

## 高出銑用レジン系マッド材の開発

### Development of a New Resin-Bonded Taphole Mix for High Productivity Blast Furnaces

中 村 良 介<sup>\*1</sup>  
Ryosuke NAKAMURA

Phil WHITE<sup>\*2</sup>

影 山 達 也<sup>\*3</sup>  
Tatsuya KAGEYAMA

北 村 匡 譜<sup>\*4</sup>  
Masatsugu KITAMURA

#### Abstract

For safety and health reasons, resin-bonded taphole mix has generally been used in the blast furnaces of Australia. Shinagawa Refractories Australasia has fulfilled our responsibilities of supplying the taphole mix products over a period of time. We worked on overall improvement including both formulation and manufacturing technology for the purpose of even better performance, and developed a new taphole mix which could maintain a long taphole length and cast duration even at high levels of productivity. The taphole mix developed is being used in BlueScope steel works and contributing to stable operation of blast furnace.

#### 1. はじめに

豪州の各高炉メーカーにおいては、主には安全衛生上の観点から、レジン系マッド材が一般的に使用されており、Shinagawa Refractories Australasia（以降SRA）はその開発、供給責任を長年にわたって果たしてきている。昨今の世界的な鉄鋼需要の高まりを背景に、SRAの主要なユーザーにおいても、生産量増大に伴い高炉の操業度が高まっており、このような過酷な使用条件においても十分な性能を発揮する新たなマッド材が求められていた。

マッド材に要求される種々の機能のうち、出銑口深度、出銑時間を確保することが特に重要である。出銑口深度の長短は、出銑口より充填されたマッド材が炉内壁に堆積する作用と、堆積したマッド材が溶銑滓の流れや開孔時の衝撃等の影響などを受けて損傷する作用とのバランスによって決まると考えられる。また、出銑時間には、出銑に伴う出銑口の口径拡大が大きく影響し、長時間出

#### 1. Introduction

Resin bonded taphole mix is commonly used for the blast furnaces in Australia mainly in view of health and safety, and Shinagawa Refractories Australasia (hereafter SRA) has fulfilled our responsibility for supplying it over the years. Recently the productivity of our main customer's blast furnaces has been becoming higher and higher in response to the worldwide increasing steel demand. A new taphole mix which would perform well under these severe conditions has been strongly desired.

The role for taphole clay to play includes many things. However, it is especially important to keep sufficient taphole length and cast duration. Taphole length is thought to be determined by the balance between a deposition of taphole mix on the inside furnace wall and damage of taphole clay deposits by

<sup>\*1</sup> Director/Product & Technical Development, Shinagawa Refractories Australasia Pty. Ltd.

<sup>\*2</sup> Applications Manager, Shinagawa Refractories Australasia Pty. Ltd.

<sup>\*3</sup> 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

<sup>\*4</sup> 技術研究所 第2研究グループ 主任研究員 Managing Research Engineer, Unshaped Refractories R&D Group, Research Center

銑のためには口径拡大をできるだけ抑制することが重要であると考えられる。従って、高操業条件下において十分な出銑口深度および出銑時間を確保するためには、溶銑滓に対する耐食性、耐摩耗性を強化する必要がある。また、マッド材の炉内堆積物の形成を促して深度を確保するには、充填時のマッド材の直進性を高めることが効果的であると考えられる。

このような考え方にに基づき、優れた耐食性と強度、および直進性の高い練土性状の実現を開発目標とした。同時に、品質の安定化をさらに進めるべく、製造プロセスの改善にも取り組んだ。以下にその概要を報告する。

## 2. 材質の改善

### 2.1 強度および耐食性の改善

目標とする特性を得るべく、開発品においては様々な配合上の変更が加えられた。一つは粒度構成の改善である。粒度構成はマッド材のほぼ全ての特性に重要な影響を及ぼす要素であるが、ここでは強度や耐食性の向上を図るべく組織を緻密化すること、および、良好な充填性に加え充填時の直進性を高めることに主眼を置いて粒度構成の最適化を図った。充填時の直進性を高めるには、特に超微粉領域の粒度改善が極めて効果的であった。これについては後に詳述する。

