

固体CaOと平衡するNi-Ca-OとNi-Ta-Ca-O融体の熱力学

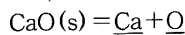
石井 不二夫*・日野 光兀*・伊東 裕恭*²

Thermodynamics of Ni-Ca-O and Ni-Ta-Ca-O Melts in Equilibrium with Solid CaO

Fuji IISHI, Mitsutaka HINO and Hiroyasu ITOH

Synopsis : The deoxidation equilibrium of calcium in liquid nickel has been measured by the sampling technique at the temperature ranges from 1873 to 1973 K using calcia crucibles. The effect of tantalum on the activity coefficient of oxygen in liquid nickel have been also investigated in order to understand the effect of the alloying element on the activity coefficient of oxygen for the production of superalloys.

The effect of temperature on the equilibrium constants, $K_{Ca} (= a_{Ca} \cdot a_O / a_{CaO})$, for the deoxidation reaction in liquid nickel, *i.e.* :



was found to be :

$$\log K_{Ca} = -19430/T + 5.35$$

while the temperature dependence of the deoxidation product, $K'_{Ca} (= [\%Ca][\%O])$, and the effect of calcium on the activity coefficient of oxygen in liquid nickel were determined by the expressions :

$$\log K'_{Ca} = \log K_{Ca} - (-75900/T + 28.7) ([\%Ca] + 2.51 [\%O])$$

$$\log f_O^a = (-75900/T + 28.7) [\%Ca] \quad 0.01 < \text{mass}\%Ca < 0.13$$

The results below 0.01mass% calcium obtained at 1973K have been discussed.

Further, the effect of tantalum on the activity coefficients of oxygen and calcium in liquid nickel-tantalum alloys at 1873 K were given by :

$$\log f_O^a + \log f_{Ca}^a = -0.12[\%Ta] \quad \text{mass}\%Ta < 4.$$

Key words : deoxidation equilibrium ; equilibrium constant ; deoxidation product ; Ni ; Ca ; Ni-Ta alloy ; interaction parameter ; nickel alloy ; nickel based superalloy.

1. 緒言

Ni基超合金は高温における耐熱・耐食性などの材料特性を基にして熱交換器、航空機および地上のガスタービンのディスク、ブレード等の材料に用いられ、また、高Ni-Fe合金はブラウン管のシャドウマスク材やICの基板材など電子部品の主要材料となっている。一方、純Niについては、近年、HfあるいはMgを少量添加したNi合金が開発され、電子・磁性材料に用いられている。

Ni基超合金の製造プロセスでは、一般に厳選された原料を使用しているが、超合金のスクラップを原料に混ぜて用いると、合金中の酸素と硫黄の濃度が高くなるので、合金溶製時に脱酸脱硫剤としてMgを少量添加する試みがある。また、ステンレス・メーカーからは高Ni-Fe合金溶製にMgを利用したいという要望があり、著者らは溶融Fe¹⁾およびNi²⁾中のMg-酸素間の平衡を測定した。

その結果、Ni中のMg添加量が0.025mass%以下の範囲

ではAlよりもMgと平衡する酸素濃度が小さく、脱酸剤としての有効性が明らかになった。

しかしながら、Mgを脱酸剤に用いると、Alを数%も添加するNi合金系では溶融合金中にMg系スピネルの生成が容易に生じ、合金中に非金属介在物として残留するものと推察される。そのため、Mgに替えてCaを用いると、Ca脱酸の生成物CaOによる合金中のAl₂O₃介在物の改質・低融点化が期待される。

このような観点から本研究では、溶融Ni中のCa-酸素間の平衡関係を明らかにする目的で、固体CaOと平衡する溶融NiのCaによる脱酸平衡を測定した。純NiにおけるCaの利用方法についてはMg²⁾のように確立されていないが、Caによる脱酸に加えて、Alが添加されている合金系では生成するCaO-Al₂O₃系スラグによる脱硫^{3,4)}も期待できる。

本研究では、純Niの測定結果を基にNi-Ta合金についても測定し、Ni基超合金溶製の熱力学的資料である酸素の活量係数におよぼすTaの影響を明らかにした。

平成7年12月4日受付 平成8年3月4日受理 (Received on Dec. 4, 1995; Accepted on Mar. 4, 1996)

* 東北大学工学部 (Faculty of Engineering, Tohoku University, Aza Aoba Aramaki Aoba-ku Sendai 980-77)

* 2 吉澤石灰工業(株) (Yoshizawa Lime Industry Co.)

