

© 1987 ISIJ

高純度 Ni 基超合金のカルシア耐火材を用いた溶製技術

技術報告

出 川 通*・音 谷 登 平*²

Refining of High Purity Ni-base Superalloy Using Calcia Refractory

Toru DEGAWA and Tohei OTOTANI

Synopsis:

Technical review and experimental study have been conducted on melting process for Ni-base superalloy using calcia refractory.

Experiments were carried out first on denitrogenation for liquid iron, and secondly on reaction between calcia crucible wall and molten Ni containing Hf. Major experiments were carried out on producing Ni-base model alloy, and remelting of IN738 and MarM 247.

These experimental results have revealed that Ni-base superalloy thus made has very low oxygen and nitrogen content below 10 ppm and superior cleanliness, and that calcia refractory has an excellent stability for melting and refining.

Key words: Ni-base superalloy; deoxidation; desulphurization; removal of nitrogen; non-metallic inclusion; calcia refractory.

1. 緒 言

現在金属材料の中で最も過酷な条件下にて使用される合金はジェットエンジンやガスタービンの動静翼用の Ni 基超合金であると言われている。この材料は 1000°C 近い高温での高強度、高耐食性と共に铸造性、鍛造性、溶接性などの性能が必要である¹⁾。

このような特性をもつ Ni 基超合金を得るためには Al, Ti などの活性金属を始めとする各種元素を十数種類添加して溶製する必要がある。近年合金のクリープ特性をはじめとする各種特性が酸素、窒素、硫黄を主体とする不純物元素含有量のわずかの差により大きく変化することが知られてきており²⁾³⁾、これら元素をいかに低減できるかが現在の大きな課題となつている。

Ni 基超合金の溶製プロセスには原料の厳選を行い、耐火物からの汚染を防ぎ、不純物元素含有量の低減を図るために真空アーク再溶解 (VAR)⁴⁾、エレクトロスラグ再溶解 (ESR)⁵⁾、真空誘導溶解 (VIM)⁴⁾ などの溶解方法が採用されており一部にはプラズマアーク再溶解 (PAR)⁶⁾、電子ビーム再溶解 (EBR) 法⁷⁾などが検討されている。このうち最近では VIM が主流となりつつあるがこれは VIM は①成分コントロールの容易さ②溶

解、铸造作業の容易さ③できた鑄塊の均質さ、等のメリットがあるためである。しかし VIM においても容器耐火物と溶湯との反応により耐火物からの汚染がおこるため、最近の傾向である活性金属や Hf の添加量が多い場合清浄な合金を得るのは難しい。

本報では酸化物として安定でありまた Al などの活性金属の併用により効果的な精錬反応が期待されるカルシアるつばを使用し清浄な Ni 基超合金を溶製する試みについて述べる。特に CaO の特質を生かした脱酸、脱硫作用の他にこれらの精錬に付随して起こる脱窒挙動、戻り材の再溶解時に発生する溶湯の汚染状況等をるつば材質を変えて比較することで実験的に検討した。またこれらの問題点を通して Ni 基超合金に含まれる Al, Ti, Hf などの挙動と CaO を含む各種耐火材との反応について検討し著者らの開発による⁸⁾カルシアを用いた高純度の Ni 基超合金の溶製プロセスについて基礎的に検討するのを目的とする。

2. Ni 基超合金溶湯と耐火材との反応について

最近、Ni 基超合金の高温での使用に伴い強度の向上が求められ活性金属成分の含有量は増大している。とくに溶湯中の Al, Ti, Hf などと耐火物との反応は溶湯中

昭和 60 年 10 月本会講演大会にて一部発表 昭和 61 年 9 月 19 日受付 (Received Sep. 19, 1986)

* 三井造船(株)機械事業本部 工博 (Machinery Headquarter, Mitsui Shipbuilding and Engineering Co., Ltd. 3-16-1 Tamahara Tamano Okayama pref. 706)

*² (株)メタル・リサーチ・コーポレーション 工博 (Metal Research Corporation)

への不純物元素の侵入，酸化物系介在物の増大を招いておりその後処理のためにフィルトレーション等の介在物の除去が必要となつてきている⁹⁾。

以下にこのような反応の熱力学的なデータと実際の研究例について述べ Ni 溶湯中における元素の挙動，耐火物の成分である各種酸化物の安定性，Ni 基超合金溶湯と耐火物の反応性などについて従来の研究結果を概観する。

2.1 Ni 合金溶湯に含まれている各元素の挙動

Ni 合金中における元素の活量は Fe 中のそれとかなり異なることが知られている。すなわち各種平衡関係が溶鉄中とは異なりこれが耐火物との反応にも影響すると予想される。活量係数の値の報告例は少ないが C, Si, Al, Ti 等¹⁰⁾¹¹⁾については報告されている。

