

不定形補修材の進歩

Progress of Monolithic Repair Materials

池部哲則*, 本田和寛**

Tetsunori IKEBE and Kazuhiro HONDA

1 緒言

不定形材料の主力製品となっている補修材は、現在耐火物の長寿命化に不可欠なものとなっており、作業性の向上、高耐用化に向けた改善が求められる。これまで材料骨材の粒度分布および骨材変更、バインダー構成見直しを行ってきたが、大幅な改善効果を得ることはできていなかった。

本報でご紹介する転炉用熱間吹き付け補修材、MIS (Mist Injection Shot)、テルミット溶射装置および材料は、抜本的に材質又は工法等を見直すことで顕著な改善成果が得られた例であり、以降順に紹介していく。

2 転炉用熱間吹付補修材の変遷

転炉々体寿命延長及びコスト低減のための一手法としてオンラインでの熱間補修があり、中でも局部補修においてはその施工性から吹付補修が主として行われている。

表1と図1に、国内における転炉の補修部位ごとの適用補修工法と耐用ch.数、および平均的な補修時間を示す。耐用性では焼付材や溶射材の方が優れるが、吹付材は補修時間が短いため、操業機会ロス削減の上では有効であり、補修方法としては主流となっている。

1 Introduction

Repair materials which are the main products of refractories is now indispensable for long service life and the improvement of the flowability and the high performance is being required. Although arranging the grain size distribution, changing the type of the aggregates and re-examining the composition of the binder have been conducted, there is no significant improvement effect.

In this report, we will show the hot gunning repair materials, MIS (Mist Injection Shot), the thermite flame gunning device and material in series, which are examples of the significant improvement effect for arranging the material or construction method in a fundamental way.

2 History of the hot gunning repair materials for BOF

The online hot repairing is conducted as one method for prolonging the service life of the bottom of BOF and the cost reduction. Especially for localized repair, gunning repair is mainly conducted because of the good workability.

Table 1 and Fig.1 show the appropriate repair method, service life, and the average repair time. Though the durability of the hot casting repair mix and flame gunning materials is superior, the gunning refractories is mainly used because of the short repair time, which leads to the reduction of the loss of the operation time.

Table 1 Durability of the repairing material and repair time

Type	Material	Repair part	Durability / ch	Optimal repair temperature / °C	Repair time / min
Gunning material	MgO-CaO	Throat area Around taphole	3~4	800~1100	15~20
	MgO-C(Resin)	Trunion area	7~8	800~1100	20~30
Hot casting repair mix	MgO-C / Powder pitch	Around taphole Scrap impact area Bottom	7~10	≥1200	30~40
Flame gunning material	MgO-CaO-Slag	Trunion area Bottom	15~20	≥1200	50~60

* 不定形製造事業部 不定形品質技術グループ グループ長 Group Manager, Monolithic Refractories Div. Quality Control and Technical Service Group

** 不定形製造事業部 不定形品質技術グループ マネージャー Manager, Monolithic Refractories Div. Quality Control and Technical Service Group

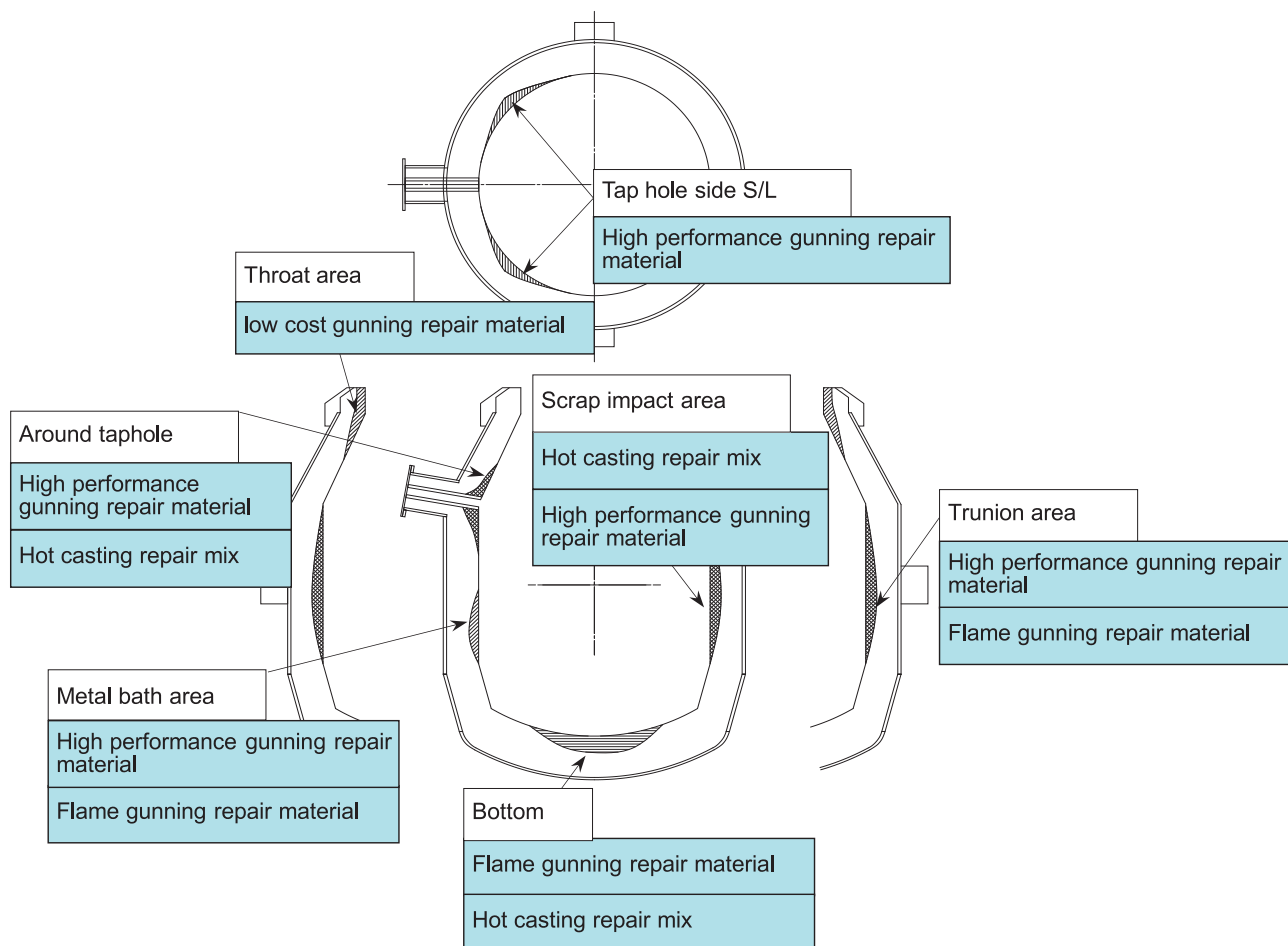


Fig. 1 Applicable repair method for each repair site of BOF.

表 2 に転炉熱間吹付補修材の変遷を示す。1970 年頃に導入され、当初はマグネシア (MgO) 質リン酸塩系から始まり、高耐食性、高熱間強度を目的にマグネシア・ライム (MgO-CaO) 質に移行し、更に SUS 処理などの [P] のピックアップ問題から結合バインダーについても非リン系 (珪酸塩) が開発された。1992 年頃からは、高耐食性や母材煉瓦同材質などの特徴からマグネシア・カーボン (MgO-C) 質樹脂系のニーズが高まり、現在はマグネシア・カーボン (MgO-C)

Table 2 shows the history of the hot gunning repair materials for BOF. That was introduced in the 1970s. At that time, magnesite phosphate bond was used and that switched to the MgO-CaO system for the purpose of enhancing the corrosion resistance and hot strength. Furthermore, non-phosphate bond (silicate bond) binder was developed for inhibiting the P pick-up during the treatment of SUS.

