

定形目地材の熱間シール性

Effect of heating on hot sealability of seal disc

米谷亮平*, 松本成史**, 後藤 潔***, 清水公一****, 森川勝美*****

Ryohei KOMETANI*, Shigefumi MATSUMOTO**, Kiyoshi GOTO***,
Koichi SHIMIZU**** and Katsumi MORIKAWA*****

要 旨

定形目地材を評価する指標の一つである熱間シール性は、自社製試験装置を用いて大気圧へ復圧する時間を測定することで評価されていた。しかし優劣の判断が困難な場合や、時間経過によるシール性の変化については本方法では評価出来ない。この課題を解決するために、復圧時間に加えて、減圧状態から大気圧までの復圧過程の圧力変化により復圧速度を比較することで定量的にシール性を比較することができるようになった。熱間で主に適用される定形目地材（ハード目地材）の熱間シール性について評価を行ったところ、シール性は合成樹脂エマルジョンの添加量に相関し、添加量が多いほどシール性は良くなる。シール性の継続時間についても合成樹脂エマルジョンが揮発した後もシール性が確保されていることが分かったが、一定の添加量を下回るとシール性は劣化することが確認された。

Abstract

Hot sealability, which is one of the indexes for evaluating fixed joint materials, has been evaluated by measuring the time to reduce pressure to atmospheric pressure using in-house made test equipment. However, when it is difficult to judge the superiority or inferiority and the change of the sealing property by the time course, this method cannot evaluate. In order to solve this problem, it became possible to compare the sealing performance quantitatively by comparing the reduction pressure rate by the pressure change of the reduction pressure process from the reduced pressure state to the atmospheric pressure in addition to the reduction pressure time. The hot sealability of fixed joint material (hard joint material) mainly applied in hot was evaluated, and the sealability was correlated with the addition amount of synthetic resin emulsion, and the sealability became better as the addition amount was larger. It was found that the sealability was maintained even after the synthetic resin emulsion was volatilized, but it was confirmed that the sealability deteriorated below a certain amount.

1 緒言

連続鋳造法では多数の耐火物を接合して使用しているが、これら接合部からのエア巻き込みは酸化や窒素のピックアップ等により鋼の純度、品質低下および接合部の異常溶損などの問題を引き起こす。したがって図 1 に示すような連続鋳造用耐火物の接合部に使用される目地材の役割は極めて重要である。耐火モルタルを目地材として使用する場合には、耐火モルタルへの添加水分の違いや、

1 Introduction

In the continuous casting process, many refractories are joined together, but air entrainment from these joints causes problems such as purity of steel, deterioration of quality, and abnormal melting of joints due to oxidation and nitrogen pickup. Therefore, the role of the joint material used in the joint of the refractory for continuous casting as shown in Fig. 1 is extremely important. When refractory mortar is used as a joint material, the joint thickness may not be uniform due to the difference in added moisture to the refractory mortar and individual

* 技術研究所 製品プロセス研究センター Product R&D Center, Technical Research Institute
** 技術研究所共通基盤研究センター マネージャー Manager, Fundamental Technology Research Center, Technical Research Institute
*** フェロー 技術研究所 所長 Fellow, General Manager, Technical Research Institute
**** 技術研究所製品プロセス研究センターセンター長 Center Manager, Product R&D Center, Technical Research Institute
***** 技術研究所エグゼクティブアドバイザー Executive Adviser, Technical Research Institute

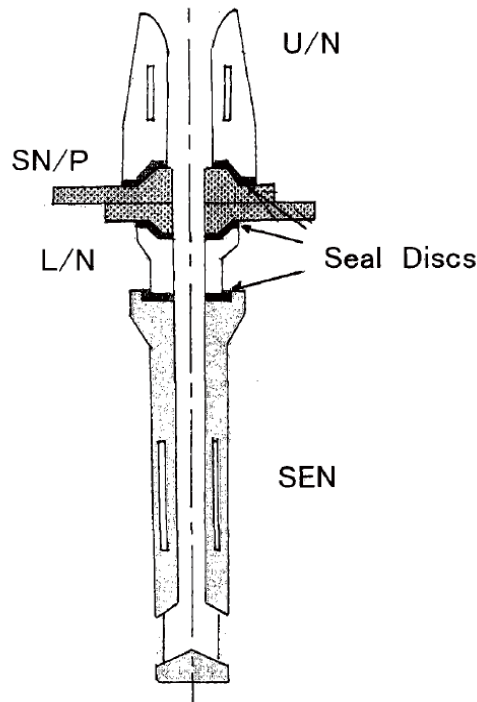


Fig. 1 Application of seal discs. ²⁾

作業員の個人差などによって目地厚みが均一にならない場合がある。これはエア巻き込みのリスクを増加させ、地金差しや漏鋼事故を発生させる原因になる可能性がある。このような問題を解決するためには、定形目地材の採用が有効である。ただし、定形目地材の熱間シール性には改善の余地があり、その評価に取り組んできた。

本報告では、既報分を含めて、熱間で主に適用される定形目地材（ハード目地材）の熱間シール性について詳細に報告する。

2 定形目地材

2・1 定形目地材の種類

定形目地材においては、常温保形性（作業性）、熱間容積安定性、可使時間、熱間シール性、耐食性、離型性が主要な評価指標とされる。我々は主原料に Al_2O_3 や SiO_2 を、バインダーにフェノール樹脂を採用した定形目地材（以下、ソフト目地材と呼ぶ）を開発している。

ソフト目地材には密着性、シール性など多くの優れた特性がある反面、常温での使用でないと可使

difference of workers. This increases the risk of air entrainment and may cause bullion insertion and breakout accidents. In order to solve such problems, adoption of fixed form joint material is effective. However, there is room for improvement in the hot sealing property of the fixed joint material, and the evaluation has been tackled. In this report, we report in detail the hot sealing properties of fixed joint materials (hard joint materials) mainly applied in hot, including the previous report.

2 Fixed joint material

2・1 Types of fixed joint materials

In the fixed joint material, the main evaluation indexes are normal temperature shape retention (workability), hot volume stability, working time, hot sealing property, corrosion resistance and mold release property. We are developing fixed joint materials (Hereinafter referred to as soft joint material) adopting Al_2O_3 and SiO_2 as main raw materials and phenolic resin as binder.

Soft joint materials have many excellent characteristics such as adhesion and sealability, but the usable time is short unless they are used in cold, and there are some problems in sealability in hot. The problem of hot sealability was improved by adding low melting point active metals such as aluminum.

