

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

В. Г. АРАМЯН

СИСТЕМА  $MgO-Al_2O_3-SiO_2-ZrO_2$  И ВОЗМОЖНОСТЬ  
ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКООГНЕУПОРНЫХ СОСТАВОВ НА ЕЕ  
ОСНОВЕ

Система  $MgO-Al_2O_3-SiO_2-ZrO_2$  в настоящее время является достаточно хорошо исследованной. Однако практическое использование этой системы еще не достаточно, а физико-технические свойства различных огнеупорных материалов по составу, относящихся к этой системе, мало изучены. Впервые эта система частично была исследована Герольдом и Смозерсом [1]. По отдельным ее частям она была намного раньше изучена Сальдау и Жириной [2], далее Руффом и Эбертом [3], Эбертом и Коном [4], Ранкин и Мервином [5], Тороповым и Галаховым [6, 7], Будниковым и Литваковским [8, 9], Бережным и Карякиным [10], Бережным и Кордюк [11], Кордюк и Гулько [12] и др. По данным авторов [12] в рассматриваемой четырехкомпонентной системе имеется лишь небольшой объем составов с высокими температурами плавления порядка  $1900^\circ C$  и выше.

Самая легкоплавкая эвтектика находится в области элементарного тетраэдра  $MS-ZS-M_2A_2S_3^*$  и имеет наименьшую температуру плавления порядка  $1300^\circ C$ .

Если в середине концентрационного тетраэдра системы нет огнеупорных составов, то в областях, близких к бинарным и тройным системам, вероятность их существования является весьма очевидной. Так по данным [12] в объеме системы область с содержанием не более  $10\%$  расплава при  $2000^\circ C$  составляет всего  $0,3\%$ , а область огнеупорных составов с  $1600^\circ C$   $48\%$  концентрационного тетраэдра. Следовательно, при всех комбинациях с четырьмя окислами, в состав которых входит в более или менее значительном количестве  $SiO_2$ , ожидать высокотемпературных комбинаций нет оснований.

На рис. 1 приведена иная тетраэдризация системы  $MgO-Al_2O_3-SiO_2-ZrO_2$ . В этой системе нет огнеупорных тройных соединений, а четверные соединения вообще не существуют. В системе  $MgO-Al_2O_3-ZrO_2$  имеется лишь одно бинарное соединение шпинель MA с температурой плавления, равной  $2135^\circ C$ , дающее большое

\* Условно принимаем обозначение окислов  $MgO-M$ ,  $Al_2O_3-A$ ,  $SiO_2-S$  и т. д. и соответственно соединений  $MgSiO_3-MS$ ,  $MgAl_2O_4-MA$  и т. д.

количество высокотемпературных составов в смеси с  $ZrO_2$  без наличия химических превращений, что уже представляет собой определенный интерес.

В системе  $MgO-ZrO_2-SiO_2$  имеется одно высокотемпературное соединение — форстерит ( $M_2S$ ) с температурой плавления  $1890^\circ C$ , который с  $ZrO_2$  также дает ряд смесей с достаточно высокой температурой плавления. В четырехкомпонентной системе имеется ряд соединений, но для наших целей представляет интерес лишь  $MgO$  и  $MgAl_2O_4$ , которые обладают высокими температурами плавления. Важное значение имеют также некоторые псевдобинарные подсистемы, образованные этими фазами.

Сюда же относятся области составов, используемые для производства муллита или бакора и других их разновидностей. В системе  $MgO-Al_2O_3-SiO_2-ZrO_2$  наибольший интерес могут иметь лишь псевдобинарные системы, составленные прежде всего из таких тугоплавких соединений, как  $Mg_2SiO_4-ZrO_2$ ,  $Mg_2SiO_4-ZrSiO_4$ ,  $MgO \cdot Al_2O_3-ZrO_2$ ,  $ZrSiO_4-Al_2O_3$ ,  $Al_6Si_2O_{13}-ZrO_2$  в областях высокого содержания двуокиси циркония или же глинозема. Последняя бинарная система изучена ранее и потому на ней не останавливаемся.

