

耐火物補修技術の紹介

Introduction of Refractory Repair Technology

高木 達也*
Tatsuya TAKAKI

古 稲 明
Akira KOINE

本 田 和 寛
Kazuhiro HONDA

抄 録

新規補修技術として、高炉樋・脱ガス・取鍋用吹付けとして実績の得られた MIS (Mist Injection Shot) 工法と、コークス炉テルミット溶射補修の2つの工法について紹介した。MIS 工法は吹付け工法の作業性・耐用改善を図っており、テルミット溶射は課題である安全性を高めた装置・材料技術である。

Abstract

Mist injection shot technology (MIS) and Ceramic Welding technology are developed as new refractory repair technology. MIS for Blast furnace trough, Degassing vessel and Steel Ladle repair. Ceramic welding for Coke oven repair. 1) MIS is designed for improvement of gunning workability and service life by new gunning equipment. 2) Ceramic welding is developed for the aim of enhancement of security. Details of these technology will be introduced in this paper.

1. MIS (Mist Injection Shot) 工法

1.1 概要

吹付け工法には、大別して乾式工法と湿式工法に分別され、これら工法には一長一短がある。各種吹付け工法の比較を図1に示す。

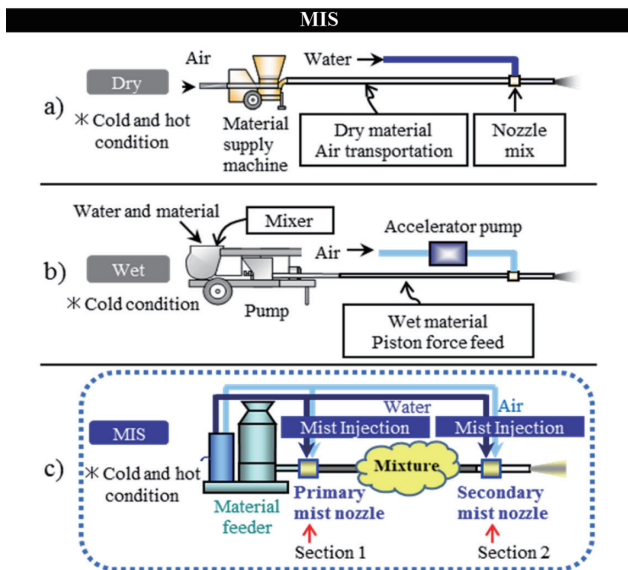


図1 各種工法の比較
Comparison of various construction methods

乾式工法は、材料粉末をタンクに入れた後に、エアによる搬送をホース先端まで行い注水するものである。施工機器の取り扱い性に優れている反面、その注水構造から水量調整が難しく多くの施工水量が必要となることから、施工体組織中に空隙が多く発生し耐用面に課題がある(図1a)。一方、湿式工法は、低水分で緻密な施工体が形成できるが、混練・圧送作業が必要であり、施工機器の清掃等に多くの手間がかかる¹⁻³⁾(図1b)。

本報の MIS 工法は、乾式工法レベルの取り扱い性で、湿式工法レベルの施工体を形成可能にした技術である(図1c)。

1.2 MIS 工法の特徴

1.2.1 MIS システム

乾式工法及び湿式工法については前述の通りであるが、MIS 工法は、エア搬送した材料粉末中に、ミスト状とした施工水(=微粒化水)を材料搬送ライン中で二段階に注水することで高圧水を効率的に添加する手法である。従って材料粉末の混練性が飛躍的に向上し、低水分での吹付け施工が可能となる。

MIS システムの機器構成は、材料粉末供給器とエア・施工水制御装置を一体化した装置本体と、材料ホース類及び材料搬送ライン中に設けられた2か所の微粒化水注水ノズ

* 黒崎播磨(株) 耐火物製造事業本部 不定形製造事業部 スタッフ 福岡県北九州市八幡西区東浜町 1-1 〒 806-8586

ルからなる(図1c 部位1, 2)。

図2に微粒化水注水ノズルの外観写真を示す。二次側のノズルについては、吹付け者の注水バルブ操作により、施工状況に応じ任意に施工水量を容易に調整可能である。

1.2.2 微粒化水の特徴

MIS工法の注水ノズルは、エアと加圧水により微粒化水を生成させる2流体ノズルである。図3にそれぞれのノズルで注水時の水粒子の平均粒径とその分布状況を示す。これは実際の材料搬送用エア供給条件下での水粒子の挙動を、位相ドップラー式粒子測定装置(TSI社、粒径測定0.5 μ m~1.0mm)を使用して解析した結果である。