From around 1992, needs of the MgO-C resin bond were increased because it has the high corrosion

Table 2 History of hot gunning repair material for BOF

1970～	1980～	1990～	2000～	2010～
MgO / Phosphate bond				
MgO-CaO / Phosphate bond				
MgO-CaO / Non-phosphate (Silicate bond) bond				
MgO-C / Resin bond				

質樹脂系が主流となっている。

本項では転炉用熱間吹付補修材の変遷をまとめた。

2・1 転炉用熱間吹付補修材の具備特性

転炉での熱間吹付補修（施工）については1300℃を超える高熱間条件が多々あり、材料の硬化が遅いと流落や蒸気による圧力で付着したものが剥落することがある。この現象を抑えるためには付着後短時間で強度を発現させることが必要となる。しかも水を媒体として調整するため吹付者の技量によりその硬化性は大きく左右され、均一な施工体を得るためには材料側に広い水調整幅を持たせることもポイントとなる。

表3に転炉用熱間吹付補修材の具備特性を示す。

2・2 転炉用熱間吹付補修材の施工方法

図2に実機施工例を示す。現在ほとんどが図2の様な自走式吹付装置（クロサキシューター）で自動吹付けを行っているが、製鉄所によってはレイアウト等の問題から人力による手吹きを行っていることもある。両者とも基本的には同じで図3に示すような乾式吹付け装置で、材料をホースからノズル先端までエア搬送し、その途中またはノズル内で水を注入・混合し吹付けるのが一般である。

一つポイントとしては自走式吹付装置を使用している場合、吹付ランス内の冷却循環水と材料注入用の水のラインが連結しているために材料に注水される水の

resistance and the same material with the initial brick. Currently, MgO-C resin bond is mainly used.

In this report, we will summarize the hot gunning repair materials for BOF.

2・1 Equipment characteristics of the hot gunning repair materials for BOF

There are many high temperature executions which is over 1300 °C in hot gunning repair for BOF. There is the case of flowing down because of delaying the hardening or detaching materials which is attached by vapor pressure. For preventing this, it is necessary for developing the strength for short time. Furthermore, it is necessary to arrange the content of water and the hardenability of materials is influenced drastically by the ability of the operator. So, providing the adjusting wide content of the water is key to get homogeneous execution body.

Table 3 shows the equipment characteristics of the hot gunning repair materials.

2・2 Execution of the hot gunning repair materials for BOF

Fig.2 shows the examples of the actual execution. Although, currently the automatic repair by the self-propelled gunning device (Krosaki shooter) as shown in Fig.3 is mainly conducted, in some steel plants, the hand-operated gunning is conducted because of the improper layout, etc. Both method is basically same. Conveying materials from the hose to the tip of the nozzle by air and pouring and mixing water along the way or in the nozzle and gunning to the execution body, this is the general

Table 3 Equipment characteristics of the hot gunning repairing materials for BOF

- | |
|---|
| <ol style="list-style-type: none">1. Good wettability with powder and djusting wide content of the water and good flowability2. Good adherability for the target of hot wall , no rebound loss , no detaching , no flow down3. Attachment material strong adheres for the target wall and good organization4. After adhering, dehydration (hot casting) for short time , developing modulus of rupture well5. High hot modulus of rupture and high corrosion resistance |
|---|



Fig. 2 Example of the actual execution.

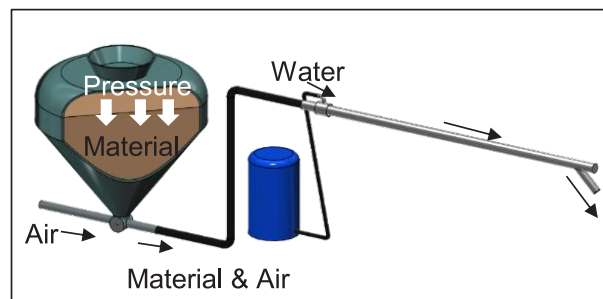


Fig. 3 Dry gunning equipment.

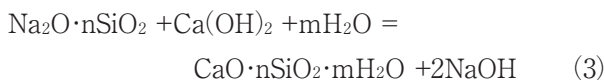
温度が > 60 ℃になることがあることである。このことから材料開発においても温水を使用することが必要となることがある。

2・3 各材質における結合形態とその特徴

リン酸塩系、非リン系（珪酸塩）、フェノール樹脂系の結合形態およびそれらの特徴について説明する。図 4 に縮合リン酸ソーダとマグネシアとの反応式を示す。

(1) 式のように末端基と MgO との反応による急速な硬化作用と、(2) 式の主鎖にある Na と Mg との置換反応による化学結合によって施工体の強度発現し、吹付け施工を可能としている。

下式 (3) に珪酸ソーダと水酸化カルシウムとの反応を示す。



珪酸ソーダはアルカリ土類金属水酸化物やダイカルシウムシリケートなどと反応しゲル化する。このゲル化反応を利用して吹付け施工を可能としている。

リン酸塩系や非リン系（珪酸塩）の熱間吹付材の耐用性向上については、高 CaO 化が有効な手段として知られている。高 CaO 化による特性を以下に述べる。

図 5 に転炉スラグに対する MgO-CaO 質吹付材の CaO 量と耐食性の関係を示す。CaO 量の増大によりスラグ浸潤は抑制される傾向にある。また、耐食性も CaO 量が 25 wt% ～ 30 wt% の範囲が良好な結果であった。

図 6 に MgO-CaO 質吹付材の CaO 量と熱間曲げ強さの関係を示す。CaO 量が増える程熱間曲げ強さが向上する。これは、材料中の CaO 量が増えると共

method.

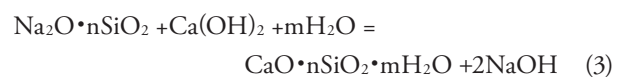
There is one important point in case of using the self-propelled gunning device. The temperature of water poured into the material is sometimes more than 60℃ because the cooling cyclic water in the gunning lance and water for pouring into material is jointed. For this, it is occasionally necessary to use hot water in the case of development of the material.

2・3 Bonding form and its characteristics of each materials

Bonding form of the phosphate bond, the non-phosphate bond (silicate bond) and the phenol resin bond and its characteristics are explained as below. Fig.4 shows the equation of condensed sodium hexametaphosphate and MgO.

The strength of the execution body is developed by the rapidly hardening by the reaction between the end group and MgO as Shown in equation (1) and by the chemical bonding by the replacement reaction of the Na in the principal chain and MgO and gunning execution is enabled.

The following equation (3) shows the reaction between sodium silicate and calcium hydroxide



Silicate soda is turned into a gel by the reaction with alkaline-earth metal hydroxide or dicalcium silicate.

Gunning execution is enabled by this reaction. Increasing the content of CaO is the effective method to improve the life of the hot gunning materials of the phosphate bond and the non-phosphate bond (silicate bond). The characteristics in the case of increasing the content of CaO are explained as below.

Fig.5 shows the relation between the content of CaO in MgO-CaO gunning material and corrosion resistance for converter slag. The more the content of CaO is, the less slag penetration is. Also, Corrosion resistance shows good when the content of CaO is from 25 wt% to 30 wt%.

Fig.6 shows the relation between the hot modulus of rupture and the content of CaO in MgO-CaO gunning materials. The more the content of CaO is, the more the hot modulus of rupture is. This is because it is presumed that $\text{Na}_2\text{Ca}_4(\text{PO})_4\text{SiO}_4$ (m.p.1735 ℃) is generated more with increasing the content of CaO in the material and

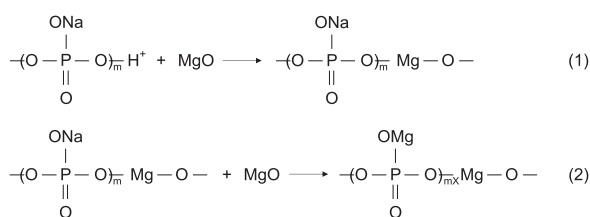


Fig. 4 Equation of condensed sodium hexametaphosphate and MgO.

