего исследования.

Приведенные литературные данные показывают, что из необходимых для решения диаграммы плавкости тройной системы ZrO_2 —

[1] Н. А. Жирнова, Журнал Прикладной Химии № 9, 1939 г.
[2] Ruff, Ebert und Stephan, Z. f. anorg. u. allg. Chem., 180, 215, 1929.
[3] Rankin und Merwin, Z. f. anorg. u. allg. Chem., 96, 295, 1916.
[4] Wartenberg u. Reusch, Z. f. anorg. u. allg. Chem., 207, 6, 1932.

$MgO - Al_2O_3$ трех двойных систем можно считать достаточно изученной лишь одну систему $ZrO_2 - MgO$; что касается двух остальных двойных систем $ZrO_2 - Al_2O_3$ и $MgO - Al_2O_3$, то они требуют еще дополнительных исследований.

Собственные исследования

Хотя две из необходимых двойных систем и являлись еще недостаточно изученными, все же для более быстрого выяснения практической стороны вопроса о том, какие огнеупорные материалы можно ожидать от изучения тройных смесей $ZrO_2 + MgO + Al_2O_3$, было решено начать не с дополнительного изучения двойных систем, а с изучения разреза, проходящего через ZrO_2 химическое соединение $MgO \cdot Al_2O_3$, представляющего квазибинарную систему.

Создание аппаратуры и освоение методики исследования

Ввиду весьма высоких температур, с которыми приходится иметь дело при исследовании сплава смесей таких окислов как ZrO_2, MgO, Al_2O_3, температура которых соответствует для ZrO_2 2715°, MgO — 2800° и Al_2O_3 — 2050°, прежде всего необходимо было создать подходящую аппаратуру и освоить методику исследования.

При знакомстве с литературой по данному вопросу было признано, что наиболее удачно вопрос определения высоких температур плавления разрешается при помощи кислородно-ацетиленового пламени, измерением температуры оптическим пирометром в специальной печи. Для этой цели была построена специальная печь по типу печи Руффа, Эберта и Стефана [1].

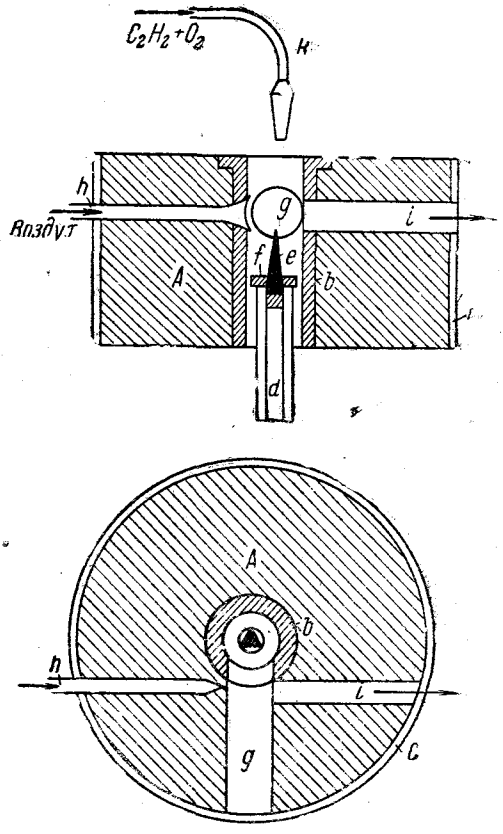


Рис. 6.

Вместо двух кирпичей, скрепленных металлической оправой, как это было у Руффа и его сотрудников, наша печь, вертикальный и горизонтальный разрезы которой представлены на рисунке 6, состояла из сплошной, сильно глиноземистой аллундовой массы (*A*), круглой

[1] Ruff, Ebert und Stephan, Z. anorg. u. allg. Chem., 180, 215, 1929.

