

論 文

UDC 669.14-404 : 669.094.52 : 669.777

溶鉄からのテルル除去*

鰐部吉基**・沢田拓次***・藤沢敏治**・坂尾 弘**

Removal of Tellurium out of Molten Iron

Yoshimoto WANIBE, Kohji SAWADA, Toshiharu FUJISAWA, and Hiroshi SAKAO

Synopsis:

The co-existence of a small amount of tellurium seems to improve deoxidation of steel with aluminum. The practical realization requires a subsequent treatment upon which the residual tellurium must be removed out of steel. The three experimental examinations led to the following conclusions:

- 1) Ar stream can fast rid molten iron of tellurium. 40%–50% of tellurium was taken away for 20 min. under the present experimental conditions. The rate satisfies the general kinetic equation for vaporization of alloying elements.
- 2) Rare earth metal is the most suitable substance to be added for the present aim, i. e. the removal of tellurium at low oxygen potential.
- 3) A flux of CaF_2 - CaCN_2 mixture is applicable instead of expensive REM. The mixture with a composition ratio of 1:1 succeeded in reducing the residual concentration of tellurium to about 20 ppm (rd. 90% reduction of tellurium) during 20 min. treatment with little change in the concentrations of oxygen, carbon and nitrogen in the melt.

1. 緒 言

通常の製鋼プロセスにおいて、アルミニウムは比較的安価で強力な脱酸剤として広く用いられている。しかし、実操業でその歩留りのコントロールとか脱酸限度の目安を平衡値から推算するとき、まだ問題が残されている。その理由の一つとして、脱酸生成物が介在物として懸濁していることが考えられる。

このアルミニウム脱酸に際して表面活性元素であるテルルを微量添加すると、生成アルミナ・クラスターの排出が容易化する現象が報告されて以来¹⁾、その機構の解明について種々検討されてきた^{2)~4)}。本研究でも、テルルの存在によつて生成アルミナ介在物が球状化する知見を得ている。また、脱酸速度などへの影響について詳細にはわかつていないが、アルミニウム脱酸処理の改善のためにテルルを添加して、鋼中のアルミナ系介在物を低減させることは、十分期待できる。しかし、その実績報告は見られない。テルルの高い蒸気圧あるいは鋼の材質に対する影響の危惧に加えて、その添加・除去に伴う生産費上昇が負要因になると考えられる。

本研究は、以上に述べたいろいろな問題は別として、まず、テルル添加で十分なアルミニウム脱酸処理を行つた鋼を想定し、その後処理としての残留テルルの除去法について実験的検討を行つたものである。検討の前提として、脱硫の場合と同様、低酸素ポテンシャルの条件を選んだ。

2. 実験装置および方法

テルルは硫黄の同族元素であることとその高温における気化性を考えて、次の3種の実験を行つた。1) まず、アルゴン気流下の気化脱テルルを検討する実験、2) 次に、各種脱硫剤の脱テルル能を調べる実験、3) 最後に、2)の実験結果に基づく弗化カルシウムと石灰窒素の混合フラックスによる脱テルル実験である。

2.1 実験装置

15 kW の水銀間隙火花式高周波誘導加熱炉を使用し、温度は光高温計で測定した。るつぼは、主としてマグネシア質 (50φ×40φ×100 mm)、一部アルミナ質 (42φ×38φ×50 mm) を使用した。いずれの場合も、内径約 6 mm のアルミナ製ガス導入管をるつぼ中心線上にもう

* 昭和 54 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 54 年 12 月 14 日受付 (Received Dec. 14, 1979)