MISの注水ノズルより生成される微粒化水は、その粒度分布がシャープであり、平均粒径も11 μ mと乾式注水ノズルの約1/3以下である。

MIS及び乾式注水ノズル単体での注水状況を図4に示す。乾式ノズルからは大小粒径の施工水が広範囲に分布し流れ出ているがMIS注水ノズルからは微細化された霧状

の水が噴出している。

1.2.3 微粒化水の効果

表1にMIS及び乾式注水ノズルでの、粉体流への注水状態のイメージを示す。従来の乾式工法では、その注水構造から粉体流中への施工水の分散状態が不均一かつ進入能力が低く、所定のスラリー軟度を確保するために多くの水量を必要としていた。また、材料面でも不均一な注水条件に適應させるために、施工時の水幅の確保に過剰なバインダー類添加等の工夫が必要であった。

MIS工法では、材料粉末中の微粉原料の粒径レベル以下となった微粒化水を、粉体流の円周方向からスリット状に注入している。このことにより、高速の微粒化水が粒子間をすり抜け、粉体流の中心部まで届き、瞬時に材料粉末中に施工水が行き渡り、速やかに材料粉末全体が均質な湿潤状態となる。従って、スラリー化に必要な水量のみでの施工が可能となった。

1.3 材料

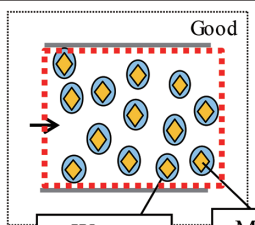
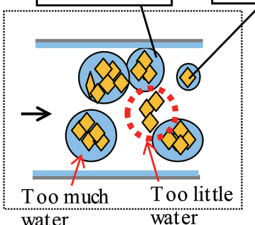
1.3.1 MIS材料の位置づけ

図5に各種不定形耐火物の施工体特性を、図6に各種吹付け補修方法と施工可能温度を示す。一般的に、不定形耐火物の施工水量とその組織には比例関係があり、これまで低水分施工による緻密質組織の形成が指向されてきた。

乾式吹付け材については、その材料選定により冷間から熱間施工へと幅広い条件での施工が可能であるが、熱間施工条件下においては吹付け水量の増加に伴い、形成される施工体組織はポーラスなものとなる。湿式吹付け材は主にセメントボンドタイプ材料が使用されており、低水分施工が可能で緻密質施工体の形成が可能であるが、冷間施工への対応が主である。

MIS材料については、MIS施工機器との組み合わせによ

表1 MISと乾式吹付けのノズル内での搬送イメージ
Material transport image of nozzle for MIS and dry gunning

Method	Material transport image	
MIS		<ul style="list-style-type: none"> • Adequate water • Even dispersion
Dry gunning		<ul style="list-style-type: none"> • Too much water or Too little water • Uneven dispersion

