

*Д-р техн. наук В. В. Примаченко,
канд. техн. наук В. В. Мартыненко,
канд. техн. наук И. Г. Шулик, Д. А. Шишковский,
Э. Л. Карякина, канд. техн. наук В. В. Варганов
(ПАО «УКРНИИ ОГНЕУПОРОВ ИМЕНИ А. С. БЕРЕЖНОГО»,
г. Харьков, Украина)*

Исследование состава и структуры плавленного диоксида циркония, стабилизированного СаО или МгО, а также комбинированной добавкой, состоящей из СаО и МгО

Введение

Многие задачи техники высоких температур могут быть решены только путем применения огнеупоров из диоксида циркония, характеризующихся высокой огнеупорностью и устойчивостью к воздействию агрессивных сред.

В ПАО «УКРНИИ ОГНЕУПОРОВ ИМЕНИ А. С. БЕРЕЖНОГО» разработана технология и освоено производство набивных масс на фосфатной связке из диоксида циркония, стабилизированного СаО или Y_2O_3 , успешно применяемых в футеровках камеры горения реакторов производства техуглерода и пиролиза нефтепродуктов, обеспечивающих температуру службы выше $2000\text{ }^\circ\text{C}$ [1—10]. Набивные массы из диоксида циркония, стабилизированного Y_2O_3 , по температуре эксплуатации и стойкости превосходят аналогичные массы из диоксида циркония, стабилизированного СаО [5—12]. Это обусловлено более высокой огнеупорностью, устойчивостью к сублимации и стабильностью свойств при низких и высоких температурах материалов из диоксида циркония, стабилизированного Y_2O_3 [12].

В последние годы на мировом рынке оксид иттрия стал чрезвычайно дефицитным сырьем, при этом его стоимость увеличилась в ~ 5 —6 раз. Это обусловило необходимость проведения дальнейших исследований, направленных на доработку и совершенствование технологии производства набивной массы из диоксида циркония, стабилизированного СаО.

Известно, что стабильность твердых растворов на основе диоксида циркония снижается в ряду: $ZrO_2(Y_2O_3)$, $ZrO_2(Yb_2O_3)$, $ZrO_2(Sc_2O_3)$, $ZrO_2(CaO)$, $ZrO_2(CeO_2)$, $ZrO_2(La_2O_3)$, $ZrO_2(MgO)$.

Наиболее устойчивые твердые растворы, в которых размер примесного катиона на 10—20 % больше иона циркония, а заряд меньше (Y^{3+} , Yb^{3+} и др.) [12]. Нижний предел стабильности структуры типа флюорита по Паулингу ограничен соотношением ионных радиусов катиона и аниона, равным 0,625 (в пересчете на величины радиусов по Бокию), что для окислов соответствует среднему радиусу катиона 0,085 нм по [13—15]. Для устойчивости к дестабилизации желательна величина ионного радиуса катиона, составляющая 0,085—0,1 нм [15; 16].

По [17—23] материалы из ZrO_2 , стабилизированного MgO , наряду с повышенной коррозионной устойчивостью к агрессивным средам по сравнению с материалами, изготовленными из ZrO_2 , стабилизированного CaO , обладают также высокой термостойкостью и прочностью, однако характеризуются нестабильным фазовым составом и склонностью к распаду твердого раствора MgO в ZrO_2 .

Для повышения свойств материалов на основе ZrO_2 , стабилизированного CaO , возможно использование комбинированной добавки стабилизирующих оксидов кальция и магния [24; 25]. Меняя в системе $ZrO_2-(Mg_xCa_y)O$ соотношения кальция и магния, можно изменять величину среднего радиуса катиона добавки в широких пределах: от 0,078 нм в случае растворения в диоксиде циркония оксида магния до 0,106 нм — при использовании оксида кальция, и общем количестве стабилизирующих добавок, составляющем ~ 12 мол. % [12; 14; 16]. Однако получение диоксида циркония, стабилизированного комбинированной добавкой CaO и MgO способом плавления, еще не изучено.

В настоящей работе с целью дальнейшего совершенствования технологии производства масс на основе стабилизированного диоксида циркония выполнены исследования по получению новых плавленных диоксидциркониевых материалов, стабилизированных комбинированной добавкой, состоящей из CaO и MgO , изучению их фазового и химического составов, микроструктуры и основных показателей свойств.

