

急速乾燥可能な高炉樋用流し込み材

Development of Fast Drying Castable for Blast Furnace Trough

影 山 達 也^{*1}
Tatsuya KAGEYAMA

北 村 匡 譜^{*2}
Masatsugu KITAMURA

槇 原 崇^{*3}
Takashi MAKIHARA

Abstract

This new castable material for the blast furnace trough using silica sol as a binder has high resistance against steam explosion during drying because of very low water vapor pressure generated with rapid heating, and it needs only two thirds drying time compared to ordinary low cement castable material. Silica sol castable also has the same or higher corrosion resistance than low cement castable, therefore, it has a high future growth potential for shortening trough repairing time.

1. 緒言

現在国内で使用されている高炉樋用流し込み材の多くは、低セメント系キャストブルである。低セメント系キャストブルは多くの優れた特性を有する材料であるが、緻密な材料であるため、乾燥には長い時間と綿密な管理を必要とする。乾燥時間が樋の修理期間に占める割合は大きく、特に長い修理期間を確保するのが難しい小型高炉などでは、施工時間の短縮とともに乾燥時間短縮のニーズは高い。施工時間を短縮するには、乾燥時間を短縮することが最も効果的であると考えられる。一方、乾燥性を向上させる手法として、例えばシリカゾルをバインダーとして適用することが考えられる¹⁾。しかしながら、シリカゾル使用による乾燥性向上効果の度合いが明確にされておらず、耐用性の面についての報告もほとんどない。

そこで本報では、シリカゾルをバインダーとして用いた高炉樋用流し込み材について、乾燥性向上効果および耐用性面の明確化を目的として行っ

1. Preface

Today, low cement castable has been applied to almost every blast furnace trough in Japan. Low cement castable has a lot of excellent properties, however, it needs long drying time with careful control because of its dense texture. The proportion of drying time to total repairing time is high, therefore, shorter drying time as well as shorter installation time is sometimes demanded especially in small blast furnaces where it is difficult to ensure long enough time for trough repair. In this case, shortening drying time, which constitutes a high portion of the total repairing time, is one of the most useful countermeasures to satisfy their requests. Using silica sol as a binder seems to be effective method for increasing drying ability of a castable¹⁾. But an effective method for increasing drying ability is not always clear,

^{*1} 技術部 カスタマーサービス室 主任部員 理学博士 Dr. Sci., Managing Engineer, Customer Service Sec., Technical Dept.

^{*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

^{*3} ㈱セラテクノ 明石工場 技術室 Technology Dept., Akashi Works, Ceratechno Co., Ltd.

Table 1 Chemical composition and binder of tested samples

	LC (Low cement system)	SS1 (Silica sol system)	SS2 (Silica sol system)
Chemical composition /mass%			
Al ₂ O ₃	64.5		
MgO	15		
SiC	15		
C	4		
Binder type	Alumina cement	Silica sol	
Density of silica in binder /mass%	—	a	1.5a
Water content /mass%	5.2		

た種々の検討結果を報告する。

2. 実験方法

試験配合をTable 1に示す。高炉樋で汎用されているAl₂O₃-Spinel-SiC-C質キャストブルを基本配合とした。バインダーの違いによる影響を明確にするため、バインダー以外は共通の配合とし、乾燥性に関する評価試験として耐爆裂性、通気性、養生強度、気孔径分布、急加熱時の内部温度変化を測定した。また一般的な特性試験として焼成試験、侵食試験を行った。

耐爆裂性の評価は急加熱試験によった。φ80×80mmの養生後試料を所定温度に保持した電気炉へ投入して爆裂の有無を調査し、爆裂しなかった最高温度を爆裂限界温度とした。このとき、試料中心に熱電対を埋め込み、急加熱時の内部温度変化を測定した。

通気性の測定は、高圧通気率測定法によった。N₂ガス圧（7kgf/cm²）を利用してゴムパッキンでサンプル側面をシールして、下方から2kgf/cm²のN₂ガスを流し、上部から出てきたガス量を測定した。

養生強度は40℃で24時間養生した試料について曲げ強さを測定した。

焼成試験としては、105℃－24hで乾燥した試料についてさらに1000℃－3h焼成、1500℃－3h焼成を行い、曲げ強さ、圧縮強さ、見掛気孔率を測定した。焼成には電気炉を用い、コークスブリーズで充填されたサヤに詰めた状態で行った。

and also, there are few reports regarding the service life.

Based on the above situation, we examined the trough castable with silica sol in order to estimate the effectiveness of silica sol or improving the drying ability and the influences on durability in actual service.

2. Test Method

The tested formulations are shown in Table 1. These formulations are based on alumina-spinel-silicon carbide-carbon materials which are typically used for trough castable. In order to distinguish the influence of binder, each formulation was composed of completely the same materials except for the binder and evaluated on many items including steam explosion resistance, air permeability, strength after curing, distribution of pore size, internal temperature change at rapid heating, properties after heating and corrosion resistance.