** 名古屋大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Nagoya University, Furo-cho Chikusa-ku Nagoya 464)

*** 名古屋大学工学部 (現: (株)中京電機) (Faculty of Engineering, Nagoya University, Now CKD Co., Ltd.)

け、その下端と浴面との間の距離を 55~60 mm とした。

2.2 実験方法

約 400 g (MgO るつばの場合、アルミナ質の場合には約 200 g) の電解鉄を Ar 雰囲気中で溶解し、その後 H₂-Ar 混合ガスで約 1 h 還元する (40~50 ppmO)。再び雰囲気を約 1 l/min の Ar 気流に換え、温度を 1600 °C に保ちつつ、純度 99.99% の粒状テルルを適量添加する。テルル濃度レベルを 0.02 ないし 0.04 wt% とした。1) の実験では、この後一定時間経過ごとに内径 3 mm の石英管で試料を吸上採取した。また、2) 3) の実験においては、テルル添加 5 min 後に脱テルル剤を添加し、その後 20 min までの種々の時間経過ごとに試料を採取した。ここで処理時間の目安を一応 20 min と限定したのは、あまり長時間かかる処理では実際上無意味であると考えられるからである。

吸上試料の分析法として、テルルはチオ尿素吸光光度法、酸素はアルゴン溶解電量滴定法、炭素と窒素もそれぞれ電量滴定法、熱伝導法を用いた。

3. 実験結果

3.1 脱テルル剤を使用しない場合の実験結果

Fig. 1 に、テルルだけを溶鉄に添加した時のテルル濃度の経時変化を示す。また、その際の酸素濃度の時間変化は、Fig. 2 のようである。用いた Ar の精製・未精製とか、るつば材質の違いがあるにもかかわらず、気化による脱テルル効果は大きい。今、脱テルル開始後 t min 経過した時の脱テルル率として

$$\eta_{Te}(t) = \frac{[Te]_{t=0} - [Te]_t}{[Te]_{t=0}} \times 100 \dots\dots\dots (1)$$

を考え、脱テルル処理の実行可能所要時間をテルル添加

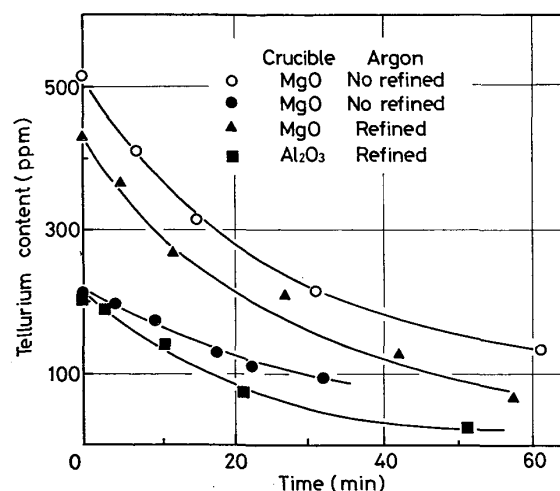


Fig. 1. Time-dependency of tellurium content under the Ar stream of 1 l/min. at 1600 °C.

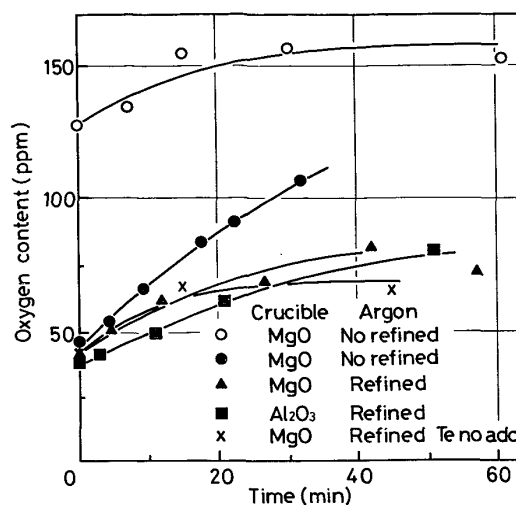


Fig. 2. Time-dependency of oxygen content in the case shown in Fig. 1.

Table 1. Conditions used for the addition of various substances.