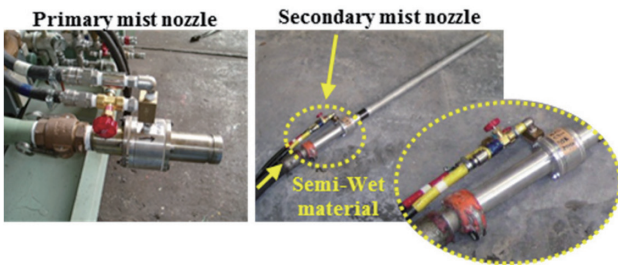


図2 噴霧ノズル外観
Mist nozzle externals

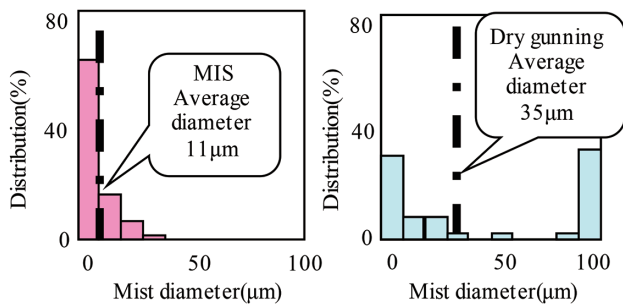


図3 MISと乾式吹付けの注水部の噴霧径
Mist diameter of water in nozzle for MIS and dry gunning

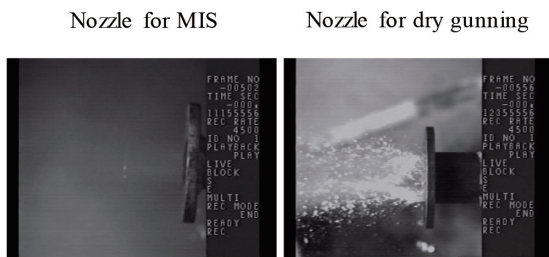


図4 MISと乾式吹付けのノズルユニット注水状況
Pouring water situation in nozzle unit of MIS and dry gunning nozzle

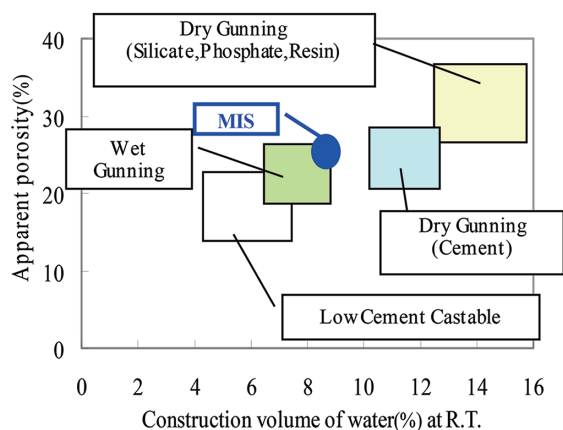


図5 各種不定形材の特徴
Characteristics of various castable refractories

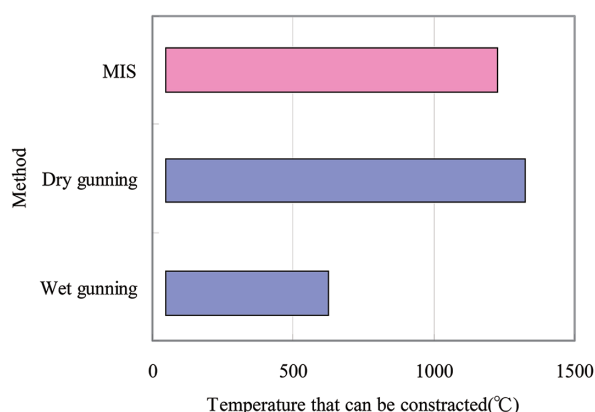


図6 施工法における吹付け可能温度
Temperature that can be gunning with construction method

り発揮される低水分吹付けによる緻密質施工体の形成と、補修面への高い密着性を指向した材料設計により、熱間補修用途において高耐用化を実現している。

具体的な手法としては、①低水分施工を成立させるために、キャストブルの低水分化思想を反映させた配合構成、②低水分での高付着性を確保するための高反応性バインダーを適用、③熱間施工時の発生蒸気圧の影響を緩和させ、施工面への密着性を高めることを目的とした脱水性に優れた施工体形成である。これらの手法により、熱間施工条件下でも良好な付着性及び耐用性を示している。

1.3.2 緻密質施工体の形成

図7に吹付け施工法と施工体特性を示す。これは、取鍋を対象とした、 Al_2O_3 - MgO 質材料においてMIS及び乾式吹付け装置を用いた時の施工水量と施工体組織を比較したものである。

MIS吹付け機+MIS材料を組み合わせることで大幅な低水分施工が可能となり、施工体組織も緻密となる。また、その他条件としてMIS吹付け機と乾式材料では、材料特性から十分な低水分施工が行えない、乾式吹付け機とMIS材料の組み合わせでは、その注水・混練能力が不十分である

