

易乾燥性粉末バインダーを適用したゲルボンド流し込み耐火物の開発

Development of gel-bond castable refractories with easy drying powdery binder

山田啓介*, 神尾英俊**, 江上雅之***

Keisuke YAMADA *, Hidetoshi KAMIO ** and Masayuki EGAMI ***

要 旨

一般的な不定形耐火物は爆裂防止のために、長時間の乾燥工程が必要となる。この乾燥工程を短縮するために、シリカゾルが適用されることがあるが、シリカゾルは溶液バインダーのため、管理や施工の煩雑化が課題となる。この課題を解決するために、一般的な不定形耐火物と同様に水で混練が可能で、シリカゾルと同じ易乾燥性を備えた新規粉末バインダーを開発した。このバインダーを適用した材料を使用することで、乾燥工程を短縮でき、CO₂ 排出量や燃料費削減、操業機会損失抑制につながる。

Abstract

Conventional castable refractories require a lengthy drying process to prevent explosions. While silica sol can reduce drying time, its liquid nature complicates handling and application. To solve this problem, we have developed a novel powder binder that can be mixed with water like conventional castable refractories and has the same rapid-drying property as silica sol. Materials using this binder greatly shorten the drying process, which helps reduce CO₂ emissions and loss of operational opportunities.

1 緒言

耐火物に求められるニーズには操業機会損失抑制のために、施工工期短縮と高耐用化が挙げられる。流し込み不定形耐火物の施工は混練・成形工程は短いですが、乾燥は爆裂防止のために長い工程が設けられ、施工工期の大半を占めている。そこで、工期短縮のために、爆裂をすることなく乾燥工程を短縮できる技術が求められている。また、最近ではSDGsやカーボンニュートラルの観点からもそのニーズが高まり、盛んに研究が行われている¹⁻⁴⁾。

前田ら⁵⁾は、不定形耐火物の乾燥中に発生する応力が耐火物の破壊強度を超えるときに爆裂が起こるとし、その発生応力は水蒸気圧により発生する応力、温度勾配により発生する熱応力、そして拘束力などの外力より発生する応力から構成されると述べている。このうち、水蒸気圧による発生応

1 Introduction

Needs for refractories include shortening construction periods and extending service life to suppress lost production opportunities. For castable refractories, the mixing and placing steps are short. Still, a long drying step is required to prevent explosive spalling; this drying period consumes most of the construction schedule. Therefore, technologies that can shorten the drying process without causing explosive spalling are in demand to reduce construction time. Recently, demand has also increased from the perspective of the SDGs and carbon neutrality, and active research is being conducted¹⁻⁴⁾.

Maeda et al.⁵⁾ reported that explosive spalling occurs when stress generated during drying of castable exceeds their fracture strength, and that the generated stresses consist of stress from water vapor pressure, thermal stresses caused by temperature gradients, and stress from external forces such as restraint. To greatly reduce stress generated by water

* 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 Laboratories
** 技術研究所 共通基盤研究センター センター長 Center Manager, Fundamental Technology Research Center, Technical Research Laboratories
*** 技術研究所 所長 Senior General Manager, Technical Research Laboratories

力を大幅に低減するために、通気性を大幅に向上できるゲルボンド流し込み材の開発が行われ、ここでは、シリカゾルがバインダーとして用いられている⁶⁻⁸⁾。それはナノオーダーのシリカ粒子が分散した液体バインダーであり、混練時に多価イオンを溶出する硬化剤の少量添加によりゲル硬化可能である。シリカゾルをバインダーとして用いた場合、緻密な結晶性水和物が形成されず、また、マイクロクラックの形成による通気性の向上により、乾燥性が高い⁹⁾とされている。また、CaOを含まないため、低融点化合物が生成されず、熱間強度や耐熱スポーリング性が高いという利点¹⁰⁾も持ち、且つ乾燥工程短縮を可能とするものである。

しかしながら、前述したようにシリカゾルは液体バインダーであるため、アルミナセメントを使用し現地の水で混練される一般的な流し込み材と比べて、材料とバインダーが別々であることにより生じる管理や施工の煩雑さが課題となっていた。

そこで、本報告ではシリカゾルの急速乾燥が可能で、CaO含有量を最小化できるという利点を維持しながら、施工や管理が従来の流し込み材と同程度に簡便でさらに使いやすい新規易乾燥性粉末バインダーを開発したため、従来バインダーであるシリカゾルやアルミナセメントを用いた材料との特性比較を実施した内容について報告する。

2 実験

2・1 供試材料および特性評価内容

表1に供試材料のバインダー種と化学成分、添加水分量を示している。材料名はそれぞれ易乾燥性粉末ゲルボンドバインダーをPGB、シリカゾルをSS、そしてアルミナセメントをCACとする。PGBはCACと同様に水で混練し、CaO量をSSとほぼ同程度に低減している。混練した各サンプルについて、所定のサイズの型枠に流し込み、表面をビニールシートで覆うことにより、表面からの脱水を抑制しながら20℃×24h養生した。一般物性として、110℃×24h乾燥後と1000、1400℃の各温度で3h焼成後、残存線変化率、常温曲げ

vapor pressure, gel-bond castable with greatly improved permeability has been developed, in which silica sol has been used as the binder⁶⁻⁸⁾. Silica sol is a liquid binder in which nanoscale silica particles are dispersed and can be gelled and hardened by adding a small amount of a hardening agent that releases multivalent ions during mixing. When silica sol is used as the binder, dense crystalline hydrates are not formed, and drying performance is reported to be high because permeability is increased by the formation of microcracks⁹⁾. In addition, because silica sol contains no CaO, low-melting compounds are not formed¹⁰⁾, giving advantages such as high hot strength and good thermal spalling resistance, while enabling shortening of the drying step.

However, as noted above, because silica sol is a liquid binder, compared with typical castables that are mixed with calcium alumina cement and site water, the fact that the materials and binder are handled separately has posed challenges in management and construction complexity.

In this report, we describe the development of a novel easy-drying powdery binder that retains the advantages of silica sol quick drying capability and minimizes CaO content while making handling and site work as simple and convenient as for conventional castables. We present a comparative evaluation of the properties of castable using this new powdery binder versus materials prepared with conventional binders, namely silica sol and calcium alumina cement.

2 Experimental

2・1 Test materials and experimental procedure

Table 1 shows the binder types, chemical compositions, and added water amounts of the test materials. The materials are named as follows: easy-drying powdery gel-bond binder as PGB, silica sol as SS, and calcium aluminate cement as CAC. PGB was mixed with water in the same way as CAC, and the CaO content was reduced to a level approximately equal to that of SS. The mixed sample was cast into molds of specified sizes and cured at 20℃ for 24 h while covered with a vinyl sheet to suppress dehydration from the surface. After drying at 110℃ for 24 h and firing for 3 h at 1000℃ and 1400℃, the permanent linear change, modulus of rupture, compressive strength, and apparent porosity (40×40×160 mm) were evaluated. In addition, under the condition of drying at 110℃ for 24 h, permeability (Ø50×20 mm), pore size distribution (15×15×15

強度、圧縮強度及び見掛気孔率 (40 × 40 × 160 mm) を評価した。また、110 °C × 24 h 乾燥後の条件で、通気率 (Ø50 × 20 mm)、細孔径分布 (15 × 15 × 15 mm) と SEM による組織観察を、1400 °C × 3 h 焼成後の条件にて XRD による結晶相同定を実施した。尚、上記 () 内は各試片サイズを示す。

mm), and microstructure observation by SEM were carried out, and under the condition of firing at 1400 °C for 3 h, crystal phase identification by XRD was performed. Note that the dimensions in parentheses indicate the specimen sizes.