No.	Substance	Amount* (g)	Initial Te content (%)
1	Na ₂ CO ₃ (coarse powder)	0.211	0.035
2	CaCN ₂ (fine powder)	0.176	0.039
3	CaC ₂ (granule)	0.132	0.037
4	MgO (fine powder) + Al (granule)	0.071 0.095	0.031
5	CaF ₂ (fine powder)	0.156	0.039
6	CaO (coarse powder) + CaF ₂ (fine powder)	0.035 0.136	0.039
7	Al (granule)	0.048	0.030
8	MnO ₂ (coarse powder) + Al (granule)	0.172 0.075	0.033
9	REM (granule)	0.310	0.044
10	NaOH (granule)	0.226	0.031

* Stoichiometrically equivalent to purging away the tellurium added according to the reactions assumed to be similar to those for desulfuration.

後 20 min 間と仮定してみると、本実験条件のもとで約 40~50% の脱テルル率を達成できる。ただし、ここで $[Te]$ は、溶鉄中のテルル濃度を表す。酸素の経時変化は、同じ条件下の電解鉄だけの場合の挙動とはほぼ同じである。

3.2 各種脱テルル剤を添加した場合の実験結果

蒸発だけでもある程度の脱テルル率が得られることを前節で示したが、テルルは硫黄と同族元素であることを考慮して、脱硫に有効と思われる物質を脱テルル剤とし

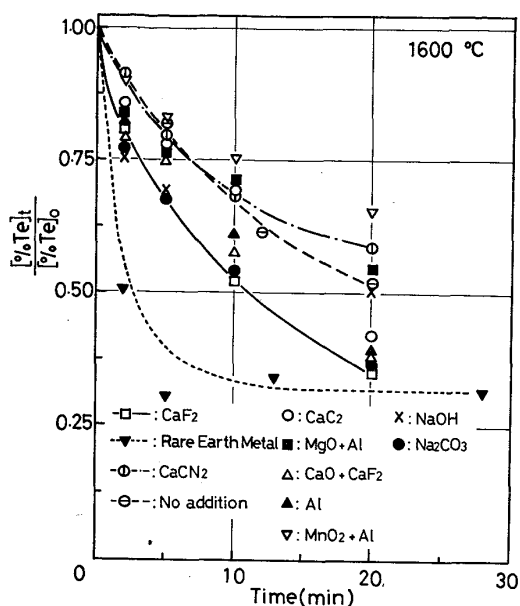


Fig. 3. Effect of the substances added on the removability of tellurium out of the melt.

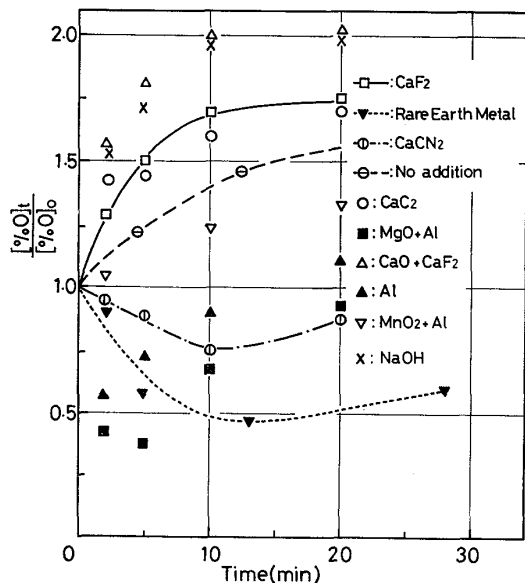


Fig. 4. Behavior of oxygen content in the case shown in Fig. 3.

て添加した実験を行った。試験に供した物質やその添加量などの諸条件は、Table 1 にまとめて示す。これらの物質による脱テルル反応自体がまだ不明のため、それに基づく添加量を決定できない。ここでは簡単に、脱硫実験結果などを参照しつつ、脱テルル剤中の金属元素(X)がテルルと反応して XTe とか X_2Te などになると適宜仮定し、その化学量論量を添加した。(以下この化学量論量を添加当量と名付ける。) また、複合添加剤は、あらかじめよく混合して用いた。

各種脱テルル剤を添加した場合のテルルおよび酸素濃度の経時変化を、Fig. 3 と Fig. 4 に示す。Fig. 3 に

基づいて脱テルル剤添加 20 min 後の脱テルル率を求めると、REM が 66%、 CaF_2 が 62%、以下 $CaO + CaF_2$, Al, CaC_2 , NaOH の順である。また、Fig. 4 によれば、酸素濃度を増加させないものとして REM や $CaCN_2$ 等がある。

