

短時間施工対応型樋材の開発

Development of Troughs Materials with Quick Installation

飯 田 貴 志^{*1}

Takashi IIDA

北 村 匡 譜^{*2}

Masatsugu KITAMURA

榎 木 清 隆^{*1}

Kiyotaka ENOKI

影 山 達 也^{*3}

Tatsuya KAGEYAMA

Abstract

Reduction of time and labor for trough repair has been one of the most important customer demand problems. In this study we developed new self-hardening mixerless materials which can shorten installation time by almost 1/3 that of conventional castable installation due to no-mixing process and shortened hardening time.

1. 緒 言

高炉鑄床用流し込み材の施工は、施工現場やその周辺で混練し、台車や圧送機などを使用して施工部位まで搬送する方法が一般的である。各施工現場によって用いるミキサーや搬送方法に多少の差異はあるものの、施工時に混練、搬送して施工するという基本的な作業工程に大きな違いはない。

一方、施工の省力化、施工の短時間化は常に求められる重要な課題のひとつであり、従来よりこのような課題に対して様々な改良が試みられてきた。例えば山村らは、施工現場での混練を不要とすることで施工の省力化を可能とした、ケイ酸塩バインダーを硬化剤とする熱硬化性の高炉樋用ミキサーレス材を開発している¹⁾。しかし、硬化させるために行う加熱養生が、熱による施工枠の変形や養生時の亀裂発生などの新たな問題を引き起

1. Introduction

In conventional castable refractory installation for blast furnace trough repairs, dry materials are mixed by mixer near the installation site and the mixed materials are conveyed to the casting spot by a carrying device like a hopper or a concrete pump. There are some differences in the details of the type of mixer and carrying device, however, the general procedure of mixing and carrying is common to most installations.

Reduction of time and labor for trough repair has been one of the most important customer demand problems. We have proposed many improvements to meet their demands. For example, Yamamura and colleagues developed a “mixerless castable” for the trough, which used a silicate binder and was premixed with water necessary for

^{*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 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 チームリーダー Team Manager, Unshaped Refractories R&D Group, Research Center

こすことが判明し、定着するには至らなかった。

このような問題の解決を図るべく検討を重ねた結果、加熱養生が不要であり、硬化時間の短縮も容易に行える新たな自硬性ミキサーレス材、およびその施工方法を確立したので、その手法について以下に報告する。

現在、本材料および施工方法は、主樋をはじめとした高炉鑄床の各樋のほか、短硬化時間の特徴を活かして出鉄口補修などの用途において幅広く適用され、施工作業の省力化、施工時間の短縮に寄与している。

2. 自硬性ミキサーレス材の特徴

これまでの一般的な流し込み材は、粉末材料として納入され、施工現場で水を加えて混練されて用いられる。これに対し、今回開発したミキサーレス材は、硬化剤を除く材料にあらかじめ水分を加えた混練物として納入することが最大の特徴である。硬化剤は、湿式吹付材のバインダー添加²⁾に類似した方法で施工直前に添加され、その後一般的な流し込み材と同様に硬化する。

施工現場における混練作業を省略でき、また、熱硬性ミキサーレス材と異なり、加熱養生などの追加作業を行う必要が無いため、施工負荷の軽減、

casting installation at manufacturing, therefore, didn't need to be mixed at the time of installation, but needed to be heated for setting¹⁾. This castable, however, didn't catch on because it was found that the heat curing for setting caused some new problems including deformation of mold by heating and crack generation during heat curing.

After considering further improvements to solve these problems, we developed a new mixerless castable material and an installation system which didn't need heat curing any more and made it possible to shorten setting time easily. The outline of the technique for the mixerless castable is described below.

This new castable material and system has been commonly applied to the repair of all troughs including the main trough and also applied to taphole repair by making use of the property of short setting time, and has contributed to the reduction of time and labor for installation.