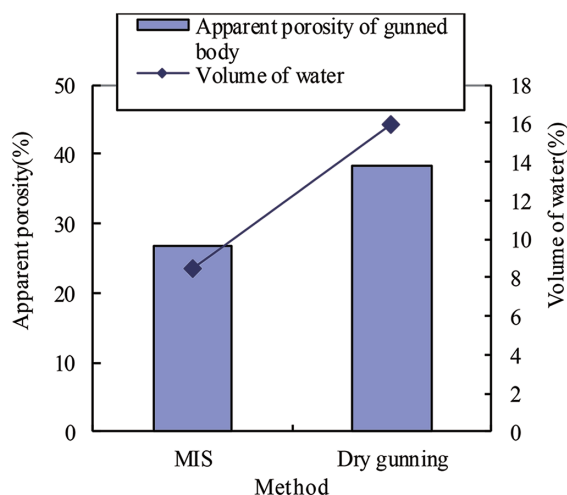


図7 補修技術と施工体特性
Repair technology and gunned body characteristic

ことから、吹付け作業性及び付着性に劣るという知見もある。

1.3.3 施工面の高付着性と高密着性

熱間補修において、吹付け施工体の損耗要因の多くは剥離である。従って高い付着性と、被補修面との接着面積を広く確保するために補修面への十分な密着性を得ることが重要になってくる。これらの解決手法として、付着性は、吹付け材スラリーの速やかなゲル化反応を、また密着性は、可能な限りの低水分施工と施工体形成後の速やかな脱水作用付与により、施工水由来の発生蒸気圧を接着界面に留めないことが挙げられる。MIS材料については、以上の観点から反応性の高いバインダーの適用及び、熱間での施工体の通気性を確保した材料構成としている。

図8に図7で使用したMIS及び乾式吹付け材の脱水性の比較データを示す。これは、吹付け軟度としたそれぞれのスラリーを金枠内に鑄込み、その直後に800℃に蓄熱された炉内へ投入し、その後の重量変化により経時的な脱水率を測定したものである。MIS材料は緻密な施工体を形成しつつも、受熱直後より速やかに脱水が進んでおり、発生蒸気圧の悪影響も緩和されるものと考えられる。

図9にMIS工法にて900℃での熱間吹付け時の施工体外観と施工面への密着状態を示す。比較例として、同一温度条件で施工した乾式工法での施工体の密着状態例も示す。MIS工法の施工体は付着状態が良好であり、また接着界面への空隙等の発生が殆ど無く補修面への密着性も高い。

1.3.4 MIS材料品質例

表2にMIS材料の品質例を示す。いずれも、緻密質かつ高強度の施工体を形成しており、 Al_2O_3 - MgO 質材料は取鍋及び真空脱ガス装置(RH)の熱間補修用として使用される。更にRHについては浸漬管内周の自動吹き等にも適用され、吹付け距離が制限されることから取鍋用と比較して

骨材（特に粒度分布）及びバインダーの配合構成を一部変更している。

Al₂O₃-SiC 質材料は高炉種での熱間補修用途としての実績がある。

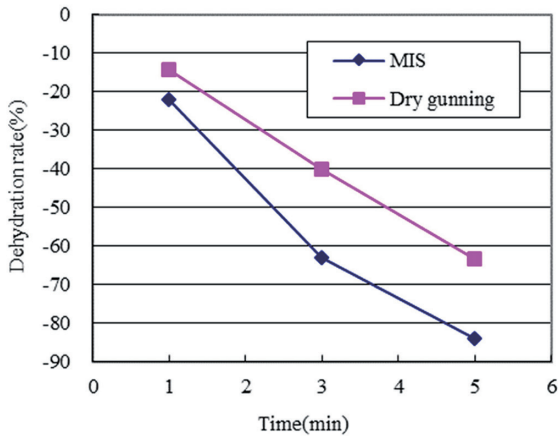


図8 MIS及び従来乾式吹付け材の脱水比較 (at 800°C)
Dehydrated comparisons of MIS and dry gunning material (at 800°C)

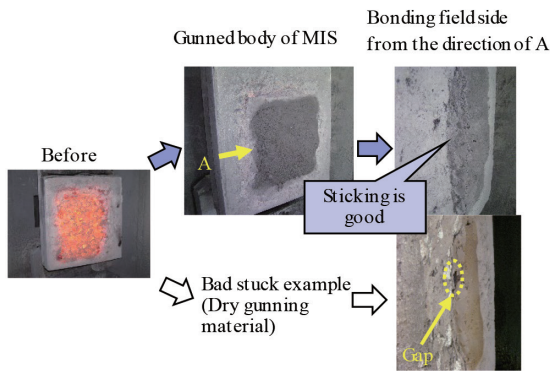


図9 MIS材の良好な付着状況 (at 900°C)
Good adhesion of MIS material (at 900°C)

