

Выводы:

Выбраны схема и условия четырехстадийного синтеза в лаборатории замещенных гидразонов 9-гидрокси-9-флуоренкарбоновой кислоты из коксохимического 9,10-фенантренина. Получено 8 новых неописанных в литературе гидразонов, представляющих интерес для глубокого изучения их биологической активности. Охарактеризованы физические свойства всех вновь синтезированных соединений. Структура их доказана на основании анализа ПМР-спектров.

**Список литературы:** 1. Мельников Н.Н, Баскаков Ю.А. Химия гербицидов и регуляторов роста растений. – М.: Наука, 1962. – 542 с. 2. Мельников Н.Н. Пестициды. Химия, технология и применение. – М.: Наука, 1987. – 488 с. 3. Хиккинботтом В. Реакции органических соединений. М.: Наука, 1939. – 362 с. 4. Общий практикум по органической химии. М.: Наука, 1965. – 764 с.

*Поступила в редколлегию 21.01.08*

УДК 666.762.15-492.2

**Р.Н. ШЕВЦОВ**, канд.тех.наук, ОАО «Великоанадольский огнеупорный комбинат», Донецкая обл., **Ю.Ю. ТРЕТЬЯКОВА**, аспирант, **Л.Д. ПИЛИПЧАТИН**, канд. техн. наук, Национальная металлургическая академия Украины, г. Днепропетровск

## **АНДАЛУЗИТ, КАК ДОБАВКА В БЕЗУСАДОЧНЫЕ ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТЫЕ НАБИВНЫЕ МАССЫ**

Стаття присвячена визначенню оптимального складу визокглиноземистої набивної маси. Приведені характеристики андалузіта, як домішки у неформовані вогнетриви. Описані процеси утворення муліта, що протікають у визокглиноземистих масах.

Article is devoted to definition of optimum structure mulite-corrundum stuffed weight. Characteristics andalusite, as additives in unshaped refractories are resulted. Processes of formation mulite, proceeding in mulite-corrundum refractories are described.

В последнее время все большее распространение получают новые технологии внепечной обработки стали (легирование, вакуумирование, рафини-

рование, введение различных добавок) с целью повышения ее качества. Внедрение этих процессов неразрывно связано с применением более стойких огнеупорных материалов, позволяющих продлить срок эксплуатации агрегата. На данном этапе широко используются набивные футеровки для сталеразливочных ковшей, в частности, муллитокорундового состава. Однако, для осуществления механизированного изготовления футеровки, необходимым компонентом массы является глина, которая придает ей хорошие формовочные свойства. В тоже время, использование глинистого компонента приводит к повышенным усадочным явлениям массы, вследствие чего в футеровке появляются трещины, что снижает ее стойкость, в целом, и приводит к преждевременному выводу ее из строя. Особенно это сказывается при сливе металла в ковш с температурой до 1700° С.

Целью данных исследований являлось получение безусадочных набивных масс для футеровки сталеразливочных ковшей, что позволит повысить ее стойкость.

Для обеспечения объемопостоянства предлагается ввести в состав массы добавку в виде андалузита. Из литературы [1] известно, что огнеупоры, содержащие андалузит, имеют следующие положительные свойства:

1. Постоянство объема, связанное с процессом муллитизации, проходящего во время службы при высоких температурах с небольшим увеличением объема;
2. Высокая температура деформации под нагрузкой, что вызвано низким содержанием и высокой вязкостью жидкой фазы и большой жесткостью муллитизированной микроструктуры;
3. Высокая устойчивость к термоударам, обусловленная типичной каркасной микроструктурой;
4. Высокая устойчивость к химическому воздействию и проникновению через огнеупор расплавленных шлака и металла, что объясняется высокой вязкостью кварцевого стекла, образующегося в огнеупорах с андалузитом.

При проведении исследований в качестве базового состава принималась масса, состоящая из 90 % муллитокорундового шамота фракции 3 – 0 мм и 10 % глины марки ДН-2 фракции 2 – 0 мм.

Также исследованы массы, в состав которых вводили 5; 7,5 и 10 % андалузита. Термообработку образцов проводили при температурах 1000, 1500 и 1680 °С. На образцах после термообработки определяли следующие свойства: кажущуюся плотность и открытую пористость (ГОСТ 2409-85), предел

прочности при сжатии (ГОСТ 4071-80) и объемную усадку / рост.