Экспериментальная часть

При проведении исследований в качестве исходных материалов для получения сырьевой смеси для плавки использовали порошок бадделеитовый марки ПБ-ХО по ТУ 1762-003-00186759-2000 (РФ), порошок периклазовый плавленный марки Dalpor P95mf (ТУ 72664728-093-2008) (РФ) с максимальным размером

зерна 1 мм и мел дисперсный марки МТД-1 по ТУ 21-02-0350-06-92. Химический состав исходных материалов для плавки приведен в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав исходных материалов

Наименование материала	Массовая доля, %								
	ZrO ₂ +HfO ₂	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	P ₂ O ₅	Δm _{прк}
Порошок бадделейтовый марки ПБ-ХО ТУ 1762-003-00186759-2000	99,39	0,27	0,01	0,05	0,08	0,08	0,06	0,04	0,12
Порошок периклазовый плавный марки Dalpor P95mf ТУ 72664728-093-2008	—*	0,38	1,45	0,19	—*	0,35	95,6	—*	0,18
Мел природный дисперсный марки МТД-1 ТУ 21-02-0350-06-92	—*	0,72	—*	0,15	—*	56,2	—*	—*	41,4

* Содержание не нормируется или не определяли.

Порошок бадделейтовый, по данным петрографического анализа¹, представлял собой винно-бурые, прозрачные, со стеклянным блеском зерна, полуокатанные, изометричные, удлиненные и совершенно неправильной формы, часто с горизонтальной штриховкой, иногда с мелкоступчатым (ступенчатым) изломом. Максимальный размер частиц ~ 300 мкм, преобладающий ~ 50—300 мкм. В проходящем свете — зерна бесцветные или слегка буроватые, прозрачные, анизотропные, с одновременным, реже — мозаичным погасанием.

Порошок периклазовый состоял из бесцветных и желтовато-бурых зерен периклаза с коэффициентом преломления $1,737 \pm 0,02$ с размером частиц до 1 мм. По краям обломков зерен наблюдались каемки силикатов — форстерита до 2 об. %, монтichelлита до 1 об. % и мервинита до 1 об. %.

Порошок мела природного состоял из мелких ($\leq 4—6$ мкм, максимум ~ 12 мкм) кристаллов кальцита изометричной, неправильной, удлиненной формы. Наблюдались единичные обломки раковин из кальцита и халцедона (SiO₂ · nH₂O), следы глинистого вещества.

¹ Выполнено Т. Г. Тишиной.

Из исходных материалов (бадделейта, периклаза и мела) было приготовлено пять смесей для плавки. С комбинированной стабилизирующей добавкой, состоящей из оксидов кальция и магния, было приготовлено три смеси, отличающиеся между собой различным содержанием в смесях CaO и MgO. Для сопоставления одна смесь была приготовлена только с добавкой MgO и одна смесь, традиционно используемая в ПАО «УКРНИИО ИМ. А. С. БЕРЕЖНОГО», только с добавкой CaO. Полноту смешения исходных материалов контролировали с помощью микроскопа. Пробы смесей для плавки характеризовались равномерным распределением компонентов.

Составы смесей для плавки в пересчете на оксиды приведены в табл. 2.

Таблица 2

Составы смесей для плавки

Номер смеси для плавки	Составы смесей в пересчете на оксиды, %					
	массовые			молярные		
	ZrO ₂ (бадделейт)	CaO (мел)	MgO (периклаз)	ZrO ₂ (бадделейт)	CaO (мел)	MgO (периклаз)
1	94,2	5,8	—	88,0	12,0	—
2	94,3	4,4	1,3	87,5	9,0	3,5
3	94,5	2,9	2,6	87,0	6,0	7,0
4	94,6	1,5	3,9	86,5	3,0	10,5
5	94,8	—	5,2	86,0	—	14,0

Плавку смесей на блоки осуществляли в электродуговой печи с двумя графитовыми электродами в металлической водоохлаждаемой ванне. Внутри металлической ванны, установленной на металлический поддон, перед плавкой выкладывали слой из графитовых пластин для предотвращения возможности прогара поддона. Плавку осуществляли при напряжении ~ 90—100 В и силе тока 3600—3800 А. Смесь на плавку подавали по мере появления расплава. Остывшие блоки очищали от непроплавленной части, измельчали, а затем отбирали среднюю пробу от каждого блока для последующего определения химического и фазового состава, а также исследования микроструктуры.