時間が短く、また、熱間でのシール性にも一部課題があった。熱間シール性の問題は、アルミニウムなどの低融点な活性金属を添加することで改善した。アルミニウムなどの低融点金属は使用中に一旦溶融し、目地材に浸透してきた空気中の酸素と反応して Al_2O_3 などの金属酸化物を生成する。この際の体積膨張により、バインダー成分などの揮発により生成した気孔部を充填し、緻密化を促進することで高い熱間シール性へ改善することができた。その結果、SN 下部プレートと下部ノズル間、タンディッシュ SN 下部ノズルと浸漬ノズル間の目地材として広く使用されるようになった。また一部では SN 上部プレートと上部ノズル間、取鍋 SN 下部ノズルとロングノズル間の目地材としても使用されている。しかしながら、熱間で SN 下部ノズルとロングノズル間に適用する場合、ソフト目地材では常温保形性や可使時間の課題が残されており、ソフト目地材適用時にロングノズルのフランジ部へのセットを困難にし、シール性が十分に発揮できない場合があった。そこでソフト目地材の常温保形性や可使時間の問題を改善するため、バインダー種を熱可塑性樹脂である合成樹脂エマルジョンへと変更した目地材を開発した（以下、ハード目地材と呼ぶ）。

図 2 にはハード目地材での合成樹脂エマルジョンの乾燥時の成膜機構（分散液→連続フィルム）を示す。乾燥過程において目地材中の合成樹脂エマルジョンがポリマー化し、常温保形性が顕著に改善される。さらに、熱可塑性ポリマーが熱間環境下で十分な可塑性を発揮する。これらの特性により熱間使用が要求される SN 下部ノズルとロングノズル間に適用可能な定形目地材を開発することができた。ハード目地材では接合部での加熱による軟化変形後に加圧されることで隙間を充填でき、熱間シール性を確保される。ただし、軟化変形前に加圧されるとヒビが発生し、結果としてシール性が損なわれる。このため冷間での使用は推奨されない。総じて、適用条件に応じた使い分けが必要とされる。

Metal oxides such as Al_2O_3 are formed by the reaction of low melting point metals such as aluminum with oxygen in air which is once melted during use and permeated into the joint material. By the volume expansion at this time, it was possible to improve the high hot sealability by filling the pore part generated by the volatilization of binder component and promoting the densification. As a result, it is widely used as a joint material between SN lower plate and lower nozzle, and between tundish SN lower nozzle and immersion nozzle. It is also used as a joint material between the SN upper plate and the upper nozzle, and between the ladle SN lower nozzle and the long nozzle. However, when it is applied between the SN lower nozzle and the long nozzle in the heat, the problem of the shape retention at the normal temperature and the working time remains in the soft joint material, and the setting of the long nozzle to the flange part becomes difficult when the soft joint material is applied, and there is a case in which the sealing property cannot be sufficiently demonstrated. Therefore, the binder type was changed to the synthetic resin emulsion which is thermoplastic resin (Hereinafter referred to as hard joint material) in order to improve the problem of the shape retention at room temperature and usable time of the soft joint material. By changing the binder type, these problems in hot application of soft joint materials could be solved.

Figure 2 shows a film formation mechanism (dispersion → continuous film) during drying of a synthetic resin emulsion with a hard joint. The synthetic resin emulsion in the joint material is polymerized in the drying process, and the shape retention at room temperature is remarkably improved. In addition, the thermoplastic polymer exhibits sufficient plasticity under the hot environment. These properties enabled us to develop a fixed form joint material applicable between a SN lower nozzle and a long nozzle which are required to be hot used. In the hard joint material, the gap can be filled by softening and deformation by hot heating at the joint, and the hot sealing property is ensured. However, when it is pressurized before softening deformation, cracks are generated, and as a result, sealing performance is damaged. For this reason, cold use is not recommended. In general, it is necessary to use them according to application conditions.

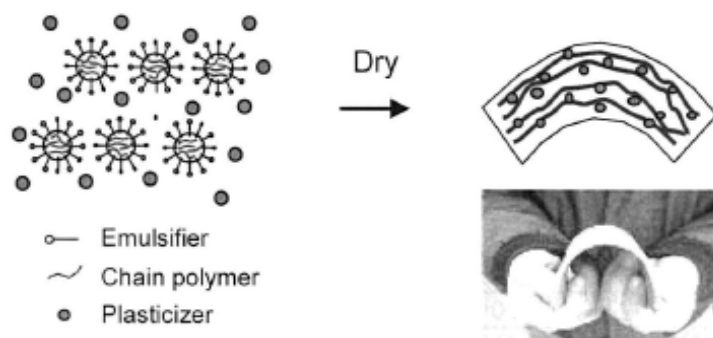


Fig. 2 Hardening mechanism of Hard joint seal. ³⁾

2・2 熱間可塑性

シール性を確保するためには目地材が適切に圧着される必要があり、そのためには材料が可塑性を保持している状態で耐火物間に配置される必要がある。ソフト目地材とハード目地材の2種類の目地材においてその可塑性は異なる温度条件下で発揮される。具体的には、ソフト目地材は常温で可塑性を有するが、加熱により硬化する。対照的にハード目地材は常温での可塑性は低いが、加熱により一度軟化した後に硬化する。この違いから、ソフト目地材とハード目地材の可使用時間は以下のように定義した。

- ・ソフト目地材の可使用時間 = 硬化するまでの時間
- ・ハード目地材の可使用時間 = 硬化するまでの時間 - 軟化開始時間

さらに、ソフト目地材とハード目地材それぞれを500～800℃に加熱したレンガの上に置き、その軟化及び硬化状態を観察した結果を表1に示す。

2・2 Hot plasticity

In order to ensure the sealing property, the joint material must be properly crimped, and for that purpose, the material must be placed between the refractories in a state of maintaining plasticity. In two kinds of joint materials, soft joint material and hard joint material, the plasticity is demonstrated under different temperature conditions. Concretely, the soft joint material has plasticity at room temperature, but it hardens by heating. In contrast, hard joint material has low plasticity at ordinary temperature, but it hardens after being softened once by heating. From this difference, the working time of soft joint material and hard joint material is defined as follows.

- Usable time of soft joint material = time to harden
- Working time of hard joint material = Time to hardening - Time to start softening

Further, the soft joint material and the hard joint material are placed on bricks heated to 500 to 800℃, respectively, and the results of observing the softening and harden state thereof are shown in Table 1.

