

技術報告

UDC 620.192.45 : 669.14-404 : 669.777 : 546.621'21

テルル添加による溶鋼からのアルミナクラスター  
除去について\*

堀籠健男\*\*・新名恭三\*\*\*・佐藤 匡\*\*\*・若林正邦\*\*\*

Removal of Alumina Clusters from Molten Steel by  
Tellurium Addition

Takeo HORIGOME, Kyozo SHINMYO,  
Tadashi SATO, and Masakuni WAKABAYASHI

Synopsis:

Effects of tellurium addition on the removal of alumina clusters from molten steel were investigated. The results obtained are summarized as follows:

- (1) Experiments were performed on 0.5 kg melt, and it was observed that tellurium had a remarkable effect of ejecting alumina clusters from molten steel.
- (2) A small amount of tellurium (about 0.002%) was sufficient to obtain this effect.
- (3) The ejection of alumina clusters by tellurium was considerably rapid.
- (4) Sulfur and selenium also showed similar effects; nevertheless tellurium showed the most remarkable effect among them.

This phenomenon was also observed in the case of 50 kg and 500 kg ingots.

(Received Aug. 28, 1972)

1. 緒 言

鋼中非金属介在物に対する Te の影響については、一般的には Te は脱ガス剤として有効に働き、鋼塊の健全性を向上させ、鋼浴表面にガス雰囲気を作つて酸化膜の生成を阻止し砂きずなどの軽減に効果的であると考えられている。前川ら<sup>1)</sup>はあらかじめ 0.03% の Al によつて処理した 0.3, 0.6 および 0.9% C の炭素鋼に Te を 0.03~0.08% 含有させて介在物を調査し、Te が 0.03% 付近で B 系介在物が最も多くなりそれ以上の Te の添加では Te が 0.03% 付近よりも介在物が減少するとしている。前川ら<sup>2)</sup>はさらに Mo-Mn 系および Cr-Mo-Mn 系低合金鋳鋼に 0.011~0.054% の Te を含有させた場合、Te 添加によつて介在物は球型化し清浄度は低下したとしている。Te が介在物に及ぼす影響については Te 含有快削鋼に関するものを除き、上述のほか<sup>2, 3</sup>の報告があるが、まだ十分明らかでない点が多い。

著者らは Te が溶鋼に対して強い表面活性元素であることに着目し、溶鋼を Al で脱酸した場合の脱酸生成物の初期の生成過程を調べる目的で実験を行なつていた

が、その際、Te 添加によつてアルミナクラスターらしきものが溶鋼上面に排出されるという興味ある現象を見出した。そこでその後、Te のこの作用を対象とした実験を実験室規模の行なつて Te によるアルミナクラスター排出効果を確認するとともに、100 kg 溶解による 50 kg 分注鋼塊および 500 kg 鋼塊でもこの現象が現われることを確かめた。以下に Te によるアルミナクラスター排出に関する実験の概要を報告する。

2. 実験装置および方法

あらかじめ溶解し、機械加工によつて円筒形とした酸素を約 0.1% を含む電解鉄 0.5 kg を Ar ガス雰囲気のもとで溶解する。溶解用をつぼには主として高アルミナ質のものをを用いたが、つぼ材質による影響を知るためにマグネシアをつぼを一部使用した。

溶解用熱源としては 8 kW, 10 kHz の電子式管高周

\* 昭和47年4月本会講演大会にて発表  
昭和47年8月28日受付

\*\* 新日本製鉄(株)製品技術研究所 工博

\*\*\* 新日本製鉄(株)製品技術研究所

派発振機を使用した。試料が溶解すれば高アルミナ質保護管に挿入した熱電対 (Pt-6% Rh/Pt-30%Rh) を静かに鋼浴中に浸漬し、この熱起電力を入力として PID による自動温度調節を行ない、鋼浴温度を 1580°C に保持した。

通常は Ar ガスを流したままで装置上部ののぞき窓を開き、ここから軟鋼棒を端にしぼりつけた Al を浴中に挿入して鋼浴を脱酸し、次いで Te 添加を行なった。Al, Te の添加順序をこの逆とした実験も一部行なった。Te は所定量を鉄箔に包んで軟鋼棒の先端にしぼりつけたものを鋼浴中に挿入して添加したが、単体 Te のほか、Te を含む合金の一例として Al-Mn-Te 合金 (Al 90.3%, Mn 8.8%, Te bal) を用いた。Te のほか同じカルコゲン元素である Se および S を用いた実験も一部実施した。この場合、Se は Al-Se 合金で添加し、S は硫化鉄によつて添加した。脱酸は Al 単独脱酸のほか、Si による脱酸、Si と Mn による共同脱酸および Si, Mn と Al による共同脱酸の場合についても Te 添加の実験を行なった。