Химический состав сырьевых материалов и плавленых материалов по содержанию основных компонентов определяли титриметрическим методом, а содержание всех примесей — эмиссионным спектральным методом.

Водопоглощение, открытую пористость и кажущуюся плотность плавленных материалов определяли в усредненных пробах измельченных материалов с размером зерна 2—5 мм по ГОСТ 2409—95 и ГОСТ 18847—84.

Петрографические исследования сырьевых материалов и образцов плавленных материалов проводили под микроскопом Nu-2E производства VEB Carl Zeiss JENA (Германия).

Исследования фазового состава проб плавленных материалов и определение параметров кристаллической решетки кубических твердых растворов ZrO_2 проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-1,5 в излучении K_α Cu-анода с никелевым фильтром.

Электронномикроскопические исследования структуры образцов выполнены на электронном микроскопе просвечивающего типа ЭМВ-100 АК.

Результаты и их обсуждение

В табл. 3 приведены данные химического анализа средних проб плавленных диоксидциркониевых материалов.

Таблица 3

Химический состав плавленных диоксидциркониевых материалов

Номер плавленного материала*	Содержание компонентов, мас. %							
	ZrO ₂ +HfO ₂	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	$\Delta m_{\text{прк}}$
1	93,22	5,84	0,13	0,10	0,20	0,35	0,16	Нет
2	93,48	4,44	1,33	0,09	0,19	0,33	0,14	Нет
3	93,84	2,94	2,63	0,09	0,11	0,30	0,09	Нет
4	94,04	1,47	3,89	0,09	0,17	0,27	0,07	Нет
5	94,36	0,19	5,15	0,07	0,07	0,11	0,05	Нет

* Номер плавленного материала соответствует номеру смеси для плавки.

Как следует из данных, приведенных в табл. 3, плавленные материалы всех составов характеризовались заданным содержанием стабилизирующих добавок CaO и MgO, а общее содержание примесей составило менее 1 %.

Плавленный материал всех составов имел светло-коричневую окраску и был представлен среднекристаллической структурой. Основные показатели свойств всех плавленных материалов приведены в табл. 4.

Таблица 4

Основные показатели свойств плавеных диоксидциркониевых материалов

Номер плавенного материала	Стабилизирующая добавка	Показатели свойств		
		Водопоглощение, %	Пористость открытая, %	Кажущаяся плотность, г/см ³
1	CaO	0,3	1,6	5,69
2	CaO + MgO	0,3	1,6	5,63
3	CaO + MgO	0,3	1,7	5,59
4	CaO + MgO	0,4	2,5	5,58
5	MgO	0,5	2,6	5,50

Как следует из данных табл. 4, все материалы характеризуются низким водопоглощением (0,3—0,5 %) и открытой пористостью (1,6—2,6 %), а их кажущаяся плотность закономерно уменьшается от материала 1 к материалу 5, что обусловлено уменьшением содержания в этих материалах стабилизирующей добавки CaO и увеличением содержания добавки MgO, так как атомная масса магния меньше атомной массы кальция.

Фазовый состав по данным петрографического и рентгенофазового анализов исследованных проб плавенных блоков приведен в табл. 5.

Таблица 5

Фазовый состав исследованных проб плавенных диоксидциркониевых материалов

Номер плавенного материала	Содержание кристаллических фаз ZrO ₂ , %			
	по данным петрографического анализа		по данным рентгенофазового анализа	
	кубическая	моноклинная	кубическая + тетрагональная	моноклинная
1	~ 100	—	100	—
2	~ 97—99	~ 1—3	100	—
3	~ 97—99	~ 1—3	100	—
4	~ 97—99	~ 1—3	100	—
5	~ 97—99	~ 1—3	100	—

Петрографическими исследованиями под микроскопом аншлифов образцов, изготовленных перпендикулярно направлению роста кристаллов, установлено, что все материалы однородны и представлены преимущественно кристаллами кубического ZrO₂ размером ~ 1—5 мм в основном изометричной формы,

между которыми наблюдаются пограничные трещины шириной до 100 мкм. Поры редкие, размер их не превышает 0,5—1 мм.

