

SHINAGAWA TECHNICAL REPORT

吹き付け材の特性に及ぼすバインダー種類の影響

Influence of Binders on the Properties of Gunning Materials

鈴木 悠 人
Yuto SUZUKI

小松原 清 行
Kiyoyuki KOMATSUBARA

品川技報

吹き付け材の特性に及ぼすバインダー種類の影響

Influence of Binders on the Properties of Gunning Materials

鈴木 悠 人^{*1}
Yuto SUZUKI

小松原 清 行^{*2}
Kiyoyuki KOMATSUBARA

要 旨

乾式吹き付け材は簡便な補修方法として広く用いられているが、高耐用化の要望も強く、バインダーを主とした材料開発が行われている。一般的に用いられるけい酸塩、りん酸塩が吹き付け材の特性へ与える影響を調査した。その結果、りん酸塩の高い熔融性とシャモット骨材との反応性によって、優れた接着性を示すことが知見として得られた。

Abstract

Dry gunning materials are commonly used as an easy repairing method. They have been improved by changing the binder system mainly in order to improve durability. In this study, the effect of silicate and phosphate binders on the properties of gunning materials was investigated. As a result, we found that phosphate binder was able to provide high adhesive strength because of high melting characteristic and high reaction ability with chamotte aggregate.

1. 緒言

吹き付け材は、①枠無し施工が可能、②施工が簡便、③施工あるいは補修時間が短く省力化と工期短縮が図れる、④流し込みやスタンプでは難しい熱間補修が容易、⑤ライニング寿命の延長が可能、といった利点があり各種窯炉で広く使用されている。吹き付け材の損傷形態は用途や部位によって若干異なるものの、剥離および摩耗が主体である。損傷要因としては、材料の焼結収縮、材料強度、補修部位との接着性と考えられ、耐用性向上には接着強さや容積安定性の向上が重要である。

接着強さには、バインダー種類が大きく影響すると考えられる。吹き付け材にはセメント、けい酸塩、りん酸塩、ピッチなどのバインダーが使

1. Introduction

Gunning materials are used for various furnaces because they have following advantages. i) Can be installed without a mold, ii) Ease of construction, iii) Can reduce labor cost and construction duration, iv) Ease of repairing at high temperature, v) Extension of the lining life. The main reasons for damage formation on gunning material are peeling and abrasion, even though there are differences in the part of the furnace it is applied to and also applicative method. The damage factors of gunning materials are thought to be high shrinkage at sintering, low material strength and low adhesive strength of the material. Thus, improving adhesive strength

^{*1} 技術研究所 第2研究部 第2研究室 Unshaped Refractories R&D Sec. No.2, Research Dept. No.2, Research Center

^{*2} 技術研究所 第2研究部 第2研究室 主任研究員 Staff Manager, Unshaped Refractories R&D Sec. No.2, Research Dept. No.2, Research Center

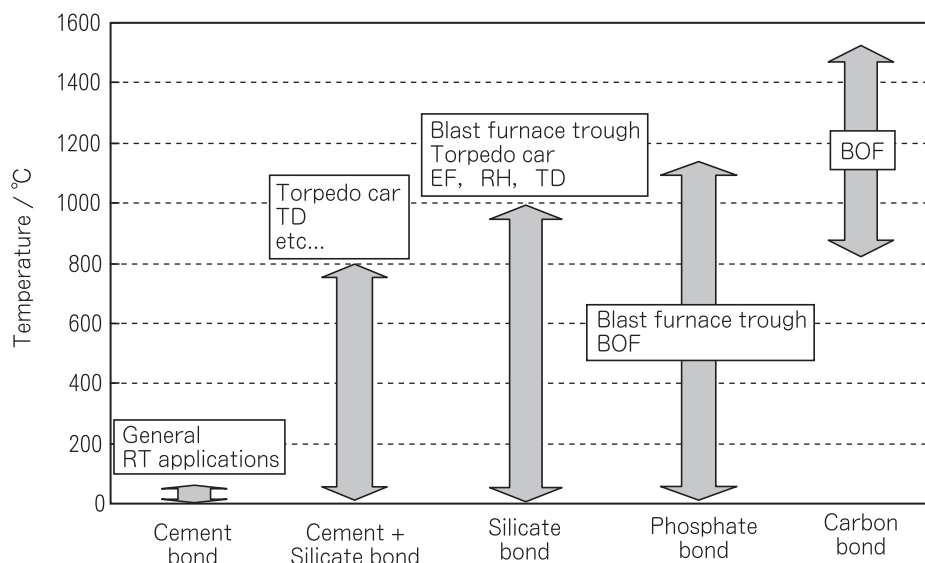


Fig.1 Moderate temperature range for gunning mixes using various binders.