Table 1 Binder type, composition and required contents of water or silica sol for samples, PGB, SS and CAC

Sample		PGB	SS	CAC
Binder type		Powder Gel bond	Liquid Silica sol	Powder Calcium alumina cement
Composition / mass%	Al ₂ O ₃	74	74	75
	SiO ₂	19	20	17
	CaO	0.4	0.3	1.4
	others	6.6	5.7	6.6
Water / mass% (outer percentage)		6.3	6.3*	7.0

*water contained in silica sol

2・2 乾燥性評価

2・2・1 耐爆裂性評価

Ø100 × 100 mm の形状に流し込み、20°C × 24 h 養生後、事前に 700 ~ 900 °C に保持した炉に装填・急加熱を実施し、耐爆裂性を評価した。

2・2・2 発生水蒸気圧評価

急速昇温時に発生する内部水蒸気圧を推定するために、Ø100 × 100 mm の形状の中心部に熱電対と電気抵抗測定用の電極を埋め込んだ試験片を用いて、評価した^{11,12)}。図 1 には評価装置試片装填状況の概要を示している。試験片が片面加熱となるように底面と側面を断熱ウールで覆った円筒型の金枠内に、20 °C × 24 h 養生後の試験片をセットし、事前に 850 °C に保持した電気炉に装填した際の材料内部の温度変化と電気抵抗値を評価した。電気抵抗値から材料内部の含水状態を評価できる。加熱乾燥時に発生する水蒸気圧は脱水が

2・2 Drying performance

2・2・1 Explosive spalling

The sample was cast into molds of Ø100 × 100 mm, cured at 20 °C for 24 h, then loaded into a furnace that had been preheated and held at 700–900 °C and subjected to rapid heating to evaluate explosive spalling resistance.

2・2・2 Internal vapor pressure

To estimate the value of internal vapor pressure generated during quick drying, specimens (Ø100 × 100 mm) with a thermocouple and electrodes for electrical-resistance measurement embedded at the center were used for evaluation^{11,12)}. Figure 1 shows a schematic cross-section of view of the testing setup. A specimen that had been cured at 20 °C for 24 h was set inside a cylindrical metal frame whose bottom and sides were wrapped with insulation wool so that only one face would be heated. The specimen was loaded into an electric furnace that had been pre-stabilized at 850 °C, and the temperature change inside the material and the electrical resistance were recorded. The water content state inside the material can be evaluated from its electrical resistance. Because

完了するまでは飽和蒸気圧に一致する¹³⁾ため、電気抵抗値と熱電対から乾燥終了温度を読み取り、以下に示す(1)式(Tetensの式)から求められる各温度: T (°C)における飽和水蒸気圧: E(T)の値から試片内部の発生推定水蒸気圧を算出した。

$$E(T) = 6.11 \times 10^{\frac{7.5T}{(T+237.3)}} \times 10^{-4} / \text{MPa} \quad (1)$$

the internal vapor pressure generated during drying by heating is equal to the saturation vapor pressure until dehydration is complete¹³⁾, the finishing point of drying temperature was determined from the electrical resistance and the thermocouple, and the estimated internal vapor pressure of the specimen was calculated from the saturation vapor pressure E(T) at each temperature T (°C) obtained using equation (1) below (Tetens' equation).

$$E(T) = 6.11 \times 10^{\frac{7.5T}{(T+237.3)}} \times 10^{-4} / \text{MPa} \quad (1)$$

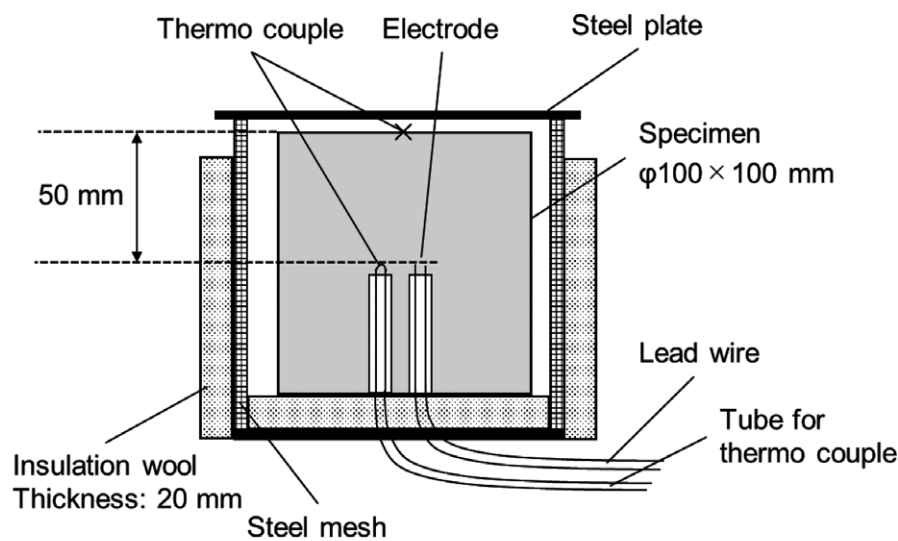


Fig. 1 Schematic cross section view of the testing setup to estimate value of internal vapor pressure developed during drying process.

2・2・3 施工体を模擬した片面加熱評価

実施工体厚みを想定した片面加熱試験を実施した。図2(a)に試験施工体とハッチをつけた縦中心面と中心部を示し、(b)に拡大した中心面における温度及び水蒸気圧の測定点の詳細を示している。厚みを200 mmとし、図右側の加熱面から50, 100, そして150 mm位置にそれぞれ熱電対を、そして100 mm位置に発生水蒸気圧測定のためにオイルを充填したパイプをセットした。発生水蒸気圧は圧力計により計測した。評価した材料はPGBとSSとし、17 °C × 24 h養生後、加熱面のみ脱枠し、さらに同条件で24 h養生した後、片面加熱

2・2・3 One-sided drying simulating an actual construction body

A one-sided heating test was carried out assuming the thickness of an actual construction element. Figure 2(a) shows the test specimen with a hatch on the vertical center plane and the central portion, and (b) gives an enlarged view of the measurement points for temperature and vapor pressure on the center plane. The specimen thickness was 200 mm; thermocouples were placed at 50, 100, and 150 mm from the heated face on the right side of the figure, and at the 100 mm position, a pipe filled with oil for measuring generated vapor pressure was installed. The generated vapor pressure was measured with a pressure gauge. The materials evaluated were PGB and SS. After curing at 17 °C for 24 h, the

を実施した。加熱条件は 500 °C まで 1 h で昇温・保持し、加熱保持中の発生水蒸気圧と施工体内部温度を測定した。

formwork was removed from the heated face only, and after an additional 24 h curing under the same conditions, one-sided heating was performed. The heating schedule increased to 500 °C within 1 h and was held at that temperature; the generated vapor pressure and internal temperatures of the specimen were measured during the heating and hold period.