Характерная микроструктура плавленных материалов приведена на рис. 1.

Выполненными исследованиями микроструктуры, фазового и химического составов плавленных материалов установлено, что, по данным рентгенофазового

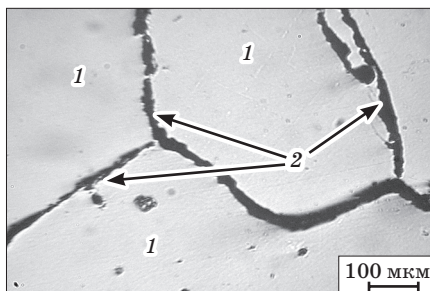
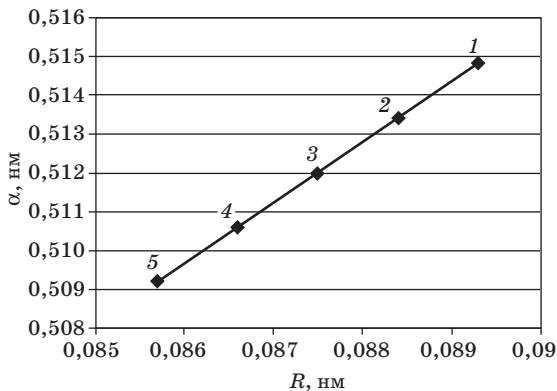


Рис. 1. Характерная микроструктура плавленных материалов:

- 1 — кристаллы кубического ZrO_2 ;
2 — пограничные трещины

и петрографического анализа, во всех материалах достигнута практически 100 % стабилизация ZrO_2 . В микроструктуре материалов не выявлено наличие свободных MgO и CaO , что свидетельствует об образовании твердых растворов этих добавок с ZrO_2 . Выполнены также рентгеноструктурные исследования материалов, и на рис. 2 приведена зависимость параметров элементарной ячейки кристаллической решетки кубических твердых растворов на основе ZrO_2 , стабилизированного оксидами CaO , MgO или их смесью, в заданном соотношении [$ZrO_2 - RO(xCaO + yMgO)$] от их среднего ионного радиуса катиона ($R = \sum C_i R_i$), где C_i

Рис. 2. Зависимость параметра элементарной ячейки (a) в кристаллической решетке кубического твердого раствора CaO или MgO , а также их комбинированной добавки в ZrO_2 (в мольных долях) от величины среднего ионного радиуса (R) соответствующего катиона:



- 1 — плавленный материал 1 — $0,88ZrO_2 + 0,12CaO$;
2 — плавленный материал 2 — $0,875ZrO_2 + 0,09CaO + 0,035MgO$;
3 — плавленный материал 3 — $0,87ZrO_2 + 0,06CaO + 0,07MgO$;
4 — плавленный материал 4 — $0,865ZrO_2 + 0,03CaO + 0,105MgO$;
5 — плавленный материал 5 — $0,86ZrO_2 + 0,14MgO$

и R_i — соответственно концентрации и радиусы компонентов, образующих твердый раствор. Как следует из данных, приведенных на рис. 2, замещение в твердом растворе на основе ZrO_2 ($R_{Zn^{4+}} = 0,087$ нм) катиона Ca^{+2} ($R_{Ca^{+2}} = 0,106$ нм) на катион Mg^{+2} с меньшим ионным радиусом ($R_{Mg^{+2}} = 0,078$ нм) приводит к закономерному уменьшению параметров ячейки твердого раствора. Наблюдаемое закономерное линейное изменение параметров элементарной ячейки твердых растворов на основе ZrO_2 от среднего ионного радиуса катиона в твердом растворе свидетельствует об однородности плавящихся материалов и соответствии их заданному химическому и фазовому составам.

С целью более детального изучения полученных плавящихся материалов выполнены их электронномикроскопические исследования. Установлено, что структура материала 1, стабилизированного только добавкой 5,8 мас. % CaO , представлена однофазным гомогенным твердым раствором диоксида циркония (рис. 3, а). Структура материала 2, стабилизированного комбинационной добавкой оксидов кальция и магния в соотношении 4,4:1,3 мас. %, отличается от структуры материала 1 без добавки MgO тем, что на отдельных зернах диоксида циркония кубической модификации изредка наблюдаются мелкие включения моноклинного ZrO_2 , и тем, что в незначительном количестве в кубической фазе также фиксируются очень мелкие участки тетрагональной фазы размером $\sim 0,5—1,0$ мкм, зажатые в межзеренном пространстве (рис. 3, б).