Te 添加後は鋼浴上面へのアルミナクラスターの排出状況を装置上部ののぞき窓から肉眼観察するとともに、適当な時間間隔で分析試料を石英管に吸引採取して酸素分析および介在物分析に供した。るつぼ中で凝固させた鋼塊はるつぼを割つて静かに取出し、鋼塊上面および側面でのアルミナクラスター排出状況を観察した。一部の試料についてはこのアルミナクラスターと思われるものを集め、X線回折によつてアルミナであることを確かめた。

100 kg 溶解による 50 kg 分注鋼塊の場合はまず高周波炉で C<0.05%, Mn 0.25% を目標成分として大気溶解を行なった。温度、成分を調整したあと炉中で除滓し Al を 0.3% 添加して中央にせきを設けてあるタンディッシュに出鋼した。せきによつて湯溜りは 2 つにわかれる。両湯溜りにはそれぞれノズル、ストッパーを設けてある。せきの片側の湯溜りにのみ軟鋼棒の先端にしぼりつけた Te 2.5 g (0.005% 目標) を添加してその軟鋼棒で軽くかき回し、Te を添加しない湯溜りは軟鋼棒だけで同じように攪拌して直ちに 2 個の 50 kg 鋳型に上注で分注した。この 100 kg 溶解は 3 ヒート実施した。500 kg 溶解も高周波大気溶解で行ない、目標成分は 100 kg 溶解の場合と同じである。この場合は分注せず、炉中で Al, Te を添加したあとタンディッシュを経て直接 500 kg 鋳型に上注で注入した。Te を添加しない鋼塊も比較のため溶製した。これらの鋼塊は型抜き後、鋼塊表面へのアルミナクラスター排出状況を観察した。また長

軸に直角に数箇所所て鋼塊を切断し、鋼塊表面から 25 mm の範囲内におけるアルミナクラスターの面積率を求めて Te 添加の効果を比較調査した。

### 3. 実験結果および考察

0.5 kg 溶解による Al 脱酸において Te を単体で添加した場合の [O] の変化を Fig. 1 に示す。Al脱酸の

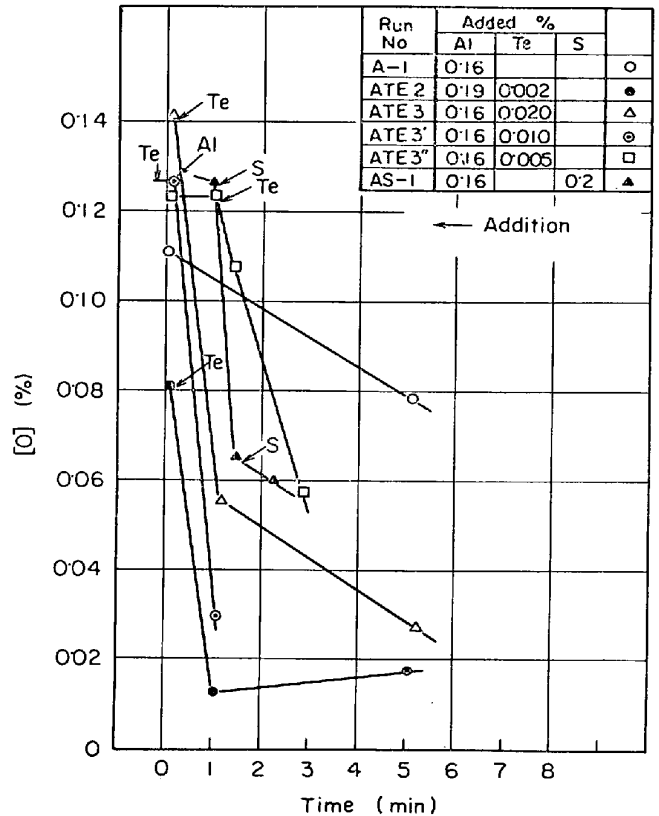


Fig. 1. Change of oxygen content in molten steel after addition of aluminum and tellurium at 1580°C.