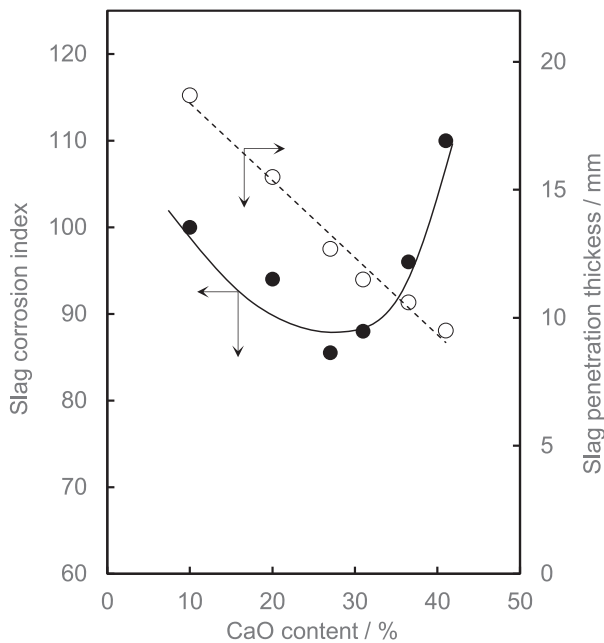


Fig. 5 Relation between CaO content and slag corrosion index / penetration thickness⁸⁾.

に $\text{Na}_2\text{Ca}_4(\text{PO})_4\text{SiO}_4$ (m.p.1735 °C) の生成が顕著となり、この高融点鉱物の生成が熱間強度の向上に寄与していると推察されている。

MgO-C 質樹脂系は、フェノール樹脂による熱硬化性と、コールタールピッチによるカーボン結合を利用した吹付材である。図 7、図 8 にフェノール樹脂の硬化機構を示す。硬化機構には、ノボラック樹脂と硬化剤の組み合わせ、ノボラック樹脂とレゾール樹脂との組み合わせ、またはレゾール樹脂単体による熱硬化があり、どの組み合わせを選定するかは、各メーカーの思想により異なっていると思われる。

特徴としては、フェノール樹脂の熱硬化速度は、リン酸塩系や非りん系（珪酸塩）の硬化速度に対し遅いため、熱間における付着性は劣るもの、フェノール樹脂は受熱により一旦軟化するため、被射体となる母材煉瓦との濡れ性が高く、接着強さが高いことが挙げられる。

また、配合されたコールタールピッチは、200 °C 付近で軟化・拡散し、その後の加熱過程で強固なカーボン結合を形成するため、高強度の施工体となる特徴を有している。

この様に 1970 年代から導入された転炉熱間吹付補修は、MgO 質リン酸塩系から始まり、MgO-CaO 質に移行、更に [P] のピックアップ問題から非りん系（珪酸塩）が開発されて適用されてきた。

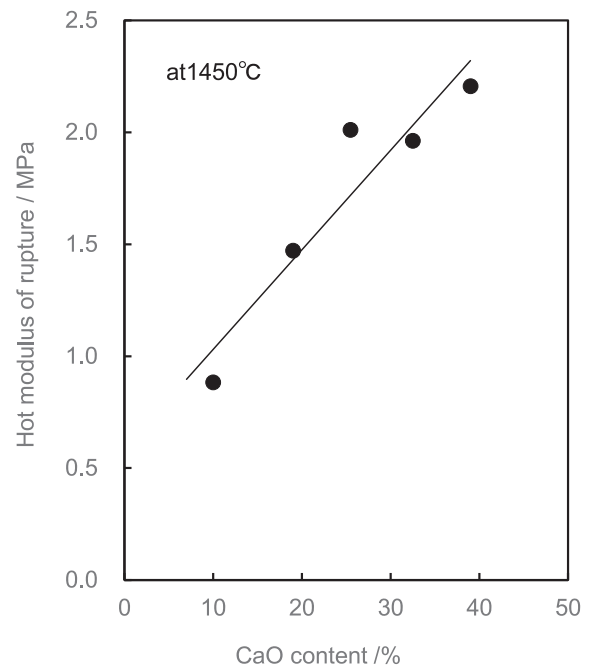


Fig. 6 Relation between CaO content and H.M.O.R.⁸⁾.

This high melting minerals contribute enhancing the hot strength.

MgO-C resin bond is gunning material which utilizes the carbon bond by the thermosetting property of the phenol resin and the coal-tar pitch. Fig.7 and Fig.8 show the hardening mechanism of the phenol resin. Hardening mechanism is 3 type, combination of the novolac resin and the hardening agent, combination of the novolac resin and the resol resin or the thermal hardening of the resol resin by itself. It is considered that each maker has a different thought and different type of hardening mechanism is selected.

Characteristics of the phenol resin are that wettability for the initial brick which is target and the adhesion strength is high because the velocity of the thermal hardening of the phenol resin is higher than that of the phosphate bond and the non-phosphate bond (silicate bond) and the phenol resin is once softened by the heat receiving.

Also, high strength execution body is generated because the coal-tar pitch is softened and dispersed at around 200 °C and after that, heating process is conducted and the strong bonding is generated.

In this way, hot gunning repair materials for BOF adopted in 1970s started as the MgO phosphate bond and that switched to MgO-CaO and the non-phosphate bond (silicate bond) is developed to inhibiting the P pick-up and applied.

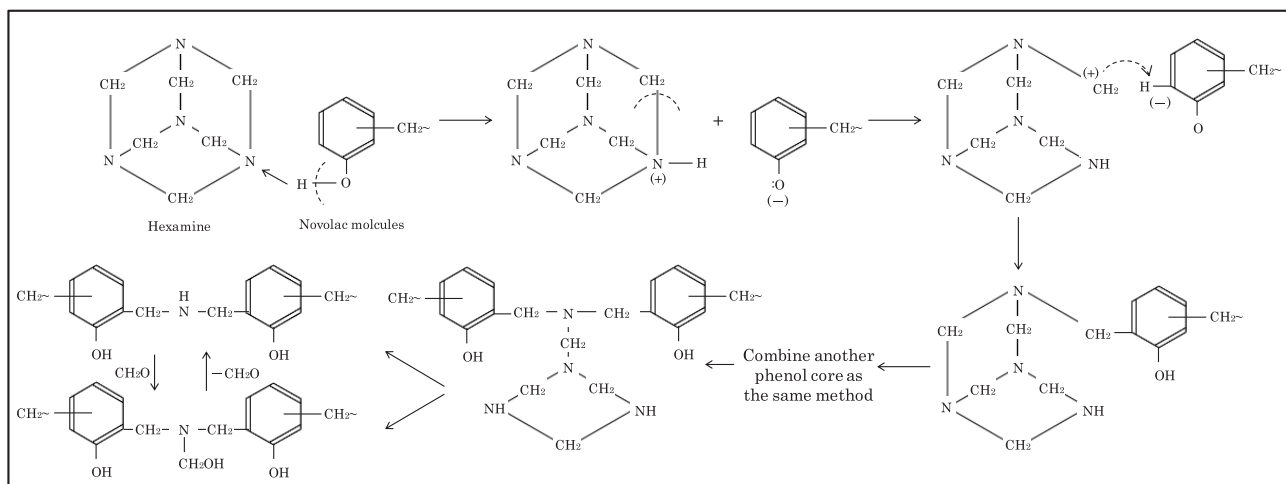


Fig. 7 Hardening reaction of novolac resin and the hardening agent (hexamine).