Структура материала 3, стабилизированного комбинационной добавкой оксидов кальция и магния в соотношении 2,9:2,6 мас. %, представляет собой мелкоблочную дефектную структуру кубического ZrO_2 , в которой наблюдаются участки сеткообразной структуры в виде «тканого» переплетения удлинено-эллипсоидных частиц размером $0,05 \times 0,6$ мкм, которые идентифицируются как тетрагональная фаза (рис. 3, в). В этом материале также наблюдается незначительное количество моноклинной фазы ZrO_2 (рис. 3, в).

Структура материала 4, стабилизированного комбинационной добавкой оксидов кальция и магния в соотношении 1,5:3,9 мас. %, представляет собой блочную дефектную структуру кубического ZrO_2 . По границам блоков наблюдаются выделения, в небольших количествах, тетрагональной фазы (рис. 4, а). В кубической матрице также наблюдаются обособленные участки тетрагональной фазы (рис. 4, б) и отмечается незначительное

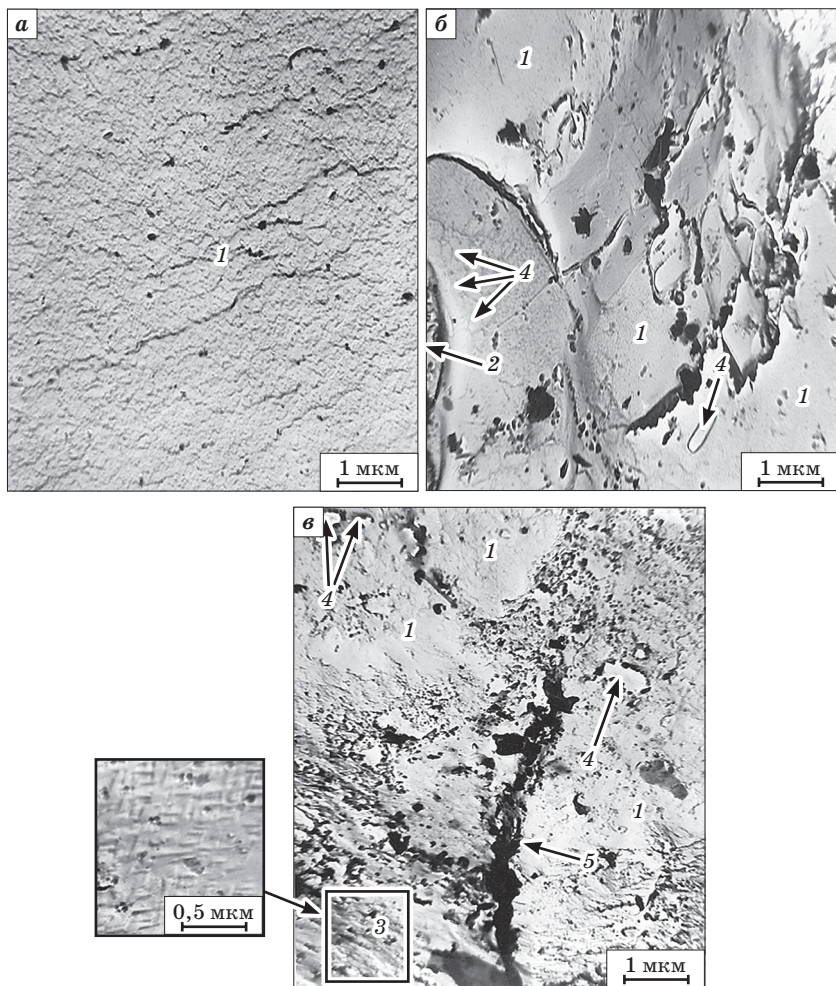


Рис. 3. Микроструктура плавяных материалов из ZrO_2 , стабилизированного:
 а — 5,8% CaO, б — 4,4% CaO и 1,3% MgO, в — 2,9% CaO и 2,6% MgO, где:
 1 — кубическая фаза ZrO_2 ; 2 — тетрагональная фаза ZrO_2 в межзеренном пространстве кубического ZrO_2 ; 3 — тетрагональная фаза ZrO_2 в виде «тканого» переплетения; 4 — моноклинная фаза ZrO_2 ; 5 — трещина на границе зерен

образование моноклинной фазы, которая располагается в основном от границ зерен к их центру (рис. 4, а). Для этого материала характерна кубическая фаза ZrO_2 с незначительным количеством моноклинной и тетрагональной фаз.