2. Features of Self-hardening Mixerless Castable Materials

Conventional castable materials are delivered in dry powder form and used after mixing with water at the installation site. On the other hand, the primary characteristic of the mixerless castable material we developed this time is that it is delivered in a wet mixture which contains the water required for casting installation in advance, but doesn't contain a binder. The binder is added just before casting at the time of installation in a manner similar to the method in a wet gunning system²⁾, and then the installed material hardens like conventional castable materials.

Because this new self-hardening mixerless castable can eliminate the mixing process at installation and heat curing which is necessary for a heat-curable mixerless castable materials, it can reduce time and labor for

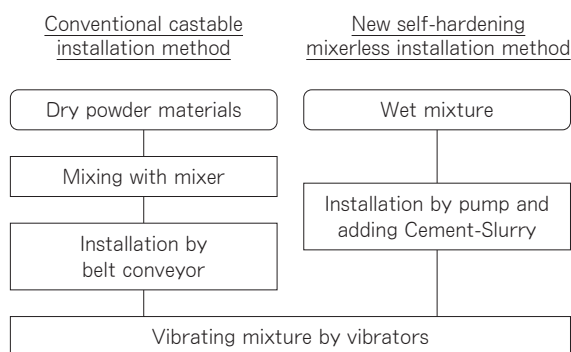


Fig. 1 Comparison of working procedure between conventional and new self-hardening mixerless casting methods.

Table 1 Chemical composition of each grain size

		Materials for slag line	Materials for metal line
Chemical Composition	+1mm	SiC, Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ , Spinel
	1mm-0.045mm	SiC	Al ₂ O ₃
	- 0.045mm	SiC, C, Al ₂ O ₃	SiC, C, Al ₂ O ₃

および施工時間の短縮が図れる特徴を有する。

3. 施工方法の特徴

Fig.1 に、今回開発した自硬性ミキサーレス材の施工法と、一般的な粉末材料を現地混練する従来施工法を比較して示す。ミキサーレス施工法は混練作業を省略することが大きな特徴であるが、もう一つ大きな特徴としては、その材料の硬化剤の添加方法が挙げられる。本ミキサーレス施工法において、硬化剤であるスラリー状のセメントは、圧送ホース先で圧搾空気と共に添加、混合される。このシステムの優れる点は、予期せぬ材料硬化に伴う施工トラブルを完全に解消できることである。

従来の流し込み材を現地で混練して圧送施工する場合、混練物には既に硬化剤が含まれているため、適切な硬化調整がなされていない場合や、何らかの理由で施工が中断した場合に、ミキサー内や圧送ポンプ、あるいは圧送配管内で材料が凝集、硬化してしまうトラブルが発生し、復旧作業に時間を要することがある。

一方、今回開発したミキサーレス材の施工法においては、圧送後に硬化剤を添加するため、原理的に硬化トラブルが発生せず、安全・確実に施工できる利点がある。

自硬性ミキサーレス材を用いた本施工法により期待できる効果をまとめると、以下ようになる。

- (1) 混練作業が不要であり、施工人員の削減および作業時間の短縮を図ることができる。
- (2) 混練に伴う粉塵の発生がない、ミキサー騒音

installation.

3. Features of Self-hardening Mixerless Castable Installation

Fig.1 shows a comparison of the installation method for new self-hardening mixerless castable and conventional castable. In the installation method for mixerless castable, no mixing process is one of the most important features, but another important feature is the method for adding binder. In the installation of self-hardening mixerless castable, cement slurry is added and mixed with compressed air at the end of the hose for feeding materials. The merits of this system are that it is possible to eliminate any troubles caused by unexpected material hardening. In the case of pumping installation with conventional castable materials, because conventional castable materials contain a hardening agent like cement, troubles such as materials hardening in mixer or hose due to a wrong adjustment of hardening time or a long pause of installation by some reason, can occur.

On the other hand, in case of pumping installation with new self-hardening mixerless castable, as the hardening agent is added after pumping, hardening trouble during installation can't happen in principle, therefore, the installation can be done safely and reliably.

The advantages which this new self-hardening mixerless castable can provide are summarized as follows;

- (1) It is possible to reduce time and labor because the mixing process is not necessary at the time of installation.
- (2) It can improve the working environment because there is no dust and noise produced due to mixing in workplace.
- (3) Troubles associated with material hardening, like hose clogging never occur.