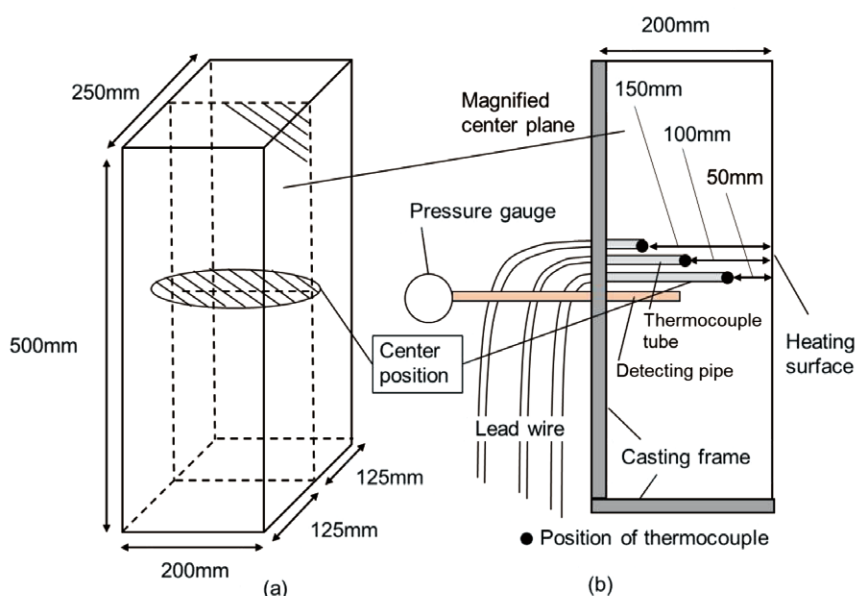


Fig. 2 Casting image of the actual construction body (a) showing vertical hatched center plane and center position, and magnified center plane (b) showing detail of detection point for measurements of temperature and vapor pressure.

2・3 耐熱スポーリング性評価

試験装置及び方法を図 3 に模式的に示している。加熱は急加熱できるプロパン-酸素バーナーで行い、遮熱煉瓦を加熱面側の外周に配置し、側面への火炎の回り込みを防いだ。片面加熱により高温から低温の領域となる試料側面の撮影は、試料が冷えないように、撮影時にのみ移動する断熱材を設置して実施し、また温度は非接触式赤外線温度計により測定した。ひずみ量は、この面のデジタルカメラによる撮像データをデジタル画像相関法により処理し、ひずみ変形前後の変位と初期長さから算出した¹⁴⁾。亀裂発生時にはひずみ量が増大し、亀裂幅、長さの定量的評価が可能である。各材料は 110 °C × 24 h 乾燥後、1400 °C × 3 h 焼成した。熱スポーリング試験片の形状は 230 ×

2・3 Thermal spalling

Figure 3 shows a schematic image of the equipment for the thermal spalling test. In the test, one side (heating surface) of the sample with a prismatic shape was quickly heated by a propane-oxygen gas burner. The thermal insulation brick with the longer side of the heating side of the sample was arranged on the front of the heating side to prevent the burner flame from going around to the other sides. In one of the side surfaces other than the front heating surface, there is a temperature gradient from high in the front heating surface to low in the back side surface, which generates thermal stress to give strain to the sample. The photographs were taken in such side surface with certain intervals. The side surface is covered by the heat-insulating material, which is removed just at the time of photographing to prevent the sample cooled from unfavorable direction. Then, the amount of strain was calculated from the

114 × 65 mm で、**図 3** に示す加熱面は 230 × 65 mm、撮像面は 230 × 114 mm とした。試験は昇温速度 200 °C · min⁻¹ で 1500 °C まで加熱し、10 min 保持、その後 10 min 冷却するサイクルを 6 回繰り返した。その際に計測した温度パターンの一例を**図 4** に示す。試験中の撮像間隔は 67 s とし、2 回目の 1500 °C × 10 min 加熱保持後である 2546 s 後、加熱、冷却を行い、4 回目の保持後である 5628 s 後、さらに 6 回目の保持後である 8777 s 後のひずみ分布を測定した。なお、これらのひずみ分布の出力時期を**図 4** の温度パターン上に丸印として示している。材料の耐熱スポーリング性を定量的に評価する亀裂指数は、ひずみ分布図から x 方向と y 方向のひずみ量を算出し、以下の式 (2) のように定義した。

$$\text{亀裂指数} = (\text{全評価点の} 2\% \text{以上のひずみ量の総和}) / (\text{全評価点の数}) \quad (2)$$

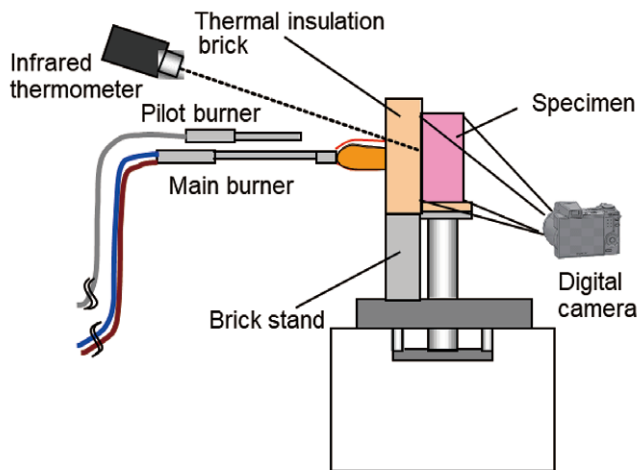


Fig. 3 Scheme of experimental set-up for thermal spalling test equipment.

displacement before and after deformation due to thermal stress and the initial length by processing the image data of the sample using the digital image correlation method¹⁴⁾. The sample was a 230 × 114 × 65 mm prismatic shape, with heat treatments of drying at 110 °C for 24 h and then firing at 1400 °C for 3 h. The heating front surface of the thermal spalling test was 230 × 65 mm, as shown in **Fig. 3**, and the side surface photographed by a digital camera was 230 × 114 mm. An example of the temperature change given to the sample is shown in **Fig. 4**, where the temperature was raised to 1500 °C at the heating rate of 200 °C · min⁻¹, kept for 10 min, and then cooled for 10 min. The thermal cycle was repeated six times in the test. The strain distribution kept count at the timings of 2546 s after the second holding at 1500 °C for 10 min, 4079 s after the fourth holding at 1500 °C for 10 min, and 8777 s after the sixth holding at 1500 °C for 10 min, respectively, with the photographing interval of 67 s. The crack index, as one of the measures of the thermal spalling resistance, was defined as the following equation (2) by calculating the amount of strain in x- and y-directions in the strain distribution.

$$\text{Crack index} = (\text{Total sum of strains higher than } 2\% \text{ at the whole detecting positions}) / (\text{Total number of detecting positions}) \quad (2)$$

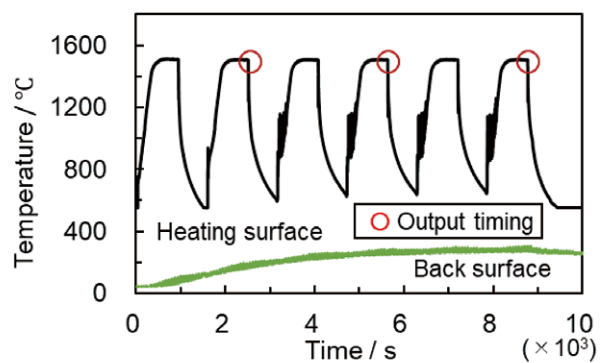


Fig. 4 Heating pattern in thermal spalling test, showing measured time-temperature relationship for both heating and back surfaces during the test.