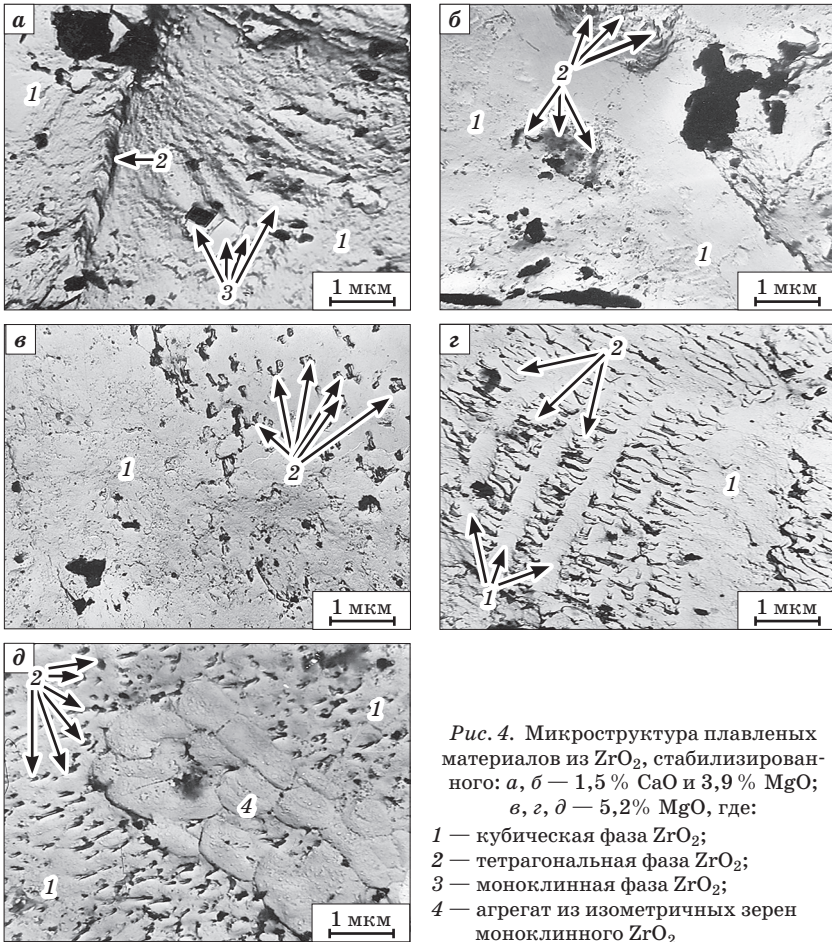


Рис. 4. Микроструктура плавных материалов из ZrO_2 , стабилизированного: а, б — 1,5 % CaO и 3,9 % MgO; в, з, д — 5,2% MgO, где:

- 1 — кубическая фаза ZrO_2 ;
- 2 — тетрагональная фаза ZrO_2 ;
- 3 — моноклинная фаза ZrO_2 ;
- 4 — агрегат из изометричных зерен моноклинного ZrO_2

Материал 5, стабилизированный только 5,2 мас. % оксида магния, имеет сложную микроструктуру, преимущественно состоящую из матричных зерен ZrO_2 кубической модификации, соседствующую с областями, в которых равномерно распределены тонкодисперсные частицы тетрагонального ZrO_2 размером 0,1—0,5 мкм (рис. 4, в), а также с областями, в которых некоторая часть кубического твердого раствора находится в стадии распада с выделением тетрагональной фазы и отмечается сдвиговый характер этого превращения (рис. 4, з). В материале в небольшом количестве наблюдаются округлые зерна моноклинного

ZrO₂ размером от 0,5 до 1 мкм (рис. 4, д). В этом материале в несколько большем количестве, чем в других, содержится тетрагональная фаза.

