

マッド材における超微粉添加効果

Effects of Ultra Fine Powder Addition on Taphole Mix

影 山 達 也^{*1}

Tatsuya KAGEYAMA

北 村 匡 譜^{*2}

Masatsugu KITAMURA

田 中 大 輔^{*3}

Daisuke TANAKA

Abstract

Taphole mix is a refractory with a high percentage of fine grains. Because the matrix of taphole mix is composed of fine grain raw materials, the properties of the matrix influence taphole mix quality. In this study we examined several ultra fine powders for taphole mixes and discovered various effects of ultra fine powder addition.

1. 緒 言

マッド材は高炉出銑口の閉塞、開孔を伴う不定形耐火物であり、円滑な高炉操業を行ううえで重要な機能材料である。マッド材はアルミナ、SiC、カーボン、窒化珪素などの耐火原料にバインダーとしてコールタールあるいはレジンを追加し、ミキサーで練り込んだ材料であり、その骨材は、一般に3 mm以下の粒度で構成されている。また、そのうち45 μ m以下の微粉原料が50mass%近くを占め、微粉構成の比率が大きい耐火物のひとつである。微粉原料は材料のマトリックスを構成しているため、その特性は、強度や耐食性等マッド材の品質特性を大きく左右する因子である。更に粒度の細かい10 μ m以下の超微粉原料の特性は、材料品質に加えて、マッド材の重要な具備特性のひとつである充填性にも影響するところが大いと考えられ、超微粉原料に着目した検討は非常に重要と考えられる^{1)・3)}。そこで本研究では、種々超微粉原料を使用してマッド材を試作し、その添加効果を検討するため各種評価試験を行った。

2. 実験方法

評価項目は、①バインダー添加量、②加熱後品質、③高周波誘導炉による耐食性評価、④押し出し抵抗値の経時変化と温度依存性の評価である。

1. Introduction

Taphole mixes are unshaped refractories which are used to plug the taphole and then are drilled to form on opening. Taphole mix is an important functional material for smooth blast furnace operation. Taphole mixes containing Al_2O_3 , SiC, C, Si_3N_4 , and other raw materials are mixed with coal tar or resin. In general the grain-size distribution of aggregates is less than 3mm in diameter. Taphole mixes are refractories with a high percentage of fine grains. Fine grain raw materials of less than 45 μ m account for 50mass%. Because the matrix of taphole mix is composed of fine grain raw materials, the properties influence strength and corrosion resistance. Moreover the properties of ultra fine powder under 10 μ m, influence the extruding properties, which is one of the important properties for taphole mix.^{1)・3)} So it is very important to study ultra fine powder. In this study, we examined several ultra fine powders for taphole mixes.

2. Test Method

The test items were ①binder addition, ②qualities after heating, ③ erosion resistance in high-

*1 技術研究所 第2研究グループチームリーダー Team Manager, Unshaped Refractories R&D Group, Research Center

*2 技術研究所 第2研究グループ主任研究員 Managing Research Engineer, Unshaped Refractories R&D Group, Research Center

*3 技術研究所 第2研究グループ Unshaped Refractories R&D Group, Research Center

Table 1 Chemical composition* and ultra fine powder of tested samples

	A	B1	C1	D1	E1	F1	G1
Chemical composition/mass%							
Al ₂ O ₃ + SiO ₂				30			
SiC + C + Si ₃ N ₄				60			
Ultra fine powder/mass%							
Clay		5					
Carbon A			5				
Carbon B				5			
Silica					5		
Alumina						5	
SiC							5
Binder/mass%	18.0	19.5	17.0	21.9	15.7	18.1	19.0

	B2	C2	D2	E2	F2	G2
Chemical composition/mass%						
Al ₂ O ₃ + SiO ₂				30		
SiC + C + Si ₃ N ₄				60		
Ultra fine powder/mass%						
Clay	10					
Carbon A		10				
Carbon B			10			
Silica				10		
Alumina					10	
SiC						10
Binder/mass%	20.8	16.2	29.7	16.0	18.0	19.3

※Chemical composition is showed except for ultra fine powder

2. 1 供試試料

アルミナ、シリカ、SiC、窒化珪素、カーボンおよびその他の少量原料で構成される骨材配合物に、それぞれバインダーとしてコールタールを添加し、混練して供試試料を作製した。混練は60℃に保温したミキサーで約30分間行った。バインダーの添加量は30分間混練後のマッド材の押し出し抵抗値であわせるため各試料で異なる。供試試料の化学組成及び使用した超微粉原料をTable 1に示す。試験に用いた超微粉原料は、粘土、カーボンA、カーボンB、シリカ、アルミナ、SiCである。いずれも10μm以下の超微粉であり、カーボンAとカーボンBは吸油量が異なるものである（カーボンAの吸油量<カーボンBの吸油量）。超微粉原料の添加量は、5 mass%のものと10 mass%のものとで行った。

2. 2 バインダー添加量

バインダー添加量は、各試料でほぼ同じ押し出し抵抗値となるようにタールの添加量を調整した。押し出し抵抗値は、マッドガン形状の容器にマッド材を充填して所

frequency induction furnace, ④extruding resistance for secular change and dependence on temperature.