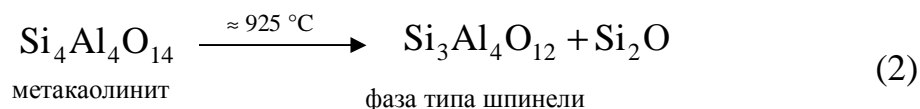
Результаты зависимости свойств от количества вводимой добавки и температуры термообработки приведены в таблице.

Таблица

Результаты исследований

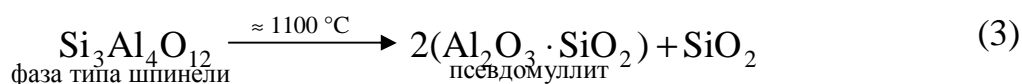
№ массы	Открытая пористость ( $P_{отк}$ ), %			Предел прочности при сжатии ( $\sigma_{сж}$ ), МПа		$(\Delta V_{об})$ , %	
	1000 °С	1500 °С	1680 °С	1000 °С	1500 °С	1000 °С	1500 °С
1	22,3	24,2	17,8	24	14	- 1,1	+ 4,3
2	22,5	25,6	20,1	22	13	- 1,1	+ 6,0
3	22,8	26,8	20,9	22	13	- 1,25	+ 7,2
4	23,2	27,2	22,1	21	13	- 1,4	+ 7,9

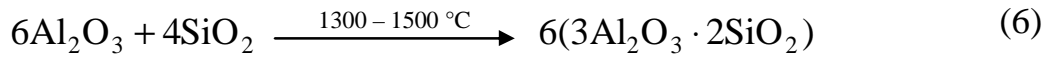
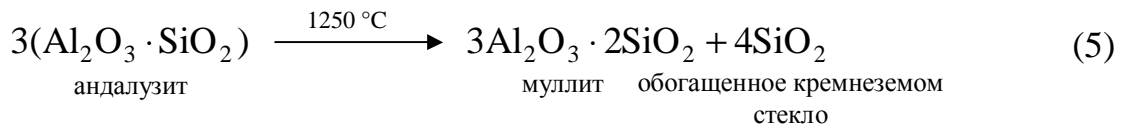
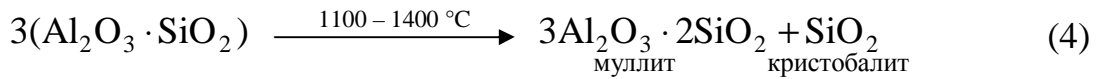
После термообработки при 1000 °С во всех образцах происходит усадка (см.таблицу), связанная с прохождением реакций дегидратации физически и химически связанной воды, началом плавления легкоплавких примесей из сырья. Также в глинистой связке проходят реакции, описуемые следующим образом:



Образцы с добавкой андалузита незначительно отличаются по свойствам от базового состава, с повышением содержания андалузита до 10 % открытая пористость повышается на 4 %, прочностные характеристики при этом понижаются до 21 МПа. Объемная усадка образцов прямопропорционально зависит от содержания добавки в них.

В интервале температур 1000 – 1500 °С происходит большинство химических процессов, связанных с образованием муллита и спеканием масс. Схематично все реакции можно представить так:





Реакции 3 и 4 относятся к реакциям муллитизации глинистой связки. Реакция 4 происходит в два этапа: сначала быстро возрастает содержание муллита до температуры 1250 °С, а затем происходит медленное увеличение его количества. На первом этапе образуется муллит с несовершенной кристаллической решеткой, на втором – происходит ее усовершенствование [2, 3].

Реакция 5 – муллитизация добавки андалузита начинается при 1250 °С, с повышением температуры она медленно и устойчиво продолжается, а заканчивается при 1450 °С [1]. Дальнейшее повышение температуры при прохождении реакций 4 и 5 приводит к увеличению кристаллов муллита.

Процесс муллитизации (см. реакции 3 – 5) в значительной степени зависит от температуры термообработки. При температурах до 1350 °С муллитизация протекает медленно, влияние размера зерен существенно. При высокой температуре муллитизация происходит очень быстро даже при присутствии крупных зерен. В массах с добавкой процесс муллитизации происходит более интенсивно за счет прохождения реакции 5, причем интенсивность увеличивается с повышением количества вводимого андалузита.