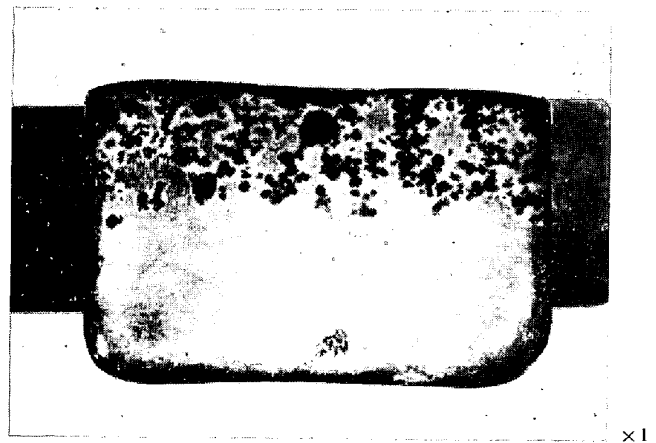
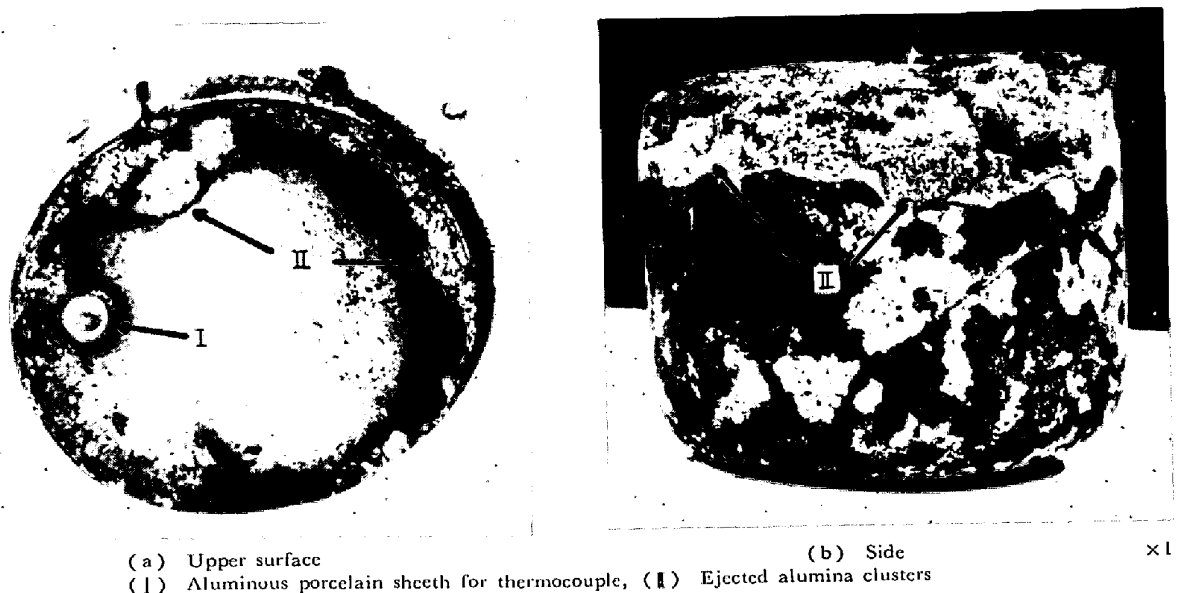


Photo. 1. Distribution of alumina clusters on longitudinal section of ingot without tellurium treatment.



(a) Upper surface  
 (I) Aluminous porcelain sheath for thermocouple, (II) Ejected alumina clusters  
 Photo. 2. Appearance of ingot treated with tellurium at 67 sec after deoxidation by alluminum.