3 結果

3・1 流動性及び通気率

表 2 は各材料を混練した際の流動性と通気率の測定結果を比較している。流動性は 3 種の材料でほぼ同等であった。また、通気率は、PGB は SS とほぼ同レベルであったが、CAC は両者に比べてかなり低い値であった。これは後述 (表 3) する乾燥時の収縮率の違いを反映するものである。

3 Results

3・1 Flowability and permeability

Table 2 compares the measured flowability when mixed and the permeability of each material. The flowability was nearly the same for the three materials. As for permeability, PGB was at almost the same level as SS, whereas CAC exhibited a considerably lower value compared with the other two. This reflects the differences in drying shrinkage described later (Table 3).

Table 2 Comparison of flowability of castable and their permeability after drying at 110 °C for 24 h

Sample		PGB	SS	CAC
Flowability / mm	Free flow	146	145	146
	Tapping flow	176	173	187
Permeability / $\times 10^{-16}\text{m}^2$		65	70	3

3・2 基礎物性

残存線変化率 (PLC)、見掛気孔率 (AP)、常温曲げ強度 (MOR) そして、圧縮強度 (CS) を 110 °C \times 24 h 乾燥後 (I)、1000 °C \times 3 h 焼成後 (II) そして、1400 °C \times 3 h 焼成後 (III) の各状態で測定した結果を表 3 に示している。PGB は CAC に比べ、110 °C 乾燥後の収縮率が大いだが、SS よりはずかに小さい結果であった。SS は乾燥時に収縮を生じてマイクロクラックを形成し、通気性が向上するが、PGB も同じ現象が生じていることが予測できた。実際に、PGB は CAC に比べ、大幅に通気率が向上しており、SS と同等の値であった (表 2)。1400 °C 焼成後では、CAC は PGB や SS よりも収縮が大きい結果であるが、これは Al_2O_3 - SiO_2 - CaO 系の低融点化合物が生成されるためであると考えられる。また、常温曲げ及び圧縮強度においては、110 °C 乾燥後では、PGB は SS や CAC に比べ劣るものの、1000 °C、1400 °C 焼成後においては、遜色ない強度を発現している。

3・2 Physical property

Table 3 shows the result of measurement in the permanent linear change (PLC), apparent porosity (AP), modulus of rupture (MOR), and compressive strength (CS) for all the samples with heat treatment condition of drying at 110 °C for 24 h (I), after firing at 1000 °C for 3 h (II), and after firing at 1400 °C for 3 h (III). Compared with CAC, PGB showed a larger shrinkage after drying at 110 °C, although it was slightly smaller than that of SS. SS undergoes shrinkage during drying that produces microcracks and thus increases permeability; the same phenomenon was expected to occur in PGB. In fact, PGB showed a large improvement in permeability compared with CAC and had values comparable to those of SS (Table 2). After firing at 1400 °C, CAC exhibited larger shrinkage than PGB and SS, which is thought to be due to the formation of low-melting compounds in the Al_2O_3 - SiO_2 - CaO system. As for room-temperature flexural and compressive strengths, PGB was inferior to SS and CAC after drying at 110 °C, but after firing at 1000 °C and 1400 °C, it exhibited comparable strength.

Table 3 Comparison of basic physical properties for tested samples PGB, SS and CAC heat-treated at 110 °C×24 h (I), 1000 °C×3 h (II) and 1400 °C×3 h (III)

Sample	PGB			SS			CAC		
	I	II	III	I	II	III	I	II	III
PLC* / %	-0.25	-0.29	0.26	-0.30	-0.36	0.28	-0.02	-0.07	0.08
AP** / %	19.8	20.7	21.0	18.6	17.8	18.4	18.4	21.4	20.5
MOR*** / MPa	1.8	7.0	6.3	4.0	8.7	8.1	3.4	10.2	9.2
CS**** / MPa	9.5	55.4	54.9	21.4	68.4	73.9	15.3	69.2	55.6

*Permanent linear change, **Apparent porosity, ***Modulus of rupture, ****Compressive strength

3・3 乾燥性評価

3・3・1 耐爆裂性評価結果

耐爆裂性評価結果を表4に示す。CACは700 °Cで爆裂したが、PGBとSSは900 °Cでも爆裂せず、PGBがSSとほぼ同等の耐爆裂性を有していると言える。

3・3 Drying performance

3・3・1 Explosive spalling

Table 4 shows the results of the explosive spalling test. CAC exploded at 700 °C, whereas PGB and SS did not even at 900 °C; thus, PGB can be said to have explosive spalling resistance virtually equivalent to that of SS.

Table 4 Results of explosive spalling test at 700~900 °C

Temperature / °C	Sample	PGB	SS	CAC
	700	○	○	×
	800	○	○	—
	900	○	○	—

○ : No explosion × : Explosion

3・3・2 発生水蒸気圧評価結果

図5(a)～(c)にそれぞれPGB、SSそしてCACの各サンプルにおいて、Ø100×100 mmの試片を850 °Cに保持した電気炉に装填した際の試片表面温度、図1に示した試片中心部の温度、電気抵抗値及び推定水蒸気圧の時間に対する変化を、また、表5に各試片の乾燥終了時における温度と最大推定水蒸気圧の値を比較している。各試片とも加熱開始から表面温度はほぼ同様に上昇しているが、中心部温度はCACのみがやや高い勾配で上昇するが、PGBとSSはそれより低い勾配でゆっくりと上昇した。CACでは約1200 sで電気抵抗値の上昇と中心温度の時間-温度曲線に屈曲点の確認さ

3・3・2 Internal vapor pressure

Figure 5 (a)~(c) shows, for PGB, SS, and CAC samples, respectively, the time-temperature relationship of specimen surface temperature when Ø100 × 100 mm specimens were loaded into an electric furnace held at 850 °C, the specimen-center temperature (as shown in Fig. 1), electrical resistance, and estimated vapor pressure. Table 5 compares the center temperature at drying completion and the maximum estimated vapor pressure for each sample. For all samples, the surface temperature rose almost identically after heating began, but the center temperature of CAC rose with a somewhat steeper gradient, whereas PGB and SS rose more slowly with a lower gradient. In CAC, an increase in electrical resistance and the inflection point in the time-temperature curve for the body center were observed

れた。これは試片中心部で乾燥が終了したことを示すもので、表 5 に示すその中心温度は 198.5 °C であり、発生推定水蒸気圧は 1.49 MPa と見積もられた。一方、PGB と SS は両者でほぼ同じ挙動を示し、乾燥開始から約 700 s で約 100 °C に到達し、約 1200 s 程度までその温度を維持しており、そこから電気抵抗値の上昇と中心部温度における屈曲点が確認でき、最大推定水蒸気圧はほぼ無視できるほどに低い値であった。これらの結果から PGB は SS と同様に水蒸気圧による爆裂発生リスクは極めて低いと考えられた。

at about 1200 s. This indicates that drying at the specimen center had finished; the center temperature at that point was 198.5 °C, and the estimated vapor pressure was 1.49 MPa (Table 5). By contrast, PGB and SS showed almost the same behavior: they reached about 100 °C around 700 s after the start of drying and maintained that temperature until about 1200 s. After which an increase in electrical resistance and the inflection point in the center temperature were observed. Their estimated vapor pressures were negligibly low. From these results, PGB, as with SS, was considered to have an extremely low risk of spalling due to vapor pressure.