用されるが、それぞれ使用温度域が異なっている (Fig.1)。代表的なバインダーであるけい酸塩、りん酸塩は幅広い温度条件での施工が可能で、一般的に溶鋼の清浄度が重視される条件ではけい酸塩、高温域での接着性が重視される条件ではりん酸塩を使用している。このように用途に応じてバインダーが使い分けられているものの、吹き付け材の特性に与える影響についての報告例¹⁾は少ない。本報告では乾式吹き付け材の代表的なバインダーであるけい酸塩とりん酸塩が吹き付け材の特性に与える影響を強度、接着界面の状態等から評価した。

2. 実験

2.1 供試配合

供試配合をTable 1に示す。主骨材にはシャモット原料を使用し、バインダーとしてけい酸塩

and volume stability is important for increasing durability.

The kind of binder gives significant impact on the adhesive strength. Binders including cement, silicate, phosphate and pitch are used for gunning materials. Each binder has a specified application temperature (Fig.1). Silicate and phosphate binders, which are common materials, can be used over a wide temperature range. Silicate binder is used when clean molten steel is demanded. Phosphate binder is used when adhesive strength is needed under high temperature condition. Although these binders can be used differently depending on application, there are only a few reports about the characteristics of gunning materials¹⁾. In this report, we evaluated the effect of silicate and phosphate binders on the strength of material and the state of interface adhesion characteristics of the gunning materials.

2. Experiment

2.1 Composition of sample

Table 1 shows the mix compositions of the samples. The main aggregate is chamotte raw

Table 1 Mix composition of samples

(mass%)

	Sample A	Sample B
Chamotte material	96	96
Binder	Silicate	3
	Phosphate	—
Calcium additive	1	1

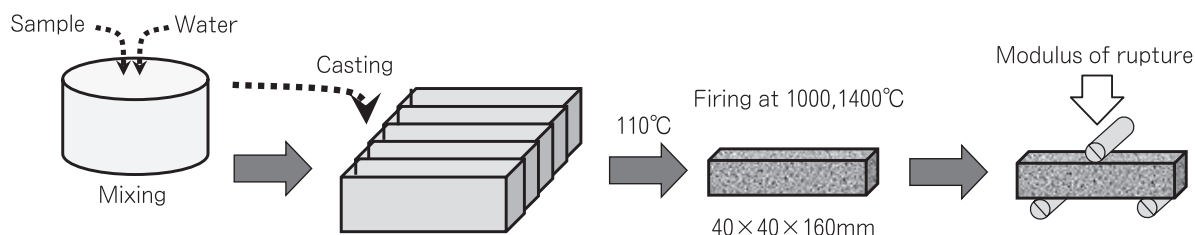


Fig.2 Schematic procedure for measuring permanent linear change and modulus of rupture.

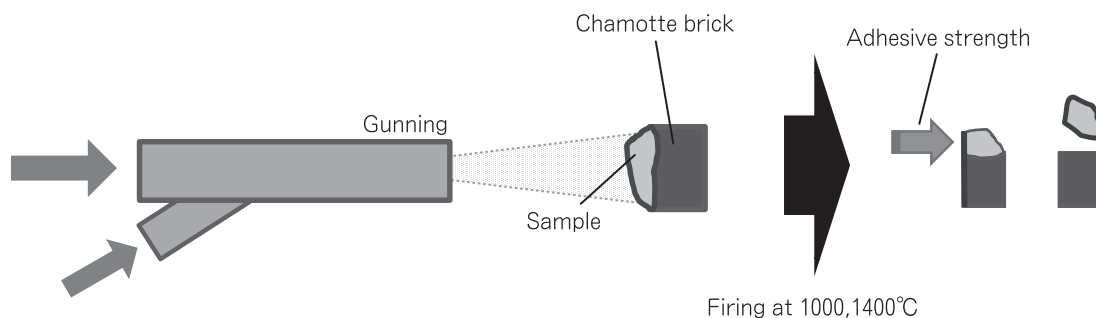


Fig.3 Schematic procedure for measuring adhesive strength.