Table 1 Comparison of thermoplasticity with the Soft joint seal and the Hard joint seal

Sample	Soft joint seal	Hard joint seal		
		(1)	(2)	Working time
Temperature of Refractory	Working time /s	Starting time of softening / s	Hardening time / s	/ s (2)-(1)
500℃	280	25	225	200
600℃	130	15	150	135
700℃	60	10	110	100
800℃	30	5	75	70

表 1 から、ハード目地材は使用可能な状態になるまでの保持時間が必要であり、600℃以上の温度ではソフト目地材よりハード目地材の方が長い可使用時間を有しており、その熱間可塑性の特性が発揮されている。図 3 には、800℃に加熱されたれんが上に放置された際のソフト目地材とハード目地材の保持時間に対する硬さの変化と使用可否についてまとめた。ソフト目地材は熱硬化性を有するため、800℃に保持されたれんが上にセットされた場合、急速に硬化が進み、可使用時間は約 30 s であった。一方のハード目地材では、熱可塑性樹脂の特性により、いったん軟化し、揮発成分の飛散に伴い、徐々に硬化が進行する。この特性により、可使用時間は約 70 s であることが確認されている。

3 熱間シール性評価法の改善

熱間シール性の評価に際しては、定形目地材を下部ノズルとロングノズル間の接合部に使用する想定であり、高温環境に設置した定形目地材に面圧をかけた状態でシール性を評価する必要がある。過去評価⁴⁾では図 4 に示される自社製試験装置で

From Table 1, it is necessary to hold the hard joint material until it can be used. At temperatures above 600℃, the hard joint material has a longer usable time than the soft joint material, and the property of plasticity is exhibited during the heat. Fig. 3 summarizes the changes in hardness and usability of the soft and hard joint materials with respect to the holding time when they are left on bricks heated to 800℃. In the soft joint material with low shape retaining performance at normal temperature, the hardening progressed rapidly when it was set on the brick held at 800℃, because it had thermosetting property, and the usable time was about 30. In one hard joint material, due to the characteristics of the thermoplastic resin, once softened, and gradually harden progresses with scattering of volatile components. Due to this characteristic, the available time is about 70 seconds have been confirmed.

3 Improvement of Hot Sealability Evaluation Method

In evaluating the hot sealing property, it is assumed that the fixed joint material is used for the joint between the lower nozzle and the long nozzle, and it is necessary to evaluate the sealability in the condition that the surface pressure is applied to the fixed joint material installed in the high temperature

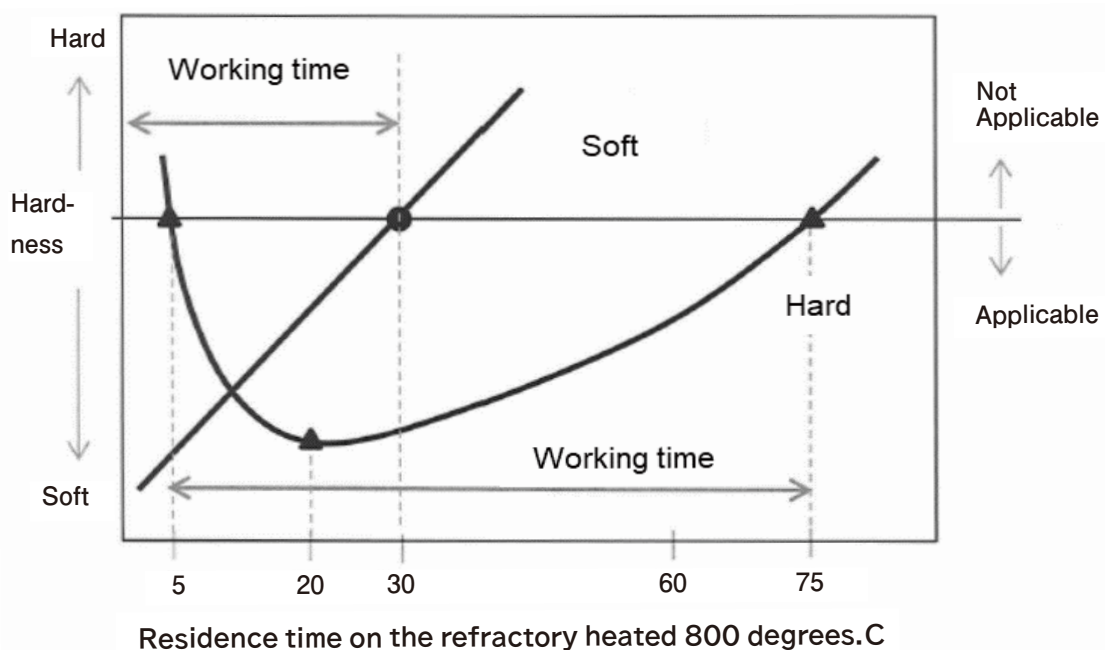


Fig. 3 Difference in working time between Soft and Hard joint seal. ³⁾

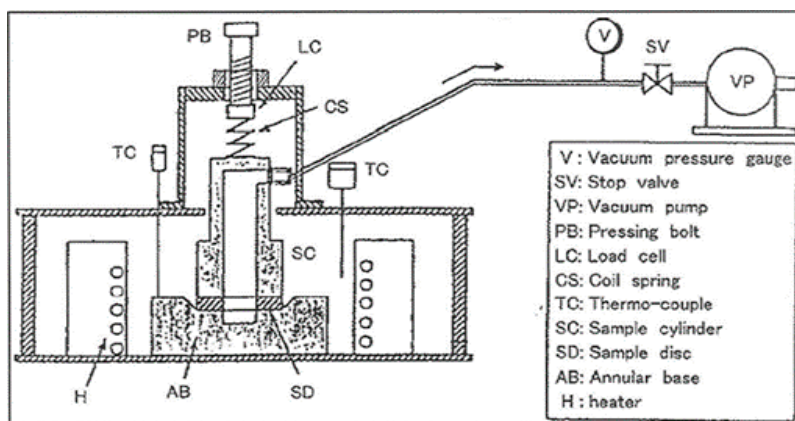


Fig. 4 Cross section of the sealability measuring apparatus. ¹⁾

以下の手順で実施していた。

- (1) 600 °Cに予熱していた金物 (AB) に形状 (外径φ 80/ 内径φ 25 × 厚み 5 mm) の目地材を装着した押しつけロッド (SC) を密着させ、1.96 kN の荷重を加える。
- (2) 2 min 後に真空引きを開始し、減圧して到達した真空度を測定する。
- (3) 減圧が開始されてから 2 min 後に減圧を停止し、大気圧までの復帰時間を測定する。

本測定方法では時間のみに焦点を当てている。その結果、明確にシール性が異なるもの同士の比較は可能であるが、到達した真空度と復圧時間それぞれ異なる状況では優劣の判断が困難な場合も存在する。さらに、時間経過によるシール性の変化については本方法では評価出来ない。この課題を解決するために、復圧時間に加えて、減圧状態から大気圧までの復圧過程の圧力変化により復圧速度を比較することにした。

本評価法を用いて、実際にソフト目地材サンプル A の復圧挙動を測定した結果を図 5 に示す。図中の start と finish 間が復圧挙動となる。ここで排気と圧力の関係から、容積 V (cm^3) の真空槽から排気速度 S ($\text{cm}^3 \cdot \text{sec}^{-1}$) で Δt (sec) 排気される圧力 p (Pa) の気体の量は、真空槽内から排出された気体の量 $-V\Delta p$ と一致するため次式が得られる。

environment. The previous assessment ⁴⁾ was performed using the in-house test equipment shown in Fig. 4 as follows.