Для исследования были изготовлены, проплавлены и откристаллизованы свыше 75 составов, которые выбирались как в четырехкомпонентной системе, так и по ее бинарным и псевдобинарным подсистемам:  $M_2S-Z$ ,  $M_2S-ZS$ ,  $MA-Z$ ,  $S_2A_1-Z$ ,  $A-ZS$  и  $S_2A_1-ZS$ .

На рис. 2, 3 и 4 приведены области изучаемых нами составов в трехкомпонентных системах. Содержание двуокиси циркония по всем шести рядам не превышало  $50\%$  (за исключением ряда  $ZrSiO_4-Al_2O_3$ ), так как наша цель заключалась в использовании двуокиси циркония не как основного материала, а как присадки ввиду высокой его стоимости. В качестве исходных материалов были использованы окись магния марки „41“ ГОСТ 4526-48 с содержанием  $MgO$  не менее  $98\%$ , глинозем марки ГО с содержанием  $Al_2O_3$  не менее  $94\%$ , циркон с содержанием  $ZrO_2$  не менее  $60\%$ , кварцевый песок с содержанием  $SiO_2$  не менее  $94\%$  и

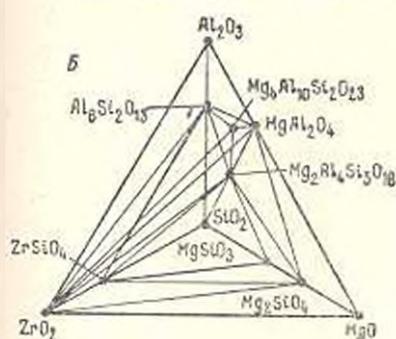


Рис. 1. А — новая, Б — старая тетраэдральная система  $MgO-Al_2O_3-SiO_2-ZrO_2$ .

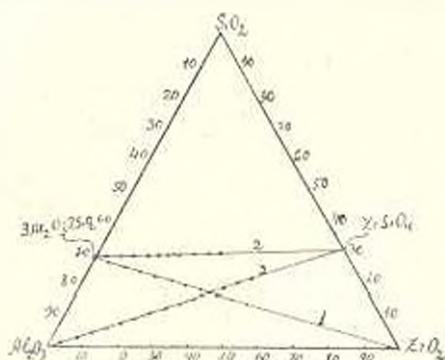


Рис. 2. Области изучаемых составов в трехкомпонентных системах: система  $SiO_2-Al_2O_3-ZrO_2$ .

окись кремния марки „С“ по ТУМХП 2981—51. Составы шихт, изготовленных в процессе исследований, приведены в табл. 1.

Как показал опыт, однокомпонентные и двухкомпонентные огнеупорные составы с точки зрения литейной технологии не всегда приемлемы ввиду слишком высокой температуры плавления, быстрого застывания расплава, высокой вязкости при литье, а также слишком большой скорости роста кристаллов.

Огнеупоры должны иметь подвижный расплав, который при отливке брусьев успел бы заполнить форму без образования больших усадочных раковин и имел умеренный рост кристаллов для образования мелкокристаллической структуры с наименьшим содержанием стекла. Наибольшее количество этих требований как раз может удовлетворить многокомпонентные системы с правильно подобранной композицией составляющих [9]. При плавлении полученных шихт по отдельным рядам, как правило, во всех шести вариантах наблюдалось изменение выхода расплава в зависимости от состава исходной смеси. С увеличением добавки двуокиси циркония выход расплава сначала во всех случаях возрастает, особенно в ряду шпинель-двуокись циркония, а потом или остается постоянным или же снижается, но незначительно, вероятно, за счет возрастания температуры плавления данного состава и возгона составляющих. Увеличение же подвижности идет, вероятно, за счет нарушения связей в расплаве двуокисью циркония.