2. 1 Tested samples

Test samples were made from Al₂O₃, SiO₂, SiC, Si₃N₄, C, and a few other raw materials mixed with coal tar. We were mixed at 60℃ by mixer for 30min. Binder addition was different for each sample because each binder addition was adjusted so as to obtain the same extruding resistance index in all test samples. Table 1 shows the chemical composition and ultra fine powder used in tested samples. The tested ultra fine powders were clay, carbon A, carbon B, silica, alumina and SiC. These powders consist of under 10mm grains. The DBP absorption of carbon A is different from that of carbon B (DBP absorption of carbon A < that of carbon B). The tests were carried out with 5 mass% and 10 mass% ultra fine powder additions.

2. 2 Binder addition

Each binder addition was adjusted so as to obtain the same extruding resistance index in all test samples. The extruding resistance index of taphole mix was evaluated by measuring extruding load out of mud-gun shape holder at constant speed and fixed temperature.

2. 3 Quality after heating

The mixes were heated at 800℃, 1350℃ and 1500℃ in a reduction atmosphere after being pressed at 5MPa and formed into 40×40×160mm bars. The modulus of rupture, cold crushing strength and apparent porosity were measured.

2. 4 Erosion test

Sample A without ultra fine powder and sample B2~G2, which contained 10mass% ultra fine powder, were evaluated for erosion resistance. The tested samples were pre-heated at 800℃ in a reduction atmosphere before the erosion test. Pig iron and BF slag were used in the erosion test in a high-frequency induction furnace at 1550~1600℃ for 5 hours and about 200g BF slag was replaced every 1 hour.

2. 5 Extruding resistance for secular change and dependence on temperature

Secular change of extruding resistance was evaluated by measuring the extruding resistance of the mixes, which were kept at room temperature for 4

定温度に保持し、これを所定速度で押し出した時にかかる荷重を測定して評価した。

2.3 加熱後品質

加熱後の品質は、骨材粉末とバインダーとを混練して得られたマッド材を成型圧 5 MPa で $40 \times 40 \times 160$ mm の形状に成型し、コークスブリーズに詰めた状態で、電気炉を用いて 800℃、1350℃、1500℃還元焼成を行った。得られたサンプルについて、曲げ強さ、圧縮強さ、見掛気孔率の測定を行った。

2.4 侵食試験

侵食試験は超微粉原料無添加のサンプルAと超微粉原料を 10 mass% 添加したサンプルB2～G2を用いて行った。侵食試験用サンプルは、還元雰囲気下で一旦 800℃加熱したものを侵食試験用サンプル形状に周りをキャストブルで鋳込み作製した。侵食試験は、侵食剤として銑鉄及び高炉スラグを使用し、高周波誘導炉で 1550～1600℃・5 h 行った。試験中は高炉スラグ約 200 g を 1 h 毎に入れ替えた。

2.5 押し出し抵抗値の経時変化と温度依存性

混練後のマッド材を常温で保管し、混練後 4 日後、7 日後の 60℃での押し出し抵抗値を測定し、押し出し抵抗値の経時変化を評価した。また、60℃、80℃、100℃での押し出し抵抗値を測定し、押し出し抵抗値の温度依存性を評価した。

3. 結果及び考察

3.1 タール添加量

Fig. 1 に同じ押し出し抵抗値となるタールの添加量を示す。粘土、カーボンB、SiCを添加したものは、添加量が増えるにしたがってタールの添加量も増加した。これはこれらの原料がタールを吸収しやすい性質を持っているためであると推定される。一方、カーボンAは添加量が増えるにしたがってタールの添加量を減量させることができた。また、シリカ、アルミナの超微粉原料は添加量に関わらず、ほぼ一定のタール添加量となった。

3.2 加熱後品質

Fig. 2～7 に 800℃、1500℃加熱後の曲げ強さ、圧縮強さ、見掛気孔率の測定結果を示す。超微粉原料の添加量と品質との顕著な特徴としては、①カーボンAは添加量が増えるにしたがって低気孔率となった。②カーボンBは添加量が増えるにしたがって強度の低下が著しい。Fig. 1 でカーボンBの添加量が増えるにしたがってタール添加量が急増したわりには見掛気孔率の変化は小さいことから、密閉気孔が多いと推測され、強度低下の原因になっていると考えられる。③シリカは添加量が増える