まず C の Ni 中の活量係数は Fe 中の値の約 1.9 倍であるとされ¹²⁾脱酸作用も強く耐火物を構成する酸化物の還元作用も大きいと予想される。ちなみに C-O の溶解度積は 1600°C, Fe 中で 2.45×10^{-3} ¹³⁾, Ni 中で 3.5×10^{-5} ¹⁴⁾である。

次に, Si は Ni 基超合金中では通常有害元素と考えられているが, その活量係数は溶鉄中の値より 10 倍程度大きくなることが知られており¹⁰⁾, Ni 溶湯中での脱酸剤として有望である。Al 活量係数は報告例が少なく, また値も異なっているので明確ではないのが Fe 中におけるよりも低下しているようである。Ti の活量係数も報告例は少ないが Al よりは小さいとみられる。Ni 基超合金の場合 Al, Ti の添加量は 3~4% に及ぶ場合があるので Ti の影響¹¹⁾¹⁵⁾は大きくなる点が注目される。

一方 Hf についての溶鉄中での熱力学的な計算は FISHER¹⁶⁾によつて行われている。Ni 基超合金中への Hf 添加は各種材質改善に著しい効果が認められている。しかし Hf 系酸化物の増大や耐火物との反応が起こりやすいという欠点も指摘されており¹⁷⁾, その使用には十分な注意が必要である。

2.2 耐火物構成酸化物の安定性と反応性について

Ni 基超合金の溶製プロセスとして既に述べたように VIM が主であるので使用する耐火物は酸化物の熱力学的安定性と炭素などによる還元反応に対しても安定なものが望まれる。VIM に通常使用される耐火物の主要構

成酸化物成分としては Al_2O_3 , MgO , ZrO_2 である。これらの酸化物の溶湯中炭素との反応性をみると熱力学的には CaO , ZrO_2 安定であり¹⁸⁾耐火物成分として優れている。

溶湯と耐火物との反応性について界面張力の測定により溶湯組成, 耐火物, 雰囲気, 温度などの影響を SUTTON¹⁹⁾ は体系的に調べている。この結果, 溶湯中への Ti, Hf などの添加量, 雰囲気中の窒素含有量, 耐火物中の SiO_2 含有量などの影響が大きいことが示されている。

3. 実験方法

3.1 供試材料

Ni 合金は Ni-15 wt% Cr 合金, IN 738 合金, MarM 247 合金の 3 種類である。脱窒の実験にはまず電解鉄を用いて CaO るつば使用時の脱窒現象を検討し, 有効性を確認して後に Ni 合金で検討した。モデル合金とした Ni-15Cr 合金は高純度 Ni ペレット, 電解 Cr, 高純度 Al, スポンジ Ti 等の原料を所定量配合して溶製した。IN 738 合金は産業用ガスタービンの動翼材として現在広く用いられている Ni 基超合金で Al, Ti をそれぞれ 3.4 wt% 程度含む。MarM 247 合金はジェットエンジンの初段動翼材として現在実用化されている最高の普通製造 Ni 基超合金でムーンライト計画の高効率ガスタービンの初段動翼材としても使用され²⁰⁾, 組成的には Al を 5.4 wt%, Ti を 1.0 wt%, さらに Hf を 1.3 wt% 含む。これらの実用合金の代表組成を Table 1 に示した。これらの合金に必要なに応じて硫化鉄, 硫化ニッケル, 高純度黒鉛により加硫, 加炭し供試材とした。

3.2 溶解方法及び試料の調整

溶解は真空高周波誘導溶解炉にて自製のカルシアるつぼ中に行つた。るつぼ材として比較のため市販の高純度 Al_2O_3 , MgO , ZrO 質も使用した。これらるつぼ材の化学組成は溶湯との反応上重要なので定量分析をおこない, 結果を Table 2 にまとめた。

溶解物は 5×10^{-4} torr 程度の真空中に所定時間保持後金型またはるつぼ中にて凝固させた。途中必要に応じて Ar 雰囲気にて切り換え内径 5 mm の不透明石英管にて溶湯を吸いあげ直ちに水中に急冷し分析試料とした。

Table 1. Chemical composition of Ni-base superalloy (wt%).

	C	Ta	Mo	Cr	Co	W	Ni	S	Al	Ti	Hf	B	Zr	
IN738HC	0.17	1.9	1.75	15.5	8.6	2.65	Bal.	0.003	3.35	3.49	—	0.012	0.09	Fe: 0.17
IN738LC	0.09	1.7	1.65	15.9	8.42	2.64	Bal.	0.004	3.40	3.66	—	0.011	0.03	Fe: 0.11
MarM247	0.13	3.15	0.61	8.13	1.01	10.5	Bal.	0.003	5.41	1.02	1.30	0.016	0.05	Mg: 0.03 Fe: 0.01

Table 2. Chemical composition of crucible material (wt%).