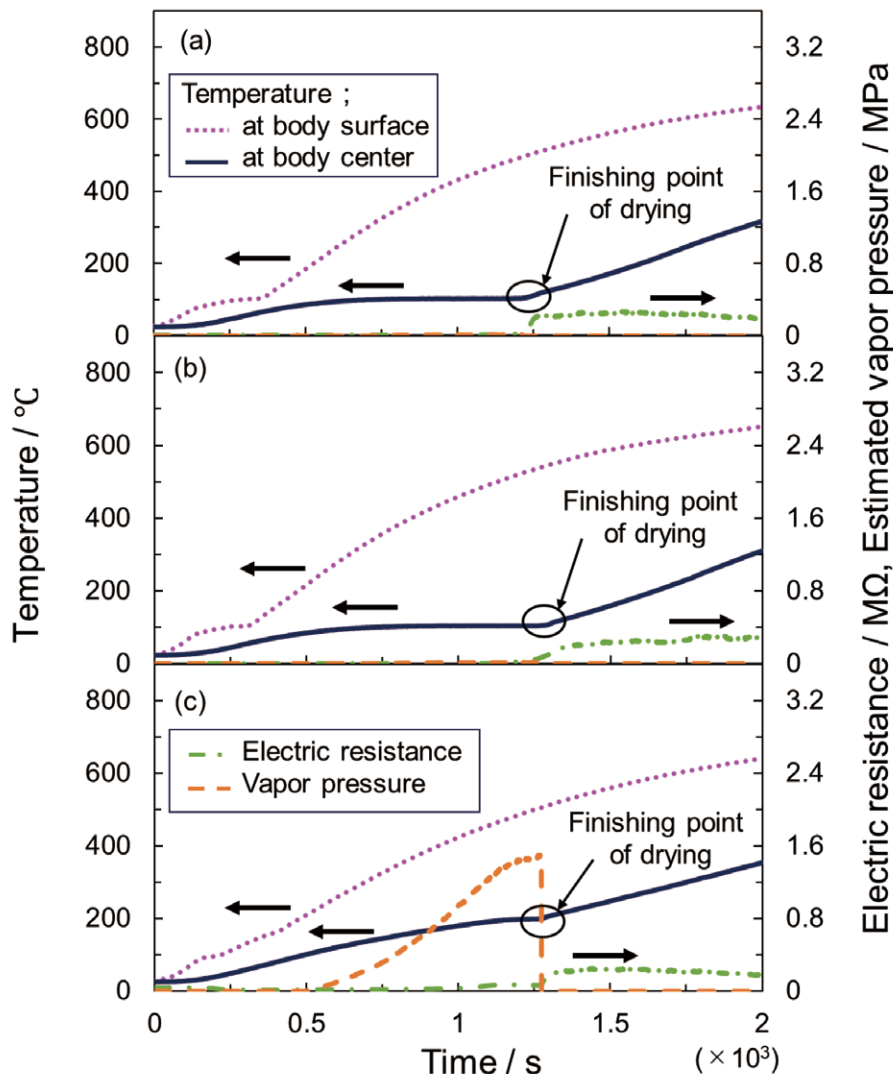


Fig. 5 Time-temperature relationship measured at both surface and center of specimen body, and variation of electric resistance and vapor pressure during heating at 850 °C for the samples (a) PGB, (b) SS and (c) CAC. Inflection point appeared in the time-temperature relationship indicated finishing point of drying.

Table 5 Comparison of temperature and pressure at finishing point of drying for the samples

Sample	PGB	SS	CAC
Temperature / °C	103.5	103.0	198.5
Estimated vapor pressure / MPa	0.02	0.01	1.49

3・3・3 施工体を模擬した片面加熱評価結果

これまでの結果から CAC は PGB と SS に比べ水蒸気圧が高く、耐爆裂性が低いため、ここでの評価対象から外した。図 2 に示した厚み 200 mm の模擬施工体における片面加熱試験結果として、図 6 (a), (b) に 1 h で 500 °C まで昇温・保持した際の表面の温度、そして加熱面から 50, 100, そして 150 mm 各位置の時間 - 温度曲線と実際に発生した水蒸気圧測定結果を、それぞれ PGB と SS について示している。加熱面から 50, 100, そして

3・3・3 One-sided drying simulating an actual construction body

From the results so far, CAC exhibited higher vapor pressure and lower spalling resistance than PGB and SS and was therefore excluded from further evaluation here. As the one sided heating test results for the 200 mm thick mock specimen shown in Fig. 2, Fig. 6 (a) and (b) present, for PGB and SS respectively, the surface temperature during the 1h heating ramp to and hold at 500 °C, the time-temperature curves at 50, 100, and 150 mm from the heated face, and the measured vapor pressures that actually occurred. At the 50, 100, and 150 mm