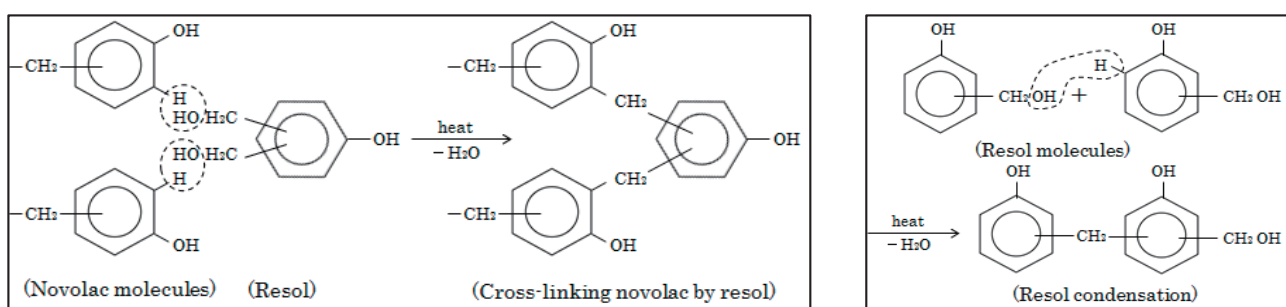


Fig. 8 Heat hardening reaction of (a) novolac resin and resol resin, and (b) resol resin.

また、その後、多種多様なフェノール樹脂や高軟化点のコールタールピッチが開発されたことでMgO-C質樹脂系吹付材が開発され、転炉の操業条件が厳しくなる中においても従来材の約2倍の耐用を示すまでに至っている。

現在においては、施工時間短縮や発煙抑制のニーズから、ピッチレス吹付材が開発され、徐々に実績が出ている。

2・4 各材質の比較

MgO-CaO 質リン酸塩系吹付材と MgO-C 質樹脂系吹付材の物性比較を表4に、耐食性比較を図9に示す。

現在、MgO-C 質樹脂系吹付材は、MgO-CaO 質リン酸塩系吹付材に比較し、熱間曲げ強さと熱間接着強さで高い値を示し、耐食性評価においても約2倍の耐食性を示す。実際の転炉における耐用性もMgO-C 質樹脂系吹付材は、MgO-CaO 質リン酸塩系吹付材の約2倍の耐用性が認められている。

Also, after that, the gunning material of MgO-C resin bond was developed because the various phenol resin and high softening point coal-tar pitch was developed and about twice durability is shown compared with the conventional material even though the operation has getting severe.

Currently, the pitch less gunning material is developed because of the needs of shortening the execution time and preventing smoking and it gets good results steadily.

2・4 Comparison of each materials

Table 4 shows the comparison of the properties of the gunning materials of MgO-C phosphate and the MgO-C resin bond and Fig.9 shows the comparison of the corrosion resistance.

Currently, hot modulus of rupture and hot adhesion strength of the gunning material of MgO-C resin bond show higher and the corrosion resistance of this shows about twice as much as the gunning material of MgO-CaO phosphate bond. In actual use of BOF, about the twice durability is confirmed compared with the gunning material of MgO-CaO phosphate bond.

Table 4 Comparison of physical properties between MgO-CaO and MgO-C materials

	MgO-CaO Phosphate bond	MgO-C Resin bond
Chemical composition / %		
MgO	66	83
CaO	25	1
SiO ₂	3	3
F.C	—	9
Hot modulus of rupture at 1400 °C / MPa	2	3
Hot adhesion strength at 1000 °C / MPa	0.03	0.36

	MgO-CaO Phosphate bond	MgO-C Resin bond
Cross section	1700 °C × 3 h / BOF-Slag + SS400	
		
Corrosion index	100	45

Fig. 9 Comparison of corrosion resistance between MgO-CaO and MgO-C materials.

3 吹き付け補修 (MIS 工法の開発)

乾式吹き付け工法では、これ迄注水機構の構成上、材料と添加水の混水性が不十分であり、水が多くなり易い傾向にあった。MIS (Mist Injection Shot) はこの混水性を改善し、低水分施工を実現するシステムである。

図 10 に MIS システムを示す。MIS システムの機器は、材料粉末供給器とエア・施工水制御装置を一体

3 Gunning repair (Development of MIS)

In the dry gunning method, the water injection mechanism has so far been insufficient in the mixing of materials and added water, and the amount of water tends to increase. MIS (Mist Injection Shot) is a system that improves this water mixing and with low moisture construction.

Fig.10 shows the MIS system. The equipment of the MIS system is composed of a device body that integrates

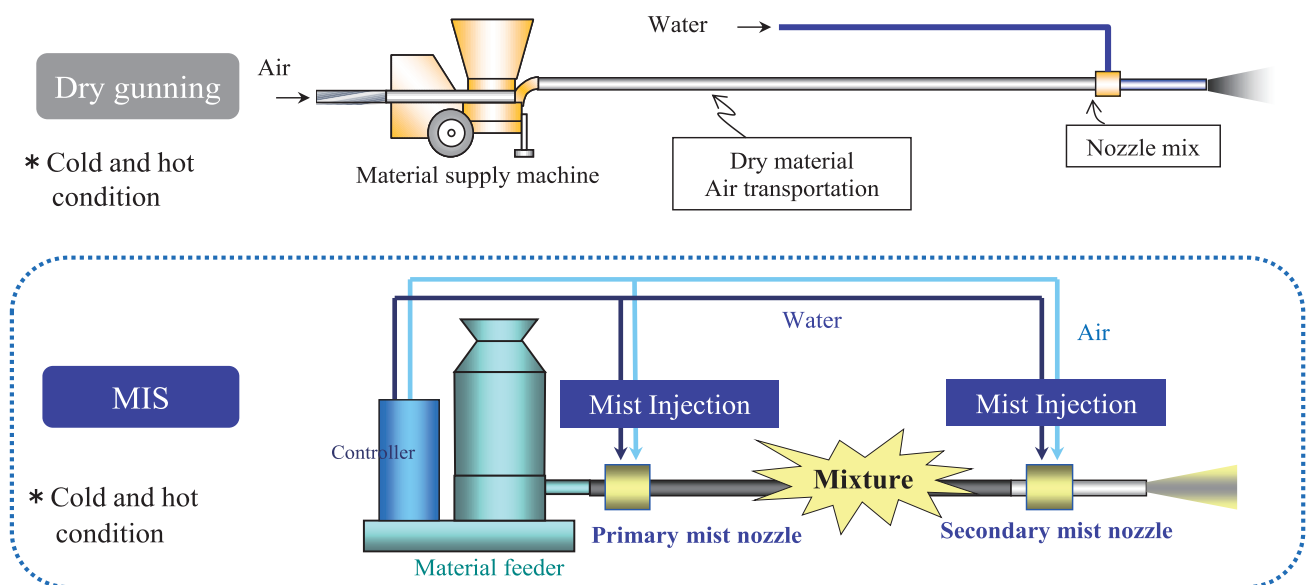


Fig. 10 Comparison of various construction methods.

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2ヶ所設けられた微粒化水注水ノズルから構成される。

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の調整を行う。

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11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 μm と乾式注水ノズルの約1/3以下である。この微粒化水を高圧で吹き込むことにより粉体との混水性を高めることができる。

3・1 MIS材料

材料についてはMIS施工機器との組み合わせることにより、施工体緻密化の効果を発揮するが、施工体特性を更に向上させるためにMIS施工条件に適した材料の検討も行っている。

具体手法としては、①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。

図12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 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 質材料についてMIS及び乾式吹付け工法における施工水量と施工体組織

a material powder feeder, and an air / water control device, with material hoses and two atomized water injection nozzles inside the material transport line.

About the nozzle of the secondary side, the amount of construction water is adjusted arbitrarily according to the constructing situation by the gunning nozzle operator, using injection valve.

The water injection nozzle of the MIS method is a two-fluid nozzle that generates atomized water using air and pressurized water. Fig.11 shows the average particle size and distribution of water particles when water is injected by each nozzle. This is a result of analyzing the behavior of water particles under actual air supply conditions for material conveyance using a phase Doppler particle measuring apparatus.