とりん酸塩をそれぞれ 3mass% 添加した。凝集剤にはカルシウム化合物を 1mass% 添加した。

2. 2 試験方法

線変化率、曲げ強さ測定試料の作製手順を Fig.2 に示す。供試配合に水を 20mass% 添加し万能ミキサーで混練した後、金枠 (40×40×160mm) に流し込み、その後 20℃ で 24 時間養生した。脱枠後 110℃ で 24 時間乾燥し、その後 1000℃、1400℃ で 3 時間加熱処理を行った。養生後と加熱処理後の寸法から線変化率を求めた。また、3 点曲げ試験により曲げ強さを評価した。

接着強さ測定試料の作製手順を Fig.3 に示す。シャモット質れんがに吹き付けを行った後に 110℃ で 24 時間乾燥し、1000℃、1400℃ で 3 時間加熱処理を行い、接着強さ測定試料とした。接着部に载荷し、最大せん断荷重と接着面積から接着強さを求めた。

バインダーの加熱溶融性試験方法を Fig.4 に示す。電気炉内で加熱したシャモット質れんがを炉外に取り出し、所定温度になった時点でバインダーを 5 g 載せ、1 分後の状態を観察した。

material. 3mass% silicate and phosphate binder were added to each. In addition, 1mass% calcium compound was added as a flocculant.

2. 2 Experiment method

Fig.2 shows the method used for making the permanent linear change test and adhesive strength test samples. The molded samples were prepared by casting the kneaded material, which contained 20mass% water content, into metallic molds (40×40×160mm), and then it was cured at 20℃ for 24 hours. The samples were also dried at 110℃ for 24 hours after being removed from the mold, and fired at 1000℃ and 1400℃ each for 3 hours. The permanent linear change was calculated with the difference in dimensions of the cured and fired samples. Modulus of rupture in sample was measured by three-point bending method.

Fig.3 shows the method used for making the adhesive strength test samples. The samples were dried at 110℃ after gunning to the

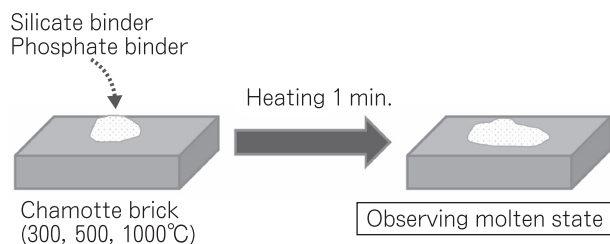


Fig.4 Melting test apparatus.

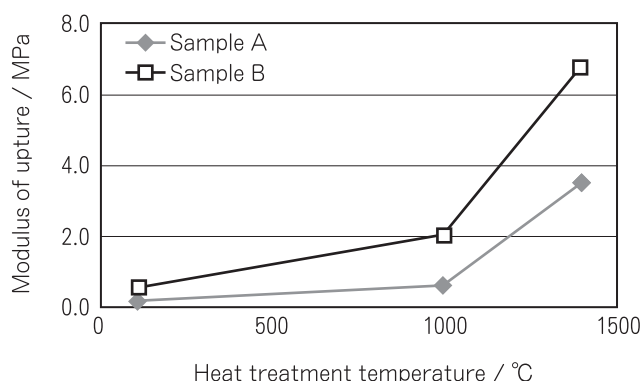


Fig.6 Effect of firing temperature on modulus of rupture.

3. 結果

3.1 線変化率

線変化率に及ぼすバインダー種類と処理温度の影響をFig.5に示す。1000℃まではバインダー種類の影響は見られなかったが、1400℃では両者とも収縮し、りん酸塩がけい酸塩よりも収縮が大きかった。

3.2 曲げ強さ

曲げ強さに及ぼすバインダー種類と処理温度の影響をFig.6に示す。110℃ではバインダー種類の影響は見られなかったが、1000℃以上では処理温度の上昇に伴い曲げ強さは増大した。特に1400℃ではりん酸塩がけい酸塩の約2倍の曲げ強さを示した。

3.3 接着強さ

接着強さに及ぼすバインダー種類と処理温度の影響をFig.7に示す。1000℃まではバインダー種類の影響は見られなかったが、1400℃ではりん酸塩がけい酸塩の約2倍の接着強さを示した。