みで Te を添加しない場合、吸引採取した試料の [O] は時間経過とともに単調に低下しないが、Fig. 1 中の A-1 は Al 脱酸のみの場合の [O] の低下を平均的に表わしたものである。脱酸生成物の分離が遅いので [O] の低下は緩慢である。この場合、Photo. 1 に示すごとく、凝固後の鋼塊断面には大型のアルミナクラスターが鋼塊上部に浮上し分離されずに残存しているのが認められる。これに対して Te を添加した場合には [O] の低下が急速に進行している。実験中の鋼浴表面の観察によると Te を添加して数秒後に鋼浴中からアルミナクラスターと思われる塊が鋼浴上面に浮上してくるのが認められた。これは Te を添加しない Al 脱酸のみの場合には認められない現象である。凝固した鋼塊の上面には Photo. 2 に示すように大型のアルミナクラスターと思われる白灰色の塊が分離されている。鋼塊側面にも排出されており、その排出された部分の鋼塊側面はくぼんでいた。これら排出された白灰色の塊を集めたものの一例を Photo. 3 に示すが塊状のまま集められていることがわかる。この塊状のものについて X 線回折を行なったところ、ほとんど鉄を含まない  $\alpha$ -アルミナであつた。Al 脱酸の前に Te を添加した ATE-3' の場合にも [O] の低下は迅速であり、Te のアルミナクラスター排出の効果は Te, Al の添加順序によらないことがわかる。S を大量に添加した AS-1 の場合にも [O] の低下は速い。Se の添加によつてもアルミナクラスターの排出作用が認められた。実験結果より総合的に判断して、S, Se および Te のうちでアルミナクラスター排出効果の最も大きいものは Te であり、次いで Se, S であると考えられる。介在物分



Photo. 3. Appearance of alumina powder collected from surface of ingot with tellurium treatment.

析の結果は示していないが、当然のことながら Fig. 1 の [O] の変化とよく対応した結果を示している。ATE-2 の場合の Te 添加は 0.002% ときわめて低かつたが [O] は十分速く低下しており、この効果を得るための Te 添加量はきわめて微量で十分であることがわかる。なお、Al で脱酸し、Te を添加して鋼浴上面へのアルミナクラスターの排出を認めたあと、るつぼ内壁に沿つて軟鋼棒で軽く攪拌したところ、アルミナクラスターがさらに浮上するのが認められ、アルミナクラスターの排出は鋼塊側面に認められるものを含めて凝固時に起こるものではなくて熔融状態ですでに起こっているものであることがわかつた。

Te を単体として使用するかわりに Al-Mn-Te 合金を使用して脱酸と Te 添加を同時に行なつた場合の鋼浴中の [O] の変化を Fig. 2 に示す。Te の添加量は 0.002% 未満の微量であつたが [O] の低下は相当速い。鋼浴表

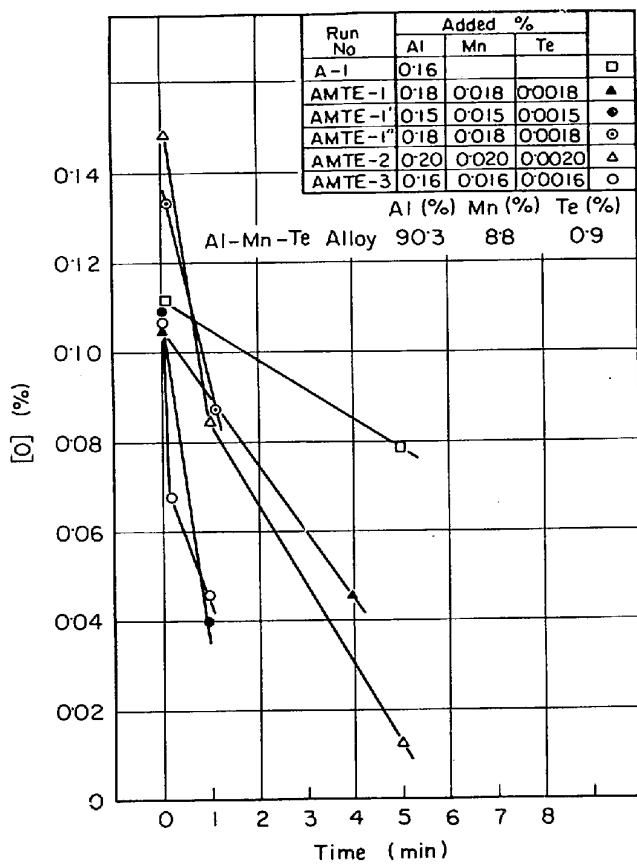


Fig. 2. Change of oxygen content in molten steel after addition of Al-Mn-Te alloy at 1580 °C.