Crucible	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	B ₂ O ₃
Al ₂ O ₃	Bal.	<0.01	<0.01	0.78	0.10	0.04
MgO	<0.01	Bal.	0.54	0.54	0.06	0.09
CaO	0.01	0.34	Bal.	0.03	0.01	<0.01
ZrO ₂	0.17	0.14	3.51	0.46	—	0.14

3.3 化学分析, 蛍光 X 線分析及び X 線回折法及び組織試験

ガス分析, その他分析法については赤外線吸収法, 原子吸光法等の一般的手法を用いた. 溶解前後のるつぼ壁には蛍光 X 線分析を Ph ターゲット, 50 kV, 50 mA の条件にて行つた. また Ni 中への Hf 添加による非金属介在物の挙動, 及び MarM 247 についてるつぼ材の違いの影響を見るために EPMA による介在物組成分析及び画像解析処理を行いその大きさと分布について調べた.

4. 実験結果及び考察

4.1 脱酸, 脱硫作用に伴う脱窒挙動について

Ni 基超合金の特性に及ぼす窒素含有量の影響は大きいことが知られている²⁾. そこでカルシアるつぼを用いて脱窒の可能性を実験的に検討した.

溶鉄中の窒素溶解度は第 3 元素の共存によつて変化するが²¹⁾吸窒挙動, 脱窒挙動に対する第 3 元素の影響は溶解度におよぼすそれとは必ずしも一致しない. また吸窒が 1 次反応, 脱窒が 2 次反応で表されること²²⁾などから律速機構には不明な点もあるが, 表面活性な O, S によつて脱窒速度が低下することは良く知られている.

著者らはカルシアるつぼを用いた実験において Al を添加することで著しい脱酸, 脱硫作用がおこることはすでに示した²⁴⁾.

この挙動に付随して低 P_{N_2} 下では脱窒がおこることが予想されるが今まで報告された例はない. 溶鉄中 Al 添加後の酸素, 硫黄, 窒素含有量の経時変化を Fig. 1 に示した. 脱酸, 脱硫とともに脱窒が観測された. 一方 Ar 雰囲気下でのブランク実験の結果, 吸窒. 脱窒はみられなかつたので Al 添加に伴う脱窒作用であることが確認された. ここではとりあえずカルシアるつぼ中溶鉄への Al 添加量および初期 S 量の差による脱窒挙動の違いについて調べた. 溶鉄のカルシアるつぼ中 Al 添加時における溶鉄中の窒素と酸素, 硫黄との関係の変化を Fig. 2 に示した. 酸素濃度が 1×10^{-3} , 硫黄濃度が 2×10^{-4} 近傍から N は低下していることから硫黄のほうが脱窒に対して微量で妨害作用をもつことがわかる.

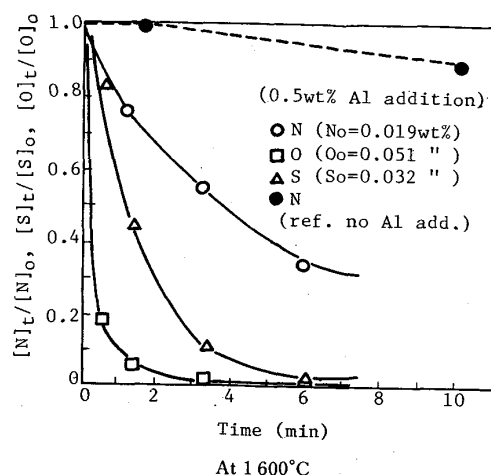
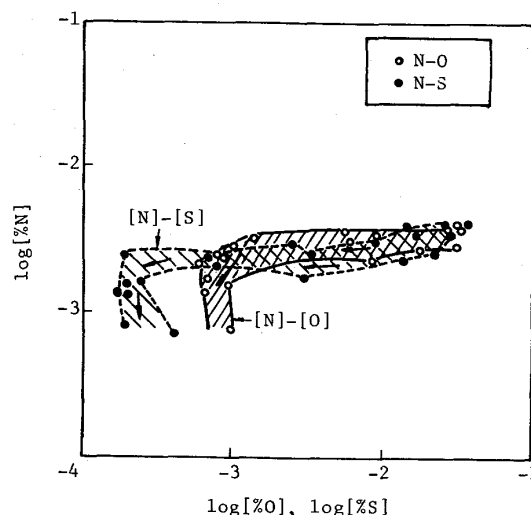


Fig. 1. Denitrogenation simultaneously occurred with deoxidation, desulfurization by adding Al to molten iron in CaO crucible.



Al: 0.5 wt% add. at 1600°C
Fig. 2 Relation between nitrogen and oxygen, sulphur after adding Al to molten iron in CaO crucible.