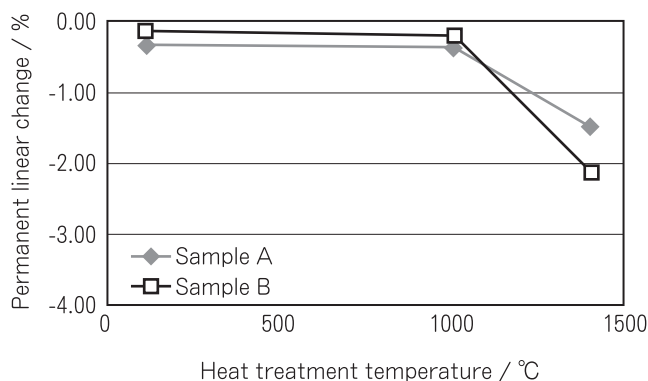


Fig.5 Effect of firing temperature on permanent linear change.

chamotte brick surface. These samples were fired at 1000℃ or 1400℃ each for 3 hours. Adhesive strength was calculated by shearing load and adhesion area.

Fig.4 shows the apparatus of melting test. The melting state at 1 minute after either 5g silicate binder or 5g phosphate binder was put on the chamotte brick surface at a specific temperature after heating in an electric furnace was observed.

3. Results

3.1 Permanent linear change

Fig.5 shows the effect of firing temperature on the permanent linear change. There was not any difference in the results between the different types of binders until 1000℃. However, at 1400℃, both binders showed shrinkage, and the shrinkage amount of the phosphate binder sample was larger than that of silicate binder sample.

3.2 Modulus of rupture

Fig.6 shows the effect of firing temperature on modulus of rupture. There was no binder influence at 110℃. On the other hand, the modulus of rupture increased as the firing temperature rose above 1000℃ temperature. Especially, the phosphate binder sample showed a higher

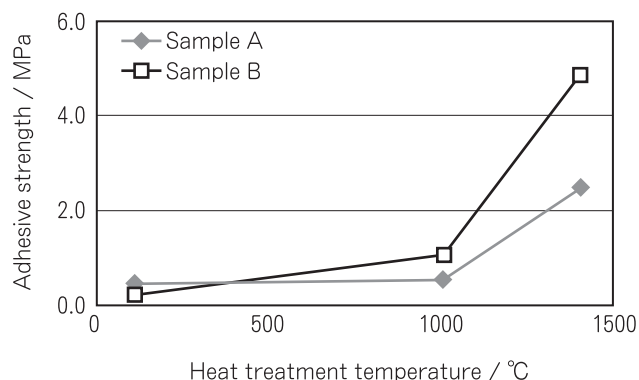


Fig.7 Effect of firing temperature on hot adhesive strength.

3. 4 バインダーの加熱溶解性

バインダーの加熱溶解性に及ぼす処理温度の影響をFig.8に示す。300℃では、けい酸塩は接着面が少し溶解したが、りん酸塩は粉状のままであった。500℃、1000℃では、けい酸塩は全体的に軟化した程度であったが、りん酸塩は載せた直後に溶解してシャモット質れんがに浸透した。

3. 5 微組織観察

接着強さ試験片の1000℃および1400℃処理後の微組織をFig.9に示す。1000℃では明確な違いは見られなかったが、1400℃では両者ともシャモット質れんがとの境界部が不明瞭になっていた。特に

modulus of rupture at 1400℃, and the value was approximately double that of the silicate sample.

3. 3 Adhesive strength

Fig.7 shows the effect of firing temperature and kind of binders on hot adhesive strength. No effect of the kind of binder was observed at from 110 to 1000℃. However, the phosphate binder sample indicated higher adhesive strength, approximately double that of the silicate binder sample, at 1400℃.

3. 4 Melting state of the various binders

Fig.8 shows the effect of heating temperature on the melting state of the various binders. The silicate binder sample melted briefly at the adhesion area, but the phosphate binder sample did not melt at 300℃. Silicate binder sample was softened generally at 500℃ and 1000℃. However, the phosphate binder melted immediately and soaked into the chamotte brick at these temperatures.