Evaluation of steam explosion resistance was done by rapid heating method. A sample of φ80×80mm after curing was put into an electric furnace which was kept at certain temperature and whether the sample was exploded or not was checked. The maximum temperature at which the sample did not explode was called the explosion limit temperature. At the same

侵食試験は高周波誘導炉を用いた内張り法にて行った。侵食剤は銑鉄10kgと高炉スラグ(C/S=1.15) 0.5kgを用い、スラグは1時間おきに交換した。1550℃で7時間試験した後、侵食量を測定した。

3. 結果と考察

3.1 乾燥性

今回行った爆裂試験結果 (Table 2) では、シリカゾル系の爆裂限界温度が低セメント系と比べて200℃以上高く、実際の施工における乾燥においても、より急速な昇温に耐えうる材料であると考えることができる。耐爆裂性を決める主要因は、その強度と内部発生水蒸気圧であり、発生する水蒸気圧に対して十分に高い強度があれば爆裂しないとされている²⁾。今回検討したシリカゾル系は低セメント系と比べて養生強度が低く (Fig. 1)、この点だけを考慮すれば耐爆裂性には不利に働く。しかし、Fig. 2に示すようにシリカゾル系は高い通気性を有しているため、低セメント系と比較してシリカゾル系の内部発生水蒸気圧が著しく低くなり、結果として耐爆裂性が向上したものと考えられる。

Table 2 Results of explosive spalling test

Test temperatures (°C)	LC	SS1	SS2
900	×××	△△	○○
800	××○	○○	○○
700	×○○	○○	○○
600	○○	○○	○○
500	○○	○○	○○

○ : No explosion △ : Cracks × : Explosion

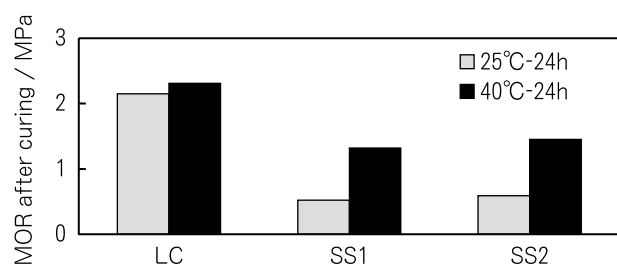


Fig. 1 Comparison of modulus of rupture after curing.

time of this test, temperature inside sample was measured with a thermocouple placed at the center of the sample.

Air permeability was measured by the high pressure air permeability measurement method. The side surface of the sample was sealed with rubber by N₂ gas pressure (7kgf/cm²), the bottom of the sample was pressured by N₂ gas with 2kgf/cm², and the volume of gas from the top of sample was measured.

The curing strength was the modulus of rupture of the sample after 24 hours curing at 40℃.

Properties of the samples including the modulus of rupture, compressive strength and apparent porosity were measured after drying at 105℃ for 24 hours and heating at 1000℃ or 1500℃ for 3 hours in a reduction atmosphere.

Corrosion test was done by high-frequency induction furnace method. 10kg of Iron and 0.5kg of blast furnace slag (C/S=1.15) were used as a corrosive agent and the slag was changed every one hour. The test temperature was 1550℃ and time was 7 hours.

3. Results and Discussions

3.1 Drying ability

The results for the explosion test (Table 2) show the silica sol castable has a higher explosion limit temperature than low cement castable by 200℃ or more, this indicates that silica sol castable can be dried with more rapid drying in

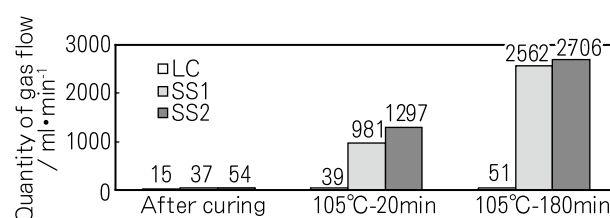


Fig. 2 Gas permeability of tested sample.

