Периклазоуглеродистые изделия, содержащие 4-5% С, использует главным образом для футеровки конвертеров и очень
ограничено в дуговых печах, причем в последнем случае верхние
участки стен и звоны перегрева футеруют изделиями,
амированными стальными пластинами, в отличие от кислородных конвертов, кладку которых выполняют неармированными огнеупорами.
 Для шлакового пояса дуговых печей применяют, как правило, неармированные изделия. Огнеупоры, содержащие 8% остаточного углерода, широко используют для футеровки дуговых печей в США. Эти изделия представлены более широкими сортаментом, так как для их изготовления применяют и спеченный, и плавленый периклаз; углерод вводят в виде аморфного или чешгуйчатого графита; пять видов изделий имеют пековую связку, а огнеупоры вида Д в качестве связки содержат синтетическую смолу. Огнеупоры вида Е на пековой связке прессуют при комнатной температуре, другие изделия на той же связке формуют в горячем состоянии для получения лучших показателей плотности и пористости.

Для огнеупоров, содержащих в среднем около 13% остаточного углерода, характерны колебания содержания углерода в довольно широких переделах (12-16%), что связано с отсутствием четкой промышленной классификации периклазоуглеродистых изделий.

Огнеупоры с 18-25% С получили распространение в Японии и испытываются на некоторых металлургических заводах в США.

На рис. 1 предоставлены основные свойства периклазоуглеродистых изделий как функция содержания остаточного углерода. Плотность огнеупоров после термообработки и после коксования ( на рис. 1 показана только плотность после коксования) уменьшается с повышением содержания остаточного углерода, что обусловлено меньшей плотностью углерода по сравнению с периклазом.

Пористость огнеупоров после прокаливания растет с повышением содержания остаточного углерода, так как при прокаливании углерода выгорает и образуется пустоты. Следует отметить, что пористость изделий после коксования увеличивается весьма незначительно при повышении содержания углерода. Поэтому в низкоокислительной среде высокое содержание углерода в огнеупорах оправдано, но с повышением окислительного потенциала среды следует применять огнеупоры с более низким содержанием углерода (6).

Так, на заводе фирмы «Син Ниппон сэйтэцу» В Муроране, Япония, проведены испытания двух видов периклазоуглеродистых огнеупоров, различающихся по содержанию остаточного углерода. При использовании в зонах перегрева 120-т дуговой печи с трансформатором мощностью 35 МВА периклазоуглеродистого кирпича, содержащего 10,1%, остаточного углерода, стойкость футеровки составила около 120 плавок, в случае применения кирпича с более высокими содержанием углерода (20,3%) срок службы не превышал 70 плавок. Это явление объясняет интенсивный продувкой методической ванны кислородом через четыре топливнокислородные горелки при расходе кислорода 48 м’/т стали. (7).

В качестве магнезиальной составляющей при изготовлении периклазоуглеродистых огнеупоров используются спеченный периклаз и их смеси, причем все эти разновидности характеризуются высокими плотностью и степенью чистоты (табл. 2)

Плавленый периклаз применяют для получения изделий, предназначенных для футеровки участков, работающих в наиболее жестких условиях. Периклазоуглеродистые огнеупоры, содержащие плавленый периклаз, характеризуются более высокой коррозионной стойкостью по сравнению с изделиями на основе спеченного периклаза, что отчасти связывают с устойчиваюстью имеющего незначительную пористость плавленного периклаза к восстановлению его углеродом до газообразного магнияя (2).

В качестве углеродистой составляющей шихты вводят скрытокристалический или чешуйчатай природный графит,. Величина добавки графита определяется в зависимости от типа металлургического агрегата, зоны применения огнеупоров и режима плавки. При увеличенни содержания графита, как показано на рис.2, повышается шлакоустойчивость и, в результате роста теплопроводности н снижения модуля упругости, увеличивается термостойкость периклазоуглеродистых изделий [в]. Однако следует отметить, что с повышением добавки графита снижаются механическая : прочность и устойчивость к окислению огнеупоров, поэтому в каждом конкретном случае "к вопросу о содержании графита .