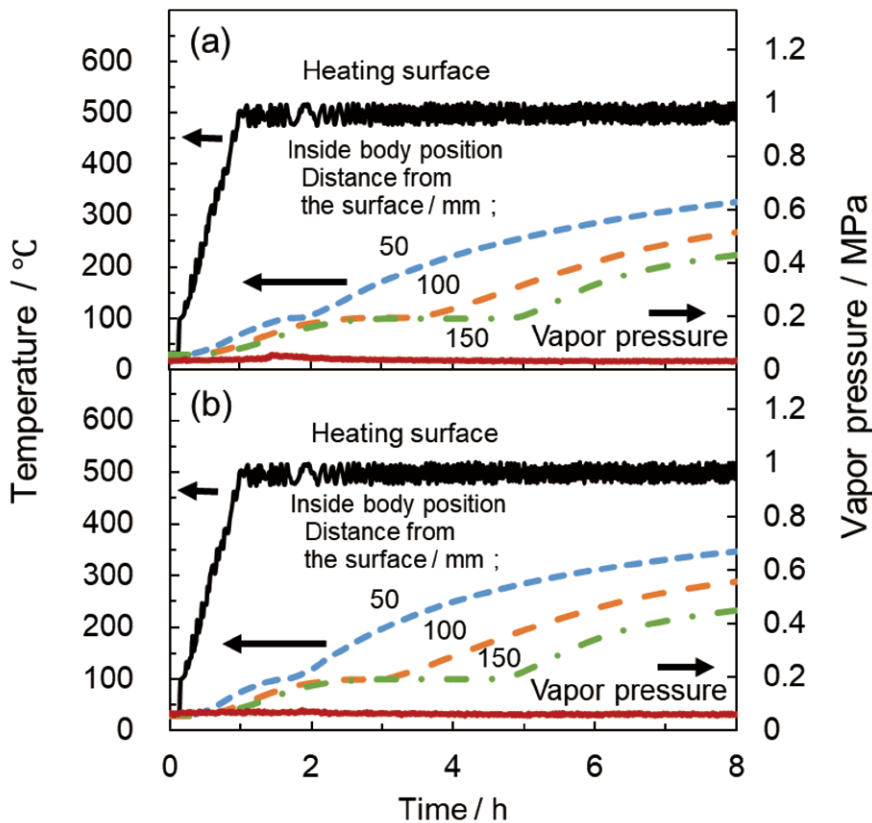


Fig. 6 Results of one-side heating test with actual size model construction body of castable refractories are shown for (a) PGB and (b) SS, respectively, as the time-temperature relationship measured at the surface and the inside body positions of 50, 100 and 150 mm apart from surface and developed vapor pressure in the body center of castable.

150 mm 各位置での時間 - 温度曲線において PGB と SS とともに 100 °C を保持し、水蒸気圧の発生は見られなかった。また、試験後試片加熱面において、亀裂や剥離も見られずに健全な状態を維持していた。

3・4 耐熱スポーリング性評価結果

図 4 に示した出力時間 (○印) を I (2546 s), II (5628 s) そして III (8777 s) とした。各サンプルのひずみ分布の時間変化を図 7 (a) に、そしてそれらの結果に基づき式 (2) に従って、算出した亀裂指数の値として、図 7 (b) に示している。PGB の亀裂指数はいずれの出力時期においても最小であり、次に SS が小さく、それより 3 ~ 4 倍高い CAC に比べて耐熱スポーリング性ははるかに良好と言える。

positions from the heated face, both PGB and SS maintained 100 °C on their time temperature curves, and no vapor pressure generation was observed. After the test, the heated faces of the specimens remained sound with no cracking or delamination.

3・4 Thermal spalling

The output times (indicated by circles) shown in Fig. 4 were designated as I (2546 s), II (5628 s), and III (8777 s). The temporal changes of the strain distributions for each sample are shown in Fig. 7 (a), and the crack-index values calculated from those results according to equation (2) are presented in Fig. 7 (b). The crack index of PGB was the smallest at all output times, followed by SS, and compared with CAC, which was 3-4 times higher, PGB exhibited much better thermal spalling resistance.

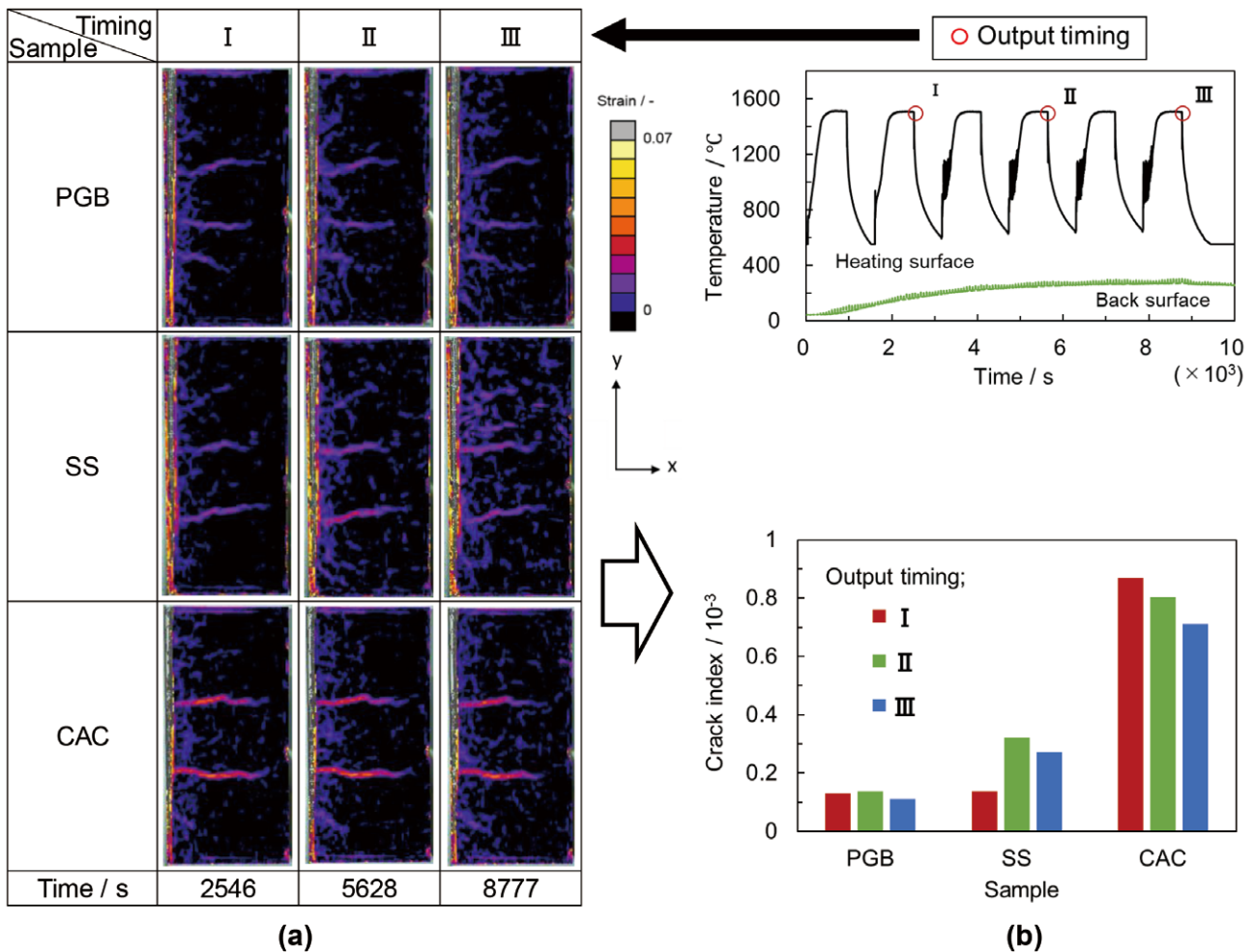


Fig. 7 Variation of strain distribution with time during thermal spalling test (a) and comparison of crack index (b) determined based on the results shown in (a), for the samples PGB, SS and CAC.