Сопоставляя данные петрографического, рентгенофазового и электронномикроскопического исследований по фазовому составу полученных плавленных материалов, можно сделать вывод, что материал 1, стабилизированный 5,8 % CaO, представляет собой только кубическую фазу. Все материалы с комбинированной добавкой (2, 3, 4), состоящей из CaO и MgO в различных соотношениях, а также материал 5, стабилизированный только 5,2 мас. % MgO, состоят преимущественно из кубической фазы, но в них содержится, в небольших количествах, тетрагональная и моноклиновая фазы диоксида циркония. В зависимости от содержания в материалах оксида магния тетрагональная фаза ZrO₂ располагается в кубической матрице как в виде отдельных зерен (материалы 2—5), так и участков сеткообразной структуры в виде «тканого» переплетения (материал 3), а также небольших выделений ее на границах блоков кубической фазы (материал 4). При увеличении содержания в материалах MgO имеется тенденция увеличения количества в них тетрагональной фазы.

Заклучение

Выполнены химические, петрографические, рентгенофазовые и электронномикроскопические исследования и определены основные свойства полученных в ПАО «УКРННІО ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО» плавленных материалов из ZrO₂, стабилизированного CaO или MgO и комбинированной добавкой, состоящей из CaO и MgO. Установлено, что материалы всех составов имеют низкое водопоглощение (0,3—0,5 %), характеризуются равномерной структурой, постоянством химического состава. Материал из диоксида циркония, стабилизированного CaO, представлен только кубической фазой. Материалы, стабилизированные MgO или комбинированной добавкой, состоящей из CaO и MgO, представлены в основном кубической и небольшим количеством тетрагональной и моноклиновой фаз ZrO₂. В зависимости от содержания в материалах оксида магния тетрагональная фаза ZrO₂ располагается в кубической матрице как в виде отдельных зерен, так и участков сеткообразной структуры в виде «тканого» переплетения, а также небольших ее выделений на границах блоков кубической фазы.

В результате выполненных исследований получены новые плавленые материалы трех составов из диоксида циркония, стабилизированного комбинированной добавкой, состоящей из CaO и MgO.

Библиографический список

1. Набивные массы из двуокиси циркония на ортофосфорной кислоте / А. Г. Караулов, А. А. Гребенюк, Т. Е. Сударкина [и др.] // Огнеупоры. — 1974. — № 3. — С. 55—60.
2. Набивные массы на основе двуокиси циркония и испытание их в индукционных печах / [Караулов А. Г., Рудяк И. Н., Грушевая Т. Ф., Парашенко В. И.] // Огнеупоры. — 1974. — № 4. — С. 39—42.
3. Караулов А. Г. Набивные массы из двуокиси циркония на ортофосфорной кислоте / А. Г. Караулов // Огнеупоры. — 1975. — № 7. — С. 40—46.
4. Исследования свойств набивных масс на основе электроплавленной и спеченной двуокиси циркония / А. Г. Караулов, А. А. Гребенюк, В. М. Шарова [и др.] // Огнеупоры. — 1977. — № 7. — С. 48—53.
5. **Rammed mix from zirconium dioxide stabilized by yttrium** / [V. V. Primachenko, V. V. Martynenko, A. G. Karaulov, I. G. Shulik] // ECO Refractory for the Earth: UNITECR'2003 Congress, 19—22 oct. 2003, Osaka, Japan: proc. — Osaka, 2003. — P. 221—224.
6. Разработка и применение набивной массы из диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия, на фосфатной связке / В. В. Примаченко, В. В. Мартыненко, И. Г. Шулик [и др.] // Композиційні матеріали: III міжнар. наук.-техн. конф.: тези доповідей. — К. : ІВЦ «Видавництво «Політехніка», 2004. — С. 59.
7. Разработка и применение набивной массы из диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия, на фосфатной связке / В. В. Примаченко, В. В. Мартыненко, И. Г. Шулик [и др.] // Новые огнеупоры — 2004. — № 4. — С. 68.
8. Применение циркониевых огнеупоров в футеровке реакторов производства технического углерода / В. В. Ивановский, Г. В. Бабич, В. В. Примаченко [и др.] // Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности: междунар. науч.-техн. конф., Харьков, 26—27 апр. 2005: тез. докл. — Х. : Каравелла, 2005. — С. 8.
9. Ramming mix and products from zirconium oxide stabilized by yttrium oxide used for lining high temperature reactors / [V. V. Primachenko, V. V. Martynenko, I. G. Shulik, T. G. Galchenko] // 48th Int. Coll. Refractories: Eurogress, Aachen, 28—29 Sept. 2005. — Aachen, 2005. — P. 134—137.
10. Диоксидцирконийкорундовая набивная масса для реакторов производства техуглерода / В. В. Примаченко, И. Г. Шулик, Т. Г. Гальченко [и др.] // Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности: междунар. науч.-техн. конф., Харьков, 28—29 апр. 2009: тез. докл. — Х. : Каравелла, 2009. — С. 19—20.
11. Изменение фазового состава и свойств циркониевых огнеупоров при длительном действии высоких температур / В. И. Страхов, И. Н. Черноусов // Огнеупоры. — 1985. — № 2. — С. 13—19.
12. Высокоогнеупорные материалы из диоксида циркония / Рутман Д. С., Торопов Ю. С., Плинер С. Ю. [и др.]. — М. : Металлургия, 1985. — 136 с.
13. Паулинг Л. Природа химической связи / Л. Паулинг. — М. : Госхимиздат, 1947. — 462 с.