また、開発品においては、化学組成的な改善も実施した。開発品は、酸化物系原料として $\text{Al}_2\text{O}_3$ や $\text{SiO}_2$ など、非酸化物系原料として $\text{SiC}$ や $\text{C}$ などを主体に構成される点は従来と変わらないが、その比率は高強度が得られかつ良好な耐食性が得られるように変更した。マッド材は溶銑およびスラグ両者の影響を受けて損傷すると考えられるが、炉内に充填されて堆積したマッド材の主要な部

the influence of molten iron and slag, impact of drilling and so on. As cast duration is thought to be greatly affected by taphole diameter expansion due to molten iron flow, it is important for long cast durations to keep taphole diameter expansion small. Therefore, when productivity is high, the taphole mix must have a high corrosion resistance to molten iron and slag and a high abrasion resistance to ensure sufficient taphole length and cast duration. It is also believed that the taphole mix which positively goes straight ahead during gun-up instead of extending transversely inside the furnace is effective for stimulating the formation of taphole mix deposits and retaining good taphole length.

Based on this philosophy, we aimed to realize a new taphole mix having high corrosion resistance, high abrasion resistance and an impressive ability to go straight ahead. At the same time, we worked on the improvement of the manufacturing process for more stable quality. The following is an outline.

## 2. Improvement in Material Characteristics

### 2.1 Improvement in abrasion and corrosion resistance

The newly developed taphole mix went through many changes in its raw materials formulation for the targeted properties. One of the most important changes was reformation of raw material grain size distribution. Grain size distribution is a very important factor affecting almost all characteristics of taphole mix. However, we performed an optimization of grain size distribution mainly for a dense texture offering good strength and high corrosion resistance properties and for a high ability to go straight into the furnace when injected. The improvement in the size distribution of ultra fine particles was especially effective in improving the ability to go straight, which will be more fully discussed hereinafter.

Improvements in chemical composition were also made. In the same way as the ordinary taphole mix, the new mix was composed mainly of oxide materials like  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{SiO}_2$  and non-oxide materials like  $\text{SiC}$  and  $\text{C}$ . However, the component ratio was modified so that the clay could have higher abrasion and corrosion resistance. In general, taphole mix is thought to be damaged by the influences of both molten iron and slag in use. However, because the majority of taphole mix deposited on the inside furnace wall is situated below the boundary between molten iron and slag, the deposit of taphole mix is

Table 1 Typical properties of taphole mixes

|                                    | Ordinary | Developed |
|------------------------------------|----------|-----------|
| Taphole Clay                       | AT-70A4  | HSB       |
| Chemical Analysis [%]              |          |           |
| $\text{Al}_2\text{O}_3$            | 40       | 35        |
| $\text{SiO}_2$                     | 15       | 26        |
| $\text{SiC} + \text{C}$            | 42       | 31        |
| Physical Properties (fired 1400°C) |          |           |
| Modulus of Rupture [MPa]           | 5.9      | 10.0      |
| Cold Compressive Strength [MPa]    | 26       | 42        |
| Apparent Porosity [%]              | 22.4     | 21.8      |
| Bulk Density [-]                   | 2.36     | 2.35      |
| Hot Modulus of Rupture [MPa]       |          |           |
| at 500°C                           | 6.6      | 8.0       |
| at 1000°C                          | 11.5     | 12.2      |
| at 1200°C                          | 10.8     | 14.9      |
| at 1400°C                          | 7.6      | 7.6       |
| Corrosion Testing [mm of wear]     |          |           |
| Above Slag/Metal Interface         | 1.8      | 1.0       |
| Below Slag/Metal Interface         | 2.0      | 0.7       |

分は溶銑・スラグ界面レベルより下に位置しており、堆積したマッド材は主として溶銑によって損傷されると考えられる。従って炉内のマッド材堆積物の損傷を抑制して深度を維持する観点から、開発品においては特に耐溶銑性を重視した。Table 1 に従来品と開発品の侵食試験結果を示す。侵食試験はマッド材で構成された坩堝状の容器中で銑鉄とスラグを溶解する方法で実施し、銑鉄／スラグ境界よりも上の侵食量をスラグ侵食量、境界以下の侵食量を溶銑侵食量とみなした。開発品の耐スラグ性は従来品よりやや劣るものの、耐溶銑性は大幅に改善されている。