がないなど、作業環境が改善できる。

- (3) 圧送ホース中の材料詰まりなど、材料の早期硬化に伴うトラブルが発生しない。

4. 経時変化対策について

ミキサーレス材は、施工可能な流動性を保った状態で納入されることが必要であり、工場製造時から施工時までの保管、あるいは搬送において、流動性の経時変化が小さい材料でなくてはならない。余剰となった材料を次回の施工まで保管するなど、製造後直ちに使用されないケースも考慮する必要がある、今回の検討においては、ミキサーレス材の使用可能期間として、製造後1ヶ月後に圧送可能な流動性を維持できることを目標とした。

流動性の経時変化に影響する様々な要因のうち、ここでは材料の粒度構成および使用する分散剤の種類の影響について示す。樋用流し込み材は、その適用部位に応じて組成が異なっており、SiC-アルミナ-カーボン質のスラグライン用材料（以下SL材）とアルミナ（スピネル）-SiC-カーボン質のメタルライン用材料（以下ML材）の2種類に大別される。したがって、経時変化の調査はそれぞれの材質について実施した。Table 1に、今回の検討に用いたSL材とML材の粒度別の化学組成を示す。

経時変化の測定は次の手順で実施した。まず硬化剤であるセメントを除く配合物に水を加えて万能ミキサーで混練し、混練物をビニール袋に入れ、密閉状態で保管した。添加水分量は混練直後のV5フロー値がおおよそ200mmになるように調整した。その後、保管した混練物について数日毎にV5フロー値を測定し、V5フロー値が160mmを下回るまでこれを継続した。なお、使用する圧送機や施工条件にもよるが、V5フロー値がおおむね160mmを下回るとポンプ圧送が困難になり、実用には適さなくなる。

4. Method to Control Change in Flowability with Time

Since the mixerless materials need to be delivered with enough flowability for installation, change in flowability with storage time and transportation must be sufficiently-small. In view of the fact that unused material must retain good flowability until the next installation, we set a target for shelf life of one month so that the material after one month from manufacturing still has sufficient flowability for pumping and casting. There are many factors which influence the change in flowability with time, however, the influences of grain size distribution and dispersant are discussed here.

The composition of the castable materials for the blast furnace main trough differ depending on the place where the materials are applied, Al_2O_3 (or spinel)-SiC-C materials for the metal line and SiC- Al_2O_3 -C materials for the slag line and are commonly used. Therefore, we examined the flowability change of these two types of materials. The chemical composition for each grain size of tested materials is shown in Table 1.

The change in flowability with time was measured as follows. At first, all raw materials except for cement as a binder were mixed with water by versatile mixer. Then, the mixture was preserved in a sealed plastic bag. The amount of water added was adjusted so that the V5 flow value was about 200mm. The V5 flow value of a preserved mixture was measured every few days until a decrease of 160mm. When the vibration flow value was less than 160mm, the mixture was considered to have sufficient flowability for feeding, also depending on pump and installation conditions.

4. 1 Influence of particle distribution

We examined the change in flowability with time of conventional castable for trough without cement. The vibration flow value

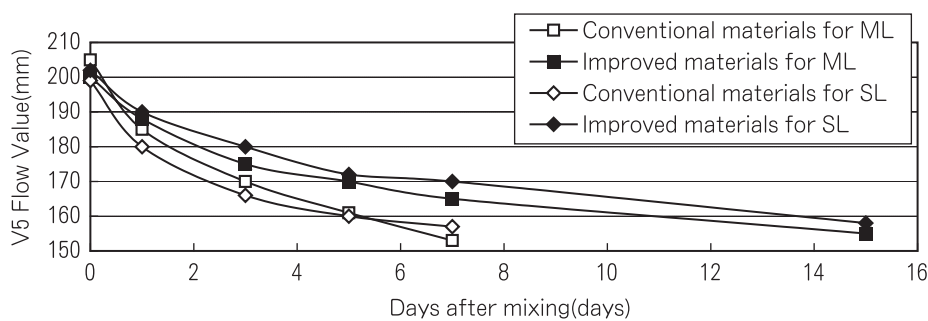


Fig. 2 Influence of change in flowability with time on particle distribution.