14. *Бокий Г. В.* Введение в кристаллохимию / Г. В. Бокий. — М. : Изд-во МГУ, 1954. — 490 с.

15. *Пальгуев С. Ф.* Зависимость электропроводности твердых растворов окислов со структурой типа флюорита от величины радиуса катиона примесного окисла / С. Ф. Пальгуев, А. Д. Неуймин, В. Н. Стрекаловский // Труды института электрохимии. — 1966. — № 9. — С. 149—157.

16. Многокомпонентные твердые растворы на основе двуокиси циркония / Ю. С. Торопов, С. Ю. Плинер, Д. С. Ругман [и др.] // Огнеупоры. — 1979. — № 11. — С. 49—52.

17. *Маргулис О. Н.* К вопросу о термической стойкости огнеупоров из чистых окислов / О. Н. Маргулис // Сб. науч. тр. УНИИО. — Х. : Укр. отд. Металлургиздата, 1960. — Вып. 4 (LI). — С. 50—62.

18. Применение материалов в сталеплавильном производстве / Эльстнер И., Эшке П., Польд Т. [и др.] // Черные металлы. — 1981. — № 24. — С. 26—31.

19. *Плинер С. Ю.* Упрочнение керамики из диоксида циркония за счет тетрагонально-моноклинного превращения / С. Ю. Плинер, А. А. Дабижа // Огнеупоры. — 1986. — № 3. — С. 58—62.

20. *Караулов А. Г.* Исследования огнеупоров из бадделейта, стабилизированного оксидом магния / А. Г. Караулов, Т. В. Пискун // Огнеупоры и техн. керамика. — 2001. — № 11. — С. 10—12.

21. *Кузнецов А. К.* Влияние длительных обжигов при 2100—2200 °С на концентрацию и микроструктуру твердых растворов в системах $ZrO_2-Y_2O_3-CaO$ и $ZrO_2-Y_2O_3-MgO$ / А. К. Кузнецов, П. А. Тихонов, Э. К. Келер // Огнеупоры. — 1976. — № 8. — С. 44—48.

22. *Страхов В. И.* О термическом старении материалов из диоксида циркония / В. И. Страхов, Е. А. Павлова // Огнеупоры и техн. керамика. — 2008. — № 10. — С. 12—17.

23. *Страхов В. И.* Кинетика роста зерен кубического ZrO_2 / В. И. Страхов // Изв. АН СССР. Неорг. материалы. — 1980. — Т. 16, № 12. — С. 2205—2207.

24. *Маргулис О. М.* Изделия из плавной двуокиси циркония с повышенной термической устойчивостью / О. М. Маргулис, А. В. Стовбур, Г. К. Басалова // Сб. науч. тр. УНИИО. — М. : Металлургиздат, 1960. — Вып. 3 (L). — С. 153—171.

25. *Караулов А. Г.* Влияние стабилизирующих добавок на термическую стойкость изделий из двуокиси циркония / А. Г. Караулов, А. А. Гребенюк, И. Н. Рудяк // Огнеупоры. — 1967. — № 1. — С. 50—55.

Рецензент канд. техн. наук Хончик И. В.