面の観察では、Te 単体添加のときはアルミナクラスターの排出が一時に急激に起こるが、Al-Mn-Te 合金使用の場合には排出が一時的ではなく、逐次に起こり、Te 単体使用の場合に比べて排出作用が緩徐であるように思われる。凝固した鋼塊の上面、側面へのアルミナクラスターの排出は Te を単体で使用した場合と変わらなかった。

Si による脱酸、Si と Al による共同脱酸および Si と Al と Mn による共同脱酸の場合には Te を添加しなくても [O] の低下が速く、Te 添加の効果は明確には現われなかった。したがって、Te はアルミナクラスターの排出に対して効果を現わすものであろうと考えられる。

以上述べた実験結果はアルミナ質るつぼを用いた場合についてであるが、比較のため行なったマグネシア質るつぼによる実験でも同じようにアルミナクラスター排出現象が見られ、Te によるアルミナクラスター排出作用はるつぼ材質により影響されないものと考えられる。

つぎに 100 kg 溶解による実験の場合、Te を 0.005% 添加した 50 kg 分注鋼塊の側面には広い範囲にわたってアルミナクラスターが白く排出されており、一方、Te 無

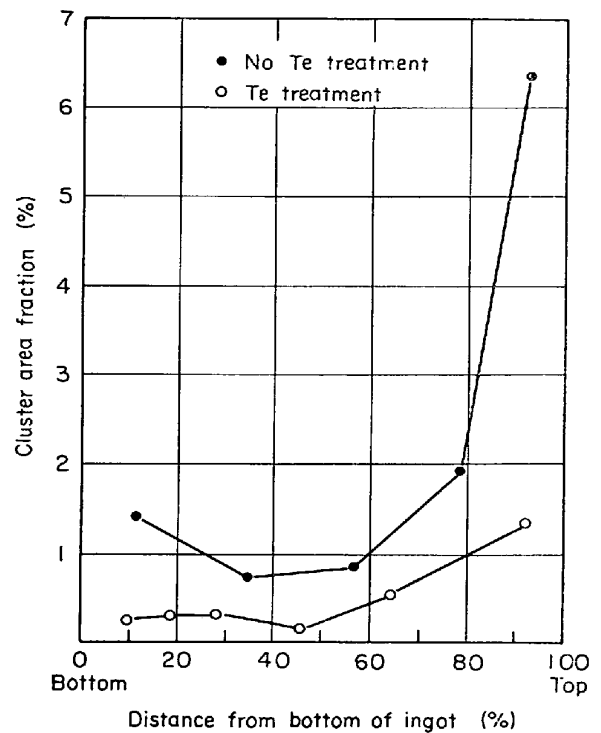


Fig. 3. Distribution of alumina cluster in surface zone of ingot with and without tellurium treatment (Zone thickness=25 mm).

添加の 50 kg 分注鋼塊の側面にはほとんどアルミナクラスターが認められず明白な対照をなしている。500 kg 鋼塊での Te 添加 (0.005%) および無添加の場合の比較でも Te 添加によるアルミナクラスター排出効果はきわめて明らかであった。100 kg 溶解による分注鋼塊の外観を Photo. 4 に示す。鋼材の表面欠陥の原因となるアルミナクラスターは鋼塊内の表面に近い所に存在するアルミナクラスターなので、これらの鋼塊を数個所で輪切りにし、その断面について鋼塊表面から 25 mm の範囲内のアルミナクラスターの面積率を求めて Te 添加の効果を検討した。100 kg 溶解による 50 kg 分注鋼塊の場合の一例を Fig. 3 に示したが、Te 添加によつてアルミナクラスターの面積率は減少している。アルミナクラスターの大きさ別の個数も同時に測定したところ、Te を添加した場合には大きいアルミナクラスターも減少していた。上述の傾向は 500 kg 鋼塊においても同様に認められた。上記各鋼塊はいずれも上注であり、アルミナクラスターの上方への浮上分離には不利であるにもかかわらずこのようなアルミナクラスター減少効果が得られたので Te の添加法および造塊法を適切に選ばばさらにすぐれた結果を期待できるものと思われる。いずれにしても 100 kg および 500 kg での溶解実験によつて、Te によるアルミナクラスター排出現象は実験室における少量溶