- (1) Pressing rods fitted with joint material of a predetermined shape (outer diameter $\phi 80$ /inner diameter $\phi 25 \times$ thickness 5 mm) to the metal which has been preheated to 600 °C. (AB) in close contact with (SC), applying a predetermined surface pressure (1.96 kN).
- (2) After 2 min, start evacuation, and measure the degree of vacuum reached after decompression.
- (3) Stop the decompression two minutes after the start of decompression and measure the recovery time to atmospheric pressure.

This method focuses only on time. As a result, although it is possible to compare each other although the sealing property is distinctly different, there is also a case where it is difficult to judge the superiority and inferiority in the situation where the degree of vacuum reached and the recovery time are different, respectively. In addition, changes in sealing performance over time cannot be evaluated by the present method. In order to solve this problem, we decided to compare the recovery rate by the pressure change during the recovery process from the decompression state to the atmospheric pressure in addition to the recovery time.

Figure 5 shows the results of measuring the return pressure behavior of the soft joint material sample A using this evaluation method. Start and finish in the diagram show the behavior of the condensing pressure. Here from the relation between the exhaust and pressure, the amount of the gas of the pressure p (Pa) to be exhausted Δt (s) seconds at the exhaust velocity S ($\text{cm}^3 \cdot \text{sec}^{-1}$) from the vacuum

$$V\Delta p = -Sp\Delta t$$

初期条件 $p=p_0$ として解くと

$$p = p_0 \exp\left(-\frac{S}{V}t\right) \dots\dots\dots (1)$$

ここで $-S/V$ を復圧係数 τ と定義することで τ が大きいほどシール性が良いといえる。

サンプル A に (1) 式を適用したところ、測定した復圧挙動と乖離していることが分かった。数式で得られる値と毎秒の測定値の割合を秒単位で算出して平均したものを一致率としたところ、95 % にとどまった。この値は、フィッティングが適切に行われたとは言えない水準である。図 5 より試験開始前の時点で真空度が下がっていること、測定終了時に大気圧へと復元していないことが一致率を低下させていると推定される。これは揮発成分を捕集するために用いているコールドトラップが原因だと考えられたが、真空系内の詰まり防止や安全面から取り外すことはできない。そのためコールドトラップの影響を除外した範囲でのフィッティングを行うこととした。このとき物理的あるいは科学的

chamber of the volume V (cm^3) is discharged from the vacuum chamber since the coincides with the amount of gas discharged from the vacuum chamber- $V\Delta p$ is obtained the following equation.

$$V\Delta p = -Sp\Delta t$$

By solving it as the initial-condition $p=p_0$

$$p = p_0 \exp(-S/V t) \dots\dots (1)$$

If $-S/V$ is defined as the condensing pressure coefficient τ , the larger the τ , the better the sealing performance.

Applying Equation (1) to sample A, it was found that there was a deviation from the measured return pressure behavior. When the ratio of the value obtained by the mathematical formula to the measured value per second was calculated in units of seconds and the average was made to be the coincidence rate, it remained at 95 %. This value is a level at which fitting cannot be said to have been performed properly. From Fig. 5, it is presumed that the decrease in the degree of vacuum at the time before the start of the test and the failure to restore to atmospheric pressure at the time of the end of the measurement decreased the agreement rate. This was thought to be caused by the cold trap used to collect volatile components, but it cannot be removed from the viewpoint of preventing clogging and safety in

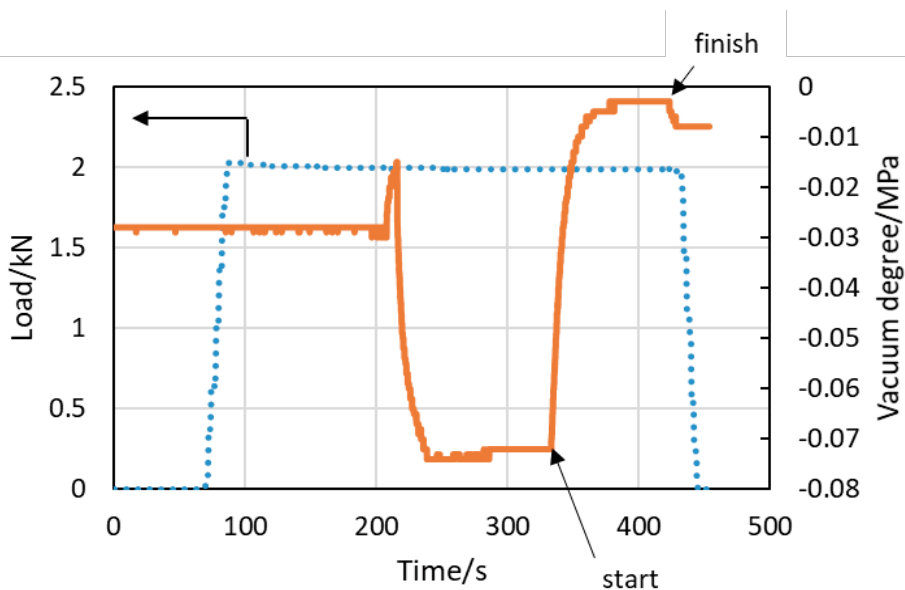


Fig. 5 Hot sealability measurement of Soft joint seal sample A. ⁴⁾

に目標値の $1-e^{-1}$ に達するまでの時間となる時定数を参考にして、フィッティング範囲を最低到達真空度から 63% までの範囲に限定した結果、一致率は 99.5 % を超え適切なフィッティングで実現された。この最適化によりサンプル A の真空度 P と時間 t の関係式を得た。

$$P_A = -0.072 \exp(-t/9.6)$$

と表すことができ、復圧係数 $\tau = 9.6$ が得られた。この復圧係数は大きいほどシール性がよいといえ、この復圧挙動のパラメーターからシール性を正確に評価、比較できるようになったといえる。

4 熱間シール性の評価 (Hard 材)

ハード目地材の熱間シール性については、図 4 の評価装置を用いて 600°C の熱間において 0.1 atm から 1.0 atm までの復帰時間で評価された。比較としてウールパッキン及びソフト目地材を選んだところ図 6 の結果となり、ハード目地材はソフト目地材の約 4 倍、ウールパッキンに比べ約 10 倍以上もの優れた熱間シール性を示した。

これまでの評価では復圧時間のみの測定のため復圧挙動の詳細は報告されてない。また、ハード

the vacuum system. Therefore, it was decided to carry out the fitting in the range in which the effect of cold trap was excluded. In this case, the fitting range was limited to the range from the minimum vacuum to 63 % by referring to the time constant which is the time until $1-e^{-1}$ of the target value is reached physically or scientifically, and the coincident rate was realized with the appropriate fitting over 99.5 %. By this optimization, the relation between the degree of vacuum P and time t of sample A was obtained.

$$P = -0.072 \exp(-t/9.6)$$

It can be expressed as follows; the coefficient of condensation $\tau = 9.6$ was obtained. The larger the coefficient of condensing pressure, the better the sealing performance. However, it can be said that this parameter of condensing pressure behavior enables to accurately evaluate and compare the sealability.