The atomized water produced from the MIS water injection nozzle has a sharp particle size distribution and an average particle size of 11 μm , which is about 1/3 or less that of a dry water injection nozzle. By blowing this atomized water at a high pressure, the water mixing with the powder can be developed.

3・1 MIS material

As for the material, the effect of densifying the construction body is demonstrated by combining it with MIS construction equipment, but in order to further improve the construction body characteristics, materials suitable for the MIS construction conditions are also being studied.

Specific methods include: ①a composition that reflects the low moisture content of castable, ② a highly reactive binder to ensure high adhesion at low moisture, and ③the effect of steam pressure generated during hot gunning. This is a construction body with excellent dewatering properties for the purpose of relaxing and improving the adhesion to the construction surface.

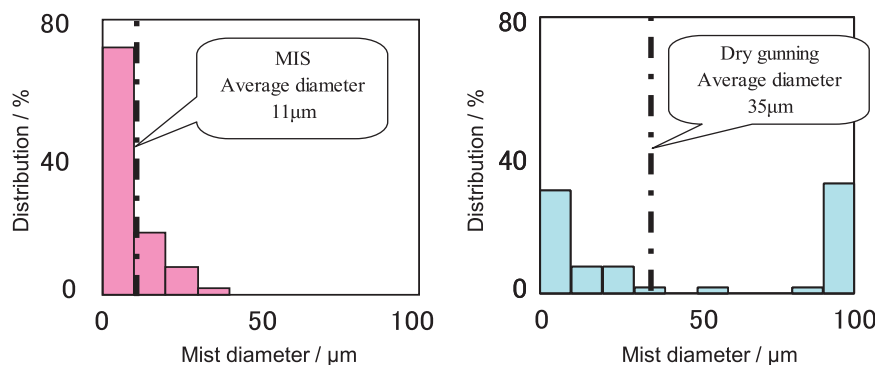


Fig. 11 Mist diameter of water in nozzle for MIS and dry gunning.

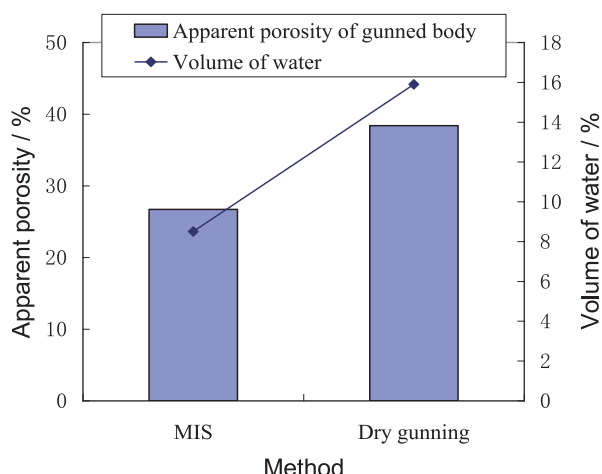


Fig. 12 Repair technology and gunned body characteristic.

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。

更に低水分施工条件に対し、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確保を狙った材料構成とすることにより、高い脱水性と十分な付着性と施工面への密着性を確保している。

図 13 は MIS 工法にて 900 °C での熱間吹付け時の施工体外観と施工面への密着状態である。比較例として、同一温度条件で施工した乾式吹付け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

Fig.12 shows the gunning methods and construction characteristics. This is a comparison of the amount of construction water and construction body structure in the MIS and dry gunning methods with $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ material for ladle.

By combining the MIS equipment + MIS material, a drastically low moisture construction is possible, and the construction structure becomes dense.

Furthermore, by applying a highly reactive binder to the low moisture construction conditions and making the material composition aiming to ensure the air permeability of the construction body in the hot area, high dewaterability and sufficient adhesion on the surface is ensured.

Fig.13 shows the appearance of the construction and its close contact with the construction surface during hot gunning at 900 °C with the MIS method. As a comparative example, a close contact state of a construction body in a dry method constructed under the same temperature condition is also shown. The construction body of the MIS construction method has a good adhesion state, and prompt dewatering after the construction body is formed, so that there is almost no void generation at the adhesion interface and the adhesion to the repair surface is improved.

As a result, even in hot repair of the actual machine, it is possible to ensure a high adhesion that suppresses peeling, which is a major cause of wear of the gunned construction body, with a wide bonding area to the repaired surface.

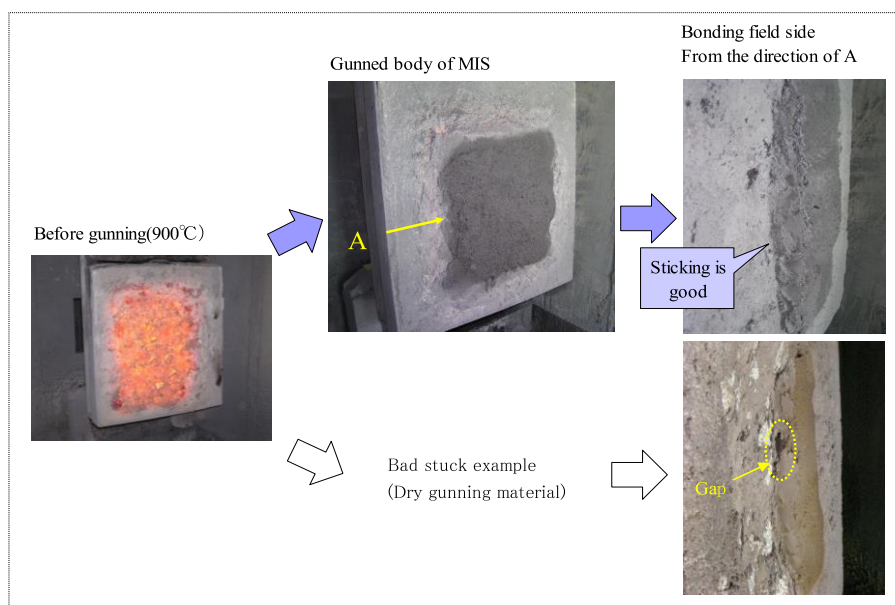


Fig. 13 Dehydrated comparisons of MIS.

Table 5 Physical characteristic and use results

Compositon	Al ₂ O ₃ -MgO	Al ₂ O ₃ -SiC
Chemical Analysis / mass%		
Al ₂ O ₃	73	63
SiC	-	25
MgO	15	-
SiO ₂	6	8
Apparent porosity / %		
110 °C×24 h	22.8	25.6
() °C× 3 h	22.4(1500)	27.6(1450)
Bulk density		
110 °C×24 h	2.70	2.59
() °C× 3 h	2.74(1500)	2.52(1450)
Crushing strength / Mpa		
110 °C×24 h	7.2	7.5
() °C× 3 h	60.4(1500)	32.1(1450)
Permanent liner changes / %		
() °C× 3 h	+0.15(1500)	+0.53(1500)
Principal use	Repair usage between heat of Steel Ladle	Repair usage between heat of Main Trough

着状態が良好であり、また施工体形成後の速やかな脱水が図られることで接着界面への空隙発生が殆ど無く、補修面への密着性を高めている。

このことにより実機熱間補修においても吹き付け施工体の損耗主要因である剥離を抑制する高い付着性と、被補修面との接着面積を広く確保することができる。

3・2 MIS 材料品質例

表 5 に MIS 材料の品質例を示す。いずれも、緻密質高強度の施工体を形成しており、Al₂O₃-MgO 質材料は取鍋および RH の熱間補修用として使用される。また直近ではリサイクル煉瓦屑使用の観点から適宜施工性に問題ない範囲で添加するケースがある。

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き付け距離が制限されることから取鍋用と比較して骨材及びバインダーの配合構成を一部変更している。

Al₂O₃-SiC 質材料は高炉樋での熱間補修用途としての実績があり、MgO 質材料は現在 RH 熱間吹き付け用として安価化の志向から用いられるケースがある。但し MgO 質材料の場合は Al₂O₃-MgO 質材料に比べて 2 ～ 3 % 程添加水量が多くなる傾向にある。

3・2 MIS material properties

Table 5 shows examples of MIS material quality. In both cases, a dense and high-strength construction body is formed, and Al₂O₃-MgO material is used for ladle and RH under hot repair. Moreover, recently, there are cases where it is appropriately added within the range where there is no problem in workability from the viewpoint of using recycled brick scraps.