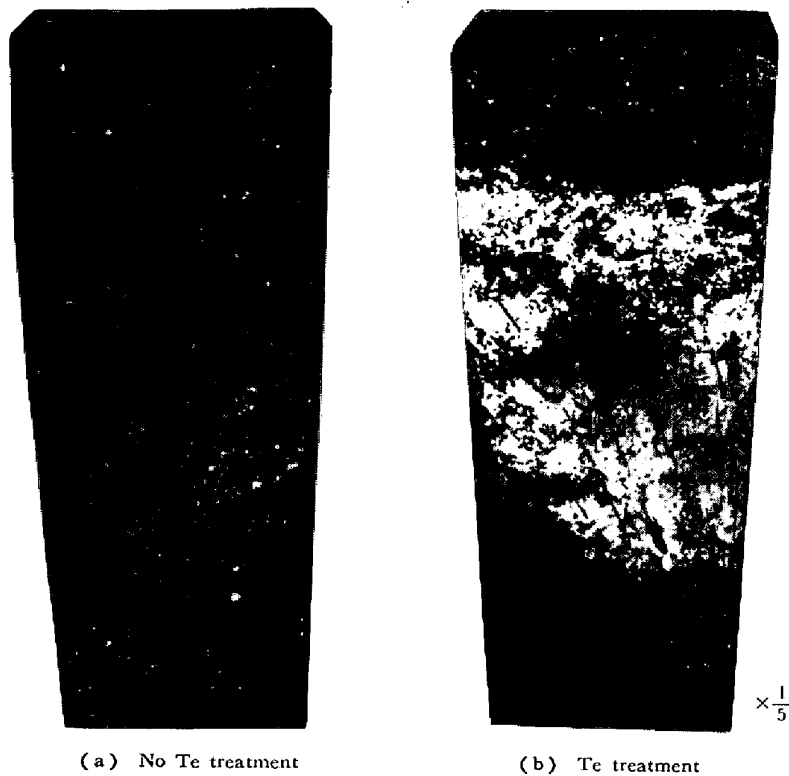


Photo. 4. Appearance of ingots with and without tellurium treatment (50kg ingot).

解のときにのみ現われるものでなく、規模の大きい溶解の場合にも再現するものであることがわかった。

以上述べたごとく Te の効果は微量添加で顕著に現われるので、現象としてはきわめて興味深いものであるがその作用機構については現在のところ解明されるに至っていない。したがってここではその作用機構について 2, 3 述べるとともに GARBER<sup>4)</sup> の報告に見られる現象との類似点などについてふれることとする。

Photo. 1 に示したように、Te 添加をしなくても大型のアルミナクラスターが生成しているので、Te 添加がアルミナクラスターの生成に大きく影響しているとは考え難い。またアルミナクラスターの排出が凝固中ではなく、熔融状態で起こることもすでに述べたとおりである。したがって、溶鋼中に存在するアルミナクラスターに対して Te がいかなる作用を及ぼすかが問題となる。Te 溶鋼に対する強力な表面活性元素として知られている。すなわち、Te 添加によつて溶鋼とアルミナはぬれやすくなり、アルミナは溶鋼から分離し難くなることとなり、このような界面張力の面から本実験における現象を説明することはむずかしい。アルミナクラスターが単に浮上して溶鋼の上部に残存しているのではなく、ほとんど鉄を含まない状態で溶鋼系外に分離しているので、溶鋼中での Te のガス化による作用も一応考えたがこれを証するに足るデータは見当たらなかつた。

GARBER は Fe-C-Si 合金の黒鉛生成に対する S, Se および Te の効果について報告しているが、その中で S, Se および Te 添加によつて浴上にすす状黒色粉末（ほとんど黒鉛よりなる）が生成するという現象が述べられている。GARBER が対象としたのは鑄鉄浴なので実験温度はかなり低いが、1275°C および 1350°C のとき 0.04% の S 添加で浴上面にすす状物質が見られ、1275°C のとき 0.002% の Se 添加で同じく浴上面にすす状黒色粉末が現われはじめている。Te 添加の場合には 1275°C のとき 0.002% の添加で黒色粉末が現われはじめ、0.04% 添加でほとんど完全に鑄塊（5 g）上面を覆つたと報告している。S, Se および Te 添加の場合について共通していることは、温度が高いほど黒色粉末は現われにくく、添加量の多いほど黒色粉末が現われやすいことである。この黒色粉末は凝固中ではなく熔融状態において生成すると述べている。この浴上面の黒色粉末生成傾向は Te が最も強く、Se, S がこれに次ぐという。GARBER が実験を行なつた Fe-C-Si 合金の基本組成は 5 種類で、炭素当量を考慮すればその一つは共晶組成であり、残りは亜共晶組成であるので、液相線以上の温度では本来黒鉛が存在しないことはもちろん、かりに液相線以下の温度に下がつても亜共晶組成での初晶はオーステナイトであつて黒鉛ではない。S は C の活量を増加させる元素であり、Se, Te も同じ傾向を有すると見られ