脱窒に及ぼするるつぼ材の影響を検討した例は従来見当たらない. 本実験結果より脱窒は脱酸・脱硫に伴いアルゴンガスと溶湯との界面の溶湯中の硫黄, 酸素濃度の低下によると考えられる. 脱窒は脱酸, 脱硫作用を通して間接的にるつぼ材質に依存しカルシアるつぼの場合が最も優れていると推定される. また脱窒におよぼす温度の影響については実用 Ni 合金である IN 738 材の例を Fig. 3 に示した. 同図より CaO るつぼの優位性と高温溶解の効果がわかる.

4.2 Ni 基超合金の溶解精錬反応とるつぼ材質について

Ni 基超合金を精密鑄造する場合に一般にメルティング・ストックとしてあらかじめ溶製した素材が必要とな

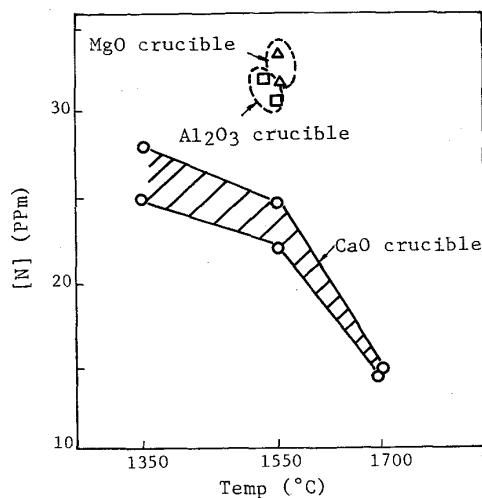


Fig. 3. Effect of remelting temperature and crucible materials on denitrogenation of IN738LC.

る。これは Ni 基超合金中に Al, Ti などの活性金属が多く含まれているため精密鑄造により製品にする場合、迅速溶解をおこない精錬や成分調整をせずに直ちに鑄込むためである。Ni 基超合金のメルティング・ストックはタービン動翼などの複雑形状な精密鑄造品とすることが多いので品質に対する要求が厳しくこの溶製には高度の技術が必要である。

高品質のメルティング・ストックを溶製するには原料、溶解方法、耐火物などに関する十分な精査が必要で²³⁾ Ni 基超合金溶製において溶湯は耐火物と接触するので耐火物の選定が最も重要である。ここでは著者らが既に述べた²⁴⁾²⁵⁾カルシアるつば壁反応を考慮して清浄な Ni 基超合金の溶製について検討する。

通常 Ni 基超合金の溶製にはまず Ni-Cr 合金を脱酸生成物介在物の発生を低減するため炭素脱酸した後 Al, Ti を添加して成分調整をする。本研究でもこの方法により CaO, MgO るつばを用いて溶製した。供試材は前述した Ni-15 wt%Cr 合金をベースにして Al, Ti をそれぞれ 3 wt% ずつ、炭素を 0.1 wt% を含む合金である。溶製プロセスと各ステップでの分析結果を Fig. 4 に示した。インゴットと比較すると CaO るつばと MgO るつばで硫黄については 15 倍の大きな差がある他窒素も 2 倍の差があり酸素も CaO るつばの方が低い結果が得られた。以上のように同一条件下での Ni 基超合金の溶製にはカルシアるつばの方が有利である。

この差の原因は CaO 脱硫能、及び Al₂O₃ などの脱酸生成物吸収能などの他に溶湯中に多く含まれている Al, Ti によるカルシア以外の耐火物の還元反応が考えられる。すなわち MgO るつばの場合、真空中において以下

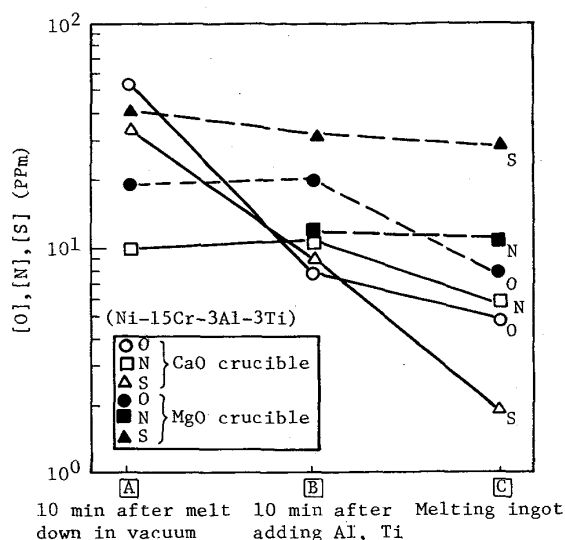
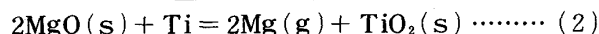
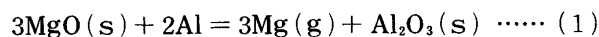


Fig. 4. Change in [O], [N] and [S] concentrations of Ni base model alloy during VIM in CaO and MgO crucible.