2. 実験方法

2.1 実験装置と使用材料

本研究で用いた装置および材料について述べる。実験装置⁵⁾はArとH₂のガス精製系、ガス流量計、不透明石英反応管および高周波加熱装置からなっている。使用したArとH₂は市販の高純度ボンベガスであり、精製装置を通して、それぞれ100~120ml/minを用いた。

試料溶解に用いたCaOるつぼは内径18mm、外径21mm、深さ48mmである。このCaOるつぼを内径40mmのMgO保護るつぼに入れ、るつぼ間をMgO粒で充填して用いた。

溶解金属には電解Niを1回の溶解に約100g使用し、脱酸元素には99mass%の金属Ca、合金元素には99.9mass%の金属Taを用いた。試料の溶解には10kVA真空管式高周波誘導炉を用い、温度の測定にはFeとNiの融点で補正した光高温計を使用した。

2.2 実験操作

溶解試料を入れたるつぼを反応管内に設置し、H₂-Ar混合ガスを導入して試料を溶解した。Ni中のCaと平衡する酸素濃度は十分低いことが予想され、また脱酸生成物の発生量を低く抑えるため、Niを溶解したのちH₂-Ar気流中に約2hr、1873Kに保持して溶解酸素を20~30mass ppmまで除去した。

その後、Ar気流中で所定の温度に保持してから、内径約3mmの不透明石英管で初期酸素定量用試料を採取し、温度を再確認してからCaを添加して所定の時間ごとに溶融試料約10gを吸引採取し水中急冷した。

溶融Ni中のCa濃度は蒸発減少するので、試料重量に対してCa添加量を0.05~0.25mass%に変化させた。Ca添加後、最初の試料採取を10ないし15minとして、その後10~30min間隔で溶融試料を採取して平衡を測定した。なお、Ni-Ta合金系では溶融Fe中の相互作用係数 $e_{O(Fe)}^a = -0.1$ ⁶⁾を考慮して、試料溶解後のH₂還元を行わなかった。

採取試料中の酸素定量には不活性ガス-インパルス融解-赤外線吸収法を用い、また、CaおよびTaの定量にはICP発光分光分析装置を用いた。

以上の方法により純Niでは1873~1973Kの温度範囲、Ni-Ta合金系では1873Kでそれぞれ測定した。

3. 実験結果

溶融NiのCaによる脱酸平衡の測定結果をTable 1に示し、各温度で得られたCa濃度が高い範囲、0.01~0.13mass%の結果をFig. 1に示す。すなわち、溶融Ni中のCa濃度が増加すると酸素濃度はわずかに減少し、極小値を経て再び増加する結果を得た。なお、図中の曲線群は後述する考察で得られた平衡定数と相互作用係数より求めたものである。

溶融NiにCaを添加すると、Ni-Mg系の結果²⁾と同様、反

Table 1. Experimental results of Ni-Ca-O system.

(a) 1873K						
Heat No.	Time(min)	ppm Ca	ppm O	log K'	[%Ca]+2.51[%O]	
NC 5-1	10	900	13.3	-3.922	0.0933	
NC 6-2	25	1200	23.0	-3.559	0.1258	
NC 6-3	40	975	15.7	-3.815	0.1014	
NC 6-5	70	700	8.8	-4.210	0.0722	
NC 6-6	85	620	8.4	-4.283	0.0641	
NC 7-1	10	700	10.4	-4.138	0.0726	
NC 7-4	45	460	8.5	-4.408	0.0481	
NC 7-5	55	400	7.3	-4.535	0.0418	
NC 7-6	70	320	7.6	-4.614	0.0339	
NC 7-7	80	250	8.5	-4.673	0.0271	
NC 7-8	95	200	7.9	-4.801	0.0220	
NC 10-4	70	165	10.9	-4.745	0.0192	
NC 10-5	90	110	10.8	-4.925	0.0137	
NC 10-6	110	63	7.2	-5.343	0.0081	
NC 10-7	120	40	4.3	-5.764	0.0051	
NC 11-2	40	1200	26.0	-3.506	0.1265	
NC 11-3	55	1100	17.2	-3.723	0.1143	
NC 11-4	70	955	13.1	-3.903	0.0988	
NC 11-5	85	850	13.2	-3.950	0.0883	
NC 12-1	15	1090	19.8	-3.666	0.1140	
NC 12-2	35	910	13.8	-3.901	0.0945	
NC 12-3	55	735	10.4	-4.117	0.0761	
NC 12-4	70	670	9.4	-4.201	0.0694	
NC 12-5	90	570	8.4	-4.320	0.0591	
NC 12-6	110	470	7.0	-4.465	0.0488	