4 考察

新規開発した易乾燥性粉末ゲルボンドバインダーを適用したPGBにおいて、急速乾燥時における内部発生蒸気圧がシリカゾルを適用したSSと同等に低く、良好な耐熱スポーリング性を示した結果について考察する。CACを含めた各材料の110℃×24h乾燥後における気孔径分布の測定結果を図8(a)及び(b)に、それぞれ累積細孔容積率及び差分細孔容積と細孔直径との関係として示している。図8(b)において、顕著な違いとして、CACでは0.1~0.5 μm付近にピークが見られ、PGBとSSにはCACには見られない10~30 μm付近にピークが見られている。また、図9においてもPGBとSSは、マトリックス部にマイクロクラックの発生が確認できるが、CACには見られなかった。つまり、これらのマイクロクラックは通気パスの役割を果たしているために、CACと比べ、PGBはSSと同様に加熱時における内部発生水蒸気圧を著しく低くできており、結果として、急速昇温時においても爆裂なく乾燥が可能であったと考えられる。

4 Discussion

Discussing the results that the newly developed, easy-drying powdery gel bond binder (PGB) exhibited internal vapor pressures during quick drying as low as those of the silica sol binder (SS) and showed good thermal spalling resistance. **Figure 8 (a)** and **(b)** present the pore size distribution measurements after drying at 110 °C for 24 h for each material, including CAC, shown respectively as cumulative intrusion and Log differential intrusion versus pore diameter. A notable difference in **Fig. 8 (b)** is that CAC exhibits a peak around 0.1~0.5 μm, whereas PGB and SS show a peak around 10~30 μm that is absent in CAC. In **Fig. 9**, microcracking in the matrix is confirmed for PGB and SS but not for CAC. Because these microcracks serve as ventilation paths, PGB, as with SS, can markedly reduce the internal vapor pressure during drying compared with CAC; consequently, quick drying could be carried out without explosive spalling.

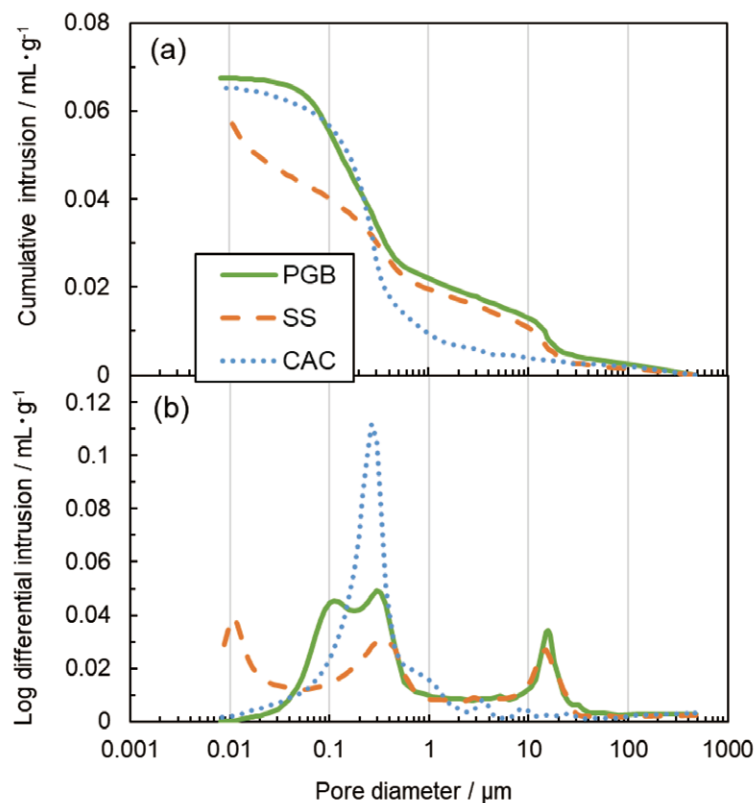


Fig. 8 Pore size distribution for PGB, SS and CAC after drying at 110 °C for 24 h.

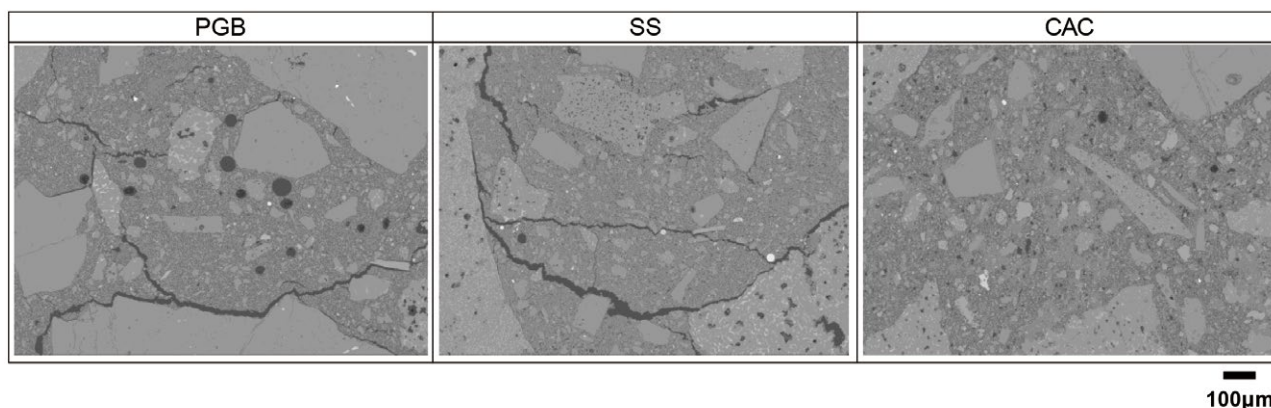


Fig. 9 SEM-micrographs for PGB, SS and CAC after drying at 110 °C for 24 h.

1400 °C × 3 h 焼成後の各材料の XRD パターンを Fig. 10 に示している。Anorthite に代表される $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CaO}$ 系低融点化合物の生成は、CaO 量が高い CAC のみに限られ、CaO 量が同程度に少ない PGB 及び SS では見られない。このことに加えて、前記のように Fig. 9 には PGB と SS のみにマイクロクラックの発生が見られ、CAC には見られなかった。これらのことから、PGB は SS と同様に低融点化合物を含まず、骨材とマトリックス間にマイクロクラックが存在しているため、熱応力の緩和につながり、CAC よりも耐熱スポーリング性に優れていたと考えられる。

このように PGB は SS の利点である急速乾燥が可能であり、耐熱スポーリング性に優れるという特性を持ちながら、通常の水で混練する流し込み材と同じように使用できるため、管理や施工の煩雑さを解消でき、より使いやすい材料であると言える。

Figure 10 shows the XRD patterns of each material after firing at 1400 °C for 3 h. Formation of low melting $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CaO}$ compounds represented by anorthite occurred only in CAC, which has a high CaO content, and was not observed in PGB, and SS, which have similarly low CaO contents. In addition, as noted above, microcracks were observed only in PGB and SS (Fig. 9) and not in CAC. From these findings, PGB, like SS, does not contain low temperature melting compounds and shows microcracks between aggregate and matrix, which helps relieve thermal stress; therefore, PGB exhibited superior thermal spalling resistance compared with CAC.

Thus, PGB combines the easy drying advantage of SS and excellent thermal spalling resistance with the convenience of being used like conventional castable materials mixed with ordinary water. This eliminates management and construction complexities and makes PGB a more user-friendly material.