の反応が起こると推定される。



これらの反応の Mg の平衡圧が高く MgO 自体の解離反応も考慮すると、反応は右側に進行することが予想される。

以上をまとめると Ni 基超合金の溶製にカルシア耐火物を用いることは溶湯中の不純物元素、とくに硫黄および酸素の除去に大きく貢献すると共に脱窒も期待できる。これは純鉄の溶解実験にて示された²⁵⁾カルシアるつば壁界面における脱酸生成物の付着吸収による介在物の低減、スラグ化に伴う脱硫能の増大によると考えられる。またカルシア自体が熱力学的に安定なため活性金属の消耗も少なく、Ni 基超合金の溶解においては有用であることを示している。

4.3 実用 Ni 基超合金戻り材の再溶解時における脱窒とるつば材質の影響について

前節にて述べたような Ni 基超合金の溶製はバージン原料からだけでなく戻り材（リターン材）を配合して再び溶製する例が多い。これは Ni 基超合金の価格が高いこと、精密鑄造の歩留りが低いことなどによるがこの再溶解処理によって再び良質なメルティング・ストックを得ることは重要な課題である。戻り材の再溶解には困難な問題があり、我が国においては MarM 247 材のような高級な Ni 基超合金の再溶解は難しい現状である。

再溶解上の問題点として、窒素の有効な除去方法がなく溶解を繰り返すごとに増大する傾向にある。窒素の増

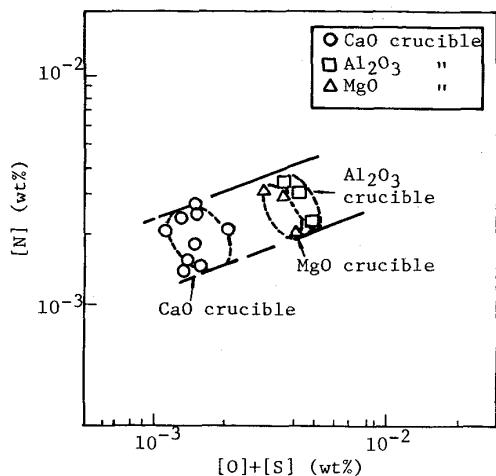


Fig. 5. Relation between [N] and [O] + [S] during remelting of IN738C.

大の防止にはまず溶解雰囲気への窒素ガスのリークを完全にふせぐことである。次に溶解中の脱窒も考慮する必要がある。すでに4・1節で述べたようにNi基超合金中には窒素と親和力が強く活量を低下させるCr, Al, Ti等の元素が大量に含まれているので脱窒は難しい。一方すでに溶鉄についてはカルシアるつばを用いることにより脱窒が可能であることを示した。Ni基超合金の再溶解においても溶湯中の酸素、硫黄を極低レベルまで低下させることや温度を上げることで脱窒が期待されるのでIN738材を用いて再溶解実験を行った。

Fig. 5はIN738材についての1600°Cにおける不純物元素含有量の結果を示した。同図よりNi基超合金を再溶解し窒素を除去するには、硫黄+酸素を低減することが重要でありこのためにはCaOるつばの使用が有効であることが確認された。

脱窒にはその律速過程が界面反応であれ溶湯中の窒素の移動であれ酸素、硫黄の影響とともに温度²³⁾及び溶湯の攪はんの効果が大きいことが知られている²⁾。溶解温度についてはIN738材を用いた実験結果を既に示した(Fig. 4)ように1550°Cまでは効果がなくそれ以上の温度にて真空溶解をおこなう必要がある。しかし一般にNi基超合金は各種元素の蒸発により組成コントロールが困難になるので不用意に高温溶解をすることはできない。

そこで次にCaの添加効果に着目した。Caは熱力学的には1500°C以上において直接反応による脱窒は期待できない²⁶⁾が溶湯の攪はんに大きく寄与すると考えられるので添加を試みた。前報²⁴⁾に示したようにカルシアるつば中でのNi合金溶湯へのCa添加は脱酸に効

Table 3. Chemical composition of IN738LC remelted in various crucibles.

Crucible	O	N	S	Ca	Remarks
CaO	0.0009	0.0022	0.0002	0.0009	(VAC)*
MgO	0.0014	0.0024	0.0027	<0.0001	
Al ₂ O ₃	0.0020	0.0023	0.0027	<0.0001	
CaO	0.0009	0.0016	0.0005	0.0012	Ni-Ca** (VAC)
CaO	0.0006	0.0017	0.0002	0.0014	Ni-Ca** (Ar)
MgO	0.0006	0.0027	0.0009	0.0051	Ni-Ca** (Ar)

* 1550°C 10 min hold in 10⁻⁴ torr

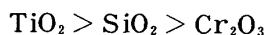
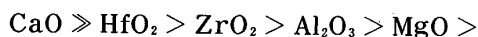
** Ni-10% Ca alloy add at 1450°C (Ca: 0.5 wt%)