Реакция образования вторичного муллита (реакция 6) сопровождается некоторым увеличением объема и в данном интервале температур проходит не до конца. Прохождение вышеперечисленных реакций приводит к увеличению объема образцов (см. табл.), что способствует некоторому разрыхлению их структуры, вследствие чего понижаются прочностные свойства ( $\sigma_{\text{сж}} = 13 - 14$  МПа) и кажущаяся плотность (рис. 1) образцов.

По мере возрастания содержания андалузита, объемный рост образцов также возрастает, что свидетельствует о более интенсивном процессе муллитизации в данных массах.

Высокотемпературная обработка образцов в интервале температур 1500 – 1680 °С приводит к тому, что в массах протекает процесс спекания,

сопровождающийся усадочными явлениями и уменьшением объемного роста (рис. 2), повышением прочности (рис. 3) и кажущейся плотности (рис. 1) образцов.

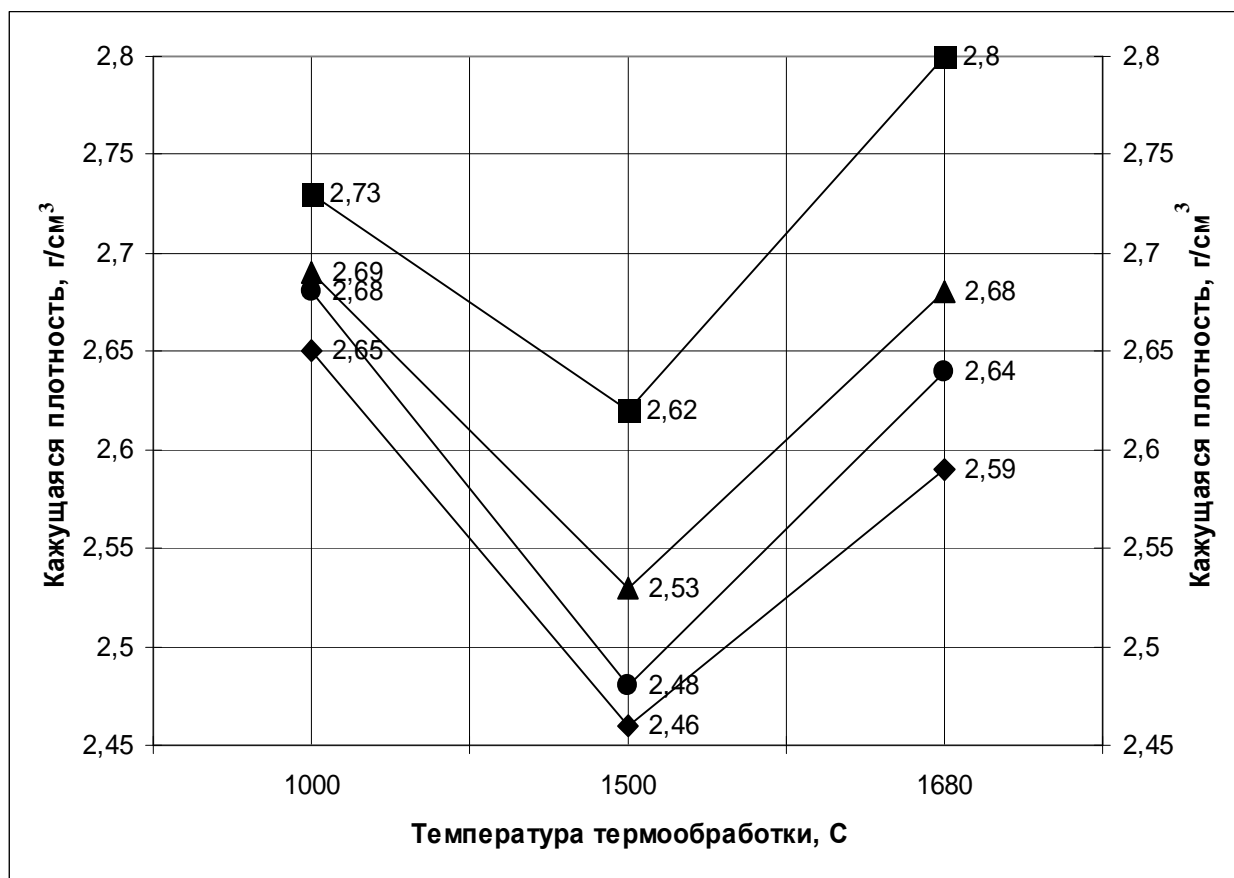


Рис. 1. Зависимость кажущейся плотности образцов от количества вводимого андалузита и температуры термообработки:

- – базовый состав массы;      ▲ – масса с 5% андалузита;
- – масса с 7,5% андалузита;      ◆ – масса с 10% андалузита.