Furthermore, for RH, the internal structure of the dip tube is also applied to automatic gunning and the gunning distance is limited, so the composition of the aggregate and binder is partially changed compared to that for ladle.

Al₂O₃-SiC material has a track record as a hot repair application in blast furnaces, and MgO material is currently used for RH hot gunning because of its low cost. However, in the case of MgO material, the amount of added water tends to increase by 2 to 3 % compared to Al₂O₃-MgO material.

3・3 Service life

Fig.14 and Fig.15 show examples of the service life of ladle and blast furnace. Both are actual values under online repair conditions.

The ladle has 16 years of general wall, 5 slag lines, 3 to 5 channels around the tuyere, and 1.6 to 2 times longer than the conventional dry gunning repair.

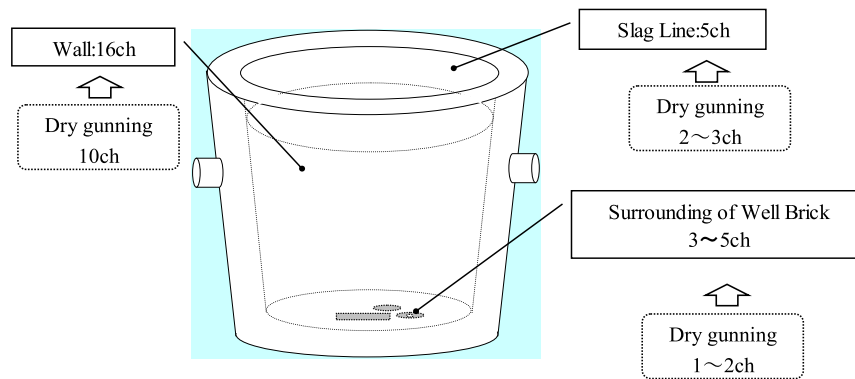


Fig. 14 Life of MIS gunned body in steel ladle (Online repair condition).

3・3 耐用実績

図 14, 図 15 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。

取鍋については、一般壁 16 ch., スラグライン 5 ch., 敷部の羽口廻りでも 3 ~ 5 ch. 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。

4 テルミット溶射技術 (コークス炉補修)

一般にコークス炉窯口で施工される高耐用補修技術として、火炎溶射および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 16 に各々の補修技術のシステム概要を示す。

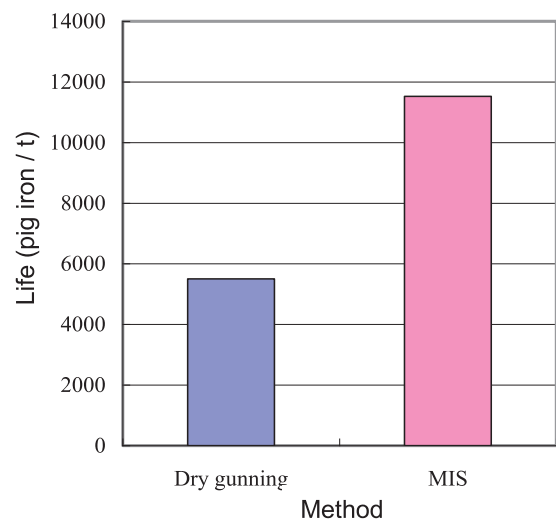


Fig. 15 Life of MIS gunned body in main trough (Metal line on the upstream side).

Compared to dry gunning repairs, the main shaft also has approximately twice the service life, greatly contributing to the extension of the furnace life.

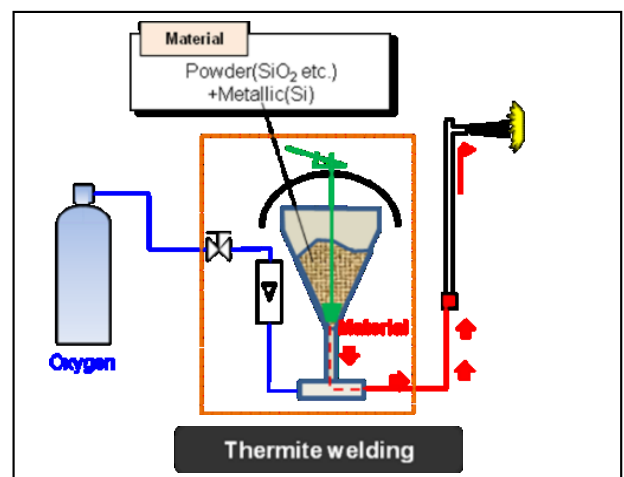
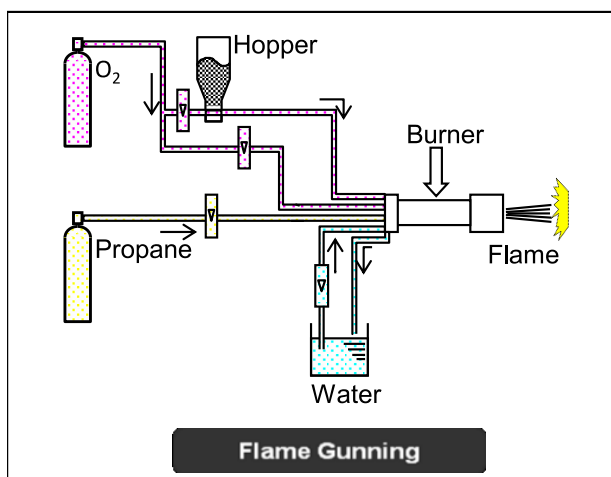


Fig. 16 Comparison of hot repairing systems.

火炎溶射はプロパンと酸素の燃焼炎中を酸素で材料を搬送し、補修面へ吹き付ける技術である。溶融または半溶融状態で付着した材料は固化により、強固な施工体を形成し、補修するれんがとの接着強さも非常に高い。現存の熱間補修としては最も高耐用な補修の部類に入る。しかし、一方で設備コストが高いこと、施工が煩雑になりやすいことから技術的適用が可能であっても導入されないケースがあり、駆動機等で制御される限られた手法でのみ使用される傾向にある。設備には特殊なバーナー、ランス製作が必要であり、ユーティリティーもバーナーの耐熱保護のための循環水、プロパン、酸素ガスと他技術と比較し多いというのがその理由である。

テルミット溶射は金属 Si と耐火骨材の混合粉末を酸素で搬送し、ノズル先端かられんが壁面へ吹き付ける技術である。吹き付けられた混合粉中の金属 Si は着火源（炉内の熱又は火種）により酸化（発熱）反応を起こし、その発熱で耐火骨材を溶融、施工体を形成する。

この技術は可燃性である金属 Si を酸素で搬送する原理のため、粉体搬送ラインに着火熱源が混入すると搬送ライン中に発火が起こる、あるいはノズル先端での材料の搬送速度と燃焼速度のバランスが崩れ、熱源が装置側（上流側）へ逆流する逆火と呼ばれる現象が起こるおそれがある。従って装置面での安全対策も重要である。現在テルミット溶射は乾式吹き付けの様な大容量吐出は不可能であるが、施工自体が簡便であり、長寿命な耐用であることからコークス炉での主補修法として定着している。

4・1 テルミット溶射装置

表 6 にテルミット溶射装置の従来装置と開発装置の比較を示す。

従来装置は電源を使用し、テーブルフィーダーで材料を切出し搬送する構成としていた。また逆火、発火発生時に装置内での異常燃焼が起こることを想定しホッパー、テーブルフィーダー、取り付けフランジ、ボルトに至るまで肉厚または大サイズのものを使用しており重量が約 600 kg となっていた。

