

SHINAGAWA TECHNICAL REPORT

乾燥特性に優れるマッド材

Taphole Mix with Good Volatility Characteristics

新 谷 悠 記
Yuki NIIYA

北 村 匡 譜
Masatsugu KITAMURA

品川技報

乾燥特性に優れるマッド材

Taphole Mix with Good Volatility Characteristics

新 谷 悠 記^{*1}
Yuki NIIYA

北 村 匡 譜^{*2}
Masatsugu KITAMURA

要 旨

コールタールを使用したマッド材は、残留揮発分に起因する問題を引き起こしやすい。今回、粒度構成の最適化およびバインダーの変更によって、良好な揮発特性を有するマッド材を開発した。本開発品は従来のマッド材よりも短時間で硬化し、緻密な組織を形成する特長を有する。

Abstract

Taphole mix with coal tar is likely to raise some issues due to residual volatile matter. By adjusting the grain size distribution and changing the binder, we have developed a taphole mix with good volatility characteristics. This new taphole mix can harden in a shorter time and form a more closely packed structure.

1. はじめに

マッド材は出銑口の閉塞材料であるとともに、出銑時には出銑口を形成する耐火物として機能する特殊な材料である。マッド材に要求される特性は、一般的な耐火物に要求されるものに加えて充填性、開孔性、乾燥性など多岐にわたる。通常マッド材にはコールタールやフェノール樹脂などの液状バインダーが質量分率10～20 %程度添加されており、そのうち70 %程度が揮発成分である。タールやフェノール樹脂はバインダー機能のほか、潤滑剤の役割を有しており、出銑口への充填時に可塑性を担保するものであるが、充填後には速やかに揮発成分が除去されることが求められる。

国内ではコールタールを使用したタールマッド

1. Introduction

Taphole mix functions as a plugging material for the taphole as well as a refractory forming part of the taphole during casting. Properties required for taphole mix are plugging ability, opening ability, drying ability and so on in addition to those of common refractories. Ordinary taphole mixes include 10～20 % (mass fraction) liquid coal tar or phenol resin binder. About 70 % of these binder's constituents are volatile matters. Coal tar and phenol resin have the roles of bonding material and lubricant agent, so plasticity during taphole plugging and quick volatilization of volatile matters after plugging are required properties.

In Japan, coal tar is popularly used as a binder

^{*1} 技術研究所 第2研究グループ Unshaped Refractories R&D Group, Research Center

^{*2} 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

材が広く使用されているが、コールタールは低温から高温まで幅広い沸点を持つ物質の複合体であるため、フェノール樹脂と比較すると加熱時のバインダーの揮発の進行が緩慢である。そのため、連続出銑時などの出銑間隔が短い条件において未硬化のマッド材が出銑口から吹き出したり、マッド材の残留揮発分が出銑時に急速に揮発することによって出銑が荒れるなどの問題を引き起こしやすい。さらに、タールマッド材は揮発成分が揮発するにつれて強度が発現する性質を有するが、揮発が遅い場合、閉塞後のマッド材強度の発現が遅れる。この場合、出銑口の口元部分のマッド材が欠損し、次回充填時に欠損部位からマッドが漏れる問題を誘発することがある。このような問題を解消するにはフェノール樹脂をバインダーとして用いることが有望であるが、コールタールよりも高価である問題を有する。

本報では、耐食性などの各種特性は従来のタールマッド材と遜色なく、従来のタールマッド材と比較して優れた乾燥性を有するマッド材、すなわち揮発成分が速やかに揮発し強度を発現するマッド材について紹介する。

2. 材質設計

揮発成分が速やかに揮発し強度を発現するマッド材を得るため、バインダーの種類と粒度構成について検討した。バインダーの揮発特性はそのままマッド材の乾燥特性に影響すると考え、加熱時に低温でより多くの揮発成分が揮発するバインダーの活用を、粒度構成は揮発成分の抜けやすさに影響すると考え、超微粉原料の少ない粒度構成への変更が有効であると考えた。そこで、現行品のタールマッド材 (Mix 1)、バインダーのみ変更した配合 (Mix 2)、バインダーと粒度構成を変更した配合 (Mix 3) の3種類について乾燥特性を評価し、Mix 1およびMix 3について品質特性、耐食性の評価を実施した。

of taphole mix. Because coal tar is a complex substance having a wide range of boiling points from low to high temperature, the volatilization progresses more slowly comparing to a phenol resin. Therefore, it is likely to cause problems such as self opening and tapping with heavy splashing due to residual volatile matter when the tap to tap interval time is short as with the single taphole tapping operation. Moreover, the strength of taphole mix with coal tar is accompanied by the volatilization of volatile matter. The delay of volatile matter volatilization causes low strength of taphole mix and cracked taphole face, which is a frequent cause of taphole mix leakage during the following plugging. These issues can be resolved by using a phenol resin. However, phenol resin is expensive.