1.4 耐用実績

図10, 11に取鍋及び高炉の主樋での耐用実績例を示す。いずれもオンライン補修条件下での実績値である。取鍋に

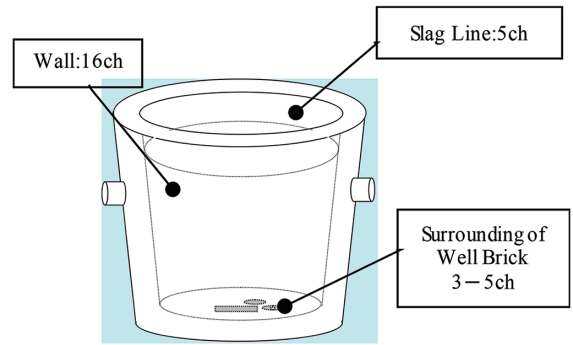


図10 取鍋でのMISの耐用(熱間)
Life of MIS gunned body in steel ladle (online repair condition)

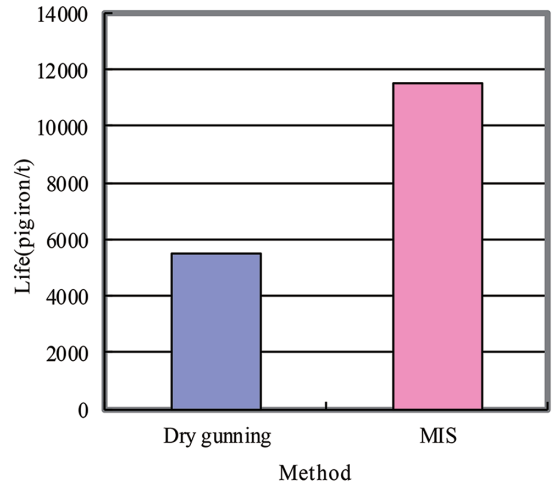


図11 主樋でのMISの耐用(上流メタルライン)
Life of MIS gunned body in main trough (metal line on the upstream side)

表2 物性と使用実績
Physical characteristics and use results

Composition		Al ₂ O ₃ -MgO	Al ₂ O ₃ -MgO	Al ₂ O ₃ -SiC
Chemical analysis (mass%)	Al ₂ O ₃	73	73	63
	SiC	-	-	25
	MgO	15	15	-
	SiO ₂	6	6	8
Grain size distribution	Top particle size	3	3	3
	+1 mm (%)	33	20	35
	-0.075 mm (%)	28	27	27
Apparent porosity (%) (°C × 3 h)		22.4 (1500)	25.2 (1500)	28.5 (1450)
Bulk density (°C × 3 h)		2.74 (1500)	2.60 (1500)	2.53 (1450)
Cross-bending strength (MPa) (°C × 3 h)		11.8 (1500)	11.5 (1500)	5.4 (1450)
Permanent linear changes (%) (°C × 3 h)		+0.15 (1500)	+0.90 (1500)	+0.56 (1450)
Principal use		Repair usage between heat of steel ladle	Repair usage between heat of ruhrstahl heraeus	Repair usage between heat of main trough

については、一般壁 16 チャージ、スラグライン 5 チャージ、敷部の羽口廻りでも 3～5 チャージと、従来乾式吹付け補修の 1.6～2 倍以上の耐用実績を上げている。主樋についても、乾式吹付け補修との比較において約 2 倍の耐用性を示しており、炉寿命延長に大きく寄与している。

2. テルミット溶射技術（安全対策）

2.1 技術概要

テルミット溶射の語源は大熱量の発熱を生じる金属 Si と酸素のテルミット反応であり、式 (1) で表される⁹⁾。特徴は、火炎溶射よりも施工が容易、乾式吹付けの様な水使用起因の耐火物損傷が無いことであり、コークス炉に有効な耐火物熱間補修法の一つとして適用されている。



一方で、金属粉 (Si) を含む材料の酸素による高速搬送、施工面での燃焼が必要であり、逆火、発火による危険と隣り合わせの工法でもある。テルミット溶射の危険性を可能な限り排除すべく、行った取組みについて述べる。

2.2 テルミット溶射メカニズム

熱間コークス炉の不定形耐火物による補修工法には乾式吹付け、火炎溶射、テルミット溶射があり各窯炉環境、補修部位、損傷形態等に応じて工法が選択される。

図 12 にテルミット溶射の原理、図 13 にテルミット溶射装置の構成を示す。テルミット溶射は Si と耐火物を混合した材料を酸素で搬送し、ノズル先端から吐出、補修面に到達した Si の酸化反応（テルミット反応）による燃焼熱が短時間で材料を熔融、施工体を形成する技術である。形成される施工体の耐用は水との反応による材料の凝集、硬化反応を利用した乾式吹付けに勝るが、プロパンと酸素の燃焼炎中で材料を比較的長時間熔融、補修面で固化させる火炎溶射には劣る。