4. 1 粒度構成の影響

従来の樋用流し込み材からセメントを抜いただけの配合物において経時変化を測定した結果、混練から5日後にV5フロー値は160mm以下になった。この配合を基本とし、微粉、中間粒、粗粒の比率を変えて経時変化を測定した結果、ML材については微粉比率を高めた配合において、経時変化が抑制される効果が認められた (Fig. 2)。

ML材の場合、粗粒として使用されているアルミナおよびスピネルの比重は材料全体の比重よりも比較的大きいため、保管中に粗粒が沈降分離しやすい傾向がある。したがって、微粉比率を高めることによって混練物の粘性が高まり、粗粒の沈降分離を軽減する効果が大きいと思われる。

SL材の粗粒として多く用いられているSiCはアルミナよりも軽いため、もともと沈降分離が起こり難いと考えられ、微粉比率を高めても経時変化の抑制効果は限定的であった。一方で、SL材については中間粒を減らし粗粒を増やした配合において、経時変化が抑制される効果が認められた (Fig. 2)。理由ははっきりしないが、SiC原料はML材に使用されているアルミナ原料などと比べて比較的吸水率の高い原料であり、保管中に水分が次第に原料に浸透して流動性に寄与する水分が減少することが考えられる。粒度構成の変更により、その進行速度や度合いが変化した可能性が考

after 5 days mixing with water was less than 160mm. So, we modified proportion of coarse grains, middle grains and fine powder of conventional castable, and examined the flowability change of these mixtures. As shown in Fig.2, the flowability change of materials for metal line became smaller by increasing fine powder.

Castables for the metal line contain coarse Al_2O_3 and spinel grains because they have a heavier specific gravity than the average specific gravity of whole mixtures. The coarse grains easily segregate during preservation. Therefore, it is believed that the reason why increasing fine powder has an effect is because the mixture becomes more viscous due to the proportion of fine powder increasing, and this prevents the coarse gains from settling down.

On the other hand, castables for the slag line mainly contain SiC coarse grains. The SiC grains have a lighter specific gravity than Al_2O_3 grains and the coarse grains don't settle down. This is the reason why the increase of fine powder in the materials for the slag line had only small influence on the flowability change. In the case of castable for the slag line, increase of coarse grains and decrease of middle grains made the flowability change with time smaller (Fig.2). The reason is not known clearly, however it may be attributed to the higher water absorption of SiC grains compared to Al_2O_3

Table 2 Influence of change in mixture condition on dispersant

		Inorganic phosphate dispersant (Conventional)	Organic low molecular dispersant	Organic high molecular dispersant
Number of days to vibration flow value becoming less than 160mm	Materials for slag line	15	21	30<
	Materials for metal line	15	19	30<

えられる。

Fig. 2 に示すように、粒度構成の改善によって ML 材, SL 材ともに経時変化は大きく抑制されたが, 使用可能期間は 15 日程度であり, 更なる改善が必要であった。

4. 2 分散剤の影響

ミキサーレス材は, 通常の低セメント流し込み材と同様に, 分散剤を使用して低水分化を図っている。Table 2 に無機系の分散剤と有機系の分散剤を用いて, 流動性の経時変化を比較した結果を示す。無機系の分散剤としてはリン酸塩系のものを, 有機系分散剤としては分子量の異なる 2 種類を試験した。その結果, リン酸塩系分散剤よりも有機系分散剤が, 有機系分散剤の中では, 分子量の大きい方が流動性の経時変化が小さく, 高分子量の有機系分散剤を適用した場合, 使用可能期間は目標としていた 1 ヶ月を超えた。