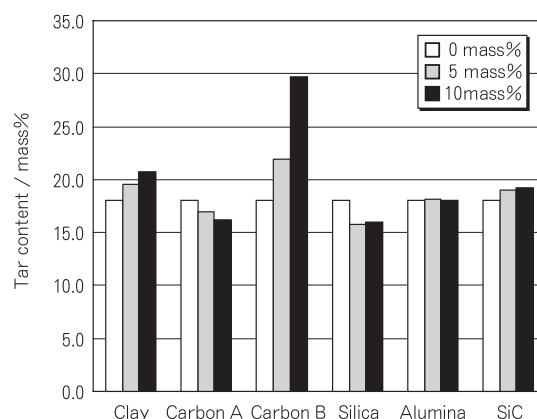


Fig. 1 Tar content of taphole mix.

days and 7 days after mixing. And also extruding resistance depending on temperature was evaluated by measuring the extruding resistance at 60℃, 80℃ and 100℃.

3. Results and Discussion

3.1 Tar addition

Fig.1 shows the binder addition used to obtain the same extruding resistance index among test samples. The more clay, carbon B, and SiC addition increased, the more tar addition increased. We think that these ultra fine powders have the characteristic of easily absorbing tar. On the other hand, the more carbon A addition increased, the more tar addition decreased. Tar addition was almost constant and not related to ultra fine powder addition for the silica and alumina powders.

3.2 Quality after heating

Fig.2 to 7 show the test results for modulus of rupture, cold crushing strength and apparent porosity after heating at 800℃ and 1500℃ in a reduction atmosphere. The properties of taphole mix with ultra fine powder addition are, ① the apparent porosity decreased with increasing carbon A addition, ② the strength declined with increasing carbon B addition. We think that this sample had more closed pores because there was little change in apparent porosity with a great increase in tar addition as shown in Fig.1. ③ Taphole mix with silica addition had low apparent porosity and high strength after heating at 1500℃ with increasing silica addition. ④ The apparent porosity increased and the strength decreased with increasing SiC

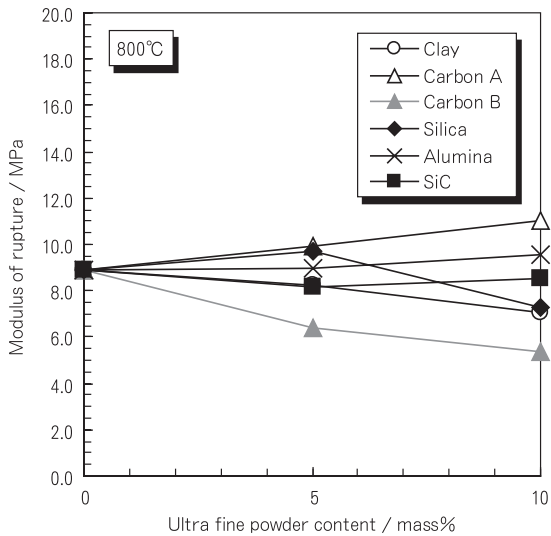


Fig. 2 Modulus of rupture after heating at 800°C.

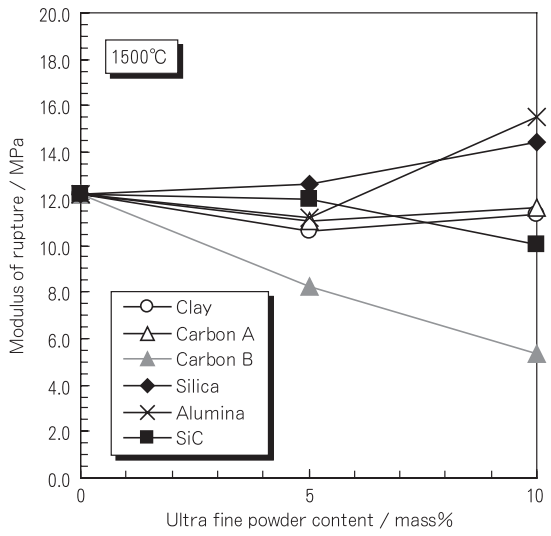


Fig. 3 Modulus of rupture after heating at 1500°C.