3. 5 Microstructures

Fig.9 shows microstructures of silicate and phosphate gunning materials after firing at 1000 and 1400℃. Although obvious differences

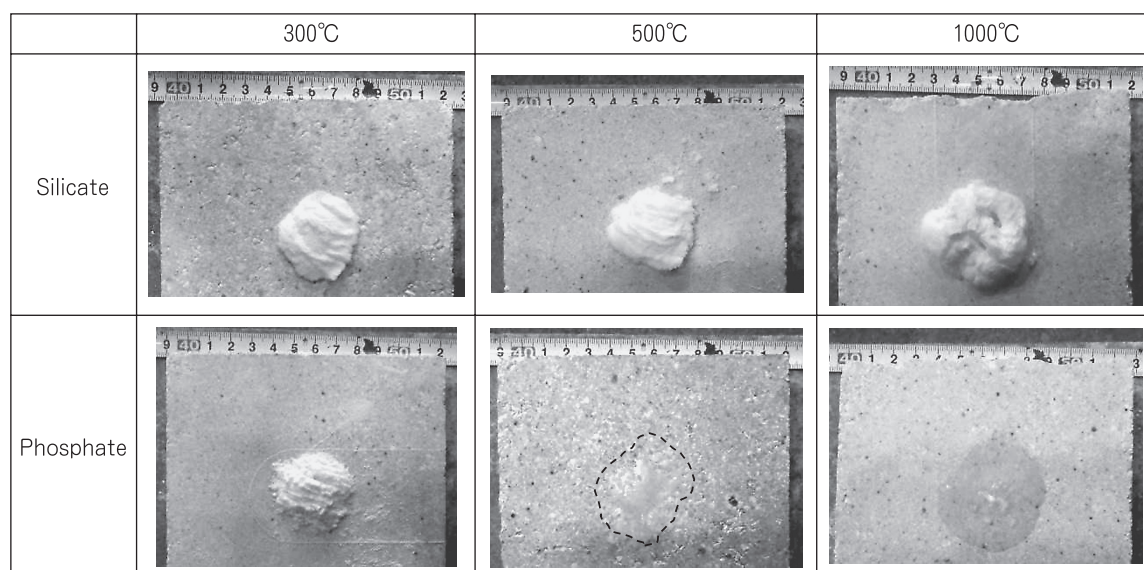


Fig.8 Effect of temperature on the melting state of various binders.

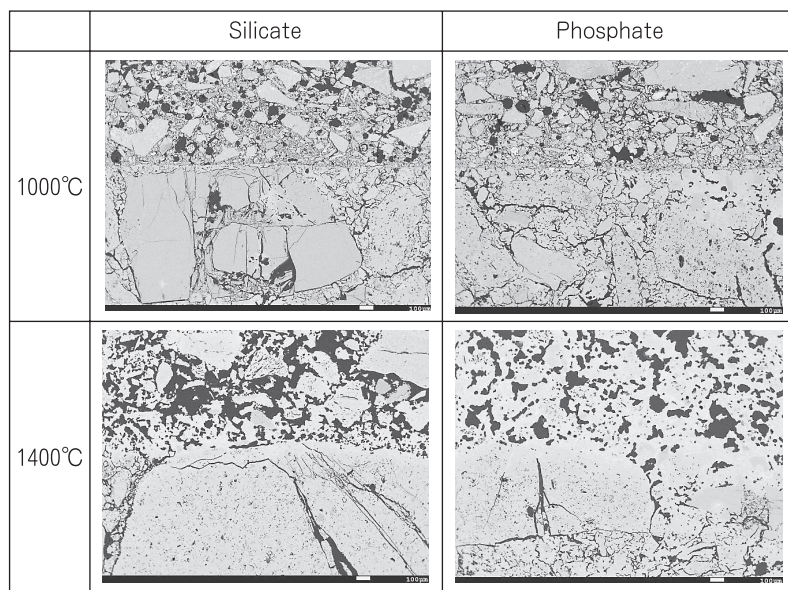


Fig.9 Microstructures of silicate and phosphate gunning materials.

りん酸塩を使用したものは、れんがの骨材が溶融し吹き付け材と一体化していた。

4. 考察

りん酸塩を使用した場合、けい酸塩よりも高温処理後の曲げ強さ、接着強さが大きくなった。これはバインダーの加熱溶融試験結果からもわかるように、りん酸塩が熱間で溶融し、れんがとの境界およびれんがが内部に浸透し、れんがと吹き付け材を強固に接着したためと考えられる。

本報告では、汎用タイプの吹き付け材の高耐用化を視野に入れたため、シャモット質骨材に対するバインダーの影響を調査したが、熱間吹き付け材に用いられるマグネシア骨材に対しての影響について引き続き調査する。MgO-P₂O₅相平衡図²⁾をFig.10に示すが、りん酸塩はマグネシアとも融点の低い鉱物が生成することから、シャモット骨材の場合と同様の現象が予想される。

5. まとめ

吹き付け材の代表的なバインダーであるけい酸塩とりん酸塩について、吹き付け材の特性に与える影響を調査した。

were not obtained at 1000℃, the boundary area between the chamotte brick and the gunning material was indistinct on both binders at 1400℃. Especially, gunning materials with phosphate binder were unified by the melt of the chamotte brick aggregate.