Таблица 1

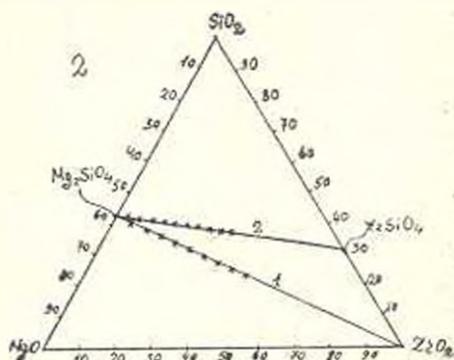
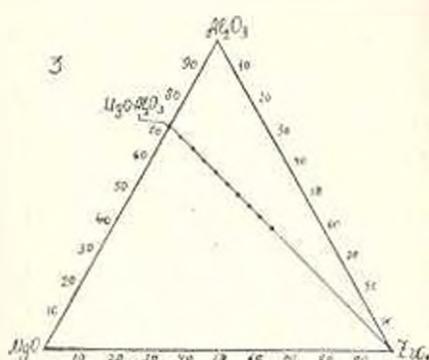
№ состава	Наименование ряда	Состав, %				
		MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	ZrSiO <sub>4</sub>
1	2	3	4	5	6	7
1	В объеме системы M—A—S—Z	2,54	26,94	53,58	16,91	
2		6,09	43,92	32,74	17,25	
3		21,24	9,48	50,98	18,30	
4		9,76	9,08	63,62	17,54	
5		7,05	60,87	15,28	16,80	
6		12,18	52,00	19,06	16,76	
7		46,40	17,96	10,68	24,96	
8		7,09	42,97	8,18	41,76	
9		15,60	42,80	21,80	16,80	
10		24,78	26,67	31,67	16,78	
11		21,38	17,97	18,88	41,77	
1	Ряд шпинель—ZrO <sub>2</sub>	26,88	68,11	—	5	
2		25,47	64,53	—	10	
3		24,05	60,91	—	15	
4		22,64	57,36	—	20	
5		21,22	53,77	—	25	
6		19,81	50,19	—	30	
7		18,39	46,60	—	35	
8		16,98	43,02	—	40	
9		15,59	39,43	—	45	
10		14,15	35,85	—	50	

Продолж. табл. 1

1	2	3	4	5	6	7
1	Ряд форстерит— $ZrO_2$	54,43	—	40,56	5	
2		51,57	—	38,43	10	
3		48,70	—	36,29	15	
4		45,85	—	34,10	20	
5		42,97	—	32,02	25	
6		40,11	—	29,89	30	
7		37,24	—	27,75	35	
8		34,38	—	25,62	40	
9		31,51	—	23,48	45	
10		28,15	—	21,35	50	
1	Ряд форстерит—циркон	54,43	—	40,56	—	5
2		51,57	—	38,43	—	10
3		48,70	—	36,29	—	15
4		45,85	—	34,16	—	20
5		42,97	—	32,02	—	25
6		40,11	—	29,89	—	30
7		37,24	—	27,75	—	35
8		34,38	—	25,62	—	40
9		31,51	—	23,48	—	45
10		28,15	—	21,35	—	50
1	Ряд мулант— $ZrO_2$	—	68,20	26,79	5	—
2		—	64,61	25,38	10	—
3		—	61,02	23,97	15	—
4		—	57,43	22,56	20	—
5		—	53,84	21,15	25	—
6		—	50,25	19,74	30	—
7		—	46,66	18,33	35	—
8		—	43,07	16,92	40	—
9		—	38,48	15,51	45	—
10		—	35,89	14,10	50	—
1	Ряд мулант—циркон	—	68,20	26,79	—	5
2		—	64,61	25,38	—	10
3		—	61,02	23,97	—	15
4		—	57,43	22,56	—	20
5		—	53,84	21,15	—	25
6		—	50,25	19,74	—	30
7		—	46,66	18,33	—	35
8		—	43,07	16,92	—	40
9		—	38,48	15,51	—	45
10		—	35,89	14,10	—	50
1	Ряд корунд—циркон	—	95	—	—	5
2		—	90	—	—	10
3		—	85	—	—	15
4		—	80	—	—	20
5		—	75	—	—	25
6		—	70	—	—	30
7		—	65	—	—	35
8		—	60	—	—	40
9		—	55	—	—	45
10		—	50	—	—	50
11		—	45	—	—	55
12		—	40	—	—	60
13		—	35	—	—	65
14		—	30	—	—	70

На рис. 3 приведен ряд кривых, характеризующих выход расплава в зависимости от содержания двуокиси циркония в массе.