上記のような経時変化の違いは, 分散剤の分散効果の持続性の違いによるものと考えられる。すなわち, 無機系のリン酸塩系分散剤は, 一時的な分散効果は高いが, 水中で不安定であり, 混練物の状態で放置すると加水分解が進んで分散力が低下し, それに伴って材料は次第に凝集傾向となり流動性が低下したと考えられる。これに対して有機系の分散剤は水中で安定であり, 長期にわたって分散効果が持続すると考えられる。

以上の結果より, 使用可能期間の長いミキサーレス材を実現するには, 高分子量タイプの有機系分散剤の使用が必須であると言える。

grains. That is to say, it is possible that water in the mixture penetrates into the SiC grains gradually during storage, decreasing flowability. It is thought that the rate of water absorption changes depending on particle size.

The flowability change with time could be controlled by modification of particle size distribution, however, the shelf life was about a half month, not satisfying the target of one month.

4. 2 Influence of dispersant

The new mixerless materials contain a dispersant, just as conventional castables do, to reduce the additive amount of water. Table 2 shows the flowability change of the same mixtures which use inorganic dispersant or organic dispersants. We used phosphate as an inorganic dispersant and two kinds of organic dispersants with different molecules. The flowability change of the mixture with organic dispersant was smaller than the phosphate dispersant. Especially, the mixture with high molecular organic dispersant retain good flowability even after one month.

It is thought that the difference in the flowability change with time is caused by the difference in dispersion effect stability. Inorganic phosphate dispersant has high dispersing effect initially, however, the phosphate is easily hydrolyzed in water and loses its ability to disperse, and the flowability of the mixture decreases. On the other hand, organic dispersant is stable in water and can retain the dispersed state for a long time.

Based on these results, we decided to use

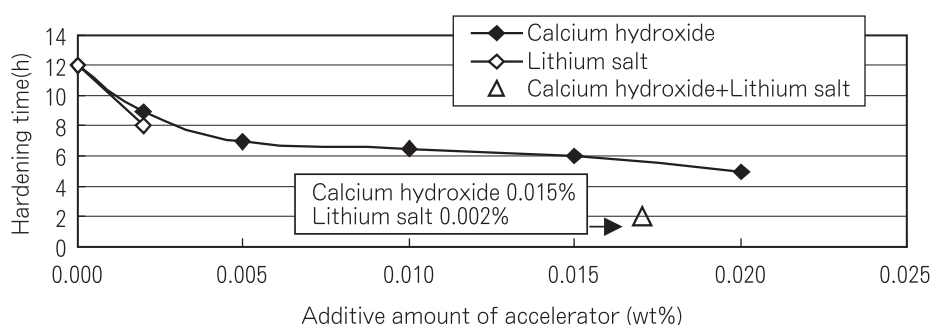


Fig. 3 Relationship between hardening time and accelerators.

5. 硬化時間の短縮

一般的な流し込み材は、硬化時間を短くした場合、流し込む前に凝集したり硬化してしまうトラブルが起こりやすくなる。特に圧送施工の場合には余裕を持った可使時間を設定する必要がある、施工トラブル予防の観点から、硬化時間の短縮には自ずと限界があった。

本自硬性ミキサーレス材の施工方法においては、流し込む直前に硬化剤を添加するため、流し込む前に硬化する心配がない。したがって、硬化時間を任意に短縮する方法を確立することによって、施工の安全、確実性を維持したまま更なる施工時間の短縮が可能となる。

硬化時間の短縮を図るため、今回は硬化促進剤を予めミキサーレス材に添加する方法の検討を行った。硬化促進剤はセメントの硬化反応を促進するものであり、セメントスラリーに添加した場合、セメントスラリーの可使時間が短くなり施工安全上問題を生じるが、セメントスラリーを添加する前のミキサーレス材に硬化促進剤を添加しても、ミキサーレス材自体は硬化することがないため、安全である。

種類、量の異なる硬化促進剤を添加したミキサーレス材にセメントスラリーを添加し、20℃で養生時の硬化時間を測定した。ミキサーレス材はV5フロー値が200mmになるよう水分を調整した。

high molecular organic dispersant for new mixerless materials to retain good flowability for long time.