3.3 CaF_2 - $CaCN_2$ 混合フラックスによる実験結果

本研究の目的(脱酸処理後の溶鉄からその酸素を増加させずにテルルを除去すること)を考慮すると、(a)脱テルル作用が強くて(b)酸素濃度を高めないことが、添加剤の必要条件である。前節の結果よりこの条件に最も適合したものとして、REM が挙げられるが、高価なため実用性に劣る。そこで、(a)の条件を満たしている CaF_2 を用い、(b)の条件に合致させるものとして $CaCN_2$ を考え、それらの混合物での脱テルル効果を詳しく調べてみた。

3.3.1 CaF_2 - $CaCN_2$ 混合フラックスの混合比と添加量による脱テルル効果の変化

300~400 ppm のテルル初濃度でフラックスの混合比と添加量を変えて実験した結果を、Fig. 5 と Fig. 6 に示す。フラックス量が添加当量では、Fig. 5 のように混合比による差が明りようには認められなかったが、その4倍量を添加した場合には、Fig. 6 のように混合比によつて差が生じる。そこで、脱テルル剤添加 20 min 後における脱テルル率を混合比に対して示すと、Fig. 7 となる。この図より、4倍量の混合フラックス添加の場合における最適な混合比率は、 CaF_2 対 $CaCN_2$ が 1:1 のもの、次いで 1:3, 3:1 の順であることがわかる。

この最適混合比(1:1)と思われるフラックスに注目

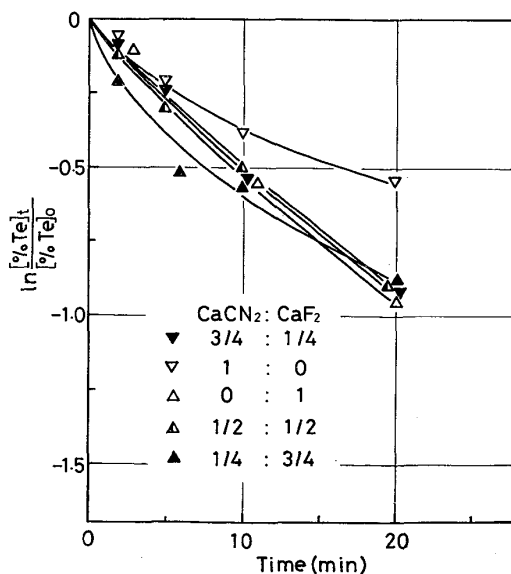


Fig. 5. Effect of the composition of $CaCN_2$ - CaF_2 flux on the removal of tellurium in the case of 1 equivalent amount of addition.

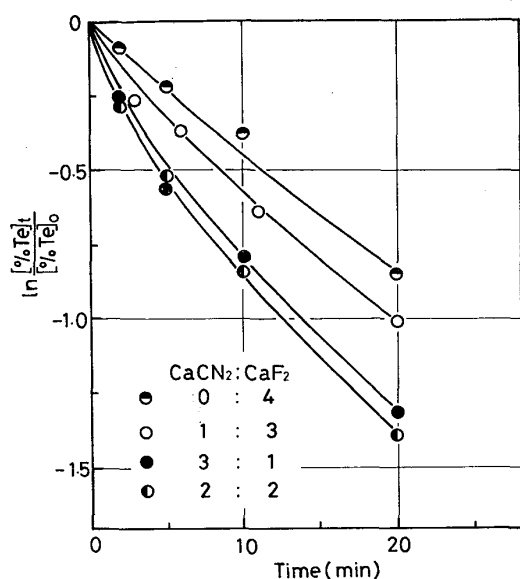


Fig. 6. Effect of the composition of $CaCN_2$ - CaF_2 flux on the removal of tellurium in the case of 4 equivalent amount of addition.