(b) 1923K						
Heat No.	Time(min)	ppm Ca	ppm O	log K'	[%Ca]+2.51[%O]	
NC 1-4	25	1240	41.4	-3.290	0.1344	
NC 1-5	35	1020	23.0	-3.630	0.1078	
NC 1-6	45	870	19.0	-3.782	0.0918	
NC 3-1	10	1100	30.9	-3.469	0.1178	
NC 3-2	25	895	24.3	-3.663	0.0956	
NC 4-1	15	670	14.6	-4.010	0.0707	
NC 4-2	30	540	14.2	-4.115	0.0576	
NC 4-3	45	465	13.5	-4.202	0.0499	
NC 4-4	60	350	12.3	-4.366	0.0381	
NC 4-5	70	265	13.4	-4.450	0.0299	
NC 4-6	90	185	16.6	-4.513	0.0227	
NC 8-4	50	320	16.8	-4.270	0.0362	
NC 8-5	65	250	13.1	-4.485	0.0283	
NC 8-6	75	200	16.4	-4.484	0.0241	
NC 8-7	85	140	14.8	-4.684	0.0177	
NC 9-1	10	255	14.4	-4.435	0.0291	
NC 9-2	40	170	16.3	-4.557	0.0211	
NC 9-3	55	115	17.2	-4.704	0.0158	
NC 9-4	70	65	9.0	-5.233	0.0088	
NC 9-5	80	30	8.0	-5.620	0.0050	
NC 9-6	90	12	8.0	-6.018	0.0032	

(c) 1973K						
Heat No.	Time(min)	ppm Ca	ppm O	log K'	[%Ca]+2.51[%O]	
NC 13-1	20	520	24.8	-3.890	0.0582	
NC 13-2	35	365	23.0	-4.076	0.0423	
NC 13-3	50	235	26.1	-4.212	0.0301	
NC 13-4	70	160	32.4	-4.285	0.0241	
NC 13-5	90	82	16.4	-4.871	0.0123	
NC 13-6	105	35	13.8	-5.316	0.0070	
NC 13-7	120	8	14.6	-5.933	0.0045	
NC 14-2	40	180	32.4	-4.234	0.0261	
NC 14-3	60	90	19.8	-4.749	0.0140	
NC 14-4	75	45	16.3	-5.135	0.0086	
NC 14-5	90	25	12.3	-5.512	0.0056	
NC 14-6	105	9	15.4	-5.858	0.0048	
NC 14-7	120	7	15.9	-5.954	0.0047	
NC 15-1	20	150	33.8	-4.295	0.0235	
NC 15-2	40	70	21.0	-4.833	0.0123	
NC 15-3	60	20	20.2	-5.394	0.0071	
NC 15-4	75	9	16.1	-5.839	0.0049	
NC 15-5	90	8	17.0	-5.866	0.0051	
NC 15-6	105	6	13.1	-6.105	0.0039	
NC 15-7	120	5	13.9	-6.158	0.0040	
NC 15-8	165	4	12.8	-6.291	0.0036	
NC 16-0	10	1180	44.6	-3.279	0.1292	
NC 16-1	25	805	28.2	-3.644	0.0876	
NC 16-2	40	640	27.0	-3.762	0.0708	
NC 16-3	55	505	22.5	-3.945	0.0561	
NC 16-5	95	250	24.0	-4.222	0.0310	
NC 16-6	115	160	22.7	-4.440	0.0217	
NC 16-7	130	90	16.0	-4.842	0.0130	

応管内にはグロー放電現象が観察され、Ni中のCa濃度の蒸発減少が認められた。脱酸元素添加後、10~15minの歩留りはMgでは約30%であったが、Caの歩留りは約70%を示した。また、Caの蒸発による溶融Niの温度降下はMg添加時より顕著でないことを確認した。これは純物質のCaおよびMgの蒸発熱より概算した結果と傾向が一致している。

以上のように、Ni-Ca系の測定においても添加したCaが蒸発減少したので、平衡到達を確認できなかった。ちなみに、溶融Fe系の測定においても、CaとMgの濃度範囲は狭

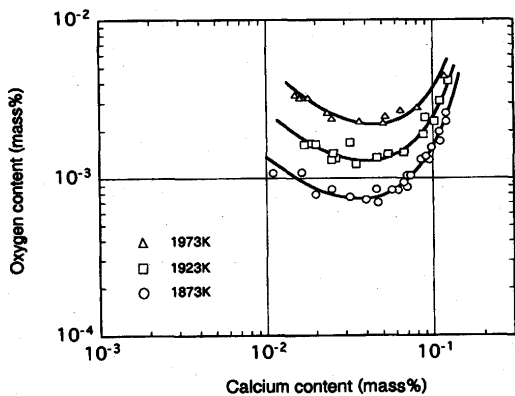


Fig. 1. Equilibrium between calcium and oxygen contents in liquid nickel.