формы, заключенной снаружи в железный обруч (*C*). Посередине находилось отверстие, представляющее внутренность печи, стенки которой защищались циркоиовой футеровкой (*в*). Сбоку было сделано отверстие (*g*) для пирометрического наблюдения. Чтобы пламя газа не выбивалось, что могло повести к неправильным отсчетам пиро-

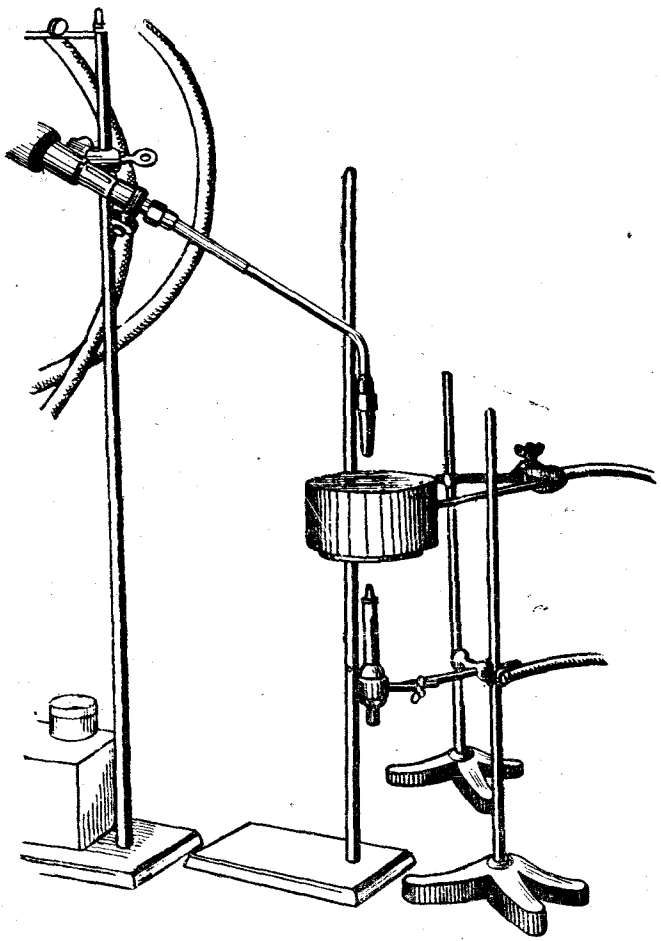


Рис. 7.

метра, в стенке печи было проделано отверстие, в которое вставлялась медная трубка (*h*), оканчивающаяся щелеобразным расширением и доходящая сбоку почти под прямым углом к наблюдательному отверстию. Другим своим концом трубка соединялась с краном, регулирующим подачу сжатого воздуха. По направлению этой трубки, в противоположной половине печи был устроен канал (*i*) для отвода газов наружу.

Исследуемый образец укреплялся широким своим основанием в трубочке из плавленого кварца (*d*) и на него сверху надевалась

небольшая круглая цирконовая пластинка (*f*). Последняя имела диаметр немногим больше, чем кварцевая трубка, которая, таким образом, совершенно прикрывалась пластинкой и была защищена от сильного огня. Эти защитные пластинки готовились двух видов: для более низких температур из очищенного от железа силиката циркония, предварительно обожженного при температуре 1500° и выше, для высших — из химически чистой окиси циркония с добавкой 4 мол. процентов MgO. Масса замешивалась до тестообразного состояния на насыщенном растворе хлористого магния (по типу цемента Сореля).

Пластинки формовались от руки, высушивались в термостате до 160° и затем обжигались при температуре 1400°. Такие пластинки обладают достаточной механической прочностью и высокой огнеупорностью. Укрепленный указанным способом исследуемый образец в виде конуса подводится в печь снизу и устанавливается посредине печи против наблюдательного отверстия. Такое положение образца закрепляется неподвижно при помощи зажима на штативе. Кислородно-ацетиленовая горелка *K* помещается также на отдельном штативе и может быть передвигаема вдоль него, вниз и вверх и поворачиваться вокруг горизонтальной оси. Кислород и ацетилен подаются из газовых баллонов под давлением, которое регулируется с помощью редукторов, установленных на баллонах.

Температура плавления измеряется оптическим пирометром. Для установления поправок на температурные условия печи должна быть проведена предварительная дополнительная градуировка пирометра по температурам плавления определенных веществ с известными уже температурами плавления. Для этой цели нами были взяты окись кальция, окись алюминия и платина. Общий вид установки при работе представлен на рисунке 7.

Исходные материалы и приготовление образцов

Исходными материалами служили: двуокись циркония (ZrO_2), которую Н. А. Жирнова приготовила сама в Керамическом институте из минерала циркона ($ZrSiO_4$) с Урала, Ильменских гор, а MgO и Al_2O_3 были взяты Кальбаума и содержали лишь следы железа.