果が大きくまた初期の沸騰効果により溶湯中の脱ガスに大きく貢献する。またNi中においてはCaの溶解度も高く脱酸、脱硫にも効果的であると考えられる。実験はNi-Ca合金をArまたは真空中にてCaとして0.5 wt%添加した。結果をTable 3にまとめたが1550°Cにおいて脱窒がみられた。比較としてMgOるつば中のCa添加も行つたが効果はなかった。

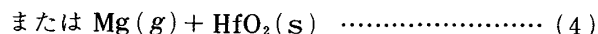
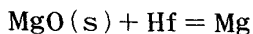
4・4 Ni基超合金中のHfの挙動と耐火材との反応

Ni基超合金にHfを添加することでその特性は画期的に向上したが²⁷⁾、逆に溶製上、難しさが増した。すなわちHfが化学的に活性なため耐火物と反応しHfO₂系介在物が増加したこと、戻り材の再溶解が困難になったこと¹⁷⁾などが挙げられる。また同じ理由によりHf添加量、残留量のコントロールが難しいなど²⁷⁾の点も挙げられる。

IN738材とMarM247材の溶解時の挙動の差は主としてHf添加の有無にある。SUTTONら²⁷⁾が指摘しているようにHfの酸化物生成自由エネルギーは負に大きくNi基超合金の通常の溶解温度である1500°Cで比較すると酸化物の安定性は



となっておりCaO以外の酸化物と反応する可能性があることがわかる。この観点から本実験においてもAl₂O₃、MgOるつば中においてHfはるつば材と



の反応を起こし生成したHfO₂は溶湯中またはるつば壁に存在し介在物の原因となつていることが推測される。

まずMarM247材の各種るつば中における再溶解挙動をHfとるつば壁との反応の観点から検討する。

Table 4には各種るつばを用いて再溶解後のMarM247の分析値を示した。カルシアるつばを使用した場合硫黄が3 ppm、酸素、窒素がそれぞれ5 ppm以下との値を得た。この材料はもともと高度に精錬されているた

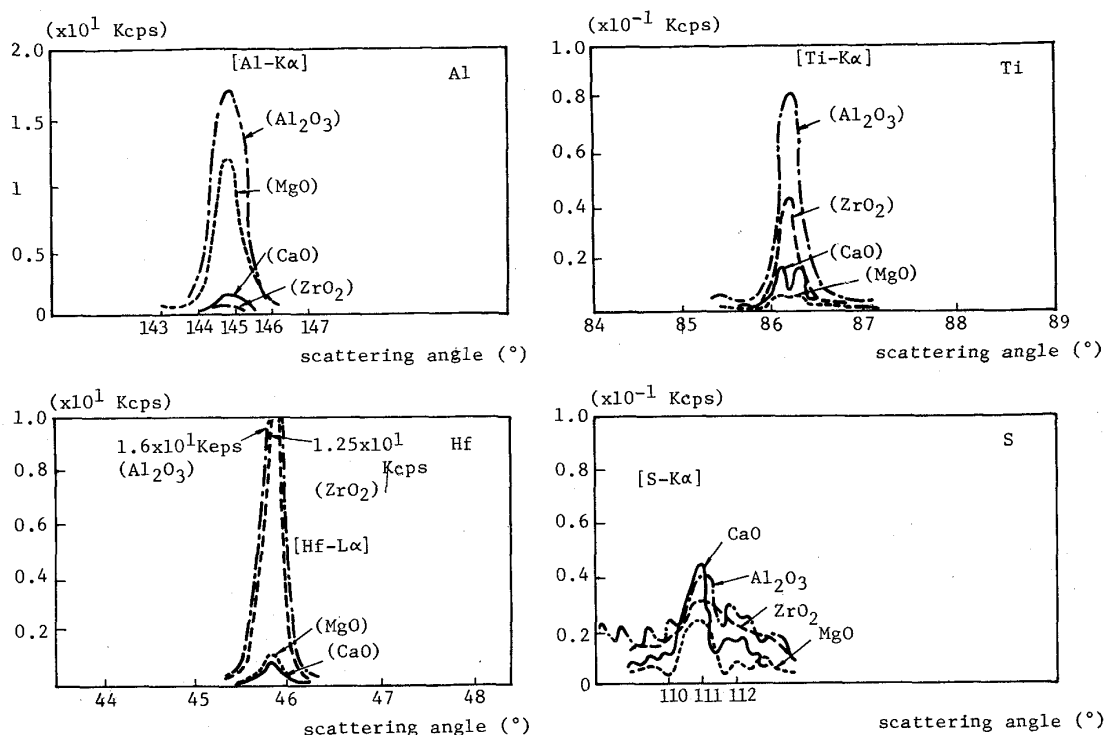


Fig. 6. Results of X-ray analyses of CaO, Al₂O₃, MgO and ZrO₂ crucible walls after remelting of MarM247.