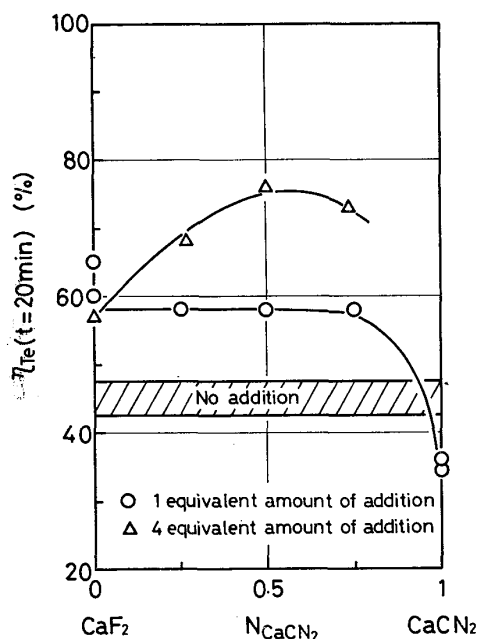


Fig. 7. Removability of tellurium dependent upon the composition of CaF_2 - $CaCN_2$ flux.

し、さらに添加量やテルル初濃度を種々変化させた実験を繰り返して、テルル 1 g 当たりのフラックス添加量で (添加 20 min 後における) 脱テルル率をプロットしてみた。結果は Fig. 8 である。初期テルル濃度を 200 ppm 程度に低めた条件で約 20 ppm までの脱テルルを達成でき、90% ほどの脱テルル率を得ている。

3.3.2 CaF_2 - $CaCN_2$ 混合フラックスによる溶鉄中の酸素、炭素、窒素の溶解量変化

Fig. 9 と Fig. 10 に混合フラックスによる脱テルル

処理中における溶鉄中の酸素濃度変化と炭素濃度変化をそれぞれ示す。酸素濃度の増加は認められず、ほぼ一定値に保たれている。炭素は添加直後一時的に急増するが、時間の経過と共に減少している。また、処理前後の窒素濃度を分析してみると、それぞれ 50, 60 ppm でわずか 10 ppm 程度の差にすぎなかった。従つて、混合フラックスの使用による溶鉄中の酸素・炭素・窒素の増加はほとんどないと言える。

3.3.3 生成スラグ

$CaCN_2$ を単独で、またはその配合比の大きい混合フラックスを添加すると、溶鉄表面に固体スラグが少量生成するのが認められた。このスラグの I.M.A. による定性分析で Ca と C が検出され、Te の存在も確認できた。しかし、 CaF_2 単独ないしはその配合量の多い混合フラックスを使用した場合には、生成液状スラグが偏在しないので、分析が不可能であつた。

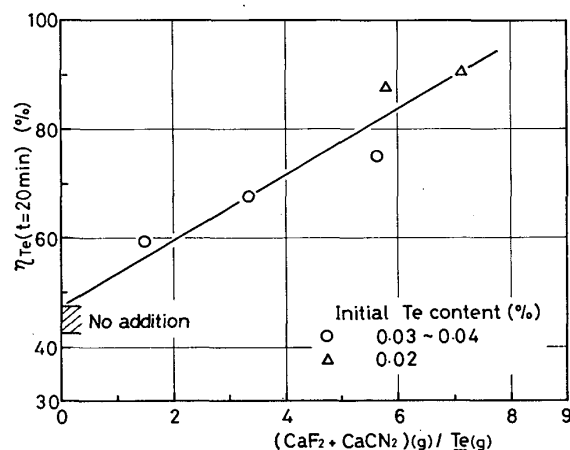


Fig. 8. Effect of the flux amount on the removability of tellurium in the case of the CaF_2 - $CaCN_2$ mixture with the composition ratio of 1:1.