## 2. 2 直進性の強化

十分な出銑口深度を確保するためには、充填されたマッド材が炉内壁に効率よく堆積することが必要であり、そのためには充填時のマッド材の直進性を高めることが効果的であると考えられる。このような性質を付与すべく検討を行った結果、超微粉領域の粒度構成を改善して保形性の高い練土とすることにより、直進性が高まることを見出した。今回実施したマッド材の直進性評価方法の概略をFig. 1 に示す。一端に直進方向と横方向の穴を設けた筒状容器にマッド材を充填し、もう一端から力を加えてマッド材を押し出し、直進方向の穴から排出されたマッド材重量W1と横方向の穴から排出されたマッド材重量W2を測定し、直進性指数Sを以下の式で定義した。

$$S = W1/W2$$

Fig. 2 に示すように、開発品の直進性指数は従来品よりも約30%大きく、充填されたマッド材が炉内のより深くまで到達して堆積することが期待される。

## 2. 3 硬化特性の改善

マッド材は、出銑口に充填されたのち、周囲からの加熱によって適度な速度で硬化するように調整されている。レジン系バインダーを用いたマッド材の場合、バインダーの熱硬化性に起因して、わずかな温度上昇、例えば、製造過程での混練、夏期の保管、マッドガン内での待機などによって硬化が進み、充填性が悪化する問題がある。このような温度変動の影響を受けにくくするには、熱硬化性を抑制することが有効である。一方、硬化が遅すぎ

thought to be damaged mainly by molten iron. Therefore, the new taphole mix was improved especially in the resistance against molten iron in order to reduce the damage to taphole clay mix deposits and maintain sufficient taphole length. Table 1 shows the results of the corrosion test on the new and ordinary taphole mixes. The test was carried out in a way that some amount of iron and slag was melted in a crucible made of taphole mix, and the corrosion depth above slag/metal interface was regarded as damage by slag while the corrosion depth below slag/metal interface was regarded as damage by metal. The slag corrosion resistance was improved while the corrosion resistance to metal was much more greatly improved in the new taphole mix.

## 2. 2 Improvement of the going straight ability

The taphole mix injected into furnace needs to deposit firmly and efficiently on the inner wall of the furnace to maintain good taphole length and the improvement in going straight ability is thought to be useful for an efficient deposition of taphole mix. After various studies to realize this property, we found that optimizing ultra fine particle size distribution provided a taphole mix with good shape retention ability. Better shape retention ability contributed to higher going straight ability. Fig. 1 shows an outline of the method for evaluating the going straight ability. The test material is placed into a pipe having three holes at one end: one going straight and two perpendicular. The material is then pushed out. The weight of material extruded from the direct hole (W1) and side holes (W2) is determined and the going straight ability index (S) is defined by the following formula:

$$S = W1/W2.$$

As shown in Fig.2, the index (S) of newly developed taphole mix is higher than ordinary product by about 30%. This taphole mix is expected to reach deep into the furnace and form its deposit effectively.

## 2. 3 Optimization of thermosetting property

The thermosetting property of taphole mix product is designed such that the clay becomes hardened at desirable speed by surrounding heat after injection. When taphole mixes contain resin binder, the thermosetting property of the binder sometimes causes problems of getting hard gradually before use, by influence of slight rise in temperature attributed to mixing at manufacturing, storage in summer, waiting in mudgun and so on. It is

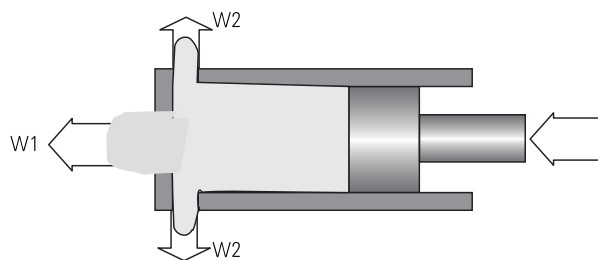


Fig. 1 Outline of the method for evaluating the going straight ability.

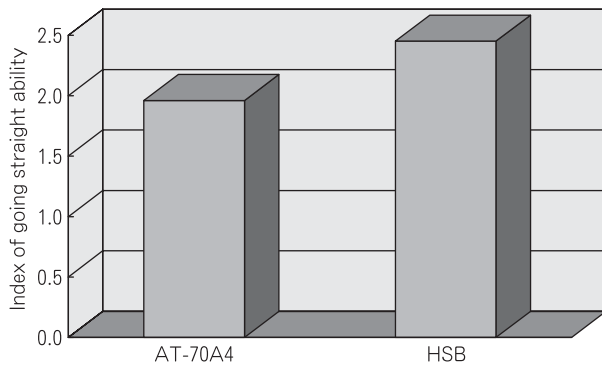


Fig. 2 Comparison of going straight ability between ordinary AT-70A4 and developed HSB.