Table 4. Chemical composition of remelted MarM 247 (wt%).

Crucible	O*	N*	S*	Hf	Si	Zr	Ca
MgO	6	10	9	1.42	0.029	0.06	<0.0001
Al ₂ O ₃	6	9	6	1.38	0.031	0.06	<0.0001
ZrO ₂	16	9	6	0.98	0.043	0.56	—
CaO	<5	<5	3	1.39	0.019	0.06	<0.001

* ppm, Melting condition : 20 min hold in 5×10^{-4} torr at 1550°C

め高純度であるがさらに精錬が進むことが示された。またカルシアるつば溶解の場合 Si の残留量が最も小さく耐火物からの溶出が少ないことが伺える。一方 ZrO₂ るつばの場合溶湯中の Hf が著しく減少するとともに Zr の増大が著しく両者の間に反応があったことが認められる。このように残留元素の差は溶湯と耐火物との反応を反映すると考えられるので、るつば壁と溶湯との接触面の蛍光 X 線解析結果を Hf, Ti, Al, 硫黄について Fig. 6 に各るつば材の比較で示した。カルシアるつば壁は他のるつば材に比べて活性金属に対して安定な上に硫黄の吸収性に優れていることがわかる。使用後のるつば壁の観察によると MgO, ZrO₂ るつばについては溶湯が耐火物内部に浸透しており Al₂O₃ るつばについてはるつば壁表面が反応し溶湯が付着していることがわかった。

Hf 添加による介在物の増加または減少については純 Ni 中への Hf の添加実験によつて検討した。溶湯中の酸素の挙動は Fig. 7 に示したが、Hf の添加後 MgO,

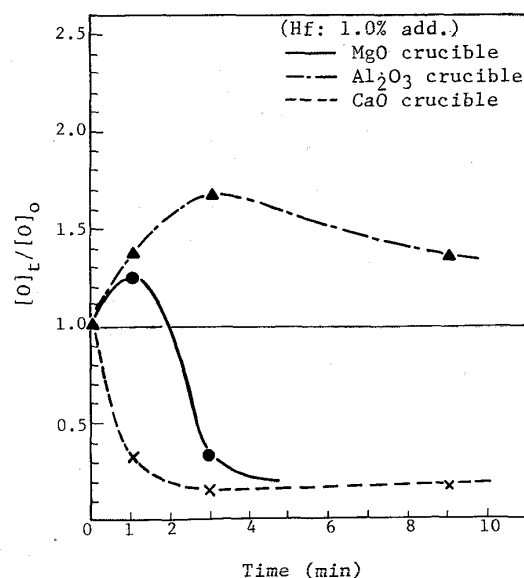


Fig. 7. Effect of crucible material on deoxidation behaviour of molten nickel after adding Hf.

Al₂O₃ るつばの場合は一度増加しているのに対し CaO るつばの場合は増加は見られない。この原因を調べるために介在物の単位面積当たりの個数と大きさを調べたのが Fig. 8 であり介在物の大きさの分布および数量についてカルシアるつばの優位性が認められる。また各るつば溶解における介在物について EPMA 分析を行った。

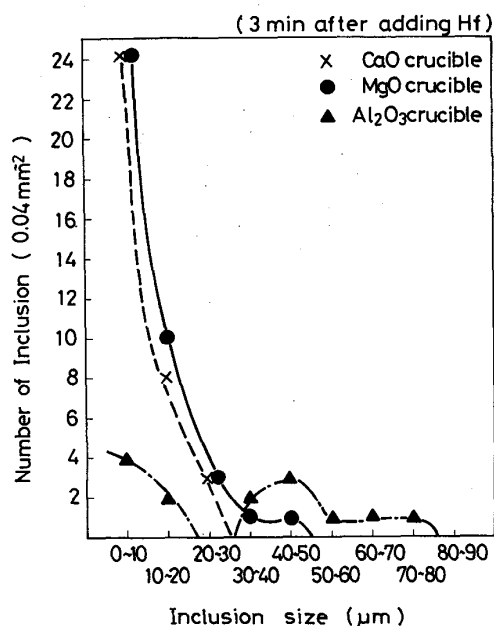


Fig. 8. Distribution of inclusions in molten Ni after adding Hf in various crucibles.