Значительное влияние на свойства периклазоуглеродистых : изделий оказывает также чистота графита. Фирма "Кавасаки . - сэйтэцу", Япония, провела испытания четырех образцов с 20 % графита различной чистоты (85,90,95 и 99 %) на устойчивость к - конвертерному ишаку в высокочастотной индукционной печи Е - при 1760°С в течение 6 ч. Результаты испытаний показали, что с ` . ростам чистоты графита шлакоустойчивость - периклазоуглеродистых огнеупоров повышается. Это явление объясняют тем, что оксиды кремния, алюминия и железа, находящиеся в золе графита, при высоких температурах перемещаются к поверхности раздела между зернами периклаза и графита и реагируют с периклазом с образованием низкоплавких соединений. В результате формирования низкоплавкой фазы снижается прочность огнеупоров при высоких температурах и облегчается вымывание зерен периклаза в шлак /9/. Однако при выборе углеродистого сырья следует иметь виду значительный рост стоимости графита с повышением степени его чистоты» грабит с 99'S С в 2 раза дороже графита с 90% С (10)

К связующим для периклазоуглеродистых огнеупоров предъявляют следующие требования: высокое содержание остаточного углерода, необходимая вязкость для получения плотного сырца, возможность транспортировки без осложнений и отсутствие загрязнения окружающей среды. В качестве связующих используют различные углеродистые материалы: каменноугольную смолу и пек, нефтяной пек и синтетические смолы (главным образом, фенольные). Как правило периклазоуглеродистые огнеупоры изготовляют на связках из фенольных 6мол2 удовлетворяю применения огнеупоров на связке из каменноугольного пека. Как недостаток отметили нестабильность структуры этой смолы во времени... Новолачные смолы свободны от этого недостатка, однако в связи с высокой вязкостью они требуют нагрева. При рассмотрении огнеупоров с точки зрения содержания нелетучих веществ (остаточного углерода) выявляется тенденция улучшения их физических свойств с увеличением этого показателями.

И для повышения содержания остаточного углерода в качестве связующего предлагают использовать смесь каменноугольной смолы и пека. Следует отметить, что такую связку можно смешивать с основными компонентами шихты при комнатной температуре, что облегчает производство огнеупорных изделий 127.1 При применении вместо смолы или пека изомеров шестаатрмного спирта растительного происхождения можно получить периклазоуглеродистые огнеупоры с уплотненной структурой. Кроме того, этот шестиатомный спирт не загрязняет окружающую среду вредными выделениями [ 2,13].

При использовании для связки фенольных смол типа новолака их предварительно растворяют, причем концентрация смолы в растворе должна составлять 40-80 %. В качестве растворителей фирма "Куросаки егё",Япония, предлагает использовать этиленгликоль, диэтиленгликоль, пропиленгликоль, полиэтиленгликоль, их смеси, фурфуриловый спирт или глицерин. Для того, чтобы в Процессе службы смола не растворялась и не расплавлялась, в нее добавляют отвердитель в количестве 5-20% от массы смолы. В качестве отвердителей предложены пара-формальдегид, диоксан, триоксан или гексаметилентетрамин. Последний имеет ряд преимуществ перед остальными отвердителями. Количество раствора новолачной смолы, добавляемой к шихте из магнезиального клинкера и графита, рекомендуется выдерживать в предела 2-6% от массы шихты(14). В состав шихты для изготовления периклазоуглеродистых огнеупорных изделий помимо периклаза, графита и связующего часто входят антиокислительные добавки, поскольку окисление углерода оказывает решающее воздействие на износ этих огнеупоров и является основным их недостатком. С этой целью применяют легкоокисляющиеся металлы (алюминий, магний и т.д.), кремний, карбида кремния, бора и др. (15,16). Антиокислители добавляют к связующему, что способствует их равномерному распределению в огнеупорах (14)

Термохимические исследования влияния карбида кремния и алюминия на окисление периклазоуглеродистых изделий, проведенные технологическим институтом в Нагоя, Япония, дали следующие результаты А. Карбид кремния является эффективным средством, предотвращающим окисление, при температуре ниже 1525°С. Результатом реакции SiC+2CO=SiO2+3C является объемное расширение твердой фазы в 3,7 раза, что приводит к уплотнению структуры огнеупоров и ограничению окисления углерода. Алюминий как антиокислительную добавку можно ис| пользовать до температуры около 2000°С. Этот металл взаимодействует с оксидом углерода СО по реакции 2Al+3CO=Al2O3+3C. Объем образующейся по этой реакции твердой фазы в 2,4 раза превышает объем исходных компонентов, в результате чего, как и в случае добавки карбида кремния, структура уплотняется и достигается эффект сдерживания окисления углерода (17)