ると、充填されたマッド材が押し戻されて閉塞不良となる場合がある。開発品では、実炉検証結果を基に、閉塞機能を損なわない範囲で可能な限り硬化速度を遅くした。開発品の硬化所要時間は従来品の約1.5倍となり、この改善により常に安定した充填性を維持できるようになった。

### 3. 製造プロセスの改善

#### 3.1 混練方法の改善

2003年11月まで、SRAのマッド材は高速混練タイプのミキサーを用いて製造されていた。このミキサーは生産性が高い反面、二つの大きな問題があった。一つは、練り込みが作用が十分でないため、バインダーを原料粒子に均一に馴染ませるのが困難なことであった。特に微粒子の多い配合ではこの問題が大きかった。この欠点により製品配合は大きく制限されていた。

もう一つの問題は、混練摩擦による温度上昇が大きいことである。レジシンバインダーの硬化反応を促進してしまうことであった。混練中に適切な温度管理ができない欠点は、特に夏期において製品不合格率を大幅に上昇させる結果をもたらした。さらには、出荷後の品質変化によって一旦は合格とした製品を回収しなければならない事態も起きていた。このように、従来の製造プロセスは本質的な不安定要素を抱えていた。

上記の問題点を解消するため、十分な練り込みが可能な新しいタイプのミキサーを導入した。これより、従来のミキサーでは混練が難しかった混練抵抗の大きなマッド材、すなわち粘性が高く低バインダータイプのマッド材を効率的に混練することが可能となり、大幅に特性改善されたマッド材を提供できるようになった。また、新しいミキサーは、従来のミキサーの半分以上の速度でゆっくり混練するうえ、開放面積が大きいため、混練温度を制御するのが、より容易になった。

thought that this problem can be solved by restraining the thermosetting property. On the other hand, when the curing time of taphole mix is too long, the taphole mix once injected sometimes fails in closing the taphole. In consideration of this situation and based on verification results in actual use, the curing time of the new taphole mix was increased within limits which did not affect the closing function. The curing time of the new taphole mix is 50% longer than that of ordinary product, which enabled a stable injection and closing ability.

### 3. Manufacturing Process Improvement

#### 3.1 Mixing method improvement

Until November, 2003 SRA taphole clay products were manufactured in a high-speed, high intensity mixer. This mixer had the advantage of fast production rate but it suffered from two major setbacks:

It was not possible to achieve an intimate degree of mixing because of lack of kneading action, especially in the case of formulation which includes much fine powder. The inability to achieve intimate mixing placed a direct limitation on the range of products routinely producible in the high speed mixer.

The rate of temperature increase caused by friction was rapid. The inability to adequately control temperature variation during mixing, especially on hot days, often resulted in a very high level of product rejection. Furthermore, sometimes the product that was initially approved and supplied would have to be recalled due to changes in product quality. This manufacturing process was inherently unstable.

The change to a new type mixer having a superior kneading ability immediately allowed us to effectively produce products of the “high viscosity”, low resin demand type. This enabled us to provide customers with products of greatly improved properties, especially low apparent porosity. The new mixer also made it easier to control the mixing temperature because it has a higher open surface area through which more heat can escape and the mixing occurs more slowly (less than half the speed of the high-speed mixer).

#### 3.2 Cooling process

Despite the outstanding progress in taphole clay manufacturing made possible by the introduction of the new mixer, some quality issues remained. For example, there remained some instability in long-term extrusion pressure as a result of “stored heat”

**Table 2 Quality (extrusion pressure) before and after process improvement**

| Manufacturing Month      |                    | September 2005 | September 2006 |
|--------------------------|--------------------|----------------|----------------|
| Extrusion Pressure [MPa] | Average            | 1.36           | 1.20           |
|                          | Standard Deviation | 0.17           | 0.13           |