Двуокись циркония получалась спеканием мелко измолотого циркона с известью (CaO) (в соотношении 1 : 0,8) при температуре 1550—1600° в течение 5 часов; растворением спека в 50% серной кислоте и последующим осаждением гидрата окиси циркония гипосульфитом из слабо кислого разбавленного раствора[1] при кипячении в течение 2 часов; промыванием осадка сначала горячей водой, а затем 2% соляной кислотой и, наконец, прокаливанием его при температуре 900—1000° до ZrO_2. Полученная, таким образом, техническая двуокись циркония в дальнейшем очищалась от примесей: от SiO_2 — выпариванием раствора со смесью HF и H_2SO_4, как обычно, а от Fe_2O_3 и TiO_2 прокаленная ZrO_2 кипятилась несколько раз со смесью крепкой соляной кислоты и спирта (1 : 1). Охлажденный рас-

[1] Избыток кислоты нейтрализовался содой.

твор сливался, а нерастворимая ZrO_2 промывалась декантацией горяче водой до удаления хлора (проба на $AgNO_3$), сушилась и окончательн прокаливалась до 1000°. Чистая двуокись циркония имела следующи химический состав: ZrO_2 — 99,89; TiO_2 — 0,08; Fe_2O_3 — следы; SO_3 — нет; SiO_2 — нет; CaO — нет.

Материалы тщательно растирались в агатовой ступке и просеи вались через шелковое сито в 10000 отв. на 1 $см^2$.

Из подготовленных таким образом материалов сперва была при готовлена смесь, отвечающая составу шпинели $MgO.Al_2O_3$ (28,3 вес. % MgO и 71,68 вес. % Al_2O_3) и тщательно перемешана, сначал в большой агатовой ступке, а затем в стакане с притертой проб кой непрерывным встряхиванием в течение 15—20 минут.

После этого были составлены тройные смеси, расположенные п сечению $ZrO_2 — MgO.Al_2O_3$ через каждые 10 вес. % ZrO_2. Получен ные тройные смеси снова тщательно перемешивались.

Из каждой смеси на бакелитовом растворе при помощи ручног пресса формовались образцы в виде небольших конусов, весо около 0,5— 1 г. Затем конусы высушивались — сначала на воздухе а потом в сушильном шкафу при 120°. Перед исследованием пла кости конусы предварительно обжигались при температуре 1350— 1400°.

Для каждой точки диаграммы было изготовлено в среднем 10— 15 конусов.

Определение температур плавления смеси по разрезу $ZrO_2 — MgO.Al_2O_3$

Исследование плавкости тройных смесей системы $ZrO_2 — MgO — Al_2O_3$ производилось при помощи кислородно-ацетиленового пламен в описанной выше печи типа Руффа.

Температура плавления измерялась оптическим пирометром Хол борн — Курлбаума (Holborn — Kurlbaum). Для установления поправо на температурные условия печи была проведена дополнительна градуировка его по температуре плавления, окиси алюминия и окис кальция, в тех же условиях, в которых производилось плавление иссле дуемых образцов.

Соответствующие температуры приведены в таблице 1.

Таблица 1

Наименование вещества	Непосредственное наблюдение темп. плавления	Истинные темп. плав.	Поправка
Al_2O_3	2000° ∓ 20° (среднее из 10 наблюд.)	2050	+ 50
CaO	2480° ∓ 20 (среднее из 7 наблюд.)	2570	+ 90

Температуры плавления исследуемых образцов вместе с их химическим составом приведены в таблице 2.

Таблица 2

№ п/п.	Состав в весов. % $MgO \cdot Al_2O_3$	ZrO_2	Температура плавления набл. ∓ 20	поправка	истинные ∓ 20	Примечание
1	100	—	2080	+ 50	2130	
2	90	10	2190	+ 61	2251	
3	80	20	2250	+ 65	2315	
4	70	30	2340	+ 72	2412	
5	60	40	2380	+ 75	2455	
6	50	50	2400	+ 77	2477	
7	40	60	2440	+ 80	2520	
8	30	70	2470	+ 82	2552	
9	20	80	2500	+ 84	2584	
10	10	90	2560	+ 92	2652	
11	0	100	2610	+ 105	2715	На основании прежних исследований [1]

Диаграмма плавкости системы $ZrO_2 — MgO \cdot Al_2O_3$

На основании вышеприведенных температур плавления построена диаграмма плавкости квазибинарной системы $ZrO_2 — (MgO \cdot Al_2O_3)$, изображенная на рисунке 8.