5. Shortening of Hardening Time

Conventional castable materials contain a hardening agent like cement, which sometimes causes material hardening troubles. Especially when the conventional castable materials are installed with a pump, it is necessary to retain enough working time, there fore, there is a limit to shortening hardening time.

In the case of installation with new self-hardening mixerless materials, as the hardening agent is added after pumping, hardening trouble during installation never occurs. New self-hardening mixerless materials make it possible to shorten hardening time while maintaining safe and reliable installation.

To shorten the hardening time, we added an accelerator to the mixerless materials beforehand. If the accelerator is added to cement slurry, its working time becomes short, and this often causes installation trouble. But when the accelerator is added to mixerless materials without cement, the mixture never hardens until cement slurry is added. For this reason, there is no problem in shortening hardening time.

We measured the hardening time at 20℃ by adding cement slurry to each mixture

Table 3 Material properties and results of corrosion test

		Materials for slag line		Materials for metal line	
		Mixerless	Conventional	Mixerless	Conventional
Chemical composition	Al ₂ O ₃	20	20	65	65
	SiC	72	72	15	15
	SiO ₂	2	2	2	2
	C	4	4	3	3
	MgO	—	—	13	13
Linear change (%)	1000°C-3h	-0.03	-0.06	-0.01	-0.02
	1500°C-3h	+0.45	+0.35	+0.05	+0.04
Modulus of rupture (MPa)	1000°C-3h	10.8	11.1	4.7	5.1
	1500°C-3h	14.5	16.0	5.5	6.4
Crushing strength (MPa)	1000°C-3h	42	44	25	31
	1500°C-3h	55	66	24	32
Apparent porosity (%)	1000°C-3h	15.5	15.7	15.8	15.6
	1500°C-3h	16.3	16.2	16.2	16.0
Corrosion index (—)		103	100	102	100

硬化促進剤としてリチウム塩と消石灰を添加したときの試験結果をFig. 3 に示す。リチウム塩、消石灰ともに、添加量を増やしていくに従い硬化時間は短くなるが、リチウム塩は0.002%、消石灰は0.02%以上添加すると混練時の水分量が増加すること、および、経時変化による流動性の低下を招くことから、これを添加量の上限とした。硬化時間が12時間の材料に、硬化促進剤をそれぞれ単独で添加した場合、リチウム塩0.002%添加時は硬化時間は8時間、消石灰0.02%添加時は5時間まで短縮された。また、リチウム塩0.002%と消石灰0.015%を組み合わせで添加した場合、硬化時間は2時間まで大幅に短縮された。

リチウム塩は、リチウムイオンがセメントの水和物核生成期間を短縮することにより、硬化を促進すると考えられている³⁾。これに対して消石灰は、材料全体のpHをアルカリ側へ移行することによってセメントの硬化を促進すると考えられる。異なる作用を持つ硬化促進剤を組み合わせることが、ミキサーレス材における大幅な硬化時間の短縮をもたらしたと考えられる。

which has a different amount and kind of accelerator. The amount of water added was adjusted so that the V5 flow value was about 200mm.

Fig.3 shows the measurement results of the hardening time of the mixture with lithium salt and calcium hydroxide. The more accelerator added to the mixture, the shorter hardening time becomes. However, when adding lithium salt of over 0.002% or calcium hydroxide of 0.02%, the necessary amount of water increased and the change in flowability with time becomes large. These results show that the upper limit of lithium salt added to the mixture was 0.002% and 0.02% for calcium hydroxide. The hardening time of the mixture without accelerator was 12 hours. The hardening time of the mixture with lithium salt of 0.002% was shortened to 8 hours. It was also shortened to 5 hours with calcium hydroxide of 0.02%. When 0.002% lithium salt and 0.015% calcium hydroxide were added, the hardening time was dramatically shortened to 2 hours.