Массы, содержащие большее количество добавки спекаются менее интенсивно, чем массы без добавки и с содержанием 5 % андалузита. Поэтому массы с добавкой 7,5 и 10 % андалузита растут в объеме на 0,4 и 0,9 % соответственно.

После обжига при 1680°C были отобраны образцы из масс 1 и 3 и на них были проведены петрографические исследования. Микроструктура образцов (рис. 4 и 5) исследована с использованием микроскопов Nu – 2E (полированных шлифов) и МИН – 8 (иммерсионных препаратов). Образцы имеют светлую, буровато-желтую окраску, прочные. Во всех образцах в процессе термообработки при 1680 °C за счет взаимодействия исходных компонентов в связующей массе происходит образование муллита и стеклофазы.

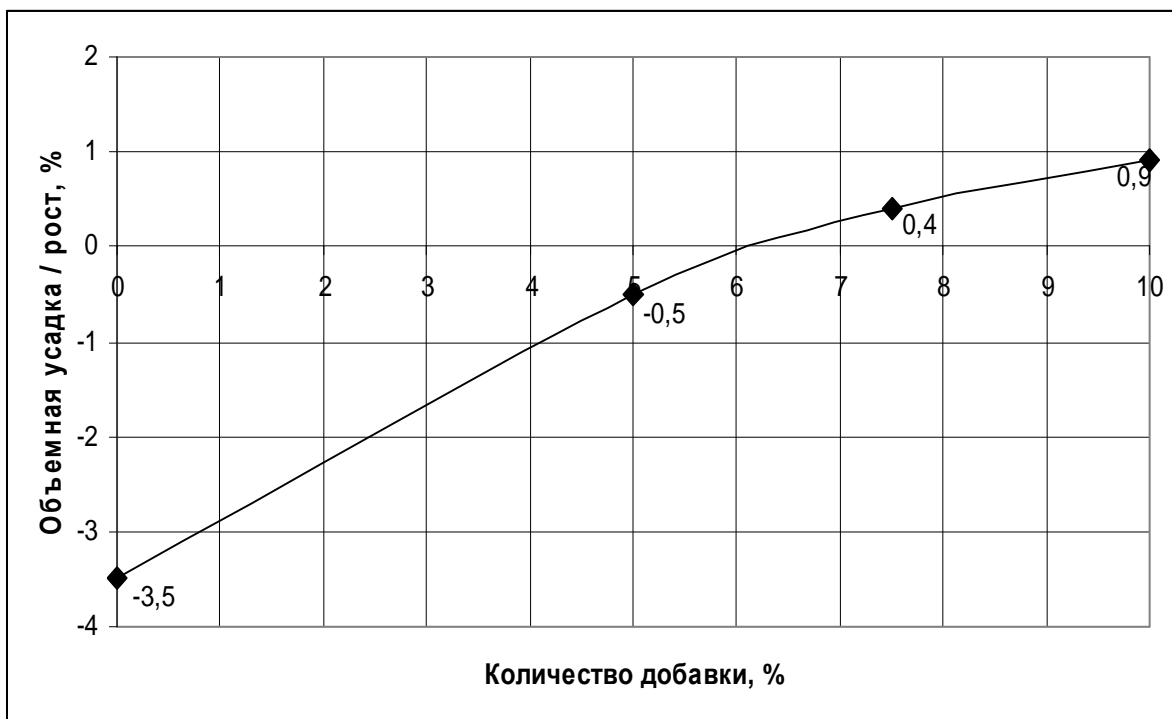


Рис. 2. Зависимость объемной усадки от количества вводимой добавки после термообработки образцов при 1680°