従って従来テルミット装置は著しく機動性に劣っており、頻繁な移動が不向きなことから、炉団間に装置を据え置き、材料ホースを繋ぎ、延長することで施工を行っていた。

4 Thermite welding technology (Repair of Coke ovens)

In general, flame gunning and thermite welding are available as high durability repairing techniques applied at the coke oven, and the constructing methods are selected according to each kiln environment, repair site, and damage. Fig.16 shows the system overview of each repair technology

Flame gunning is a technology in which material is transported with oxygen through a propane and oxygen combustion flame and gunned onto the repair surface. The material adhering in the molten or semi-molten state solidifies to form a strong construction body, and the bond strength with the brick to be repaired is very high. The existing hot repairs are among the most durable repairs. However, on the other hand, the equipment cost is high and the construction tends to be complicated, so there are cases where it can't be introduced even if technical application is possible, and it tends to be used only with limited methods controlled by driving machines etc. The reason is that special burners and lances are required for the equipment, and that the utilities are more used than circulating water, propane, oxygen gas and other technologies for heat-resistant protection of the burners.

Thermite welding is a technology in which mixed powder of metallic Si and refractory aggregates are transported with oxygen and gunned from the nozzle tip to the brick wall. The metal Si in the gunned mixed powder causes an oxidation (exothermic) reaction by the ignition source (heat in the furnace or fire type), and the heat generation melts the refractory aggregate to form a construction body.

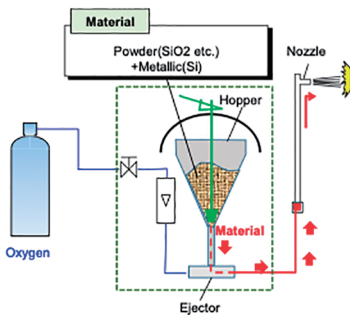
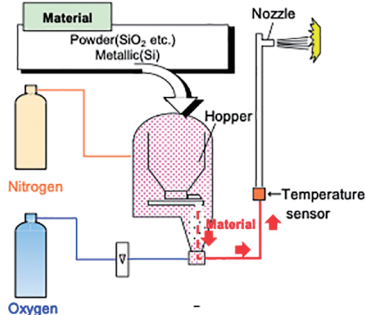
This technology is based on the principle of transporting flammable metal Si with oxygen, so if an ignition heat source is mixed in the powder transport line, ignition occurs in the transport line, or the balance between the material transport speed and the combustion speed at the nozzle tip. This may cause a phenomenon called backfire, in which the heat source flows back to the device side (upstream side). Therefore, safety measures on the device side are also important. At present, thermite welding is impossible to discharge in a large volume like dry gunning, but the construction itself is simple and has a long service life, so it has been established as the main repair method in coke ovens.

4・1 Thermite welding device

Table 6 shows a comparison between conventional and developed thermite welding device.

The conventional apparatus uses a power source

Table 6 Comparison with conventional device

	Development	Conventional
Device appearance		
System		
Powder supply / kg · h ⁻¹	50 ~ 120	50(Ability 100<)
Nitrogen	None	Emergency replacement & filling in hopper
Power supply	None	Necessary
Hopper atmosphere	Tank open	Nitrogen
Set location	Front of the maintenance oven	End space
Powder transfer distance	Short (10-15m)	Long (hose inflection, many connections)
Safety measure	•No. metallic protrusion inside the pipe. •Diffusion inside the pipe when ignition occur •Oxygen insulation for emergency ① automatic detecting system ② foot valve operation for oxygen insulation. ⇒ correspond to ignition at the head tip. •Ground connection	•Temperature sensor •Fill the hopper with nitrogen •Pressure discharge valve inside the tank, explosion protective board •Ground connection
Weight / kg	65	600
Mobility	○	×
Safety	○	△
Safety concerns		Metal connection by long distance conveyance Temperature sensor responds slowly

しかし、この装置構造ではホースを繋ぐことにより金属と材料が直接接触することで粉体ライン中での発火が生じるケースが稀に見られた。

このことから開発装置については装置そのものの安全機能だけでなく、窯前に装置をセットすることで、ホースを繋かず短い粉体搬送距離で施工する様、軽量化も図った。

and is configured to cut out and convey the material with a table feeder. In addition, assuming that abnormal combustion occurs in the device when backfire or ignition occurs, a thick or large size hopper, table feeder, mounting flange, bolt is used, and the weight is about 600 kg.

The conventional thermite apparatus is remarkably inferior in mobility and is not suitable for frequent movement. Therefore, the apparatus is installed between

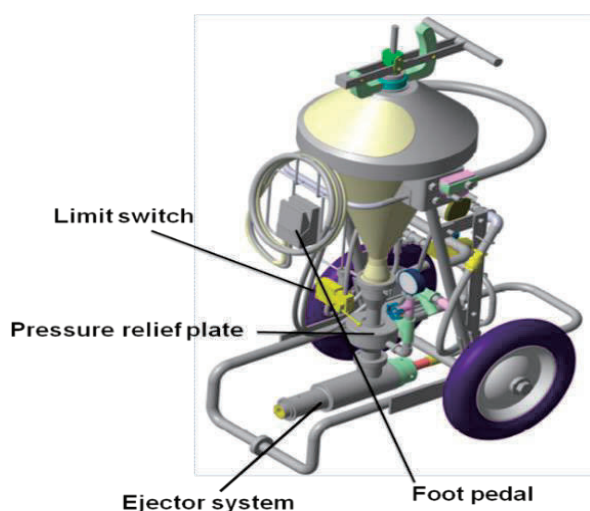


Fig. 17 Description of thermite welding device.

開発装置については後述するが、電源を使用せず、エジェクター方式で材料を切り出すシンプルな構造とすることで重量を 65 kg と大幅に軽減しており、現在更なる軽量化を検討中である。

図 17 はテルミット溶射装置の概略図である。

酸素を吐出した後、粉体切り出しレバーを引き上げると粉体がエジェクターを介して吐出されるというシンプルな構造である。

装置には安全機構も備えている。①粉体輸送経路を非金属（粉体との摩擦による衝突火花抑制）かつ導電性材質にすることで粉体輸送経路内での粉体の発火を抑制する（ホースの脱着も金属と接しない方式とし手元ノズル位置まで一切の金属と接しない様になっている）、②発火時の系外へ放散（上方への吹き上げ抑制、粉体タンク手前での圧抜き板上昇）、③酸素停止（圧抜き板上昇時のリミットスイッチ自動作動、フットペダルによる手動操作）の 3 点である。特に③については、何らかの影響で酸素が停止しなかった場合、ホースを焼損することが危惧されることから手動、自動の 2 通りでの停止手段を取っている。またフットペダルは常用使用においても、粉体停止、再吐出が容易に行えるため頻繁に活用される。装置は傾斜させることで手軽に持ち運べる。

4・2 溶射材料

テルミット溶射は、材料面の対策も必要であり、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うことで発火発生リスクを低減してい

the furnace groups, and the material hose is connected and extended.

However, in this device structure, there were rare cases where ignition occurred in the powder line due to direct contact between the material and the metal of the connected hose.

Therefore, not only the safety function of the device itself, but also the weight of the developed device was reduced by setting the device in front of the kiln so that it could be constructed with a short powder transport distance without connecting the hose.

Although the development device will be described later, the weight has been significantly reduced to 65 kg by using a simple structure that cuts out the material using the ejector method without using a power source.

Fig.17 is a schematic view of the thermite welding apparatus.

After oxygen is discharged, the powder cutting lever is pulled up, and the powder is discharged through the ejector.