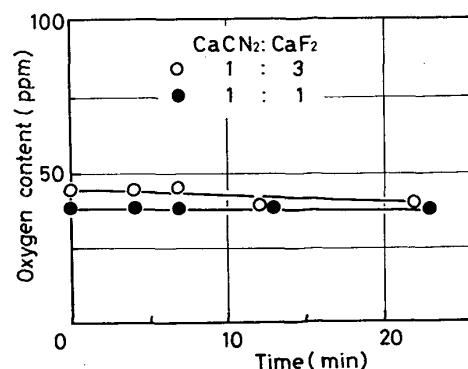


Fig. 9. Behavior of oxygen during the treatment of Fe-Te melt with the $CaCN_2$ - CaF_2 flux.

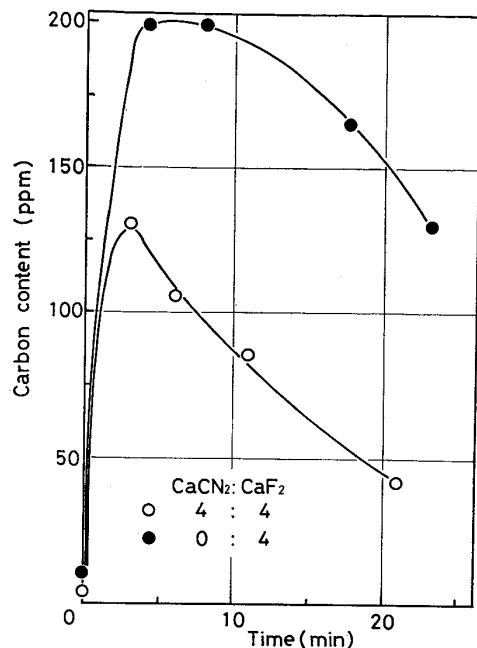


Fig. 10. Behavior of carbon during the treatment of Fe-Te melt with the CaCN_2 - CaF_2 flux.

4. 考 察

4.1 溶鉄からのテルルの蒸発

§ 3.1 で述べた実験 1) の結果を, 溶鉄中の合金元素の蒸発速度として検討してみた. 従来の研究^{5)~13)}によると, その反応機構とか律速段階に相異があるにもかかわらず, 次式

$$\ln \frac{[\% \text{Te}]_t}{[\% \text{Te}]_{t=0}} = -k \frac{F}{V} t \quad \dots\dots\dots (2)$$

が成立っている. ここで, k は総括あるいはみかけの物質移動係数, F は蒸発表面積, V は溶鉄の体積, t は時間である.

そこで, Fig. 1 に基づいて初期テルル濃度と各経過時間におけるテルル濃度の比の自然対数と時間との関係を調べてみた. Fig. 11 に示すように, 本研究結果は直線関係を満足し, その傾きがそれぞれ一定になる. この勾配より物質移動係数を計算してみると, マグネシアるつばの場合 $2.10 \times 10^{-3} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$, アルミナるつばで $2.15 \times 10^{-3} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ となる. るつば形状などの多少の相違にもかかわらずよく一致している. さらに詳細な検討 (例えばその反応機構など) を本研究結果から行うことは, 必要な物性値の不備などにより困難である. ただ, 溶鉄側における定常拡散の境界膜説による境界層厚さ δ を推定してみると, 10^{-2} cm のオーダーではほぼ妥当である.

4.2 CaF_2 - CaCN_2 混合フラックスの検討

CaF_2 フラックスによる溶鉄の脱テルルについての研

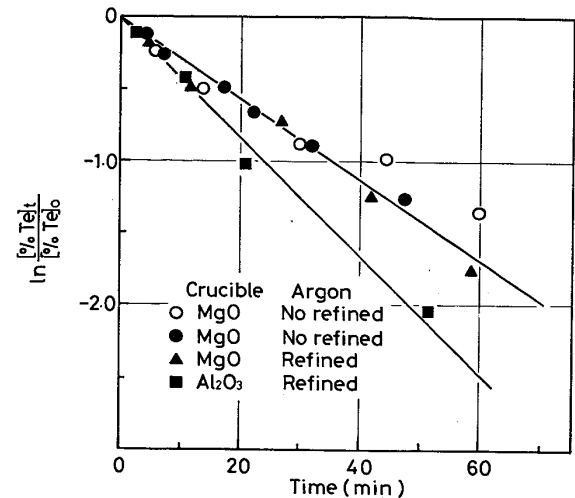


Fig. 11. Kinetic discussion on the vaporization of tellurium after Fig. 1.