In this study, we introduce a taphole mix of which various characteristics are the same as conventional taphole mix but its volatile matter volatilizes more rapidly and hardens more quickly.

2. Materials for Good Volatility Taphole Mix

In order to develop a taphole mix of which the volatile matter volatilizes more rapidly and hardens more quickly, we focused on the types of binder and grain size distribution. As the characteristics of binders directly influence the volatile property of taphole mix, we evaluated a new binder with a larger amount of volatile matter which vaporize at a lower temperature. As the volatility characteristics are thought to be influenced by grain size distribution, we also evaluated another mix with less fine powder materials. We measured the volatility characteristics of 3 types of mixes; conventional grain size distribution with coal tar in Mix 1, conventional grain size distribution with new binder in Mix 2, and a new grain size distribution of less fine

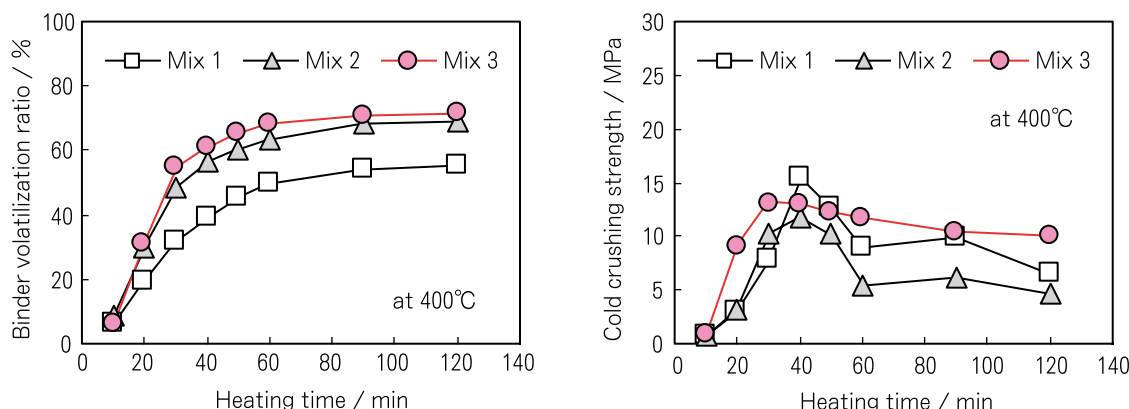


Fig. 1 Binder volatilization ratio and cold crushing strength of each taphole mix at 400°C.

2. 1 乾燥特性

円柱状に成型した試験サンプルを400°Cに保温した恒温槽中に投入，加熱前後の重量変化を揮発成分重量で割って求めたバインダー揮発率により乾燥特性を評価した。試験温度は実機使用時に炉内および炉壁から受ける熱によりマッド材が達すると考えられる比較的低温部（出銑口口元近傍）を想定し決定した。加熱時間とバインダー揮発率および圧縮強さのグラフをFig. 1に，加熱後の組織写真をFig. 2に示す。Mix 3はMix 1と比較し400°C以下の揮発成分が多く，乾燥が早い。さらに，Mix 3は加熱時の強度発現が早く，発現した強度が安定している点が特徴である。乾燥後の組織を見ても，Mix 2ではサンプル中央に空隙が認められるのに対し，Mix 3は比較的良好な組織であり，粒度構成変更の効果がうかがえる。

2. 2 品質特性

Table 1に800°C，1350°C，1500°C還元焼成後の品質特性を示す。Mix 3はMix 1と比較して加熱後の曲げ強さと圧縮強さは低くなる傾向である。揮発性を高めたことでMix 1よりもバインダーの結合力が弱かったことが考えられる。見掛気孔率の差は小さいが，1500°C加熱後においてはMix 3の方がやや低気孔率であった。

powder with new binder in Mix 3. The Physical properties and corrosion resistance were also evaluated in Mix 1 and Mix 3.