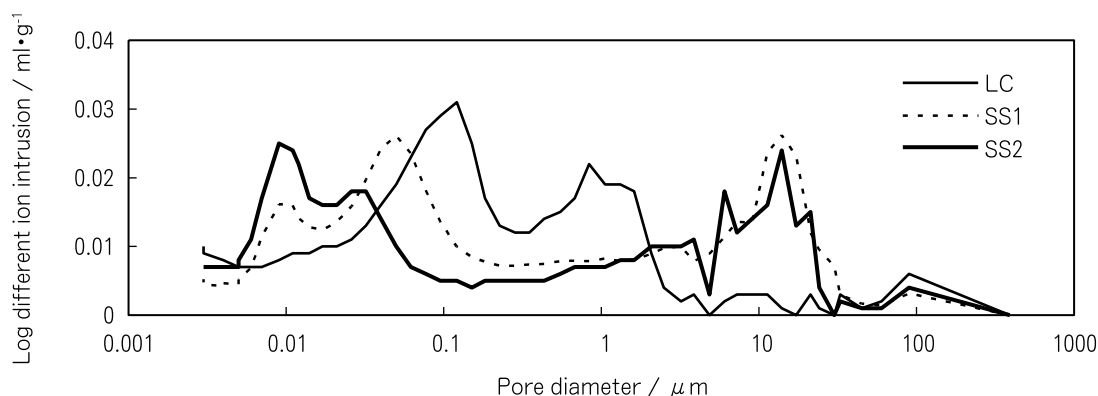


Fig. 3 Pore diameter distribution.

Fig. 3に今回検討した試料の気孔径分布を示す。シリカゾル系では $15\mu\text{m}$ 程度の比較的大きな気孔が多く存在しているのが認められた。このような大きめの気孔の存在が、シリカゾル系の通気性が高い直接的な原因になっていると思われる。

次に乾燥時間の短縮効果について検討する。シリカゾル系は上記で示したように耐爆裂性に優れており、低セメント系よりも急昇熱による乾燥が可能であると考えられる。今回の実験条件においては、低セメント系は 700°C の急加熱が可能であり、この時の乾燥所要時間はおよそ8分であったのに対し、シリカゾル系は 900°C の急加熱でも爆

actual use. The main factors which determine explosion resistance are thought to be strength of material and water vapor pressure inside the material, that is to say, if the material has high enough strength to withstand the water vapor pressure caused by heating, the material does not explode²⁾. Silica sol castable has lower strength after curing than low cement castable (Fig. 1), and this point is a disadvantage for explosion resistance. But, silica sol castable has much higher air permeability as shown in Fig. 2, therefore, water vapor pressure in silica sol castable is much lower than low cement castable, and this contributes to the high explosion resistance of silica sol castable.

Fig. 3 shows the pore size distribution of the materials tested this time. In silica sol castable, there are much larger pores of about $15\mu\text{m}$. This existence of large pores is thought to be the direct cause of high air permeability of silica sol castable.

Next, we will discuss how much drying time the silica sol castable can save. Based on the test results which ensure high explosion resistance, silica sol castable could be dried by more rapid heating than low cement castable. In these test conditions, the low cement castable took 8 minutes to be dried by 700°C heating, on the

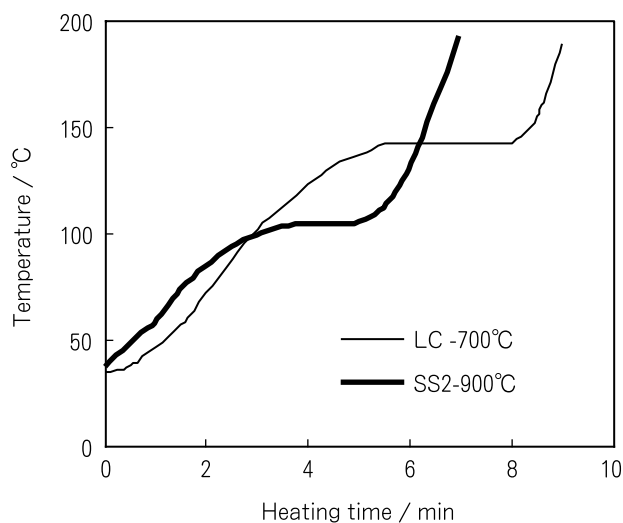


Fig. 4 Change of internal temperature during rapid heating.

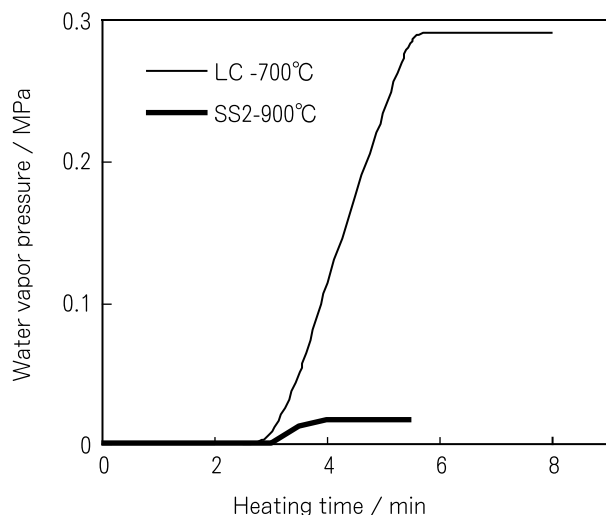


Fig. 5 Change of internal water vapor pressure during rapid heating.