施工開始時の Si 酸化反応には補修面からの受熱が必要であるが、補修面の温度が低い場合にはガスバーナー等、火種を準備することで施工を開始することも可能である。但し、課題として補修面の温度が低い場合には耐火物の熔融が不十分となるため、付着性、耐用共に低下する。また、ノズル先端と補修面の距離が近すぎるとリバウンド、ノズル加熱による逆火リスクが高まり、遠すぎると燃焼不十分から付着性、耐用低下となるため、距離を適正 (50～100 mm) に保つことが重要である。装置を単純、軽量とすることで容易な施工が可能である一方、施工体耐用、付着性、安全性が補修面の状態、施工者の技量に左右されることも本工法の特徴である。

2.3 安全対策

2.3.1 主なトラブルと危険性、対策

テルミット溶射における主なトラブルは、①逆火と②発

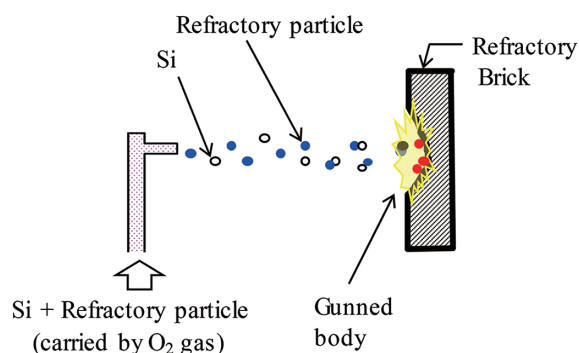


図 12 テルミット溶射の原理
Principle of thermite welding

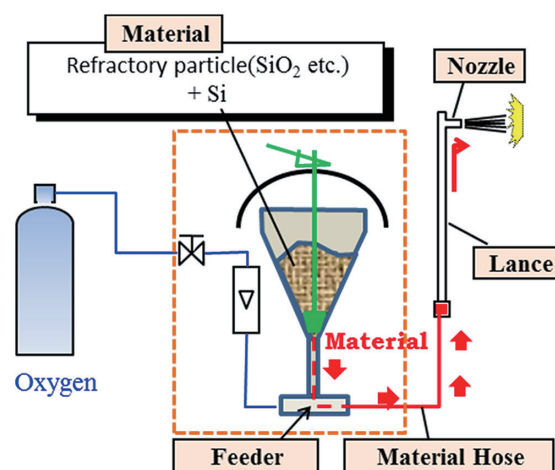


図 13 テルミット溶射装置の構成
Configuration of thermite welding apparatus

火である。いずれも発生時には大きな災害につながる可能性を秘めているが、これらに対して対策を行うことでテルミット溶射の安全性は確保できる。

①逆火はノズル内の酸素流速を材料燃焼速度が上回り逆流する現象で、リバウンド粒がノズル内に侵入する、炉内でノズル自体の温度が上がり燃焼速度が大きくなるケースが多い。逆火発生直前には多くの場合、ノズルから火花が吐出するため、それを目視することで材料搬送ラインに火種が侵入する前に酸素吐出停止操作が可能である。対策は、(i) 発生を抑制すること、(ii) 発生の前兆が確認された際の処置、(iii) 二次災害の防止が考えられる。

②発火とは材料高速搬送中に発生する火花、静電気放電を火種として搬送ライン中の材料が燃焼する現象であり、施工者にとっては何の前兆もなく突然発生するトラブルである。対策は、(i) 発生を抑制すること、(ii) 二次災害の防止が考えられる。

逆火と発火はいずれも発生した場合には材料搬送ライン中の材料が酸素雰囲気中で激しく燃焼、処置が遅れば材料ホース、材料等、装置内可燃物の燃焼のみならず、穿孔した材料ホースからの酸素、燃焼した材料噴出もあり得るため、非常に危険な状態となる。抑制と同時に発生時の早期