2. 1 Volatile property

Each Mix was pressed into a circular cylindrical shape and heated at 400°C in a constant temperature oven. The binder volatilization ratio was calculated from the change in sample weight after heating. The heating temperature was decided in consideration of the actual temperature near the taphole face where the temperature of taphole mix was not so high. Fig. 1 shows the binder volatilization ratio and cold crushing strength and Fig. 2 shows cut surface after heating. Mix 3 shows a rapid increase in strength and stable strength after increasing with a rapid decrease in weight compared to Mix 1. Observing the structure after heating, Mix 2 had a void in the center of the sample, however, Mix 3 showed a closely packed structure. This is believed to be due to the change of grain size distribution.

2. 2 Physical property

Table 1 shows the physical properties after heating at 800°C, 1350°C, 1500°C in a reducing atmosphere. The modulus of rupture and cold crushing strength after heating of Mix 3

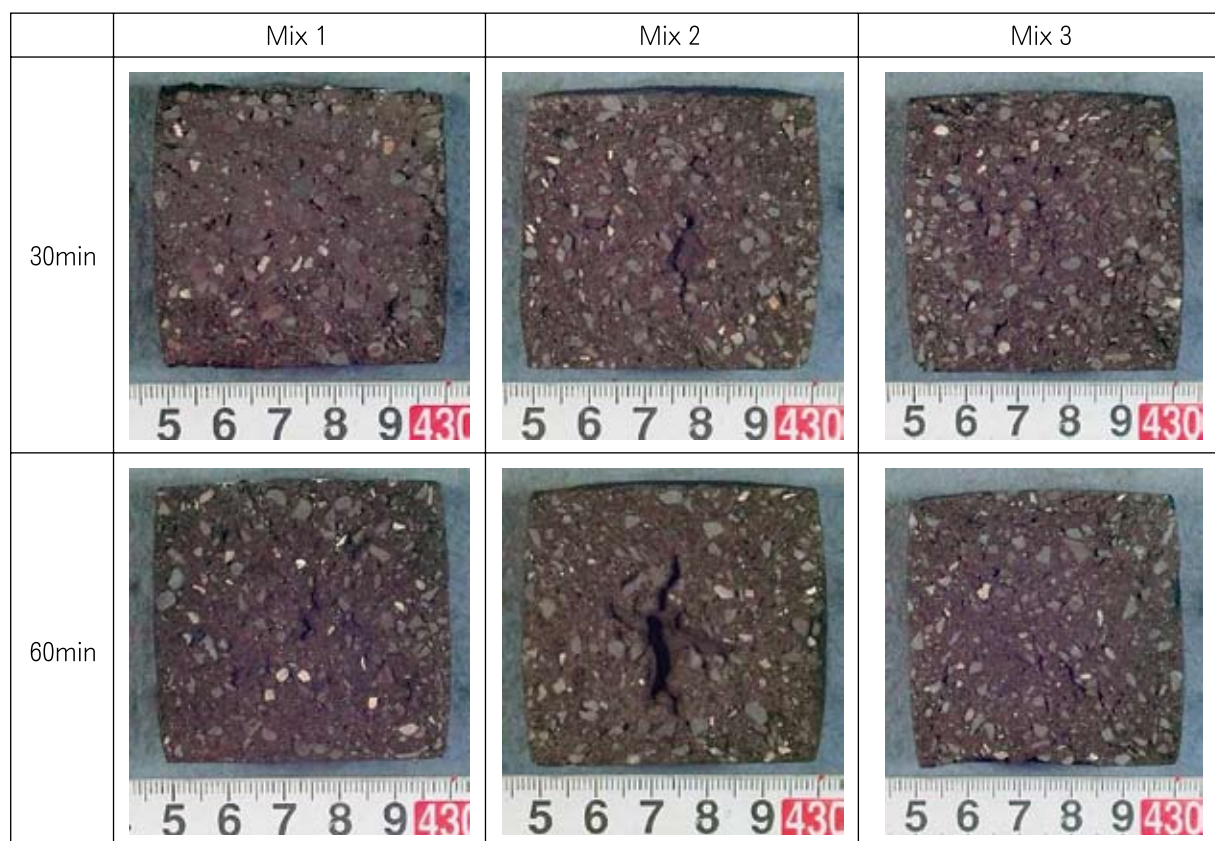


Fig. 2 Cut surfaces of each taphole mix after heated at 400°C for certain times.