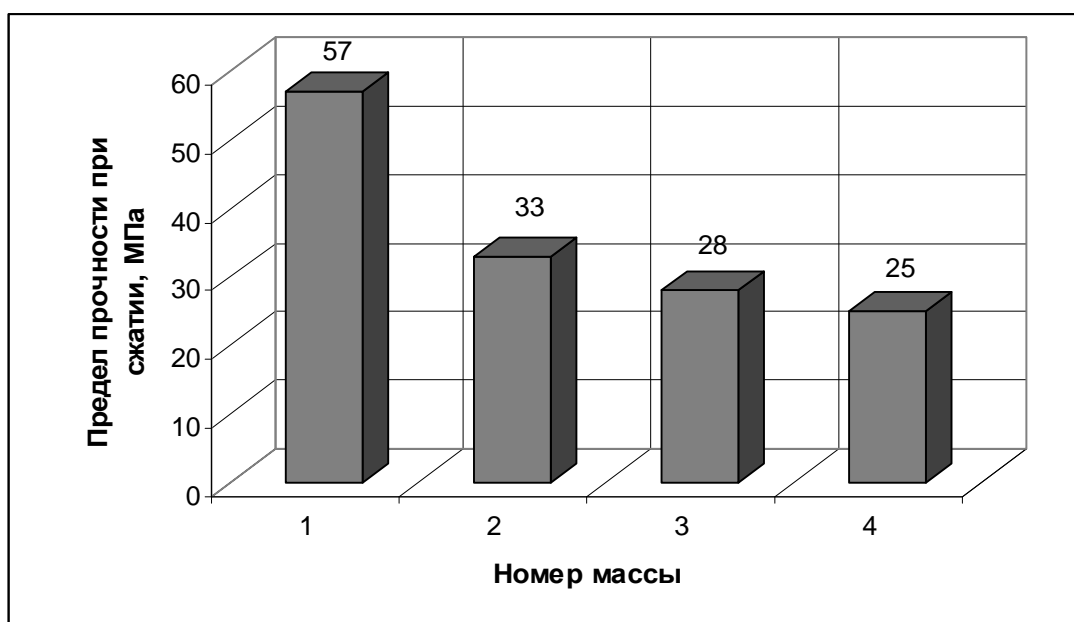


Рис. 3. Зависимость предела прочности на сжатие образцов от количества вводимого андалузита после обжига при 1680 °С

В образце из массы 1 (рис. 4) происходит взаимодействие компонентов глины с тонкой фракцией заполнителя, в результате этого в связующей массе образуется расплав, остывая из него кристаллизуется муллит и образуется небольшое количество остаточной стеклофазы. Вследствие чего происходит

уплотнение и спекание массы. В участках заполнителя происходит рекристаллизация корунда. По краям заполнителя кое-где наблюдается образование вторичного муллита.

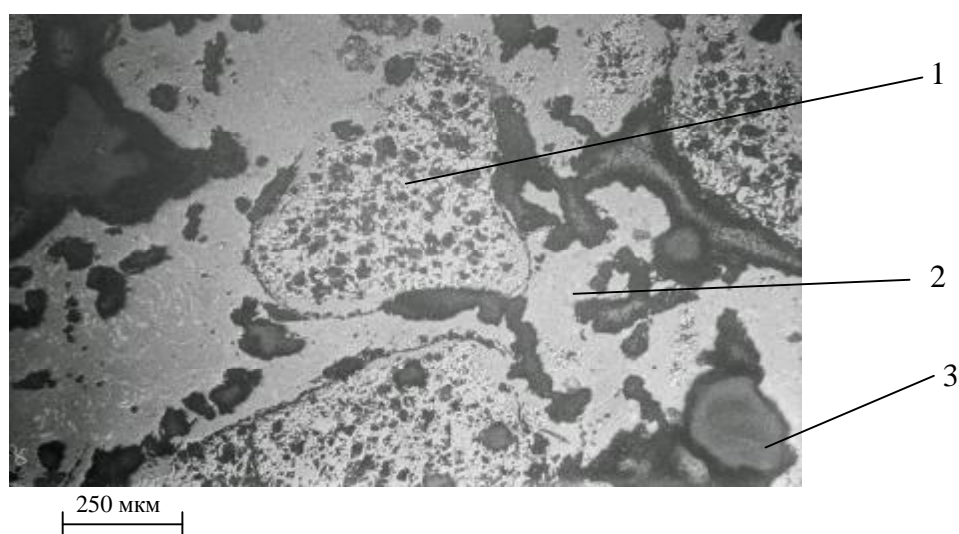


Рис. 4. Общая микроструктура:

- 1 – участки корундомуллитового заполнителя; 2 – связка (муллит + стеклофаза);  
3 – поры, трещины.