処置で二次災害を防止することは非常に重要である。

2.3.2 逆火対策

(1) 抑制

逆火の発生原因としては、リバウンド付着等によるノズル閉塞、材料搬送ライン摩耗破孔による酸素リーク、その他異常起因の酸素流速の低下が挙げられる。また、燃焼した材料がリバウンドとしてノズル内に侵入することも逆火の発生原因となる。また、ノズルが過剰加熱された場合にも逆火が発生しやすくなる。

逆火への装置面の対策は小さな内径のノズルを使用することである。内径が小さいことで、酸素流速が速く、逆火が抑制される。しかし逆火の抑制は装置面の対策のみでは不十分で、ノズル先端の閉塞が無いか、材料搬送ラインの摩耗が破孔するまで進行していないか、ホースの折れが無いか、材料搬送ラインの酸素圧力低下が無いか等、使用前点検、摩耗管理が必須、更にノズルが過剰加熱された場合の予備ノズルへの交換は施工者判断に頼らざるを得ないのも事実である。

(2) 発生前、発生時の早期処置

図 14 にテルミット溶射装置の概略図を示す。逆火を完全に防ぐ手段は存在しないが、発生直前には多くの場合、前兆を目視することができることから装置には酸素吐出停止操作が可能なフットペダルを搭載している。フットペダルはホースで装置と接続されており、装置から離れた位置に設置可能で、施工者は安全な位置で操作できる。施工者の判断、操作が必要ではあるものの、適切に使用することで、逆火発生前に処置、発生した場合でも早期に処置、二次災害の防止が可能である部位から構成されている。

2.3.3 発火対策

(1) 抑制

発火の発生原因としては、材料と搬送ラインの衝突火花、

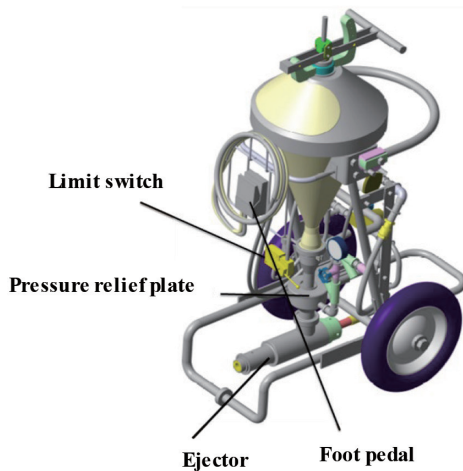


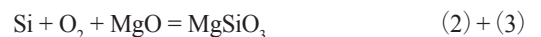
図 14 テルミット溶射装置の概要
Overview of thermite welding apparatus

摩擦等に起因した静電気が挙げられる。

燃焼の三要素は熱源（火種）、酸素、可燃物であるから、発火については三要素のいずれかの除去、または抑制という視点で対策を行っている。具体的には酸素、可燃物の除去は困難、火種の完全な除去も困難、しかし抑制は可能である。

装置面では材料搬送ライン内突起の可能な限りの除去、大きな衝突火花を発生させる材質（鋼）の不使用で火種を抑制している。突起は、部品にカエリ、バリが無いよう製作管理することで最小限とし、施工者が操作、熱間の炉内でテルミット溶射を行うランス、ノズルは鋼と同等の耐熱強度で、衝突火花が小さいステンレス鋼製である。また、作業が必要ではあるが、アース線を装置に付属し、装置とバックステー等を接続することで静電気対策としている。

その他に、材料面の対策を行うことで、燃焼の三要素がそろった状態での燃焼抑制を可能としている。前提は酸素リーク無し、材料搬送ラインの酸素圧力が適正等、正規の状態の装置を正規の設定で使用していることである。手法は酸素流量に対して材料吐出量が爆発下限濃度以下となる材料設計を行い発火発生リスクを低減するもので、燃焼の三要素が一時的にそろっても燃焼が継続しにくい状態を作ることができる。爆発下限濃度を高くする（燃焼を継続しにくくする）ためには材料中の Si 量を少なくすることが必要であるが、それは Si の酸化反応による発熱量を小さくすることであり、施工体耐用の低下につながる。この問題は溶融した SiO₂ と発熱反応を起こす MgO を添加することで解消することができた。図 15 に MgO による発熱反応概要を、式 (2), (3) に反応式を示す⁹⁾。



また、Si の反応熱のみで溶融させていた従来の材料に対して、MgO 添加による発熱の増加は、溶融性の大幅な向上を可能とした。表 3 に MgO 添加有無での施工体品質例