Как видно из рисунке 8, линия ликвидуса состоит из одной ветви АВ. Точка A отвечает температуре плавления шпинели ($MgO \cdot Al_2O_3$), которая, по данным настоящего исследования, равна $2130° \mp 20°$, что очень близко совпадает с температурами плавления для шпинели, найденными Ранкиным и Мервином ($2135° \mp 20°$), а также Вартенбергом и Рейшем ($2115° \pm 20°$).

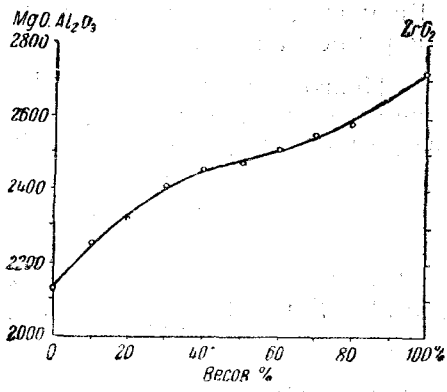


Рис. 8.

По мере прибавления к составу шпинели двуокиси циркония (ZrO_2) температуры плавления смесей постепенно повышаются по плавной кривой до точки B, отвечающей температуре плавления чистой двуокиси циркония, равной $2715° \mp 20°$.

[1] Н. А. Жирнова, Диаграмма плавкости системы $ZrO_2 — SiO_2$, Труды Научн.-исслед. Керамич. ин-та, вып. 45, 1934.

Непрерывное повышение температуры плавления исследованных образцов системы ZrO_2 — ($MgO \cdot Al_2O_3$) от прибавления ZrO_2 к составу шпинели указывает на отсутствие эвтектики на диаграмме плавкости. Из диаграммы видно, что тройные смеси, расположенные в исследованном разрезе, обладают весьма высокими температурами плавления (2130° — 2715°), и поэтому могут представлять значительный практический интерес. Это побудило к исследованию еще двух разрезов: одного, проходящего через ZrO_2 и отвечающего отношению $MgO : Al_2O_3 = 3 : 1$, и другого — параллельно двойной системе $MgO — Al_2O_3$ при постоянном содержании ZrO_2, равном 90%.

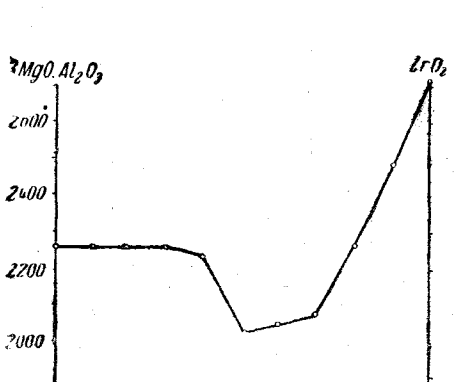


Рис. 9.

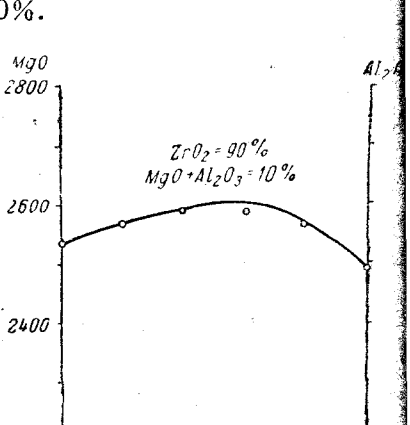


Рис. 10.

Результаты исследования лучевого разреза $MgO : Al_2O_3 = 3 : 1$ и разреза, параллельного системе $MgO — Al_2O_3$ при $ZrO_2 = 90\%$

Приготовление образцов и измерение температур производилось точно так же, как выше было уже описано, и результаты наблюдений сведены в таблице 3 и 4, а графически представлены на рисунках 9 и 10.