究が皆無のため, その反応の検討には, ただ CaF_2 を高配合した ESR スラグの脱硫反応についての研究成果を参照できるだけである. ESR における脱硫を弗化物となつて気化する反応で取り扱った研究は, 熱力学的計算や酸化性および中性雰囲気での調査研究により否定的である¹⁴⁾. 一方, R. J. HAWKINS ら¹⁵⁾ の研究によると, 従来の X 線調査^{16) 17)} で認められなかつたこと, すなわち, CaS が CaF_2 中に 1550°C でモル比 0.25 程度の溶解度を持つことが明らかになった. 従つて, 脱テルル反応もテルル化物として CaF_2 中に溶け込む可能性があるただけしか現在推測できず, 詳細は不明である.

§ 3.3.1 の Fig. 6 や Fig. 7 で述べたように, CaF_2 - CaCN_2 混合フラックスの混合比によつて脱テルル作用に差異が生じる. CaF_2 単独より CaCN_2 との混合フラックスの方が, 溶鉄からの脱テルル反応を促進する. しかも, その混合比が約 1:1 のフラックスが最適である. この理由を次に検討してみた.

A. MITSCHHELL¹⁸⁾ は, CaC_2 - CaF_2 系状態図の研究などから, 溶融鉄合金との接触によつて

$(\text{CaC}_2) \text{ in } \text{CaF}_2 \rightarrow (\text{Ca}) \text{ in } \text{CaF}_2 + [\text{C}] \text{ in Fe-alloy}$ の反応が生じると考えている. また, 中村ら¹⁹⁾ は, この考えに基づいて Fe-Cr-C 合金の脱磷機構を考察して報告している. 一方, § 3.3.2 で述べたように, 混合フラックス添加直後に溶鉄中の炭素濃度が一時的に増すが, 観察されている. これらのことを考え併せると, 本研究の CaF_2 - CaCN_2 混合フラックスの場合にも同様に, 溶鉄と接触して

CaF_2 - CaCN_2 混合フラックス

$\longrightarrow (\text{Ca}) \text{ in } \text{CaF}_2 + [\text{N}, \text{C}] \text{ in Fe}$

と分解し, CaF_2 融体中に溶解している金属カルシウム

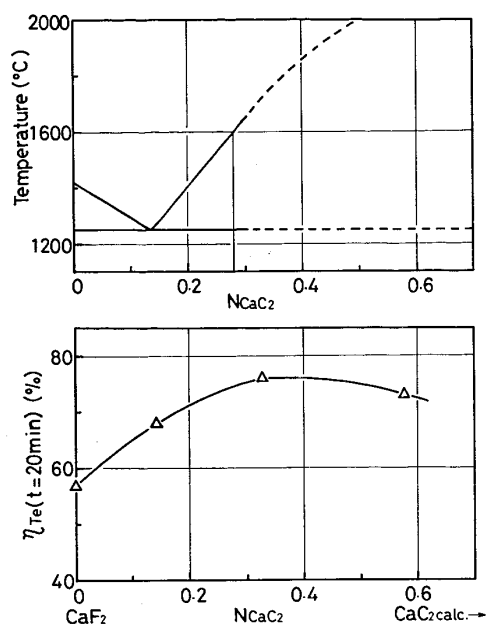


Fig. 12. Discussion on the optimum composition of CaF_2 - CaCN_2 flux.