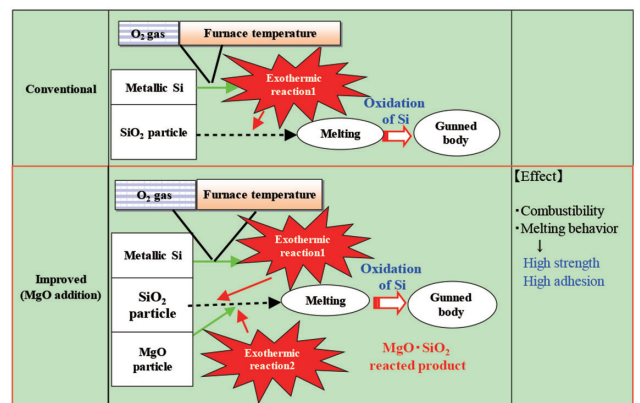




図 15 MgO の化学反応による発熱の概要
Overview of heat generation due to chemical reaction of MgO

表3 施工体の一般特性
Typical characteristics of gunned body

	MgO addition	Conventional
Chemical composition (%)		
SiO ₂	72	81
MgO	10	—
Bulk density	2.21	1.3
Apparent porosity (%)	8.7	41.3
Hot adhesive strength (MPa)*	3.1	0.3
Cold crushing strength (MPa)*	124	40
Gunned body		

* Surface temperature of silica brick is 900°C, when welding repair was done.

を示す。従来、テルミット溶射施工体は多孔質かつ未溶融粒が多く施工体中に含まれるものが多かったが、MgOを添加したものは緻密質な施工体が形成されている。その結果、接着強度及び圧縮強度は大幅に向上した。

(2) 発生時の早期処置

現状、発火を完全に防ぐ手段は存在しないが、装置には発生時の二次災害を防止する吹き上げ蓋（圧力放散機構）とその動作を検知し酸素吐出自動停止を行うリミットスイッチを搭載している。また、前述のフットペダルは施工者の判断、操作による手動停止機能であり、万が一の自動停止不良時のバックアップの役割も持つ。

3. 結 言

3.1 MIS 工法

MIS 工法の特徴を以下に整理する。

- ①乾式吹付け工法と同等の操作性で、湿式吹付けレベルの緻密質施工体を形成する。
- ②事前の材料混練及び施工後の材料ホース内洗浄作業が不要であり、施工作业が簡便である。
- ③発塵やリバウンドロスが少なく、作業環境が良好である。
- ④冷間、熱間いずれの条件でも施工可能である。既に、各所取鍋、高炉樋での熱間補修としての実績があり、施工、耐用面で良好な結果が得られている。

3.2 テルミット溶射

テルミット溶射は、

- ①容易な施工で高耐用の施工体を形成でき、水使用起因の耐火物損傷も無いことから、今後もコークス炉の耐火物熱間補修に必要な技術である。
- ②逆火、発火に対する対策は装置、材料のみでは網羅できず、施工者に依存する内容はあるものの、現状考えられる全ての対策を具現化、実炉使用に至っている。
- ③次のステップとして安全性を維持したまま、より軽量で作業性に優れた装置を目指したい。

参照文献

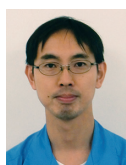
- 1) 鈴木俊之：耐火物. 56 (9), 464-468 (2004)
- 2) Tsuji, Y., Ohtsubo, Y., Koga, M., Suekawa, Y., Kawasaki, K., Takita, I.: UNITECR'99. 1999, p.288-291
- 3) 耐火物技術協会：耐火物手帳'97. 耐火物技術協会, 1997, p.162-166
- 4) 友納 ほか：耐火材料. 黒崎播磨. (154), 37-44 (2006)
- 5) 本田 ほか：耐火材料. 黒崎播磨. (163), 48-56 (2015)
- 6) 本田 ほか：耐火物. 65 (9), 439-44 (2013)



高木達也 Tatsuya TAKAKI
黒崎播磨(株)
耐火物製造事業本部 不定形製造事業部
スタッフ
福岡県北九州市八幡西区東浜町1-1 〒806-8586



本田和寛 Kazuhiro HONDA
黒崎播磨(株)
耐火物製造事業本部 不定形製造事業部
マネージャー



古稲 明 Akira KOINE
黒崎播磨(株)
耐火物製造事業本部 設備部
アシスタントマネージャー