### 3. 2 冷却工程の導入

新型ミキサーの導入によって、マッド材製造プロセスは格段に改善されたが、なおいくつかの品質的な問題が残されていた。例えば、充填性の指標となる押出圧力の長期的な変動を十分には抑制できていなかった。原因は、混練後、まだいくらか熱を持った状態で製品が梱包された場合、梱包内の温度が長時間高いまま継続することにあった。この問題は、梱包前に冷却（強制冷却）を実施することによって解消された。冷却工程の導入は、生産性への影響はごく限定的でありながら、歩留まりの向上に大きく寄与した。

### 3. 3 製造プロセスの改善効果

上記の改善に加え、原料の秤量精度の向上、バインダー添加管理方法の改善などを実施した。これらの工程管理上の改善効果は、改善前後の製品品質を比較することによって推し量ることができる。Table 2 は、今回開発したマッド材の、2005年9月および2006年9月出荷分の押出圧力の平均と標準偏差を示す。充填性を改良するため、この一年の間に押出圧力の規格を変更しているが、同時におよそ44%の標準偏差、すなわちばらつきの低減が図られていることが分かる。

現在、押出圧力の標準偏差を0.1MPa以下を目標にさらなる製造プロセスの改善を検討しており、着実な改良の積み重ねによって、2007年中にはさらに高水準の製品品質管理が完成すると確信している。

## 4. 開発品の実炉使用状況

上記の過程を経て開発された新たなマッド材「HSB」は、2004年11月、ブルースコープの第5高炉においてテスト使用された。結果をTable 3に示す。出銑時間や出銑口深度の長さ、マッド材消費量の少なさなどにおいて、当時の標準マッド材であったAT-70A4を上回る良好な使用結果であったが、開孔性に問題があった。一本のドリルのみで開孔できた比率は50%に留まっており、20%の開孔で追加ドリルもしくは金棒が使用され、残りの30%は酸素開孔が行われた。HSBが硬すぎることは明らかであり、各温度域の強度を全般的に抑制するような、わずかな配合改善を実施した。

HSBの改善版である「HSB-1」は、2005年5月、ブルースコープの第5高炉において実炉試用され、

causing the temperature to rise after the product was packaged. This instability has been eliminated by cooling the product (using forced cooling) before final packaging of the finished product. The introduction of this final cooling step has had a minimal effect on productivity while ensuring low rejection rates.

### 3. 3 Effect of process improvement

Other quality improvements include improved raw material weight accuracy on the dry batches, improved accuracy of the resin addition and so on. The effect of the improvements in process control may be measured by comparing the quality of “HSB-1” taphole clay before and after process improvement. Table 2 shows the quality (extrusion pressure) of “HSB-1” taphole clay delivered to the customer in September 2005 and September 2006. This represents a reduction in variance of approximately 44% over the course of one year. At the same time, the extrusion pressure range has been relocated to provide optimal installation performance. We now continue to make further improvements in the manufacturing process to realize a standard deviation of less than 0.1MPa. We are confident that by a process of step-by-step improvement, this superior level of finished product quality, with zero rejection, will be achieved in 2007.

## 4. Practical Performance

Following the R&D work, a new taphole mix named “HSB” was tested at the BlueScope No.5 BF in November 2004. The test results are shown in Table 3. While these results were excellent in terms of cast duration, taphole length and taphole clay consumption, there was one significant drawback. This was the difficulty in opening the taphole, as reflected in the fact that just 50% of the casts were opened using only one drill. A further 20% of the casts needed additional drilling attempts and/or punch bars in order to get the taphole fully open, while 30% of the casts had to be opened using oxygen. It was evident that HSB taphole clay was too hard. Therefore, we modified the mix formulation slightly, in order to reduce the amount of strength developed across the entire temperature range.

The modified version, “HSB-1”, was first trialed at No.5 BF in May, 2005. As Table 3 shows, the modified mix was successful in improving the ease in opening of the taphole. These results gave BlueScope confidence to test the HSB-1 taphole clay