Оптимальная величина добавки карбида кремния, при которой достигается высокая шлакоустойчивость при достаточной устойчивости к окислению, определена фирмой "Куросаки егё". Установлено, что с увеличением добавки карбида кремния устойчивость к окислению улучшается, но получающийся в результате окисления кремнезем реагирует с оксидами кальция и магния, содержащимися в атаке, с образованием низкоплавких соединений, поэтому огнеупоры испытали на шлакоустойчивость при 1700°С. Результаты испытаний показывают, что с увеличением содержания карбида кремния примерно до 5 % шлакоустойчивость растет, а о дальнейшим повышением количества карбида кремния вследствие образования кремнезема - снижается (рис.3) (15,16)

 Влияние добавок алюминия и кремния на свойства периклазоуглеродистых огнеупоров, изготовленных из оксида магния из морской воды (98,2 % MgO) и природного графита (99,4% С), взятого в количестве 20 %, исследовала фирма "Кюсю тайкарэнга", Япония. Без введения металлических добавок предел прочности при изгибе огнеупоров снижаемся с повышением температуры. Добавка алюминия приводит к росту этого показателя при температуре выше 800°С, что связывают с образованием карбида алюминия Аl4C3; вследствие диффузии алюминия при высоких температурах. В случае добавки кремния предел прочности при изгибе незначительно возрастает при температуре выше 1000°С. Такое явление объясняют образованием карбида кремния, количество которого увеличивается с ростом температуры, однако это мало влияет на прочностные характеристики огнеупоров. Комбинированная добавка алюминия и кремния обеспечивает более резкий рост предела прочности при изгибе при температуре выше 800°С, чем введение только алюминия, чему способствует образование эвтектической смеси между алюминием и кремнием (рис.4); Устойчивость к окислению огнеупоров с добавкой алюминия выше, чем изделий без добавок, что связано со снижением газопроницаемости вследствие образования карбида алюминия и уменьшением открытой пористости обезуглероженного слоя в результате формирования шпинели MgO\*Al2O3; При введении добавки кремния устойчивость к окислению несколько лучше, чем при использовании алюминия. Причиной такого явления считают снижение газопроницаемости вследствие образования карбида кремния и уменьшения открытой пористости в результате формирования форстерита 2MgO\*SiO2, в обезуглероженном слое. Наиболее значительное влияние на снижение окисляемости огнеупоров оказывает комбинированная добавка алюминия и кремния. В этом случае газопроницаемость необезуглероженных участков уменьшается в результате образования алюминия и кремния, а в обезуглероженном слое происходит формирование стеклофазы системы MgO-SiO2-Al2O3. Таким образом, наибольшее воздействие как на прочностные характеристики при высоких температурах, так и на устойчивость к окислению периклазоуглеродистых огнеупоров оказывает комбинированная добавка алюминия и кремния (18)

Фирма "Асахи гарасу", Япония, предлагает добавлять к шихте из магнезиального и углеродсодержащего порошков 0,5-20% (сверх 100 %) легкоокисляющегося металла (алюминия, кремния, хрома, титана, магния). Например, смешивают 80 % магнезиального порошка (размер частиц 0,8 мм, содержание, примесей 4); 20 % графита (размер частиц 0,2 мм, содержание примесей 10 %); 0,3,5,10,15,25 % алюминия (размер частиц 20 мкм, чистота 99,5'0 и 5 % фенольной смолы (алюминий и смола - сверх 100 %); спрессованные из шихты изделия подвергают термообработке. Полученные огнеупоры в зависимости от содержания алюминия имеют открытую пористость 7,7-14,1%; предел прочности при изгибе ори 20°С - 12,0 -19,7 МПа, при 1400°С - 2,0 - 5,0 МПаД (19).