4 Assessment of Hot Sealability (Hard Material)

The hot sealability of the hard joint material was evaluated by the return time from 0.1 atm to 1.0 atm in the heat of 600 °C using the evaluation equipment of Fig. 4. When wool packing and soft joint material were selected as a comparison, the result of Fig. 6 was obtained, and the hard joint material showed excellent hot sealing property of about 4 times that of the soft joint material and about 10 times or more that of the wool packing.

In the evaluation so far, since only the

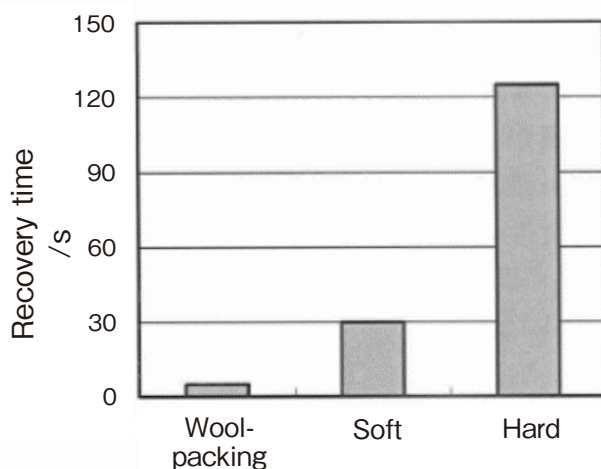


Fig. 6 Pressure recovery time from 0.1 to 1 atm at 600 °C. in the sealing capacity test. ³⁾

目地材の硬化および軟化挙動、さらには合成樹脂エマルジョンの分解反応を考慮すると、一定のシーラ性を保っているだけでなく、加熱時間に応じてシーラ性が逐次変化していると考えられる。

そこで、本報告ではソフト目地材と同様、復圧挙動に焦点を当てて、ハード目地材の合成樹脂エマルジョンの含有量が熱間シーラ性にどのような影響をあたえるかについて評価を行った。

4・1 供試材

ハード目地材はアルミナ-シリカ質骨材と炭素質原料に合成樹脂エマルジョンがバインダーとして添加されている。このシーラ性は合成樹脂エマルジョン量により変化すると予想されたため、添加量を6つの水準(A～F)に調整し、成形後熱処理を加えてハード目地材(外径φ80/内径φ25×厚み5mm)を作成した。表2には各供試ハード目地材の合成樹脂エマルジョン添加水準をまとめている。

reduction pressure time was measured, the detail of the reduction pressure behavior was not reported. In addition, considering the hardening and softening behavior of the hard joint material and the decomposition reaction of the synthetic resin emulsion, it is considered that the sealability is not kept constant, and the sealability is successively changed according to the heating time.

Therefore, in this report, the effect of the synthetic resin emulsion content of the hard joint on the hot sealability was evaluated focusing on the back pressure behavior as well as the soft joint material.

4・1 Test material

In the hard joint material, alumina-silica aggregate and carbonaceous raw material are added with synthetic resin emulsion as a binder. Since this sealability was expected to vary with the amount of synthetic resin emulsion, the added amount was adjusted to six levels (A to F), and Hard material (outer diameter φ80/inner diameter φ25×thickness 5 mm) was created by adding post-molding heat treatment. **Table 2** summarizes the levels of synthetic resin emulsion addition for each test hard joint material.

Table 2 Sample name and amount of emulsion added

Sample	A	B	C	D	E	F
Emulsion/mass%	27.3	23.4	21.5	19.5	15.6	11.7

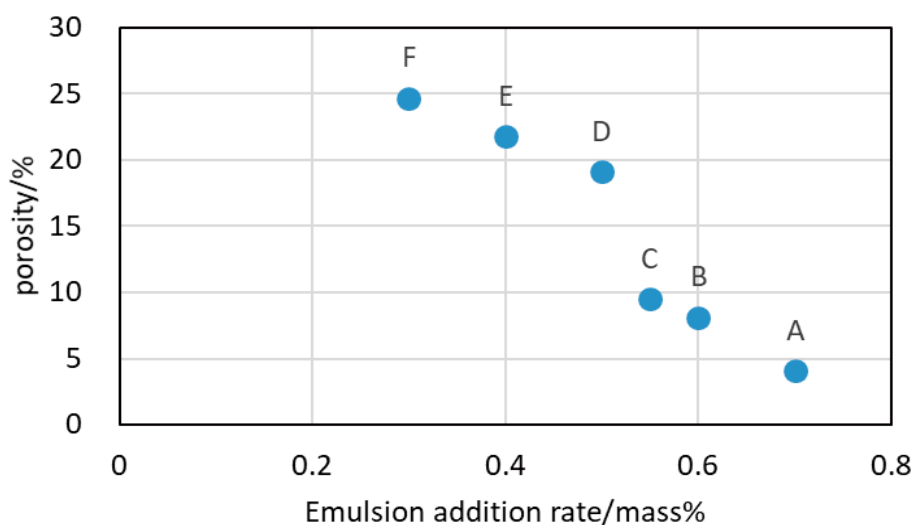


Fig. 7 Relationship between emulsion addition and specific gravity.

4・2 供試ハード目地材の品質

図7には各定形目地材のエマルジョン添加量とかさ比重との関係を示しており、図8には合成樹脂エマルジョン添加量と定形目地材の見掛け気孔率との関係を示している。

図7および図8からわかるように、エマルジョン添加量が19.5 mass%以下になると、かさ比重は顕著に減少し、一方で見掛け気孔率は大幅に増加している。図9には、各供試材のTG(熱重量測定)結果の一部を示している。250℃以上の温度域で

4・2 Quality of sample hard joint material

Figure 7 shows the relationship between the amount of emulsion added and the bulk specific gravity of each of the shaped joint materials, and Figure 8 shows the relationship between the amount of synthetic resin emulsion added and the apparent porosity of the shaped joint material. seen from Figs. 7 and 8, the bulk specific gravity is significantly reduced, while the apparent porosity is greatly increased, when the amount of emulsion added becomes less than 19.5 mass%. Figure 9 shows a part of TG (thermogravimetry) of the specimens. It is presumed that the weight reduction rate increases according to the amount of the synthetic resin

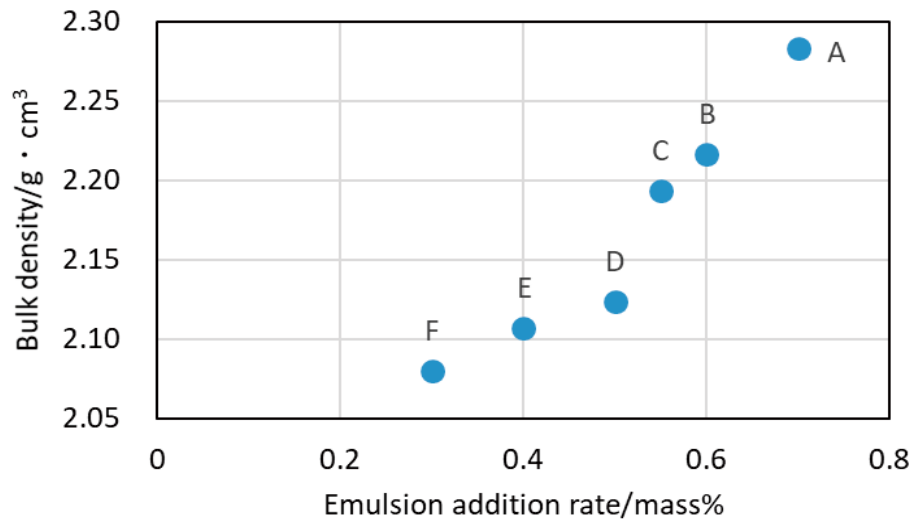


Fig. 8 Relationship between emulsion addition and porosity.