によつて脱テルル反応が促進されるものと考えられる。混合フラックス中の CaCN_2 の分解率などの詳細は不明であるが、今仮に混合した CaCN_2 の全量が分解して CaC_2 となるものとして計算し、混合フラックス組成を CaF_2 - CaC_2 2元系で表してみる。この計算組成と脱テルル率との関係を、前述の MITSCHHELL の示した CaF_2 - CaC_2 系 2元状態図と対照してみたのが、Fig. 12 である。1600°C における CaF_2 への CaC_2 の溶解度は、モル分率で約 0.28 である。本研究で脱テルル率を最も高める混合フラックスの計算モル分率は、約 0.33 となり、比較的よく一致している。混合フラックスへの CaCN_2 の配合をそれ以上増すと、固相スラグの形成によつて脱テルル率は減少するものと考えられる。固相スラグの形成は、§ 3.3.3 で述べた観察結果とも一致している。

5. 結 言

安価で良質な鋼を得るために、テルルの微量添加によるアルミニウム脱酸処理の向上を企てた鋼を想定し、その後処理としての残留テルルの除去法について、基礎的な実験で検討した。3種類の実験から次の結果を得た。

1) Ar 気流中への気化脱テルル実験において、テルルは溶鉄表面より十分速やかに蒸発する知見が得られた。本実験条件で 20 min 後に、その脱テルル率は 40~50% に達する。その速度は、合金元素の蒸発速度式を満足している。

2) 本研究目的の低酸素ポテンシャルを維持しつつ脱テルルを計る添加剤として、最適なものでは REM である。

3) 高価な REM に代わるものとして、 CaF_2 の脱テルル作用と CaCN_2 の低酸素ポテンシャル維持効果を組み合わせた CaF_2 - CaCN_2 混合フラックスを検討し、脱テルル剤として十分有効であるという結論を得た。混合比 1:1 が適当で、20 min 間の処理で 90% までの脱テルル率を得て、残留テルル濃度を 20 ppm 程度に下げることができた。また、その際、溶鉄中の窒素、炭素、酸素をほとんど増加させない。

文 献

- 1) 堀籠健男, 新名恭三, 佐藤 匡, 若林正郎: 鉄と鋼, 59(1973), p. 816
- 2) 向井達夫, J. F. ELLIOTT: 学振19委-9772, 反応-377 (1974)
- 3) 澤 繁樹, 渋谷正吾, 池田雅宣: 日特技報, 11 (1976), p. 1
- 4) 荻野和巳, 野城 清, 山瀬 治: 鉄と鋼, 62 (1976), S 465; 65(1979), S 12
- 5) R. HIGBIE: Trans. Am. Inst. Engrs., 31(1935), p. 365
- 6) P. V. DANCKWERTS: Ind. Eng. Chem., 43 (1951), p. 1460
- 7) L. V. BOGDANDY, R. SCHMOLKE, and I. N. STRANSKI: Z. Elektrochem., 63 (1959), p. 758
- 8) W. A. FISCHER: Arch. Eisenhüttenw., 31 (1960), p. 1
- 9) E. S. MACHLIN: Trans. Met. Soc. AIME, 218 (1960), p. 314
- 10) H. SCHENCK and H.-H. DOMALSKI: Arch. Eisenhüttenw., 32 (1961), p. 753
- 11) H. KNÜPPEL and F. OETERS: Arch. Eisenhüttenw., 33 (1962), p. 729
- 12) R. G. WARD: JISI, 201 (1963), p. 11
- 13) 伊藤公允, 佐野幸吉: 鉄と鋼, 50(1964), p. 1161
- 14) H. MISKA and M. WAHLSTER: Arch. Eisenhüttenw., 44 (1973), p. 81
- 15) R. J. HAWKINS, S. G. MEHERALI, and M. W. DAVIES: JISI, 209 (1971), p. 646
- 16) V. F. SKAZIN, O. D. MOLDAVSKIY, A. Ju. POLJAKOV, and A. M. SAMARIN: Izv. Akad. Nauk SSSR, Metally, (1966) 2, p. 9
- 17) B. M. NIKITIN, T. I. LITWINOVA, and T. F. RAJČENKO: Izv. Akad. Nauk SSSR, Metally, (1966) 6, p. 31
- 18) A. MITCHELL: Trans. Met. Soc. AIME, 242 (1968) p. 2507
- 19) 中村 泰, 原島和海, 井藤三千寿: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 2287