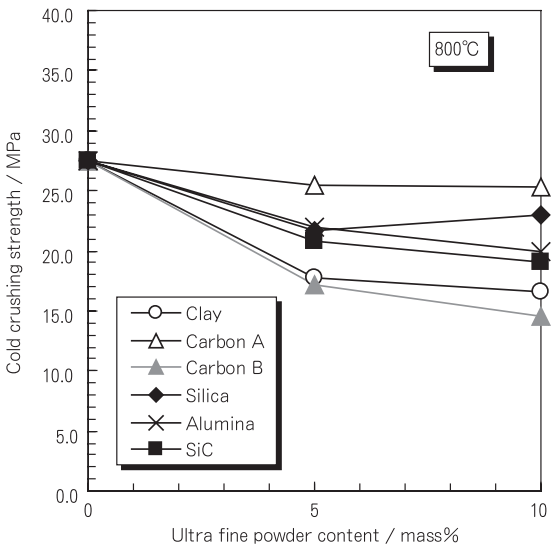


Fig. 4 Cold crushing strength after heating at 800°C.

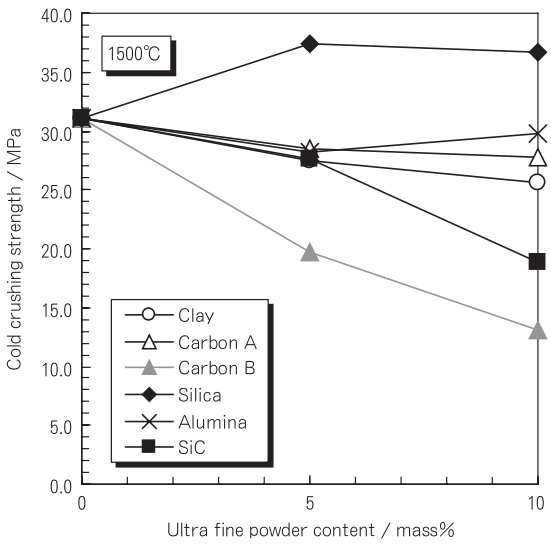


Fig. 5 Cold crushing strength after heating at 1500°C.

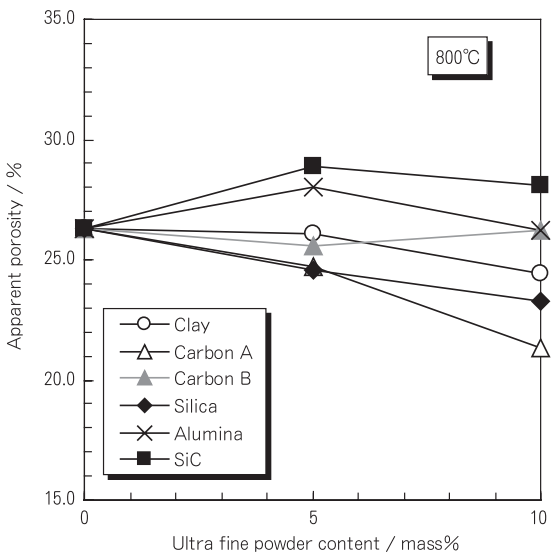


Fig. 6 Apparent porosity after heating at 800°C.

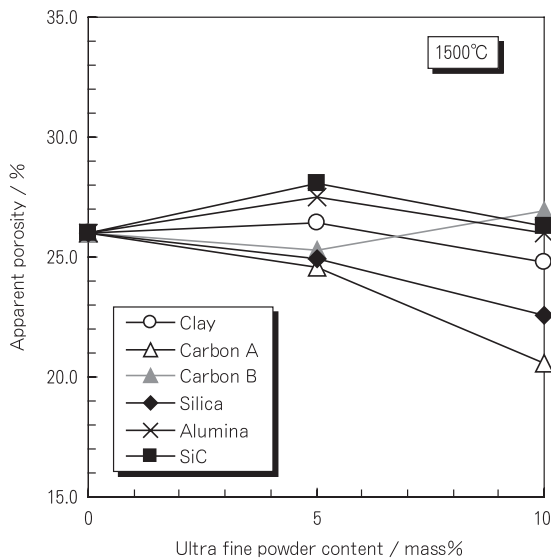


Fig. 7 Apparent porosity after heating at 1500°C.

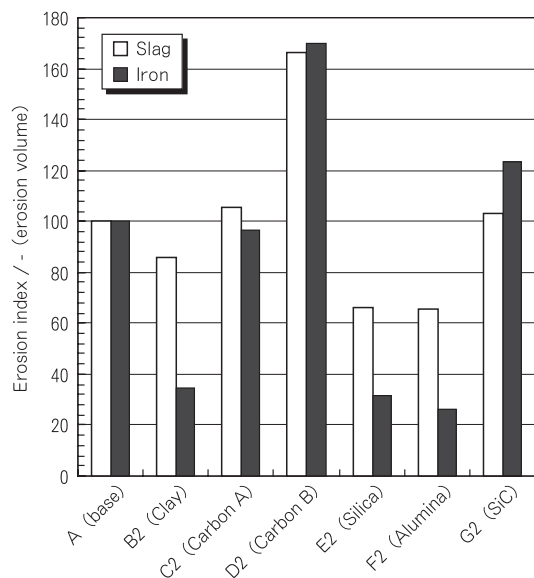


Fig. 8 Results of erosion test.