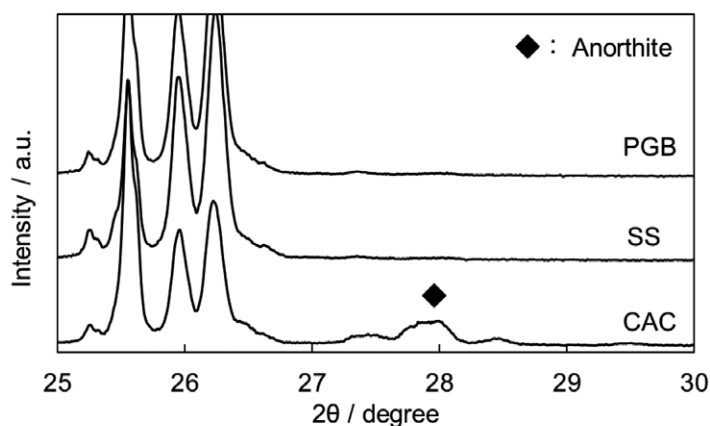


Fig. 10 XRD patterns of each sample after firing at 1400 °C for 3 h.

5 まとめ

シリカゾルと同等な易乾燥性を有し、CaO添加量を最小化できる新規易乾燥性粉末バインダーを適用した流し込み材の各種性能を従来バインダーであるシリカゾルやアルミナセメントを適用した場合と比較評価した結果、

- (1) 易乾燥性粉末バインダーを適用した流し込み耐火物はシリカゾルを適用したものと同等の易乾燥性及び耐熱スポーリング性を有することが確認できた。
- (2) 易乾燥性の発現は流し込み材の乾燥時に生成するマイクロクラックが通気パスを形成することによるものと考えられた。
- (3) 良好な耐熱スポーリング性は $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CaO}$ 系低融点化合物の生成抑制と骨材-マトリックス間に生じるマイクロクラックが熱応力緩和作用を有することによるものと考えられた。

上記の通り、易乾燥性粉末バインダーはシリカゾルの利点を持ちながら、溶液バインダーの課題である管理や施工の煩雑さを解消でき、流し込み材への適用において、各種バインダーと同等あるいはそれ以上の性能を発揮することが確認できた。今後、実炉適用を進め、施工工期短縮、SDGs やカーボンニュートラルのニーズに応えていく予定である。

文 献

- 1) 榎原 崇, 影山達也, 北村匡譜: 耐火物, **61** [4] 165-169 (2009).
- 2) 古賀正徳, 徳富篤史, 松永隆志, 西 敬, 井手浩二: 耐火物, **75** [11] 470-476 (2023).
- 3) 梅田悟史, 加藤田一平, 宮岸佳正: 耐火物, **76** [9] 437-441 (2024).
- 4) 山田隆太, 小松原清行: 耐火物, **77** [6] 266-267 (2025).
- 5) 前田榮造, 飯田正和: 耐火物, **59** [9] 512-521 (2007).
- 6) M.R.Ismael, R.D.dos Anjos, R.Salomão and V.C.Pandolfelli: Refractories Applications and News, **11** [4] 16-20 (2006).

5 Conclusion

We compared various properties of castable refractories using a novel easy-drying powdery binder — which has drying performance equivalent to silica sol while minimizing CaO addition — with those using conventional binders (silica sol and alumina cement). The results are as follows.

- (1) The castables using the easy-drying powdery binder was confirmed to have drying performance and thermal spalling resistance equivalent to that of castables using silica sol.
- (2) The development of easy drying behavior is considered to result from microcracks formed during drying of the castable, which create ventilating paths.
- (3) The observed good thermal spalling resistance is thought to arise from suppression of the formation of low temperature melting $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CaO}$ compounds and from the microcracks formed at the aggregate–matrix interfaces, which act to relieve thermal stress.

Thus, the easy-drying powdery binder retains the advantages of silica sol while eliminating the management and construction complexity associated with liquid binders, and it has been confirmed to exhibit performance comparable to or better than other binders when applied to castable. Going forward, we plan to proceed with actual furnace implementation to shorten construction time and respond to SDGs and carbon neutrality needs.

References

- 1) T. Makihara, T. Kageyama, and M. Kitamura : Taikabutsu, **61** [4] 165-169 (2009).
- 2) M. Koga, A. Tokutomi, T. Matsunaga, T. Nishi, and K. Ide: Taikabutsu, **75** [11] 470-476 (2023).
- 3) S. Umeda, I. Katouda, and Y. Miyagishi: Taikabutsu, **76** [9] 437-441 (2024).
- 4) R. Yamada, and K. Komatsubara: Taikabutsu, **77** [6] 266-267 (2025).
- 5) E. Maeda, and M. Iida: Taikabutsu, **59** [9] 512-521 (2007).
- 6) M. R. Ismael, R. D. dos Anjos, R. Salomão, and V. C. Pandolfelli: Refractories Applications and News, **11** [4] 14-20 (2006).
- 7) J. Neese, B. Kesselheim, S. Rollmann, and S. Scheffler: refractories WORLDFORUM, **11** [4] 37-43 (2019).
- 8) A. Piippo, K. Ruotanen, and N. Poutiainen: Proceedings of UNITECR 2023, pp.199-202 (2023).

- 7) J.Neese, B.Kesselheim, S.Rollmann and S.Scheffler: refractories WORLDFORUM, **11** [4] 37-43 (2019).
- 8) A.Piippo, K.Ruotanen, N.Poutiainen, E.Heikkinen and V.Visuri: Proceedings of UNITECR 2023, pp.199-202 (2023).
- 9) S.Takeuchi, S.Azukizawa, K.Watanabe and Y.Yoshimi: Proceedings of UNITECR 2023, pp.151-154 (2023).
- 10) 吉崎悦朗, 平野広文, 森口圭輔: 耐火物, **71** [3] 126-130 (2019).
- 11) 神尾英俊, 萩原世也: 耐火物, **66** [1] 38-39 (2014).
- 12) 神尾英俊: 特許第 7321638 号
- 13) 神田美津夫, 上野治幸, 木脇祐和, 江口忠孝: 耐火物, **40** [5] 270-278 (1988).
- 14) H.Kamio: Proceedings of UNITECR 2011, 2-B1-2 (2011).
- 9) S. Takeuchi, S. Azukizawa, K. Watanabe, and Y. Yoshimi: Proceedings of UNITECR 2023, pp.151-154. (2023)
- 10) E. Yoshizaki, H. Hirano, and K. Moriguchi: Taikabutsu, **71** [3] 126-130 (2019).
- 11) H. Kamio, and S. Hagihara: Taikabutsu, **66** [1] 38-39 (2014).
- 12) H.Kamio:(Japan patent) JP7321638B2
- 13) M. Kanda, H. Ueno, S. Kiwaki, and T. Eguchi: Taikabutsu, **40** [5] 270-278 (1988).
- 14) H. Kamio: Proceedings of UNITECR 2011, 2-B1-2 (2011).

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

Keisuke YAMADA, Hidetoshi KAMIO, and Masayuki EGAMI: Proceedings of the 13th Symposium on Refractories for Iron and Steel, Technical Association of Refractories, Japan (2025) pp.40-50.

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。

山田啓介, 神尾英俊, 江上雅之: 第 13 回 鉄鋼用耐火物研究会報告集, 耐火物技術協会 (2025) pp.40-50