裂することなく、この時の乾燥所要時間はおおよそ5分であり、低セメント系の約3分の2の時間で乾燥が完了した (Fig. 4)。また、Fig. 4の結果から推定した内部水蒸気圧の変化をFig. 5に示す。この図からもわかるように、シリカゾル系では発生する内部蒸気圧は低セメント系に比べて圧倒的に低く、したがって適切な乾燥条件さえ整えば、一般的な低セメント系キャストブルと比較して3分の2もしくはそれ以下の時間で乾燥可能であると考えられる。

3. 2 耐用性

侵食試験結果および焼成試験結果をそれぞれ Fig. 6, Table 3に示す。シリカゾル系は低セメント系よりも良好な耐食性を示しており、低セメント系の侵食指数を100とした場合、シリカゾル系のSS1は93, SS2は91であった。耐食性が低セメント系より向上した要因としては、例えばセメントフリーであることなどが考えられる。焼成後の品質特性については特に問題となるような点は見当たらない。

4. 結言

シリカゾルをバインダーに用いて急速乾燥可能な高炉樋用流し込み材を開発し、乾燥性向上効果の明確化、耐用性面の検討を行い以下の結論を

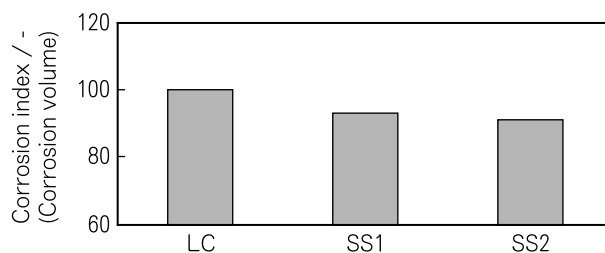


Fig. 6 Comparison of corrosion resistance.

other hand, silica sol castable could be dried in 5 minutes by 900°C heating with no explosion, that is to say, the drying time decreased by two thirds with silica sol castable (Fig. 4). Fig. 5 shows the change of water vapor pressure in the materials during heating. As shown in this figure, the water vapor pressure generated in the silica sol castable is very much lower than low cement castable. Based on these results, it is thought that silica sol castable is thought to require only two thirds the drying time of low cement castable also in actual use, if it is dried under the proper conditions.

3. 2 Durability

Fig. 6 shows the corrosion test results. Silica sol castable shows better corrosion resistance, if the index number of the corrosion volume of a low cement castable (LC) is 100, the index number of SS1 (silica sol castable) is 91. Silica sol castable doesn't contain cement, and this is thought to be one of the cause of high corrosion resistance. Table 3 shows the physical properties after heating. It is thought that there will be no problems with the properties of silica sol castable after heating because they are almost the same as the properties of ordinary low cement castable.

4. Conclusion

We examined the trough castable with silica sol binder for rapid drying and got the following conclusions.

Table 3 Physical properties of tested samples

		LC	SS1	SS2
MOR after curing / MPa	25°C-24h	2.15	0.52	0.59
	40°C-24h	2.31	1.32	1.45
MOR after heating / MPa	105°C-24h	4.4	2.7	3.3
	1000°C- 3h	3.0	5.8	8.1
	1500°C- 3h	2.4	4.7	3.9
CCS after heating / MPa	105°C-24h	25.2	13.1	21.7
	1000°C- 3h	39.2	33.2	39.8
	1500°C- 3h	13.5	23.8	25.6
Apparent porosity after heating / %	105°C-24h	13.3	13.0	12.1
	1000°C- 3h	16.4	15.7	14.6
	1500°C- 3h	15.9	15.0	14.8

得た。

- ・シリカゾル系は低セメント系と比較して優れた乾燥性を有している。比較的大きな気孔が多く存在することに起因して通気性が著しく高いことがその主たる要因と考えられる。
- ・シリカゾル系は低セメント系よりも爆裂の危険性が非常に低いため、急乾燥することが可能であり、乾燥時間はセメント系の3分の2程度まで短縮できる可能性がある。
- ・耐食性はセメント系と同等以上であり、実炉における耐用性において大きな問題はないと考えられる。

- ・Silica sol castable has higher drying ability than low cement castable. This is thought to be because silica sol castable has much higher air permeability due to the existence of large sized pores.
- ・Silica sol castable can be dried more rapidly than low cement castable because of low risk of steam explosion during heating. There is a good possibility to shorten drying time to two thirds that of low cement castable.
- ・Silica sol castable has the same or higher corrosion resistance compared with low cement castable, therefore, it is thought that there will be no problems in actual service life.

References

- 1) M.R.Ismael, R.Salomao, V.C.Pandolfelli : Refractories Manual, pp34-39 (2007)
- 2) H. Sasaki : The 73rd Refractory Committee Report (2), pp61-69 (2002)