The device is also equipped with a safety mechanism. ①By making the powder transport route non-metallic (suppressing collision sparks due to friction with the powder) and conductive material, it suppresses the ignition of powder in the powder transport route (desorption of the hose is not in contact with metal) ②Dissipation outside the system at the time of ignition (suppressing upward blowing, raising the pressure release plate in front of the powder tank), ③Stopping oxygen (pressure) The limit switch automatically operates when the punching plate is raised, and the manual operation with the foot pedal). Especially for ③, if the oxygen does not stop due to some influence, there is a concern that the hose may be burned out. Also, foot pedals are frequently used even during regular use because they can easily stop and re-discharge powder. The device can be easily carried by tilting.

4・2 Thermite welding material

Thermite welding also requires material measures, and the risk of ignition is reduced by designing the material so that the material discharge rate is below the lower explosion limit concentration with respect to the oxygen flow rate. In order to increase the lower explosion limit concentration, it is necessary to reduce the amount of metallic Si in the material, but this reduces the amount of heat generated by the oxidation reaction of Si, leading to a decrease in the durability of the construction body. This problem could be solved by adding MgO, which causes an

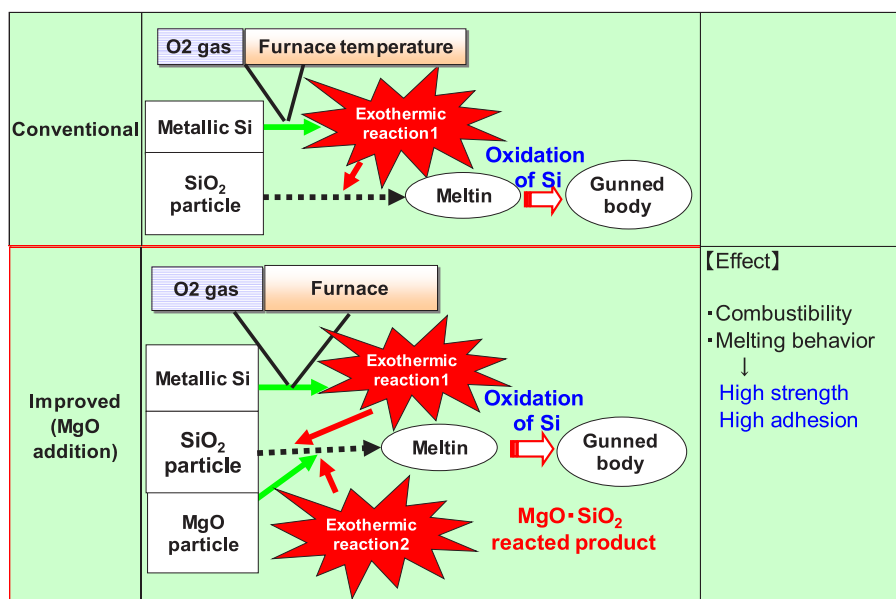


Fig. 18 Effect of MgO addition.

Table 7 Typical characteristics of materials

	MgO addition	Conventional
Chemical composition / %		
SiO ₂	74	81
MgO	10	-
Bulk density	2.21	1.30
Apparent porosity / %	8.7	41.3
Hot adhesive strength at 900 °C / MPa ※	3.1	0.3
Crushing strength / MPa ※	124	40
Cross section of gunned body		

※ Surface temperature of silica brick, when welding was done

る。爆発下限界濃度を高くする為には材料中の金属 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 18 に MgO による発熱反応概要を示す。

従来の反応では Si の反応熱のみで骨材を溶融させていた。これに対し MgO 原料を添加したものは燃焼した金属 Si が一度 SiO₂ となり、更に MgO と反応して MgO·SiO₂ を生成する。この時に再び発熱が生じる。このことにより、溶融性を従来よりも大幅に向上させることが可能となる。

exothermic reaction with molten SiO₂. Fig.18 shows an outline of the exothermic reaction with MgO.

In the conventional reaction, the aggregate is melted only by the reaction heat of Si. On the other hand, when the MgO raw material is added, the burned metal Si once becomes SiO₂, and further reacts with MgO to produce MgO·SiO₂. At this time, heat is generated again. As a result, the meltability can be greatly improved as compared with the conventional case.

Table 7 shows quality examples with and without MgO. Conventionally, thermite welding construction bodies are porous and contain many unmelted grains, and many of them are contained in the construction bodies. However, the addition of MgO has improved the meltability to obtain a dense construction body. As a

また表 7 には MgO 添加有無配合での品質例を示す。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 添加は溶融性を高めることで緻密質な施工体が得られている。その結果接着強度および圧縮強度を大幅に高めている。

5 結言

補修用耐火物は本報告で述べた様に、この 30 年間の改善・進歩により、従来の工法・材料に比べ約 2 倍の耐用性を示すようになったものもある。

さらに、本報告では触れなかったが、転炉の熱間補修では、施工時間短縮を目的として流動助剤を適用した焼付材の開発、吹付け施工装置においても HQMI (瞬間混練システム) が開発されるなど、ニーズに合わせて材料・施工法・装置の技術が進歩している。

その他、1996 年頃からは湿式吹付け工法が導入され、雰囲気炉のライニングだけでなく主に混銑車の内張り補修として適用が進み、寿命延長効果が発揮されている。

直近では、自動診断技術を併用した無人補修技術など、補修作業の自動化が取組まれ始めている。今後、省力化や補修の最適化を中心に開発が進んで行くものと考えられる。

文 献

- 1) 鈴木俊之：耐火物, **56** [9] 464-468 (2004).
- 2) Youichi Tsuji, Yuji Ohtsubo, Masanori Koga, Yukihiro Suekawa, Kazuhiko Kawasaki, Ichiro Takita. : UNITECER ' 99, 288-291 (1999).
- 3) 耐火物手帳, ' 97, p.162-166.
- 4) 友納弘義ほか：耐火材料, **154** 37-44.
- 5) 本田和寛ほか：耐火物, **65** [9] 439-442 (2013) .
- 6) 日本鉄鋼協会編：鉄鋼便覧 I 基礎 第 3 版, 丸善 (1981) p.89.
- 7) 本田和寛ほか：耐火材料, **163** 48-56.
- 8) 江口忠孝ほか：耐火物, **41** [7] 375-378 (1989) .

result, the adhesive strength and compressive strength are greatly increased.

5 Summary

As mentioned in this report, monolithic repair technology have improved their progress over the past 30 years, and some have become twice as durable as conventional methods and materials.

Furthermore, even though it is not reported this time, in the hot repair of BOF, the development of hot casting material with short curing time by addition of special flow agent and the development of HQMI (quick mixing & mist injection system) in hot gunning equipment the technology of materials, construction methods, and equipment is advancing according to needs.

In addition, the wet gunning technology was introduced from around 1996, and it has been applied not only to the lining of heat treating furnaces but also to the lining repair of torpedo ladle, and the effect of extending the life has been demonstrated.

Recently, automation of repair work has started, such as unmanned repair technology combined with automatic diagnosis technology. In the future, development is expected to proceed with a focus on labor saving and optimization of repairs.

References

- 1) Toshiyuki.Suzuki : Taikabutsu, **56** [9] 464-468 (2004).
- 2) Youichi Tsuji, Yuji Ohtsubo, Masanori Koga, Yukihiro Suekawa, Kazuhiko Kawasaki, Ichiro Takita : UNITECER '99, 288-291 (1999).
- 3) Refractory Handbook, '97, p.162-166.
- 4) Hiroyoshi.Tomonou.et al. : "Taika-Zairyou", **154** 37-44.
- 5) Kazuhiro.honda.et al. : Taikabutsu, **65** [9] 439-442 (2004).
- 6) Edit by JISI : "Tekkou-Binran (steel handbook)" part 1 Foundation, 3rd edition published, Maruzen, (1981) p.89.
- 7) Kazuhiro Honda.et al. : "Taika-Zairyou", **163** 48-56.
- 8) Tadataka Eguchi.et al. : Taikabutsu, **41** [7] 375-378 (1989).