Таблица 3

Лучевой разрез $MgO : Al_2O_3 = 3 : 1$

№ п/п.	Состав		Наблюд. темп. плавл.	Поправка	Истинная темп. плавл.	Примечание
	ZrO_2	3 MgO Al_2O_3				
1	90	10	2420	+ 77	2497	
2	80	20	2200	+ 61	2261	
3	70	30	2040	+ 50	2090	
4	60	40	2000	+ 50	2050	
5	50	50	1980	+ 50	2030	
6	40	60	2180	+ 61	2241	
7	30	70	2200	+ 61	2261	
8	20	80	2200	+ 61	2261	
9	10	90	2200	+ 61	2261	

Таблица 4

Разрез параллельно $MgO - Al_2O_3$

№ п/п.	Состав			Наблюд. темп. плавл.	Поправка	Истинная темп. плавл.	Примечание
	MgO	Al_2O_3	ZrO_2				
1	10	—	90	2460	+ 81	2541	
2	8	2	90	2480	+ 83	2563	
3	6	4	90	2500	+ 85	2585	
4	4	6	90	2500	+ 85	2585	
5	2	8	90	2480	+ 83	2563	
6	10	10	90	2420	+ 77	2497	

Если приведенные результаты исследований по всем трем сечениям перенести на концентрационный треугольник, то, приняв во внимание данные по двойным системам, можно наметить в первом приближении область тройных твердых растворов $ZrO_2 + MgO + Al_2O_3$, показанных пунктиром на рисунке 11.

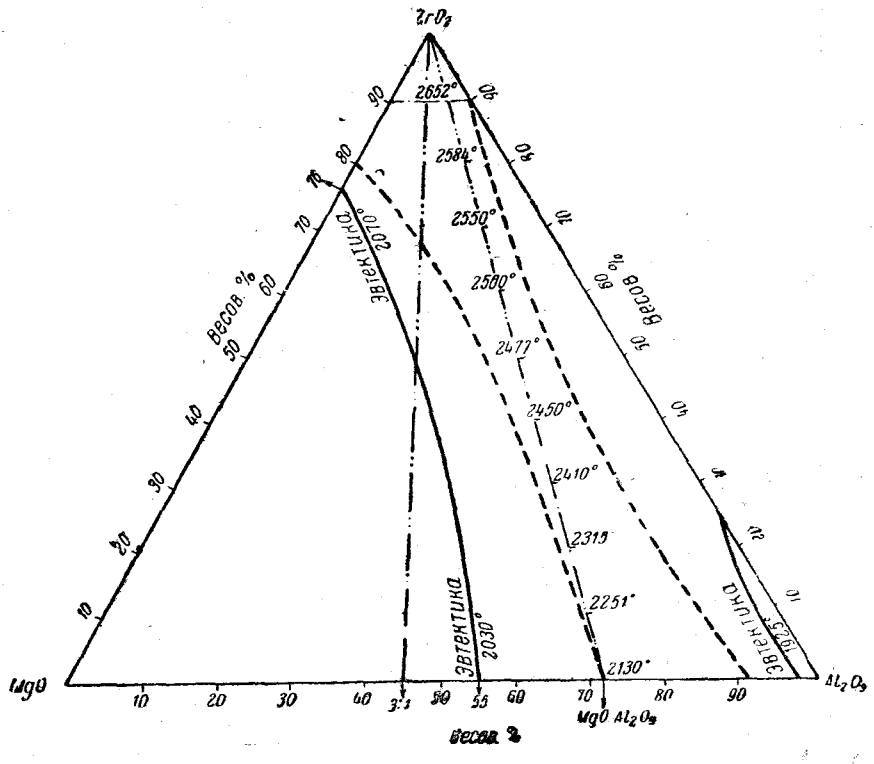


Рис. 11.

Хотя все тройные смеси, расположенные в области, обозначенной пунктиром, обладают температурой плавления выше 2100°, все же как особо высокоогнеупорные (2584—2625°) следует выделить смеси, расположенные в области между 90% ZrO_2 + 10% ($MgO + Al_2O_3$) и 80% ZrO_2 + 20% ($MgO + Al_2O_3$). Самыми высокоогнеупорными являются смеси, расположенные по сечению ZrO_2 — $MgO \cdot Al_2O_3$ (шпинель), и здесь смеси, при содержании шпинели 60% и ниже, имеют температуру плавления 2450° и выше, достигая 2625° при 10% $MgO.Al_2O_3$ + 90% ZrO_2.

Выводы

Произведено исследование температур плавкости по трем разрезам в тройной системе ZrO_2—MgO—Al_2O_3 и найдено, что по направлению от ZrO_2 к химическому соединению $MgO \cdot Al_2O_3$ проходит непрерывная область твердых растворов, температура плавления которых повышается в зависимости от содержания ZrO_2 от 2130° (шпинель) до 2715 (ZrO_2).

Отсутствие эвтектики, вызывающей преждевременное размягчение материала, делает эти смеси весьма важными высокоогнеупорными материалами.