Механизм влияния магния на свойства периклазоуглеродистых огнеупоров, исследованный фирмой "Кюсю тайкарэнга", отличастся от вышеописанного. При введении добавки магния на границе между слоем шлака и неизменными участками огнеупоров образуется слой вторичного периклаза. Установлено, что этот слой формируется в результате испарения при высокой температуре добавленного в огнеупоры магния и дальнейшей диффузии его к рабочей поверхности, изделий, где происходит окисление паров магния кислородом жидкого опака, контактирующего с огнеупорами. Указанный слой предотвращает прямой контакт шлака с огнеупорами, в частности с углеродом, являясь эффективным средством повышения шлакоустойчивости периклазоуглеродистых изделий (20).

Значительному увеличению высокотемпературной прочности и коррозионной стойкости огнеупоров способствует также добавка сплавов алюминия с магнием (20).

Одной из наиболее перспективных добавок считают карбид бора В4C. Испытания в устойчивость к окислению, проведенные фирмой "Син ниппон сэятэцу", показали, что толщина обезуглероженного слоя в периклазоуглеродистых изделиях с добавкой карбида бора меньше, чем в тех же огнеупорах с добавками алюминия, карбида кремния, силикоалиминия, то есть изделия с карбидом бора отличаются повышенной устойчивостью к окислению. Механизм защитного действия этого соединения представляют следующим образом. Карбид бора окисляется с образованием оксида бора В2O3, который взаимодействует с периклазом огнеупоров:

B4C+6 CO=2B2O3+7C

3MgO+B2O3=3Mg\*B2O3

Соединение 3MgO\*B2O3, согласно диаграмме состояния ‚ МgO-B2O3, при 1360°С плавится и образует защитный слой высокой вязкости, благодаря которому сдерживается окисление гранита. Кроме того, оксид бора, температура плавления которого составляет 577°С, также способствует повышению устойчивости к окислению в результате образования стекловидного сдоя (22,23).

Основной технологической задачей в процессе производства периклазоуглеродистых огнеупоров является получение изделий с высокой плотностью, что связано с определенными трудностями, вызванными разницей в плотности графита и периклаза (24). С этой целью для изготовления таких огнеупоров‚ разрабатывают и применяют наиболее современное высокоэффективное оборудование (смесители, прессы и т.д.), причем определяющую роль играет использование мощных прессов с высоким давлением прессования (10).

Так, фирма "Кавасаки родзай", Япония, с учетом специфики периклазоуглеродистых огнеупоров переоборудовала технологическую линию, предназначенную w" производства конвертерных периклазоизвестковых изделий, на выпуск периклазоуглеродистых огнеупоров. Полученная в результате внедрения ряда новых агрегатов (смесителей оригинальной конструкции, 1000-т вакуумного пресса) линия состоит из трех участков: предварительного смешения, основного смешения и формования. Емкость для хранения и устройство для взвешивания крупнозернистых фракций шихты использованы те же, что и при производстве периклазоизвестковых огнеупоров. Крупнозернистые огнеупорные материалы после взвешивания загружают в бадью и с помощью вилочного погрузчика транспортируют ее до участка основного смешения. Тонкомолотые материалы перемешивают с небольшим количеством добавок на участке предварительного смешения. Смеситель с замесом 400 кг массы снабжен лопастями, вращающимися с частотой 0,68 с -1. Кожух смесителя тоже вращается, но частотой 0,17 с. Полученную массу загружают в бадьи и транспортируют на участок основного смешения, где перемешивают крупнозернистые и тонкомолотые фракции с добавлением связки и графита. Количество связки, поступающей в смеситель, регулируется продолжительностью работы насоса, которая определенным образом регистрируется. Смеситель для основного перемешивания с замесом 1000 кг массы представляет собой комбиванный агрегат, сочетающий лопастную мешалку и смесительные бегуны. Продолжительность перемешивания массы нем не превышает 30 мин. Лопасти смесителя вращаются с частотой 0,85 с"1, а кожух - 0,17 с"1. Валки имеют диаметр 140 и ширину 600 мм. От начала загрузки до выгрузки смеситель работает в автоматическом режиме. Готовую смесь в контейнерах подают на участок формования. 12

Формование осуществляют на 1000-т гидромеханическом прессе с вакуумом. Максимальная длина сырца составляет 1100 мм. Производительность пресса достигает 540 т/месяц. периклазоуглеродистых изделий. Отформованные изделия конвейером закрытого типа подают к месту загрузки на сушильные вагонетки (25)