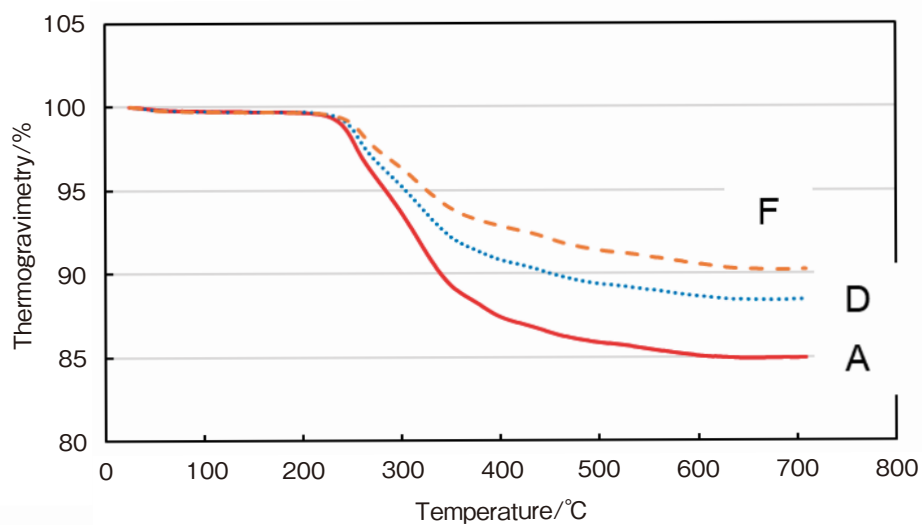


Fig. 9 Thermogravimetry of Hard joint seal.

は合成樹脂エマルジョン添加量に応じて重量減少率が大きくなり、合成樹脂エマルジョンの分解反応が進んでいると推測される。

4・3 ハード目地材の熱間シール性評価試験

熱間シール性評価試験は図4の評価装置で下記手順に則り実施した。

- (1) 600℃に予熱していた金物(AB)に所定形状(外径φ80/内径φ25×厚み5mm)の目地材を張り付けた押しつけロッド(SC)を密着させ、1.96kNの荷重を加える。
- (2) 2min後に真空引きを開始し、減圧して到達した真空度を測定する。
- (3) 減圧が開始されてから2min後に減圧を停止し、大気圧までの復帰時間を測定する。

試験の結果、供試材E、供試材Fについては真空引きによる減圧が行えず試験を中止とした。試験後サンプルを確認したところヒビが発生しており、そこからリークしたと考えられる。合成樹脂エマルジョンの添加量が少なく、軟化不足または可使用時間を超過して硬化した後に加圧されたためだと考えられる。他の水準についてヒビは確認されなかったため測定を実施したところ、供試材Dの測定結果は図10となった。図10に示されるように、点線で表されている初期面圧を1.96kN加えて保持し

emulsion added in the temperature range of 250℃ or more, and the decomposition reaction of the synthetic resin emulsion proceeds.

4・3 Evaluation test for hot sealability of hard joint materials

Hot sealability evaluation test was carried out according to the following procedure in the evaluation apparatus of Fig. 4.

- (1) Apply the specified surface pressure (1.96 kN) by placing the pressing rods (SC) with joints of the specified shapes (outer diameter φ80/inner diameter φ25 × thickness 5 mm) in close contact with the metal fittings (AB) that had been preheated to 600℃.
- (2) The degree of vacuum reached is measured by starting vacuuming after 2 minutes and depressurizing.
- (3) Stop the depressurization two minutes after the start of depressurization and measure the return pressure behavior up to atmospheric pressure.

As a result of the test, the test material E, test material F can not be reduced pressure by vacuuming the test was discontinued. A crack occurred when the sample was checked after the test, and it is considered that the leak occurred from there. This is considered to be due to the fact that the amount of the synthetic resin emulsion added is small and that the resin emulsion is insufficiently softened or exceeds the pot life, and is cured and then pressurized. As no cracks were found in other levels, measurements were carried out, and the pressure recovery behavior of test piece D was shown in Fig. 10. As shown in Fig. 10, when the initial surface pressure represented by the dotted

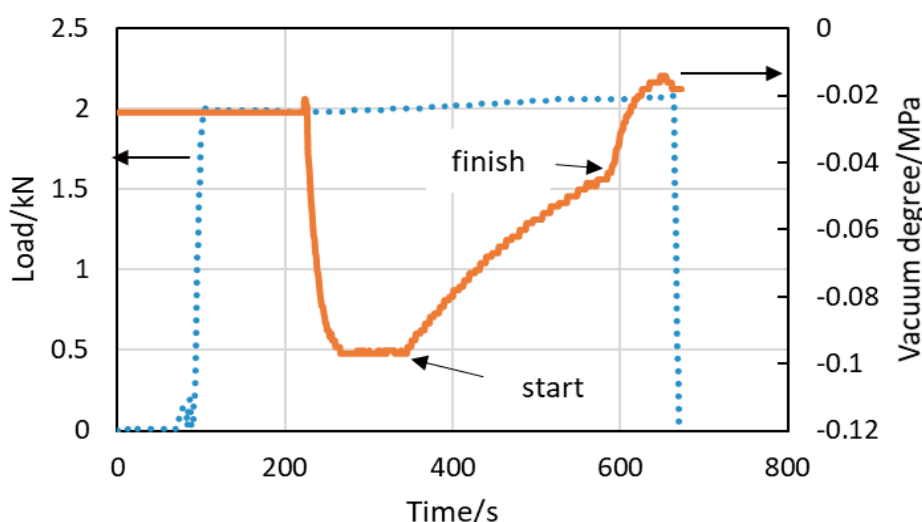


Fig. 10 Hot sealability measurement of Hard sample D.