При систематическом наблюдении плавления шихт и получения расплавов следует отметить, что из всех рядов наиболее труднорасплавляемыми были чистая шпинель и форстерит. С добавкой двуокиси циркония получение расплава облегчается. При подъеме электрода из расплава в одних отливках остаются большие раковины. Ряд

Рис. 3. Система:  $\text{SiO}_2$ — $\text{MgO}$ — $\text{ZrO}_2$ .Рис. 4. Система:  $\text{MgO}$ — $\text{Al}_2\text{O}_3$ — $\text{ZrO}_2$ .

расплавов с падением температуры очень быстро застывает, и часть, имеющая большую подвижность, успевает выравняться и дает ровный монолит, совершенно не содержащий раковин.

При исследовании литейных качеств полученных расплавов оказалось, что с добавкой двуокиси циркония подвижность расплавов увеличивается. Так, присадка к форстеритовому и шпинелевому рас-

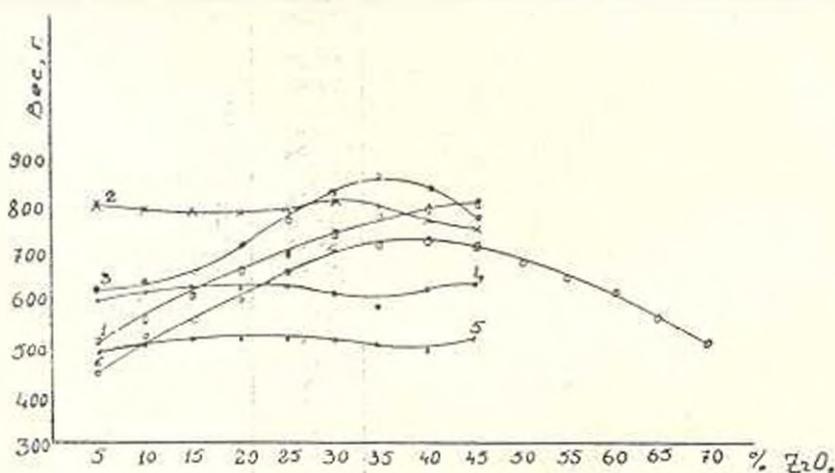


Рис. 5. Кривые выхода расплава в зависимости от содержания двуокиси циркония: 1—шпинель—двуокись циркония; 2—форстерит—циркон; 3—форстерит—циркон; 4—муллит—циркон; 5—циркон—корунг.

плаву двуокиси циркония свыше 25% резко увеличивает подвижность расплава. Влияет также на подвижность расплава и добавка  $\text{ZrSiO}_4$ . Малоподвижные расплавы получаются при добавке  $\text{ZrSiO}_4$  к муллиту, а также при увеличении содержания  $\text{SiO}_2$ . Полученные расплавы кри-

сталлизовались в термоящиках в графитовых формах в течение суток. Вес кристаллизованных отливок колебался от 500 до 800 г.

Предварительные макроскопические исследования показали, что составы, содержащие  $SiO_2$  свыше 30%, плохо кристаллизуются и имеют в основном хрупкую стекловидную структуру с блестящим изломом. Составы же, имеющие высокое содержание  $Mg$  и  $Al_2O_3$  и незначительное  $SiO_2$ , хорошо кристаллизуются и имеют мелкокристаллическую структуру.

Из одиннадцати четырехкомпонентных расплавов обладают хорошей литейной способностью и кристаллической структурой всего лишь 5 составов: 5, 6, 7, 9 и 11 (см. табл. 1), в которых содержание  $SiO_2$  колеблется от 8 до 18%, причем при содержании  $MgO$  и  $SiO_2$  до 8% основную массу эликта составляют кристаллы  $Al_2O_3$  и  $ZrO_2$ . При содержании  $MgO$  свыше 15% и  $Al_2O_3$  свыше 40% начинается образование алюмомагнезиальной шпинели, а также и муллита, даже если содержание  $SiO_2$  очень незначительно порядка 7–8%. При содержании  $SiO_2$  более 20% в цементирующей массе увеличивается количество стекла, что в составе высокотемпературных огнеупоров весьма нежелательно.