その結果 Hf を添加した場合 HfO_2 系介在物中にはるつば材質（カルシアるつば以外の場合）と関連して Mg, Al が認められると共に Si が多量に認められた。カルシアるつばの場合には介在物中に Ca は認められず安定なことを示している。

以上の実験的事実からカルシアるつばは優れた脱硫能をもつばかりでなく、脱酸生成非金属介在物の吸収能が Ni 基超合金の再溶解時においても認められることが判明し、特に Hf の添加された Ni 基超合金において優れた熱力学的安定性を示していることが認められた。

5. 結 言

Ni 基超合金メルティング・ストックの溶製及び戻り材の再溶解を含め Ni 基超合金の溶製にカルシア耐火材を用いる効果を文献及び実験により検討した結果次のことが判明した。(1) カルシアるつばを用いた溶鉄での脱酸、脱硫にともなう脱窒は溶湯中の全酸素量 10^{-3} 、全硫黄量 2×10^{-4} wt%, 程度のところから起こる。また Ni 基超合金においてもカルシアるつばを用いると同様な脱窒が起こる。(2) Ni 基超合金 (Ni-15 wt%, Cr 合金) に C, Al, Ti などを添加し脱酸、脱硫、脱窒を行うにおいてカルシアるつばの使用は非常に有効である。このことはるつば壁が溶湯中の Al, Ti などの活性金属の物用によつて精錬機能を持つことにより説明される。(3) Ni 基超合金の戻り材の溶解を IN 738 につき調べた。CaO, Al_2O_3 , MgO 各るつばにて再溶解を行つ

たところカルシアるつばにて酸素、硫黄の低減効果がみられた。また 1600°C 以上の高温溶解が脱窒に有効であつたがこの方法は成分調整難のため実用的でない。実用的な方法としてカルシアるつば中への Ca 添加による攪はん効果によつて高温溶解と同程度の脱窒が起こることがわかつた。(4) Hf を含む MarM 247 材の再溶解もカルシアるつばを用いることで安定して行えることがるつば壁の解析、介在物の EPMA 観察により認められカルシアがこのような特殊な合金の溶製の耐火物として適していることが確認された。

最後に本論文をまとめるにあたり、有益な御助言を下さいました、東北大学 萬谷志郎教授に厚く御礼申し上げます。

文 献

- 1) 例えば、藤田利夫、柴田浩司: 日本金属学会会報, 16 (1977), p. 231 など
- 2) K. HARRIS and R. E. SCHWER: Proc. 6th Inter. Vac. Met. Conf. San Diego, California (1979), p. 23
- 3) C. G. BIEBER and R. F. DECKER: Trans. Metall. Soc. AIME, 221 (1961), p. 629
- 4) W. H. SUTTON: Proc. 7th ICVM, 16-3, Tokyo (1982)
- 5) 沢 繁樹, 渋谷正吾, 金原 茂: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 2198
- 6) 藤原達雄, 加藤剛志, 小野清雄, 山田博之: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 2224
- 7) H. STEPHAN: Metall, 29 (1975), p. 905
- 8) 音谷登平, 出川 通, 形浦安治: 日本特許第 992541 号
- 9) W. H. SUTTON: Proc. 7th ICVM, 17-1, Tokyo (1982)
- 10) O. JANKE and W. A. FISHER: Arch. Eisenhüttenwes., 46 (1975), p. 297
- 11) V. B. TARE, D. JANKE and W. A. FISHER: Metall. Trans. B, 9 (1978), p. 399
- 12) 藤原達雄, 杉浦三朗: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 2236
- 13) 学振製鋼 19 委員会, 製鋼反応の推奨平衡値 (1968), p. 10 [日刊工業新聞社]
- 14) E. PLOCKINGER and H. STRAUPE: Die Edeltahlerzeugung (1965), p. 224 [Springer-Verlag]
- 15) W. W. LIANG: Z. Metallkd., 73 (1982), p. 369
- 16) D. JANKE and W. A. FISHER: Arch. Eisenhüttenwes., 49 (1978), p. 425
- 17) W. H. SUTTON and G. E. MAURER: Proc. 6th Int. Vac. Met. Conf., San Diego, California (1979), p. 340
- 18) W. H. SUTTON: 26th Annual Meeting of the ICI, 12-1, Scottsdale, Arizona (1978 年 10 月)
- 19) W. H. SUTTON: Vac. Met. Div. of AVS (1975 年 6 月)
- 20) 服部 博, 出川 通: 鉄と鋼, 68 (1982), S 1458
- 21) A. M. AKOSY: Vacuum Metallurgy, ed. by R. F. BUNSHAH (1958), p. 68 [Reinhold Publishing Co.]
- 22) 萬谷志郎, 篠原忠広, 戸崎秀男, 不破 祐: 鉄と鋼, 60 (1974), p. 1443
- 23) 湯浅悟郎, 池田雅宣, 片桐英雄: 電気製鋼, 54 (1983), p. 13
- 24) 音谷登平, 形浦安治, 出川 通: 鉄と鋼, 53 (1975), p. 1569
- 25) 出川 通, 音谷登平: 鉄と鋼, 73 (1987), p. 1684
- 26) 金属データブック (日本金属学会編) (1984), p. 83 [丸善]
- 27) W. H. SUTTON and G. E. MAURER: 29th Annual Meeting of the ICI, San Francisco California (1980)