ていたところ、400 s 程度からハード目地材に加わる面圧が徐々に上昇した。これは加熱影響により合成樹脂エマルジョンの揮発後に、アルミニウム (Al) が溶け、その結果、目地材に浸透してきた空気中の酸素と反応して酸化アルミニウム (Al_2O_3) を生成する際の体積膨張による影響だと考えられる。また実線部は真空度を示しており、finish で示している箇所、真空度が大きく低下する変曲点が存在していることが確認できる。この変曲点は加熱保持中に定形目地材の温度が上昇し、その結果として合成樹脂エマルジョン成分が揮発したことにより起ると推測される。この真空度の変曲点の存在によって、単一の曲線で挙動を表すことが難しい。したがって、Start から finish の変位点までのフィッティング範囲とした。復圧実測曲線とフィッティング曲線を図 11 に示している。

得られた近似式から供試材 D の真空度 P と時間 t の関係は

$$P_D = -0.097 \exp(-t/293)$$

と表すことができ、復圧係数 $\tau = 293$ が得られた。復圧係数 τ は大きいほどシール性が良いことを示している。

line was 1.96 kN applied and maintained, the surface pressure applied to the hard joint material gradually increased from about 400 s. This is considered to be the effect of volume expansion when aluminum (Al) melts after volatilization of synthetic-resin emulsion due to heating effect and reacts with oxygen in the air which has penetrated into the joint material to produce aluminum oxide (Al_2O_3). Further, the solid line portion indicates the degree of vacuum, at the position indicated by finish, it can be confirmed that there is an inflection point where the degree of vacuum is greatly reduced. It is presumed that this inflection point is caused by an increase in temperature of a regular joint material during heating and holding, and as a result, a synthetic resin emulsion component volatilized. Due to the existence of this degree of vacuum inflection point, it is difficult to express the behavior in a single curve. Therefore, the range of fitting from Start to finish point of displacement was adopted. **Figure 11** shows the actual pressure recovery curve and the fitting curve.

From the approximate equation obtained, the relationship between the degree of vacuum P and time t of the test material D is

$$P_D = -0.097 \exp(-t/293)$$

This could be expressed as follows: the coefficient of condensation $\tau = 293$ was obtained. The larger the coefficient τ , the better the sealing performance.

The test was carried out in the same manner

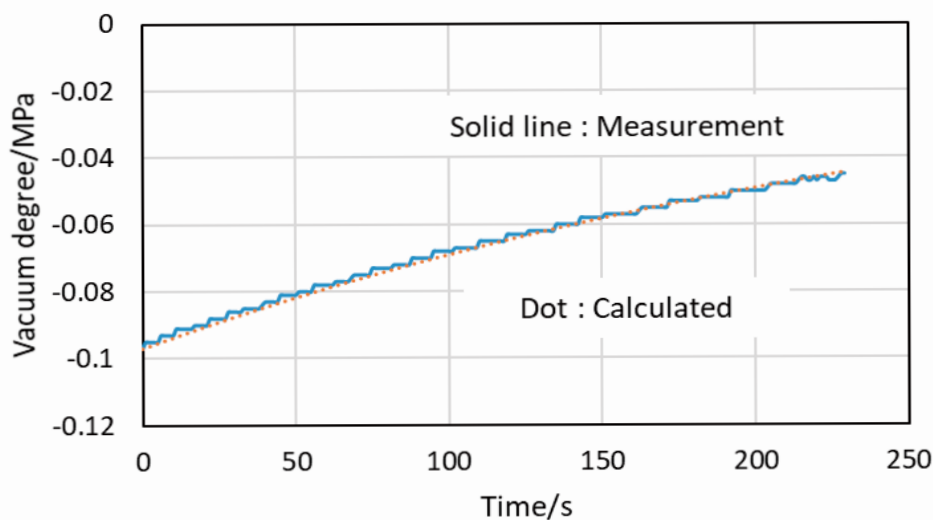


Fig. 11 Regression curve of Hard sample D.

他の供試材 A, B, C についても同様に試験を行ったところ、それぞれ数式および復圧係数は表 3 が得られ復圧曲線は図 12 となった。

供試材 C と供試材 D とを比較すると、復圧係数は D の方が大きい。しかし、供試材 D では試験途中で圧力低下の変曲点が見られたのに対し、供試材 C ではそのような変曲点は認められなかった。この結果から、シール性は供試材 C の方が優れている。そのため熱間シール性は A, B, C, D の順に優れる結果となり、合成樹脂エマルジョンの添加量が多い材料はシール性が良いと結論できる。次に供試材 D のシール性が試験途中で劣化したため、測定時間を延長すれば他の水準でも同様の傾向が現れると予測される。その予測にもとづき手順 (3) の減圧を止める時間を 2 min ではなく 12 min とすることで、シール性の変化を測定することとした。供試材の表記はそれぞれ供試材 A',

for the other test material A,B,C, the mathematical formula and the coefficient of restoring pressure was obtained Table 3 and the pressure curve was Fig. 12, respectively.

When the test material C and the test material D are compared, the coefficient of restoring pressure is larger for D. However, the inflection point of the pressure drop was observed in the test material D, while such inflection point was not observed in the test material C. From this result, the sealing property is superior to that of test material C. Therefore, the hot sealability is excellent in the order of A,B,C,D, and it can be concluded that the sealability is good when the synthetic resin-emulsions are added in large amounts. Since the sealing property of the test material D deteriorated during the test, it is predicted that a similar tendency will appear at other levels if the measurement time is extended. Based on the prediction, we decided to measure the change in sealing performance by setting the time for stopping depressurization in step (3) to 12 min instead of 2 min. The notation of the test material shall be A' of the test material, B' of the test material, C' of the test

Table 3 Formula and pressure recovery factor of Hard joint seal

Sample	Regression	Pressure recovery factor
A	$P_A = -0.1 \exp(-t/4187)$	4187
B	$P_B = -0.099 \exp(-t/690)$	690
C	$P_C = -0.097 \exp(-t/265)$	265
D	$P_D = -0.097 \exp(-t/293)$	293

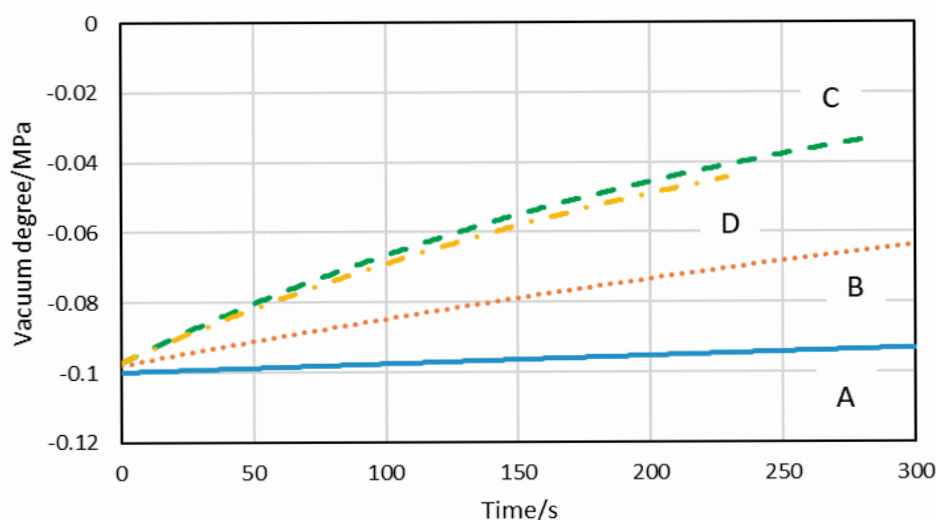


Fig. 12 Regression curve of Hard joint seal.