いが、CaまたはMgの蒸発減少が生起していると予想される。仮に、平衡ではなく定常状態を測定したとしても、Fig. 1に示したように、実際の測定ではCa濃度の減少に伴い酸素濃度が一旦減少してから再び増加する結果が得られている。前報²⁾のNi-Mg系においても同様な結果を得ており、また、Mg脱酸により酸素が低減した後、Mgを再添加すると、Mg濃度に対応した再現性の良い酸素濃度が得られたことを考慮すると、CaまたはMgによる脱酸反応は速やかに進行し、真の平衡に近い値を測定したと考える。

採取試料についてはその断面を鏡下観察した。その結果、0.5 μ m以下の介在物がCa濃度の高い試料で数個、Ca濃度が低い試料では1~2個確認され、1~2 μ mの介在物は全ての試料で1~2個確認されたが、これらの介在物が一次または二次介在物のいずれであるか不明である。

なお、本系の測定では溶融試料表面を脱酸生成物CaOがしばしば被覆した。そのため、測温が不確実であったときの採取試料については、不健全な採取試料と共に定量分析に供しなかった。また、0.13mass%以上のCaを含む試料は金属間化合物を形成して極めて脆く実用的でないため、これらの試料は除外した。

4. 考察

4.1 溶融Ni中のCaによる脱酸平衡式

溶融Ni中のCaと酸素の反応は(1)式で示されるので、その反応の平衡定数 K_{Ca} は(2)式で表される。



$$K_{Ca} = a_{Ca} \cdot a_O / a_{CaO} \quad \dots\dots\dots (2)$$

ここで活量 a_{Ca} 、 a_O はCaと酸素の濃度をmass%で表し、無限希薄溶液に活量の基準をとり、活量 a_{CaO} は固体CaOに基準をとった。 $a_{CaO} = 1$ とすれば、活量係数 f_{Ca} 、 f_O を用いて(2)式は(3)式となり、Caによる脱酸の濃度積 K'_{Ca} (4)式で示される。

$$K_{Ca} = a_{Ca} \cdot a_O = f_{Ca} [\%Ca] \cdot f_O [\%O] \quad \dots\dots\dots (3)$$

$$K'_{Ca} = [\%Ca] [\%O] \quad \dots\dots\dots (4)$$

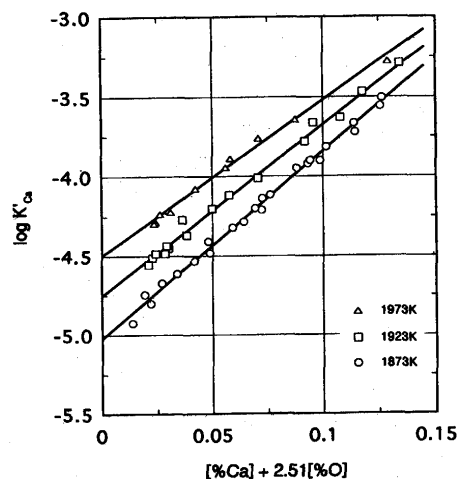


Fig. 2. Plot of $\log K'_{Ca}$ vs. $[\%Ca] + 2.51[\%O]$ in liquid nickel.

なお、活量係数 f_{Ca} と f_O はそれぞれ $f_{Ca} = f_{Ca}^{Ca} \cdot f_{Ca}^O$ および $f_O = f_O^O \cdot f_O^{Ca}$ で示される。上式を対数にとって組合せ、相互作用係数 e_{Ca}^{Ca} 、 e_O^{Ca} 、 e_O^O および $e_{Ca}^O = M_{Ca}/M_O \cdot e_O^{Ca} = 2.51e_O^{Ca}$ を代入して整理すると、 $\log K'_{Ca}$ は次の(5)式で表れる。

$$\begin{aligned} \log K'_{Ca} &= \log K_{Ca} - \log f_{Ca} - \log f_O \\ &= \log K_{Ca} - e_O^{Ca} ([\%Ca] + 2.51[\%O]) \\ &\quad - e_{Ca}^{Ca} [\%Ca] - e_O^O [\%O] \quad \dots\dots\dots (5) \end{aligned}$$