В образце из массы 3 (рис. 5) происходят аналогичные процессы. Количество связующей массы несколько выше, чем в массе 1. Так как масса содержит андалузит и спекание происходит при более высокой температуре, она характеризуется некоторым увеличением объема (до + 0,5 %), что возможно привело к образованию немного большего количества трещин и пор. Количество  $\text{SiO}_2$  в связующей массе увеличивается на 1 – 3 %, хотя можно прогнозировать, что стеклофаза будет содержать меньшее количество плавней, будет более кислой и соответственно более вязкой, что подтверждает данные из литературы [1].

В связующей массе обоих образцов присутствуют иголки размером 4 – 8 мкм из рутила и титана, также обнаруживаются микровключения шпинелидов размером 4 – 15 мкм.

Следует отметить, что кристаллы муллита отличаются по форме в массе 1 и 3. В массе 1 преобладают кристаллы муллита удлиненнопризматической и таблитчатой формы, между кристаллами присутствуют пленки стеклофазы, тогда как в массе 3 – короткопризматический и изометричный муллит, цементируемый пленками стеклофазы.

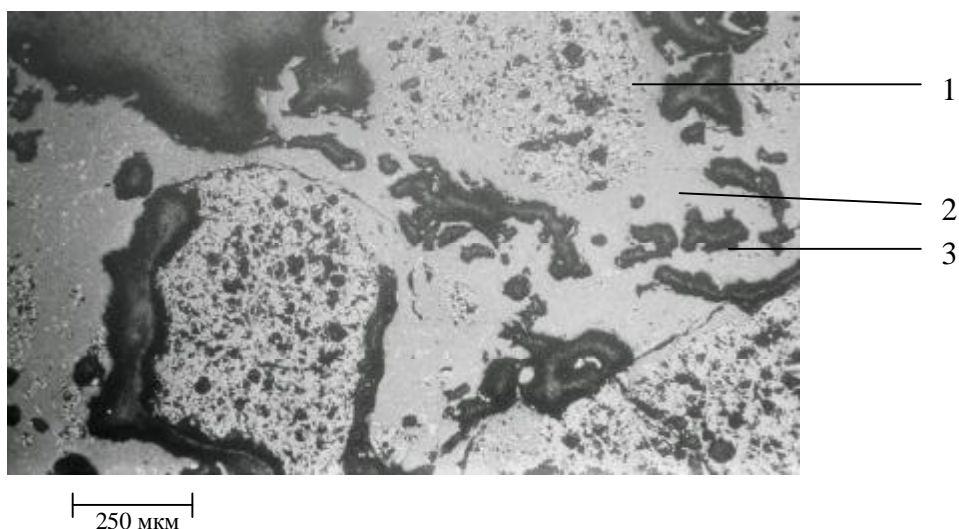


Рис. 5. Общая микроструктура:  
1 – наполнитель; 2 – связка; 3 – поры, трещины.

Таким образом, проведенные исследования позволяют сделать вывод о том, что введение в высокоглиноземистые массы, содержащие в качестве связки глинистый компонент, не будут проявлять усадочных явлений при введении андалузита в количестве 7 – 10 %. Отсутствие усадки массы во время службы позволит повысить стойкость футеровки ковша.

**Список литературы:** 1. П. Хуберт. Преимущества использования андалузита в обожженных и безобжиговых огнеупорах. // Новые огнеупоры. – 2004. – № 4. – С. 130 – 136. 2. Е.С. Абрахимова, Б.З. Абрахимов. К вопросу о муллите. // Огнеупоры и техническая керамика. – 2006. – № 3. – С. 40 – 47. 3. П.П. Будников, О.П. Мчедлов-Петросян. К термодинамике изменений каолинита при нагревании. // ДАН СССР. – 1960. – № 12. – С. 349 – 356.

*Поступила в редколлегию 22.11.07.*