4. Discussion

After high temperature firing, the modulus of rupture and adhesive strength of the gunning material with phosphate binder were higher than that of the silicate binder type. It is considered that the phosphate binder adhered to the chamotte brick and gunning material strongly because the binder melted and infiltrated into the boundary and inside of the chamotte brick. The melting state test result also suggests this melting mechanism.

In this report, only the binder effects on chamotte aggregate were investigated because high durability of regular type gunning material was focused on. In addition, the authors are willing to continue investigation of the effect of

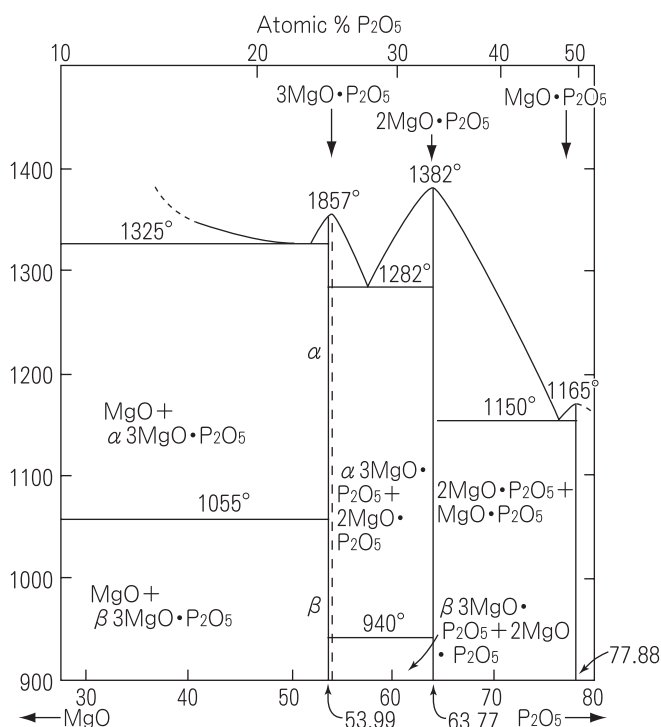


Fig.10 Phase equilibrium diagram of $\text{MgO-P}_2\text{O}_5$ ²⁾.

- (1) リン酸塩はけい酸塩に比べて高温処理後の曲げ強さ、接着強さが高くなった。
- (2) リン酸塩は加熱によって溶融し、シャモット質れんがに浸透した。
- (3) リン酸塩を使用した吹き付け材は、れんが骨材の一部と溶融一体化していた。
- (4) リン酸塩を使用した吹き付け材の接着性が優れる理由は、リン酸塩がれんがとの境界およびれんが内部に浸透するためと考えられる。

今後は、熱間吹き付け材の骨材として使用されることが多いマグネシア原料との反応性について調査し、吹き付け材の更なる高耐用化に貢献したい。

binders on magnesia aggregate, which is used for gunning material under high temperature conditions. Fig.10 shows a phase equilibrium diagram²⁾ of $\text{MgO-P}_2\text{O}_5$. A phenomenon similar to the case of chamotte aggregate is assumed because phosphate and magnesia generate lower liquidus temperature minerals in the system.

5. Conclusion

We studied the influence of silicate and phosphate binders on the characteristics of gunning materials.

- i) The modulus of rupture and adhesive strength after high temperature firing were increased by using phosphate binder.
- ii) The phosphate binder soaked into chamotte brick because it melted by heating.
- iii) The gunning material using phosphate binder unified with part of the chamotte brick aggregate.
- iv) The reason that gunning material using phosphate binder can adhere to chamotte brick strongly is that the phosphate binder melts and infiltrates into chamotte brick.

Our future work is to continue investigation of the effect of binders on magnesia aggregate, which are used in gunning material for high temperature conditions. It is expected that the obtained knowledge should contribute to the development of further high durability gunning materials.

References

- 1) K. Ishizawa, E. Yorita and H. Sugimoto : Shinagawa Technical Report, [22] 111-122 (1978).
- 2) J. Berak : Roczniki Chem., 32 19 (1958).