(5)式中、溶融Ni中の酸素の自己相互作用係数 e_O^O については前報⁵⁾の検討結果より $e_O^O = 0^{7,8,9)}$ を採用する。また、Caの自己相互作用係数 e_{Ca}^{Ca} については、Sigworth¹⁰⁾が不確かな値として $e_{Ca}^{Ca} = (0.004)$ を報告している。この値を用いて検討すると、本研究で測定したCa濃度範囲では $f_{Ca}^{Ca} = 1$ とすることができ、(5)式の $\log K'_{Ca}$ は近似的に $([\%Ca] + 2.51[\%O])$ の関数として(6)式で表示される。

$$\log K'_{Ca} = \log K_{Ca} - e_O^{Ca} ([\%Ca] + 2.51[\%O]) \quad \dots\dots (6)$$

ちなみに、本研究の酸素濃度範囲は、40mass ppm以下であり、上式中 $[\%O]$ の項は十分小さい値である。

4.2 Ni-Ca-O系

Ca濃度が0.01mass%以上の測定結果より得られた $\log K'_{Ca}$ を(6)式に従ってFig. 2に示す。 $\log K'_{Ca}$ の値は各温度において測定範囲まで直線的に増大し、温度が高くなるとその勾配は小さくなる傾向が認められる。また、Caの添加量を変化させて得られた測定値は良好な再現性を示した。図中の直線は $\log K'_{Ca}$ と $([\%Ca] + 2.51[\%O])$ との関係を温度ごとに最小自乗法により求めたものであり、測定温度範囲でまとめると $\log K'_{Ca}$ は次式で表れる。

$$\begin{aligned} \log K'_{Ca} &= \log K_{Ca} + (-75900/T + 28.7) ([\%Ca] \\ &\quad + 2.51[\%O]) \\ &0.01 < \text{mass}\%Ca < 0.13 \quad \dots\dots\dots (7) \end{aligned}$$

ちなみに、直線に対する実測値のばらつき、すなわち標準

偏差は $\sigma = \pm 0.037$ 以下であった。この結果、各温度で得られた切片の値より $\log K_{Ca}$ の温度依存性は(8)式で示され、1873Kでは $\log K_{Ca} = -5.024$ となる。

$$\log K_{Ca} = -19430/T + 5.35 \quad \dots\dots\dots (8)$$

得られた $\log K_{Ca}$ と $1/T$ との関係を著者らの報告値、 $\log K_{X(Ni)}$ ($X = Mg^{2+}, Si^{5+}, Al^{11+}, Hf^{12+}, Y^{13+}$)と比較すると、Fig. 3に示すようにCaの値はMgの値²⁾より大きい。Ellingham diagramなどによれば、純金属と酸素との反応により生成する純粋のCaOとMgOの ΔG° からは一般にMgOよりCaOが安定であり、前報²⁾と本研究の $\log K$ の大小関係は逆になっている。そのため、文献値^{5,10,14)}および前報²⁾と本研究の $\log K$ の値を用い、純金属の液相および気相と酸素との反応の ΔG° を算出した。

すなわち、Caについては次の値を用いた。

$$1/2O_2(g) = Q(\%, \ell) \quad \Delta G_9^\circ/\text{cal} = -19055 + 1.71T^{(9)} \quad \dots\dots\dots (9)$$

$$Ca(\ell) = Ca(\%, \ell) \quad \Delta G_{10}^\circ/\text{cal} = -1920 - 8.37T^{(10)} \quad \dots\dots\dots (10)$$

$$Ca(\ell) = Ca(g) \quad \Delta G_{11}^\circ/\text{cal} = 37720 - 20.82T^{(14)} \quad \dots\dots\dots (11)$$

また、Mgについては(9)式と以下の値を用いた。

$$MgO(s) = Mg + O \quad \log K_{Mg} = -25500/T + 7.78^{(2)} \quad \dots\dots\dots (12)$$

$$Mg(\ell) = Mg(\%, \ell) \quad \Delta G_{13}^\circ/\text{cal} = -4200 - 7.38T^{(10)} \quad \dots\dots\dots (13)$$

$$Mg(\ell) = Mg(g) \quad \Delta G_{14}^\circ/\text{cal} = 30974 - 22.74T^{(14)} \quad \dots\dots\dots (14)$$