にしたがって、低気孔率、1500℃加熱後に高強度となった。④SiCは添加量が増えるにしたがって低強度、高気孔率となった。これはタール添加量から予想される結果である。

3. 3 侵食試験

Fig. 8 に超微粉原料無添加のサンプルAの侵食量を基準として、スラグ侵食部、メタル侵食部のそれぞれの侵食量から損耗指数を評価した。損耗指数が小さいほど高耐食性を示すことを意味している。超微粉原料として酸化物を用いたものは、粘土、シリカ、アルミナのいずれの超微粉原料もメタルには非常に強い結果を示した。また、耐スラグ性も良好であった。一方、非酸化物系超微粉を用いたものは、カーボンAを用いたものは耐スラグ、耐メタルいずれもベース品のサンプルAとほぼ同等であったが、カーボンBを用いたものは、スラグ、メタルのいずれにも大きく溶損する結果となった。これはタール添加量が多いことが原因と考えられる。また、SiCを用いたものも、耐メタル性はやや劣る結果を示した。

これら侵食試験結果を1350℃、1500℃加熱後品質結果との関係で整理するとFig. 9～12のようになった。加熱後の見掛け気孔率とスラグ、メタルの侵食量には明確な相関が認められなかったが、一方で、加熱後の曲げ強さとスラグ、メタルとの侵食量には相関が認められ、高強度ほど耐食性が良い傾向を示した。なお図は割愛するが、この傾向は圧縮強さでも認められた。

マッド材が使用される高炉出鉄口では、溶銑とスラグが混在して流れ出てくるため、マッド材はスラグ、メタルのいずれにも強くなくてはならない。耐メタル性を維

addition. These were the expected results for tar addition.

3. 3 Erosion test

Fig.8 shows the erosion index results, which were calculated by a value based on the amount of erosion of sample A, which doesn't contain ultra fine powder. The amount of erosion was measured for slag erosion and metal one respectively. A low erosion index means high erosion resistance. Taphole mix with ultra fine oxide powder such as clay, silica and alumina showed high erosion resistance for both metal and slag erosion. On the other hand taphole mixes with non-oxide additions such as carbon A were almost equal to sample A, but the sample with carbon B showed poor slag and metal erosion resistance. This reason is the great amount of tar. The erosion resistance of taphole mix with SiC ultra fine powder to metal was a little low.

Fig.9 to 12 show these erosion test results after heating at 1350℃ and 1500℃. The amount of erosion for slag and metal wasn't clear correlated with apparent porosity after heating, but on the other hand it was correlated with the modulus of rupture after heating and high modulus of rupture taphole mixes had a tendency for high erosion resistance. This tendency was also seen for cold crushing strength after heating.

In actual blast furnace tapholes, because iron flows out together with slag, taphole mixes must have high erosion resistance to both slag and metal. We think that to obtain taphole mix durability especially with long tapping times, improving slag erosion resistance is important while retaining metal erosion resistance.

Fig.13 shows cut section photographs after the erosion test.

3. 4 Extruding resistance for secular change and dependence on temperature

We researched extruding resistance for secular change and dependence on temperature for the samples with clay, carbon A, silica and alumina, which had high erosion resistance.

Fig.14 shows the results for extruding resistance at 60℃ 4 days and 7 days after mixing. All samples showed almost the same extruding resistance 7 days after mixing but 4 days after mixing, showed

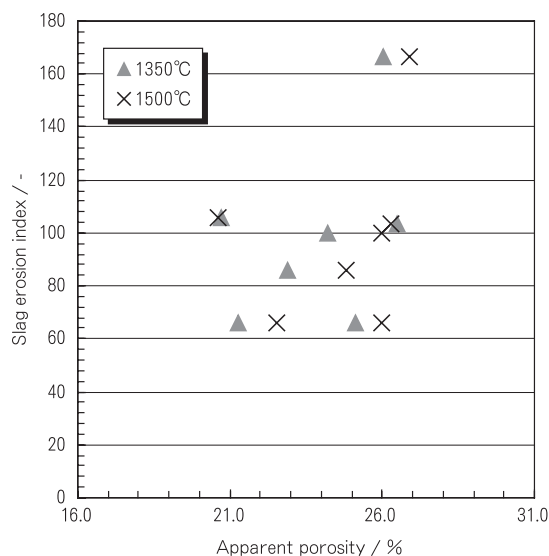


Fig. 9 Relation between apparent porosity and slag erosion.