Таким образом, в исследованных шихтах основным веществом и полученной четырехкомпонентной системе с низким содержанием  $SiO_2$  и высоким  $Al_2O_3$  является шпинель, а муллит образует дополнительную структуру с незначительным его содержанием. Моноклинная двуокись циркония выкристаллизовывается самостоятельной фазой, прорастая между основными кристаллами.

### В ы в о д ы

1. В середине концентрационного тетраэдра системы  $MgO-Al_2O_3-SiO_2-ZrO_2$  нет огнеупорных составов, но они существуют в областях, близких к бинарным и тройным системам.

2. В системе  $MgO-Al_2O_3-SiO_2-ZrO_2$  наибольший интерес представляют псевдобинарные системы:  $M_2Z-Z$ ,  $M_2Z-ZS$ ,  $MA-Z$ ,  $ZS-A$ .

3. Изготовленные, проплавленные и откриталлизованные отливки при макроскопическом и микроскопическом исследовании подтвердили предварительные оценки технических характеристик. Из шести намеченных для исследования рядов наибольший интерес представили три ряда  $Mg_2SiO_4-ZrO_2$ ,  $Mg_2SiO_4-ZrSiO_4$  и особенно  $MgO \cdot Al_2O_3-ZrO_2$ , которые при повышенном содержании  $ZrO_2$  показали высокую подвижность расплава и хорошую кристаллизационную способность и тем самым вызвали необходимость продолжить исследования в этом направлении, что и делается нами в настоящее время.

Վ. Գ. ԱՐԱՅԱՆ:

$MgO-Al_2O_3-SiO_2-ZrO_2$  սիստեմը եվ նրա շրջի վրա բարձր  
 շրջանում կազմված սիստեմը շնորհագրությունը

## Ա մ փ ո փ ո ս մ

Հողվածում բերված են կշռադասումներ հալված բարձր հրակայուն նյութերի ստացման համար  $MgO-Al_2O_3-SiO_2-ZrO_2$  բաղադրագրի սխեմայի կազմերի առաջիկ նպատակահարմար օգտագործման միտքերը: Համաստ կերպով անալիզի է ենթարկված  $MgO-Al_2O_3-SiO_2-ZrO_2$  սխեմայում նրա եռակի ենթասխեմաներով բարձր հրակայուն համակցությունների ստացման հնարավորությունը:

Բերված է արդյունաբերական յուրացման համար հետաքրքրություն ներկայացնող մի շարք հալված հրակայուն նյութերի կազմերի մշակումը և տրված է հալման ելքը՝ կախված բովանդակության մեջ  $ZrO_2$  պարունակությունից: Շարադրված է նաև հրակայուն նյութերի արդյունաբերության համար հետաքրքրություն ներկայացնող առաջիկ բարենպաստ կազմերի համաստ պետրոգրաֆիկական (բարտանական) բնութագրերը:

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Herold P. G., Smothers, Jour. Amer. Cer. Soc., 37, № 8, 353, 1954.
2. Салвоу П. П., Журнова Н. А. Известия АН СССР, отд. химических наук, № 6, 1915.
3. Ruff O., Ebert F. Z. Anschrit an. alleg. chemie, 180, 19, 1928.
4. Ebert F., Cohn E. Zeltschrift an. chemie, 213, 321, 1933.
5. Rankin G. A., Morwin M. E. Amer. Jour. of Science New Haven conn. ser., 15, 301-325, 1918.
6. Торопов Н. А., Галихов Р. Я. ДАН СССР, т. 78, № 2, 1951.
7. Торопов Н. А., Галихов Р. Я. Известия АН СССР, № 2, 1956.
8. Будников Н. П., Литваковский А. А. ДАН СССР, 106, 267, № 2, 1956.
9. Литваковский А. А. Плавленные литые огнеупоры. Госстройиздат, 1956.
10. Бережной А. С., Кордюк Р. А. Журн. «Огнеупоры», № 5-5, 1951.
11. Бережной А. С., Кордюк Р. А. ДАН УССР, № 4, 506, 1961.
12. Кордюк Р. А., Гулько Н. В. ДАН СССР, № 5, 154, 1964.