供試材 B'， 供試材 C'， 供試材 D' とする。その結果， それぞれ数式および復圧係数は表 4 が得られ復圧曲線は図 13 となった。

供試材 B' では減圧をすることができず， 試験を中止した。試験後サンプルにヒビ等は見られず， サンプルセット時にずれが生じてリークしていたと考えられる。復圧係数より熱間シール性は A'， B'， C'， D' の順に優れており， 合成樹脂エマルジョン添加量が多い材料はシール性が良いと結論できる。試験時間を延長することでシール性の劣化は確認されたが， 供試材 D' で見られたような急激に真空度が低下する挙動は示さなかった。供試材 D' での劣化は合成樹脂エマルジョンの添加量がシール性を維持するには不十分であった， またはその限界量だったと考えられるが要因については特定できていない。

material, and D' of the test material. As a result, the mathematical formula and the coefficient of restoring pressure are shown in Table 4, and the curve of restoring pressure is shown in Fig. 13.

The test material B' could not reduce the pressure, and the test was aborted. No cracks were found in the sample after the test, and it is considered that the sample had leaked due to deviation at the time of sample setting. It can be concluded that the hot sealability is superior to that of A', C', D', and that the sealability is better when the synthetic resin-emulsified content is large. Although the deterioration of the sealing property was confirmed by extending the test time, it showed no sudden decrease in the degree of vacuum as seen in the test material D. Degradation of test material D was insufficient to maintain the sealability of the synthetic resin emulsion, or it is considered to have been the limiting amount, but the factors have not been specified.

Table 4 Formula and pressure recovery factor of Hard joint seal

Sample	Regression	Pressure recovery factor
A'	$P_{A'} = -0.097 \exp(-t/2264)$	2264
B'	$P_{B'} = -0.099 \exp(-t/816)$	816
C'	$P_{C'} = -0.098 \exp(-t/284)$	284
D'	$P_{D'} = -0.098 \exp(-t/213)$	213

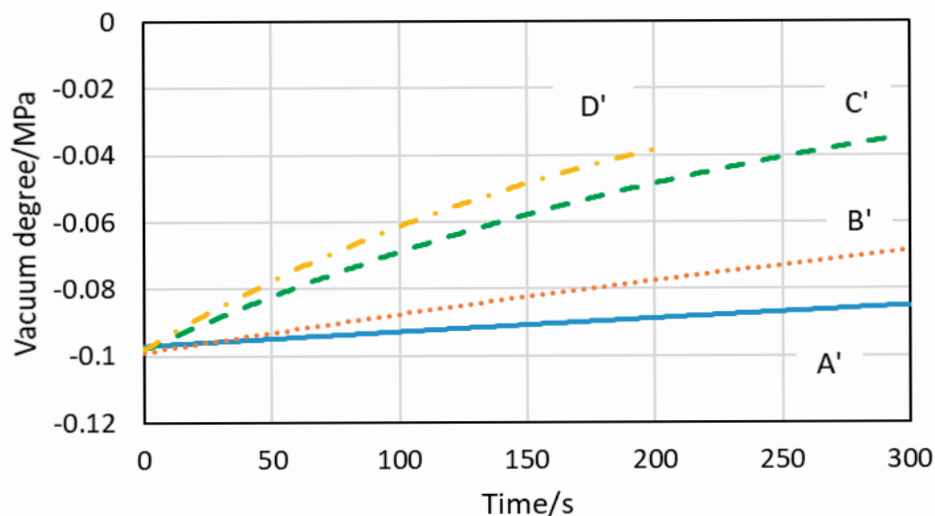


Fig. 13 Regression curve of Hard joint seal.

5 結言

定形目地材の主要な評価指標の一つであるシーリング性評価法の精度に課題があった。従来は大気圧への復帰時間および最低到達真空度のみを比較対象としていたが、復圧挙動の測定および復圧係数を導入することでパラメーターからシーリング性を正確に評価、比較できるようになった。これを用いてハード目地材の測定をおこなったところ、シーリング性は合成樹脂エマルジョンの添加量に相関し、添加量が多いほどシーリング性は良くなる。シーリング性の継続時間についても合成樹脂エマルジョンが揮発した後もシーリング性が確保されていることが分かったが、一定の添加量を下回るとシーリング性は劣化することが確認された。

文 献

- 1) 大内龍哉, 原田 力, 安藤秀征, 大和次夫: 耐火物 **51** [9] 492 ~ 496 (1999).
- 2) 大内龍哉: 耐火物 **53** [2] 66 ~ 69 (2001).
- 3) 大内龍哉, 山本正樹, 栗栖譲二: 耐火物 **73** [2] 68 (2021).
- 4) 米谷亮平, 井形徹夫, 後藤 潔, 森川勝美: 耐火物 **75** [3] 132 (2023).

本報告は、以下の報文に加筆・再構成して転載したものである。

米谷亮平, 松本成史, 後藤潔, 清水公一, 森川勝美: 第11回鉄鋼用耐火物研究会講演会報告集, 耐火物技術協会 (2023) pp. 132-139.

5 Summary

There was a problem in the accuracy of the sealability evaluation method which is one of the main evaluation indices of the fixed form joint material. In the past, only the return time to atmospheric pressure and the minimum achievable vacuum were used as comparison objects, but by introducing the measurement of the return pressure behavior and the return pressure coefficient, sealing performance can be accurately evaluated and compared from the parameters. When the hard joint material was measured using this, the sealability correlated with the amount of the synthetic resin emulsion added, and the more the amount added, the better the sealability. As for the duration of the sealing property, it was found that the sealing property was secured even after the synthetic resin emulsion was volatilized, but it was confirmed that the sealing property deteriorated when the sealing property fell below a certain addition amount.

References

- 1) T. Ouchi, C. Harada, A. Ando and Y. Tsuguo: Taikabutsu, **51** [9] 492-496.(1999)
- 2) T. Ouchi : Taikabutsu, **53** [2] 66-69.(2001)
- 3) T. Ouchi, Y. Masaki, and J. Kurisu: Taikabutsu, **73** [2] 68.(2021)
- 4)R. Kometani, T. Igata, K. Goto and K. Morikawa: Taikabutsu, **75** [3] 132. (2023)

This report is a reprint of the following reports with additions and reconstructions.

Ryohei Kometani, Shigefumi Matsumoto, Kiyoshi Goto, Koichi Shimizu and Katsumi Morikawa : Proceedings of the 11th Symposium on Refractories for Iron and Steel, Technical Association of Refractories, Japan (2023) pp.132-139.