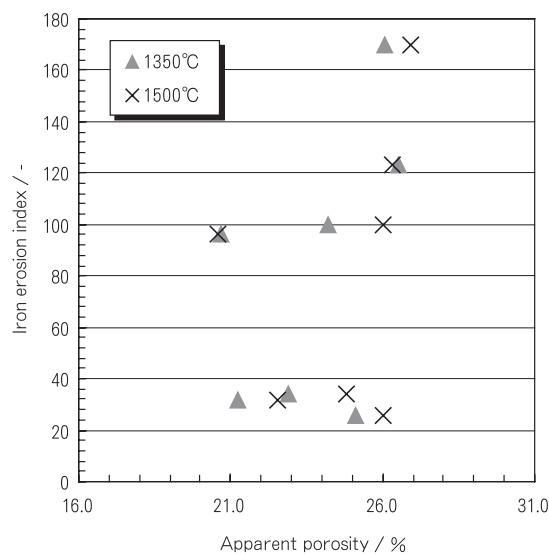


Fig. 10 Relation between apparent porosity and iron erosion.

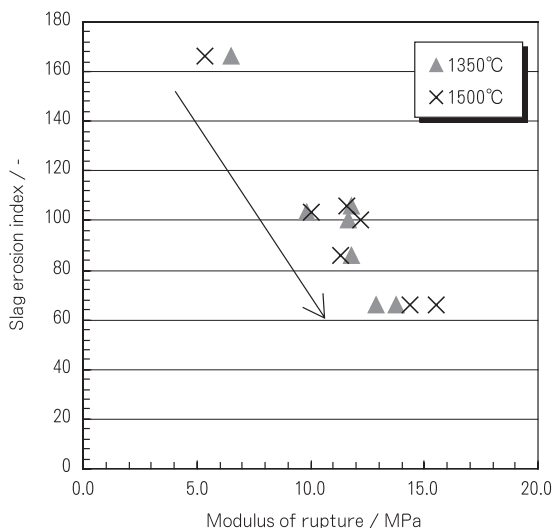


Fig. 11 Relation between modulus of rupture and slag erosion.

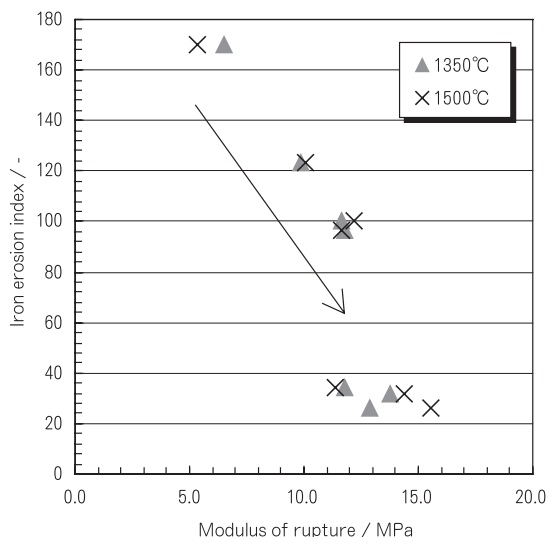


Fig. 12 Relation between modulus of rupture and iron erosion.

持しつつ、耐スラグ性を向上させることがマッド材の高耐用化、特に長時間出銑には重要と考える。

Fig.13に侵食試験後のサンプル切断面写真を示す。

3. 4 押し出し抵抗値の経時変化と温度依存性

比較的耐食性の良好であった、粘土、カーボンA、シリカ、アルミナの各超微粉原料を用いたサンプルについて、押し出し抵抗値の経時変化と温度依存性の調査を行った。

Fig.14に、混練後4日後、7日後の60℃での押し出し抵抗値の測定結果を示す。いずれのサンプルも混練後7日後にはほぼ同等の押し出し抵抗値になっているが、混練後4日後では、経時変化に違いが認められた。

different extruding resistance respectively.