Table 1 Typical properties

	Conventional taphole mix (Mix 1)	Good volatility taphole mix (Mix 3)
Chemical composition / %		
Al ₂ O ₃	9	9
SiO ₂	22	22
SiC + C	29	29
Others	25	25
Particle size composition		
+ 1.0mm	21	20
− 0.075mm	58	55
Modulus of rupture / MPa		
800°C	5.6	5.0
1350°C	9.1	8.5
1500°C	8.9	6.3
Cold crushing strength / MPa		
800°C	21.9	18.2
1350°C	32.0	30.8
1500°C	25.8	23.9
Apparent porosity / %		
800°C	23.2	23.5
1350°C	22.2	22.6
1500°C	24.2	23.5

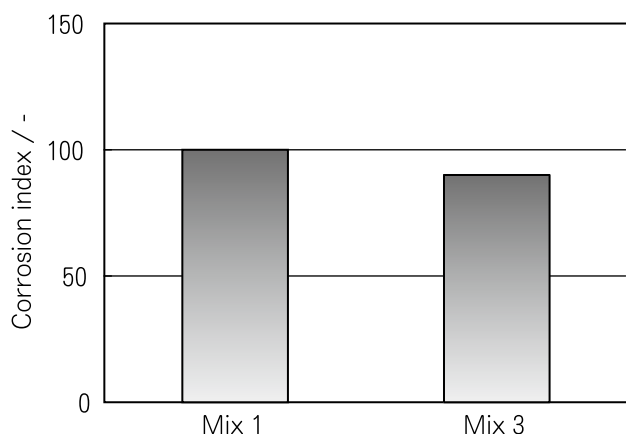


Fig. 3 Comparison of corrosion index between Mix 1 and Mix 3.

2. 3 耐食性

耐食性は高周波誘導炉内張法で評価した。試験は1550℃で2時間実施し、侵食剤として溶銑（約20kg）と高炉スラグ（約400g/1h）を用い、試験中は炉を偏心回転させて溶銑とスラグの両方が被侵食部位に接触するようにした。耐食性の評価は、Mix 1の溶損量を100とした溶損量指数で示した。試験後の溶損量指数をFig. 3に示す。耐食性はMix 3の方がやや優れる結果となった。Mix 3は加熱後に組織破壊が見られないこと、および高温加熱後にやや緻密になる傾向であることが影響した可能性が考えられる。

3. 開発品の特徴

Mix 1とMix 3の化学組成、粒度構成、各種品質をTable 1にまとめた。Mix 3は、Mix 1と同等の化学組成であり、Mix 1と比較し加熱時に低温でより多くの揮発成分が揮発し、強度の発現が早く、乾燥後のマッド材内部に脆弱な部分が生じにくい特長を有している。加熱後強度はやや低いものの、一方で耐食性は向上しており、従来品と同等のパフォーマンスが維持できるものとする。

were lower than Mix 1. A higher percentage of volatile matter is considered to be the reason for the bonding strength of the binder to be weaker than that of Mix 1. The apparent porosity of Mix 3 after heating at 1500℃ was a little lower than Mix 1, although the difference was small.

2. 3 Corrosion resistance

We evaluated the corrosion resistance of taphole mix samples by the high-frequency induction furnace method using pig iron and blast furnace slag. The testing temperature was 1550℃ and time was 2 hours. The induction furnace rotated eccentrically during the test so that the surface of the samples was exposed to both molten pig iron and slag. Fig. 3 shows the corrosion index on the assumption that volume loss of Mix 1 was 100. Corrosion resistance of Mix 3 was better than Mix 1. It was considered to be reason for Mix 3 having a good structure without a void even after volatilization of binder and lower apparent porosity after heating at high temperature.

3. Characteristics of Good Volatility Taphole Mix

Table 1 shows chemical composition, grain size distribution and physical properties of Mix 1 and Mix 3. Mix 3 has the same chemical composition as that of Mix 1 but has lower boiling temperature volatile matter and less fine powder so that it can harden in a shorter time with no defects in the texture after heating. Strength after heating is not so high but corrosion resistance is better. Therefore, even in the operation with a short interval of time between tappings, the same or better performance can be expected from Mix 3 compared to conventional mixes.

4. おわりに

バインダーの変更および粒度構成の調整により、乾燥特性に優れるマッド材を開発した。本開発品の適用により、連続出銑などの出銑間隔が短い条件下においても、出銑口からのマッド材の吹き出しや出銑荒れ、出銑口の口元部分のマッド材欠けなどの問題を抑制でき、安定した操業に寄与するものとする。

4. Conclusion

By adjusting the grain size distribution and changing the binder, we have developed a good volatility taphole mix. We believe this taphole mix will contribute to a stable operation by solving problems such as self opening and tapping with heavy splashing and cracked taphole face due to residual volatile matter and delay in hardening.