るが、0.002%という微量の Se または Te の添加で黒鉛を生じていることは単にこれらの元素による C の活量を増加するという効果からは説明しがたいことであろう。いずれにしても GARBER が実験で認めた黒鉛の由来については疑問が残るが、Fe-C-Si 合金と S, Se および Te 添加用の母合金を配合してつぼ中で溶解するとき、溶解温度に達する前に試料中に存在していた黒鉛が未溶解のまま残存したことも考えられるのではなからうか。

著者らの実験は GARBER の場合とは異なり、対象が溶鋼で、排出されるのがアルミナクラスターであるが、現象としては GARBER の報告と類似することがかなり多い。その類似点を 2, 3 挙げると、いずれも固体を排出すること、排出は熔融状態で起こること、S, Se および Te のいずれもこの効果を有し、Te が最も強力で Se, S がこれに次ぐこと、微量添加で有効なことなどである。しかし GARBER が温度が低いほど、添加量の多いほど排出が顕著であるとしているのに対し、著者らの実験は 1580°C のみで、温度の影響が不明であること、Te 添加量を増加してもアルミナクラスターの排出が明確には増加しなかつたことなど若干の相異点がある。

次に Se, Te 添加用合金について簡単に述べる。Al 脱酸に伴って生成するアルミナクラスターを除去するための Te の添加量は微量で十分であるが、沸点が低いため実操業で効果的に添加することは困難であると考えられる。したがって脱酸生成物との接触を効果的にするためには Al-Te 合金などの形として添加したほうがよいと考えられる。しかし著者らの経験によれば Al-Te 合金 Al-Se 合金はテルル化水素、セレン化水素と思われる異臭を発するので、Al 合金中の Te, Se を安定化するため、Mn, Cu などを併用するべきであろう。

#### 4. 結 言

溶鋼中の脱酸生成物除去におよぼす Te の効果を調査

する目的で 0.5 kg 溶解による実験を行ない、鋼浴中の [O] の変化、非金属介在物量の変化、熔融状態での鋼浴上へのアルミナクラスター排出状況、凝固鋼塊の上面、側面へのアルミナクラスター排出状況などを調べた。その結果次のようなことがわかつた。

- (1) Te は溶鋼からアルミナクラスターを排出するという顕著な効果を有する。
- (2) この効果を得るためには微量の Te で十分である。
- (3) Te によるアルミナクラスターの排出はかなり速い。
- (4) Se および S も類似の効果を有するが、Te の効果が最も著しい。

なお上述の効果は溶鋼への Al および Te の添加順序はいずれをさきに添加しても効果は変わらない。また Te は単体または合金の形で添加してもその効果は同じである。

Te 添加の効果は Si 単独あるいは Si を含む共同脱酸の場合には明確ではなかつた。

100 kg 溶解による 50 kg 分注上注鋼塊および 500 kg 鋼塊においても微量の Te 添加によつて鋼塊側面へのアルミナクラスター排出が明らかに認められた。また鋼塊表面の 25 mm 範囲内のアルミナクラスターの面積率は Te 添加によつて減少した。

Te によるアルミナクラスター排出現象は GARBER が S, Se および Te 添加によつて Fe-C-Si 合金浴から黒鉛が排出されるのを認めた現象と類似する点が多いが、その排出機構については今後の解明をまつ問題として残された。

#### 文 献

- 1) 荒木, 鳥谷: 鉄鋼と合金元素 (下) (学振製鋼第 19 委員会編), (1966), p. 393 [誠文堂新光社]
- 2) 前川, 山下: 鉄と鋼, 40(1954), p. 341
- 3) 前川, 山下: 鉄と鋼, 44(1958), p. 338
- 4) S. GARBER: JISI, 181(1955), p. 291