Fig.15 shows the results for extruding resistance at 60℃, 80℃ and 100℃. The taphole mix with silica ultra fine powder showed small extruding resistance dependence on temperature. In general the extruding resistance of taphole mix using tar binder decrease as the temperature rises. In actual use, in the case of the extruding resistance of taphole mix doesn't decrease as the temperature rises, these taphole mixes may result in poor injection qualities when used. In this case, because the required amount of taphole mix isn't injectable into

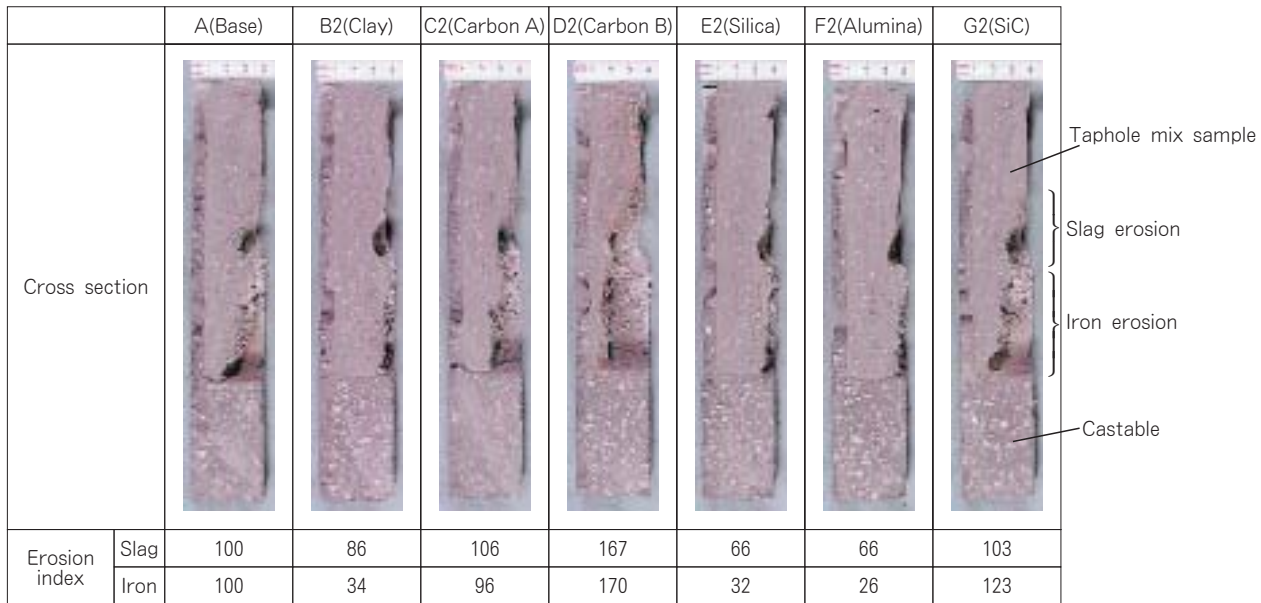


Fig.13 Cut sections after erosion test.

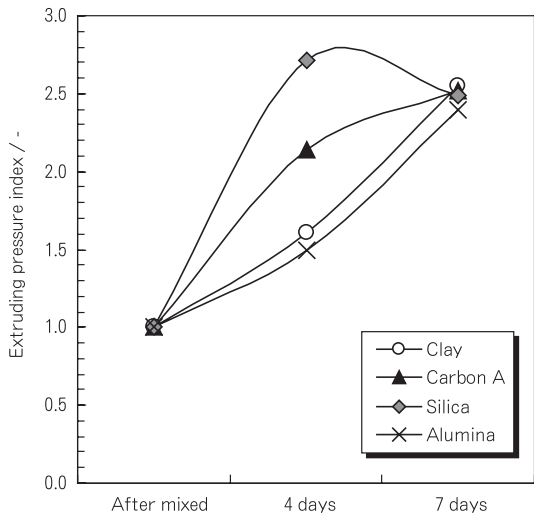


Fig. 14 Extruding pressure index change after mixing.

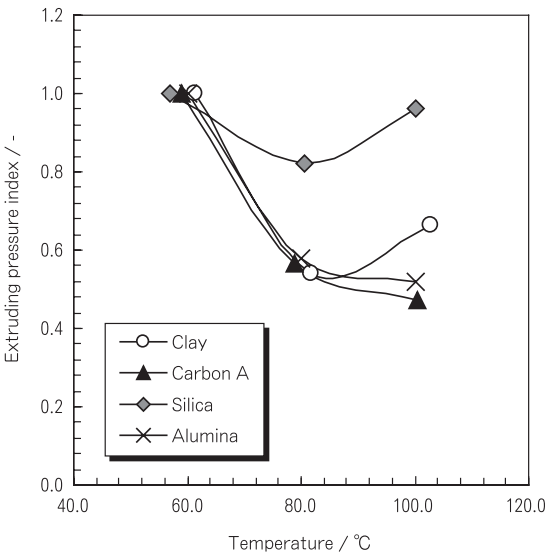


Fig. 15 Relation between temperature and extruding pressure index.