It is commonly believed that lithium salt accelerates the hardening reaction of cement because the nucleation rate of cement hydrate is increased by the existence of lithium

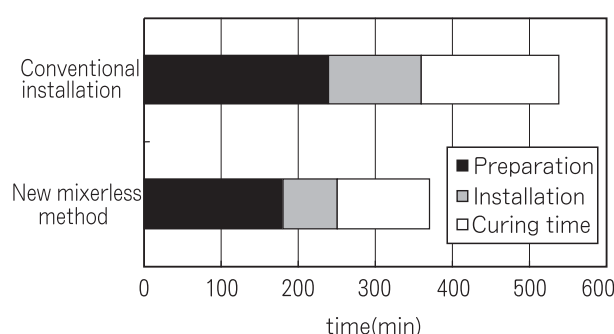


Fig. 4 Comparison of working time between conventional and new mixerless casting methods for the blast furnace trough.

6. 品質特性

今回開発した自硬性ミキサーレス材の品質および耐食性について、同組成の一般的な粉末供給タイプの流し込み材と比較してTable 3に示す。品質および耐食性は略同等であり、耐用性において大きな違いはないものと判断できる。

7. 使用実績

高炉主樋において、施工量が30tの施工を行った場合の施工時間実績を、通常の粉末材料を用いた場合と今回開発した自硬性ミキサーレス材を用いた場合を比較してFig. 4に示す。混練材料の搬送はいずれもポンプ圧送で行った。ミキサーレス材の施工所要時間は、通常の現場混練施工の3分の2以下に短縮することが可能であった。また、混練作業が不要であるため、施工要員は2名減らすことが可能であった。

8. 結 言

高炉樋用の流し込み材として、施工現場での混練作業を省略し、尚且つ施工後の加熱養生がなくとも材料硬化時間を任意に調整可能な自硬性ミキサーレス樋材を開発した。

今回開発した自硬性ミキサーレス樋材は、粒度の調整、および分散剤の適正化を図ることによっ

ion³⁾。On the other hand, calcium hydroxide accelerates the hardening reaction because the pH of the mixture is shifted to alkali by calcium ions. The hardening time of the mixture containing these two accelerators was shortened by two different hardening acceleration actions.

6. Properties

Typical properties of new self-hardening mixerless materials are shown in Table 3 in comparison with conventional installation castable materials for the blast furnace trough of the same chemical composition. These have almost the same properties and corrosion resistance. So, the service life of the new self-hardening mixerless materials can be equal to that of conventional castable.

7. Result of Commercial Application

A comparison of installation time from equipment preparation to material hardening for the new self-hardening mixerless materials and the conventional castable materials for the blast furnace trough repairs is shown in Fig.4. The conventional castable materials are mixed by mixer near the installation site. The installation amount was 30t for each case, and both materials were installed by using a force feed system. The new self-hardening mixerless materials could shorten installation time by almost 1/3 that of conventional castable installation due to no-mixing process and shortened hardening time.

8. Conclusion

We developed new self-hardening mixerless materials for troughs which didn't need to be mixed at the time of installation and didn't need heat curing any more and made it possible to shorten setting time easily.

The new mixerless materials can retain good flowability even after one month by adjustment of particle distribution and

て1ヶ月以上の製品保存が可能である。また、材料に含有させる硬化促進剤を調整することによって、施工の安全性、確実性を維持したまま、硬化時間を短縮することが可能である。混練作業の省略と硬化時間の短縮効果によって、一般的な粉末材料を使用した場合と比較して施工時間を3分の2に短縮することが可能となった。

dispersant. Also, dramatic shortening of hardening time by adjustment of accelerator while maintaining safe and reliable installation. The new self-hardening mixerless materials can shorten installation time by almost 1/3 that of conventional castable installation due to no-mixing process and shortened hardening time.

References

- 1) T. Yamamura, M. Katayama, K. Enoki, T. Matsuo ; Shinagawa Technical Report, **35**, 39~50 (1992)
- 2) Y. Hamasaki, T. Kaneshige, S. Nagai, H. Sumimura, M. Namba ; Shinagawa Technical Report, **41**, 7~14 (1998)
- 3) C. Parr, C. Wohrmeter, B. Valdelivre, A. Namba ; Taikabutsu, **56** [5] 238~247 (2004)