Table 3 Practical performance of HSB and HSB-1

| Taphole Mix                                  | HSB-1 |       |       | HSB   |
|----------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| Year/Month                                   | 06/11 | 06/08 | 05/05 | 04/11 |
| BF                                           | 6     | 6     | 5     | 5     |
| Number of casts                              | 24    | 66    | 25    | 16    |
| Furnace productivity [t/day/m <sup>3</sup> ] | 2.55  | 2.39  | -     | -     |
| Extrusion pressure [MPa]                     | 1.08  | 1.11  | 1.40  | 1.27  |
| Clay volume [l]                              | 204   | 157   | 168   | 120   |
| Taphole length [m]                           | 3.4   | 3.6   | 3.2   | 3.2   |
| Open on one drill only [%]                   | 96    | 83    | 80    | 50    |
| Time to open overall [min]                   | 8.7   | 17.3  | -     | -     |
| Time to open on 1 drill only                 | 8.7   | 10.4  | -     | -     |
| Iron run rate [t/min]                        | 5.95  | 5.20  | 4.61  | 5.2   |
| Cast duration [min]                          | 176   | 180   | 163   | 172   |

Table 3 に示すように開孔性は大きく改善される結果を得た。

HSB-1は第5高炉での良好な試験結果を受けて、2005年11月以降、高操業度の第6高炉での試用が段階的に進められた。2006年8月からは80tを2ヶ月にわたって連続使用する最終承認試験が実施された。使用状況をTable 3に示す。高操業下の第6高炉におけるHSB-1の使用結果は非常に良好なものであった。出銑比が2.55 t/m<sup>3</sup>/dayを常時越える高操業度であったにもかかわらず出銑時間や出銑口深度は良好に保たれ、マッド材使用量は標準レベルを下回った。高出銑操業時においては、溶銑滓の生成速度が大きいため炉内の湯面レベルの過度の上昇を抑制する必要があるが、開孔時間は15分を超えてはならないとされたが、開孔時間もおおむね10～12分程度と許容範囲内であった。これらの結果をもって、高操業度の高炉において優れた深度維持性能を有し、長時間出銑可能なマッド材を開発するという当初の目標をほぼ達成した。

しかしながら、15分以上要した開孔もわずかに認められた。HSB-1は優れた耐摩耗性を有したマッド材であり、本質的に従来のマッド材よりも開孔に時間がかかると判断されるが、新しいドリルモーターが装備された開孔機を用いた直近の使用では、全ての開孔が15分以内に収まる結果を示した。

HSB-1は今後、出銑に関する基本的性能の高さ、開孔性を良好に保つための設備投資コストなど様々な観点から総合的な評価がなされ、他社のマッド材と比較されることになる。われわれは客先であるブルースコープと共に、高操業度条件下において、最小のコストで最良の性能をマッド材から引き出すための取り組みを進めていく。こうした取り組みを通して、客先の信頼を勝ち取ってきたい。

on No.6 BF under high productivity conditions. The trials of HSB-1 at No.6 BF were conducted step-by-step from November, 2005 and a final full accreditation trial of 80 tons consecutively on one taphole was conducted from the beginning of August until the beginning of October, 2006. The performance results are also shown in Table 3. This table shows that the HSB-1 taphole clay is more than capable of performing very well under high productivity conditions at BlueScope No.6 BF. Taphole length and cast duration remained at satisfactory levels, and specific consumption of taphole clay remained below benchmark levels despite furnace productivity regularly exceeding 2.55 t/m<sup>3</sup>/day.

It is considered that at high productivity levels, the time to drill open a taphole should not exceed 15 minutes in order to keep the level of molten iron and slag in furnace as low as practical. Drill times for HSB-1 remained within acceptable limits, with average total times to open of 10 to 12 minutes. These results proved HSB-1 could exceed the original target of developing a new taphole mix which could maintain a long taphole length and cast duration even at high levels of productivity.

However, it is also true that a few drill openings took over 15 minutes. HSB-1 contains more solid particles and less open pores per unit surface area and per unit cross-sectional area than conventional clays. This close-packed texture is what gives the product its superior wear resistance. Inevitably, this high wear resistance manifests itself as resistance to drilling and means that more energy must be expended in opening a given taphole. For a fixed level of power transmitted to the drill shaft, this must mean that the taphole will take longer to open. Fortunately, the opening performance of HSB-1 with the benefit of a newly exchanged drill motor has so far been outstanding in most recent use. All casts have been opened in a time less than the “acceptable” maximum of 15 minutes.

BlueScope intends to review the overall performance of HSB-1 taphole clay on a cost-benefit basis, relative to competitor clays. We will continue to work closely with BlueScope to achieve the best possible performance from our taphole clay at lowest total cost under the very high productivity conditions for which the product was designed. In this manner, our market share can increase on a sustainable basis.