また、Fig.15には、60℃、80℃、100℃での押し出し抵抗値を測定し、押し出し抵抗値の温度依存性を評価した結果を示す。シリカ超微粉を用いたものは押し出し抵抗値の温度依存性が小さい結果を示した。一般に、タールで練り込んだマッド材は温度上昇とともに押し出し抵抗値が低下する。実炉では、温度の上昇とともに押し出し抵抗値が低下しない、即ち、温度依存性の小さいマッド材は、出銑口閉塞時に振り切れと呼ばれる充填不良を引き起こす可能性が示唆される。充填不良になると、規定量のマッド材を炉内に充填できないため、出銑口深度の低下、あるいは炉内の堆積基盤の形成を阻害するため、

the blast furnace, taphole length is decreased and protection of the hearth is prevented. So we are apprehensive that these defects may results in serious damage such as rising hearth temperature or decreasing iron production. Therefore it is desirable that the extruding resistance decreases as the temperature rises such as with carbon A or with alumina ultra fine powder added.

4. Conclusion

We examined several ultra fine powders for

炉底側壁温度の上昇を招き、減風、減産など多大な損害を引き起こしてしまう恐れがある。従って、押し出し抵抗値の温度依存性に関しては、カーボンAやアルミナなどのように、温度の上昇とともに抵抗値が小さくなるような挙動を示す材質のものが好ましい。

4. 結 言

超微粉原料として、粘土、カーボンA、カーボンB、シリカ、アルミナ、SiCを使用してマッド材の試作、各種評価試験を行い以下の知見を得た。

- 1) 同じ押し出し抵抗値となるタールの添加量は、粘土、カーボンB、SiCは、添加量が増えるにしたがってタールの添加量も増加した。一方、カーボンAは、添加量が増えるにしたがってタールの添加量を減量させることができた。
- 2) 加熱後の品質は、カーボンAは低気孔率、カーボンBは低強度、シリカは低気孔率、高強度など、各超微粉原料で様々な特徴が認められた。
- 3) 耐食性は、粘土、シリカ、アルミナの酸化物系の超微粉原料は、耐スラグ性、耐メタル性ともいずれも良好であった。概ね、高強度のものほど耐食性が良い傾向が認められた。
- 4) 押し出し抵抗値の経時変化は、超微粉の種類によって違いが認められたが、混練後7日後にはほぼ同等の押し出し抵抗値になっていた。また、押し出し抵抗値の温度依存性はシリカ超微粉で小さくなった。

今回の検討により、マッド材における各種超微粉原料の添加効果について種々の特徴が認められた。評価試験に適用したマッド材配合は非常にシンプルなものであり、実際の製品マッド材とは異なるが、超微粉の添加効果を明確にするには好都合であり、今後の材料設計に大いに役立つものと考えられる。今後は、これら超微粉原料を組み合わせ検討などを行い、ニーズにあったマッド材の開発を進めてゆく。

taphole mixes, and obtained the follow results. The tested powders were clay, carbon A, carbon B, silica, alumina, and SiC.

- 1) The amount of tar added to obtain the same extruding resistance index among test samples was increased as ultra fine powder addition was increased for clay, carbon B, and SiC. On the other hand tar addition was decreased as the amount of carbon A addition was increased.
- 2) Ultra fine powder addition influenced post heating qualities. The apparent porosity of the taphole mix with carbon A was low, that with carbon B had low strength, that with silica had low apparent porosity and high strength.
- 3) Taphole mix with oxide ultra fine powder such as clay, silica and alumina showed high erosion resistance for metal and slag. On the whole, erosion resistance was good along with high strength results.
- 4) Extruding resistance for secular change differed with the kind of ultra fine powder used, but 7 days after mixing, extruding resistance become almost equal. And also the dependence of extruding resistance on temperature was decreased by using silica ultra fine powder.

In this study we found various effects of ultra fine powder addition on taphole mix. The tested taphole mix compositions were simplified, so they were different from actual product taphole mixes, but they were convenient for making the ultra fine powder effects clear. We expect that these test results will be useful for material design in the future. After this we will examine the taphole mixes with these ultra fine powder combinations, and promote the development of taphole mixes which will suit customers' needs.

References

- 1) R. Nakamura, H. Sumimura and M. Kitamura ; Shinagawa Technical Report, **43**, 71-76 (2000).
- 2) M. Kitamura, R. Nakamura and H. Sumimura ; Taikabutsu, **53** [9] 527-532 (2001).
- 3) T. Matsunaga, M. Kataoka, I. Takita ; Taikabutsu, **54** [3] 147 (2002).