その結果、(15)~(18)式およびFig. 4に示すように約1750K以上(b.p. of Ca: 1812K)ではCa系の ΔG° 値はMg系の値よ

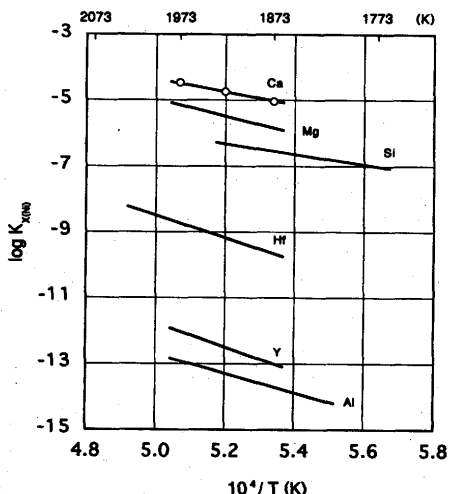


Fig. 3. Temperature dependence of $\log K_{X(Ni)}$ in liquid nickel.

り小さくなり、著者らの脱酸平衡値から求めた ΔG_{16}° と ΔG_{18}° は純粋のCaOとMgOの ΔG° の関係と整合することが確かめられた。

$$CaO(s) = Ca(\ell) + 1/2O_2(g) \quad \Delta G_{15}^\circ/\text{cal} = 109877 - 17.82T \quad \dots\dots\dots (15)$$

$$CaO(s) = Ca(g) + 1/2O_2(g) \quad \Delta G_{16}^\circ/\text{cal} = 147600 - 38.64T \quad \dots\dots\dots (16)$$

$$MgO(s) = Mg(\ell) + 1/2O_2(g) \quad \Delta G_{17}^\circ/\text{cal} = 139931 - 29.93T \quad \dots\dots\dots (17)$$

$$MgO(s) = Mg(g) + 1/2O_2(g) \quad \Delta G_{18}^\circ/\text{cal} = 170900 - 52.67T \quad \dots\dots\dots (18)$$

溶融Niに関する(1)式の反応についてはSigworthら¹⁰⁾の予測値があり、(19)式に示すように本研究結果より十分小さい値である。

$$\log K_{Ca} = -27959/T + 6.593 \quad \dots\dots\dots (19)$$

他方、溶融FeのCa脱酸平衡についての多くの研究報告は、著者らの報告値¹⁾を含めて大部分がCaの低濃度域における測定である。それらの中で、本研究のCa濃度範囲で測定した音谷ら³⁾による1873Kの実測値があり、この値よりCaの高濃度域における溶融FeのCaによる脱酸平衡値¹⁾を算出すると、 $\log K_{Ca(Fe)} = -4.4$ および $e_{Ca(Fe)}^\circ = -11.0$ が得られた。

Table 1(c)に示したように、1973Kの測定では1873および1923Kと同様な測定範囲を目標としたが、Ca濃度が約5 mass ppmまでの結果も得られた。これらの測定値を含めた1973Kの全測定値をFig. 5に示す。

すなわち、横軸が約0.025近傍よりCa濃度の減少に伴い酸素濃度が変化を示さないため、 $\log K'_{Ca}$ の値は急激に減少して、Fig. 2で得られた破線とは異なる $\log K'_{Ca}$ と $([\%Ca] + 2.51[\%O])$ の関係が認められる。このように折れ曲がった関係は(5)式に相互作用係数の二次の項を用いても、Ca濃度範囲が広いと、1つの式で表現することには困難があると思われる。そのため、Ca濃度の低い測定値、約20 mass ppm以下の値を主体に仮に(6)式を用いて直線関係を求め

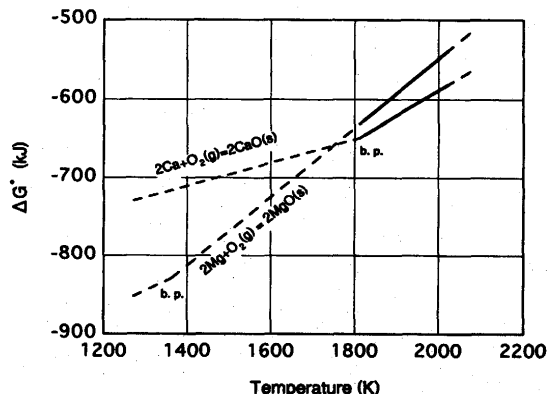


Fig. 4. Calculated standard free energy change of MgO and CaO.

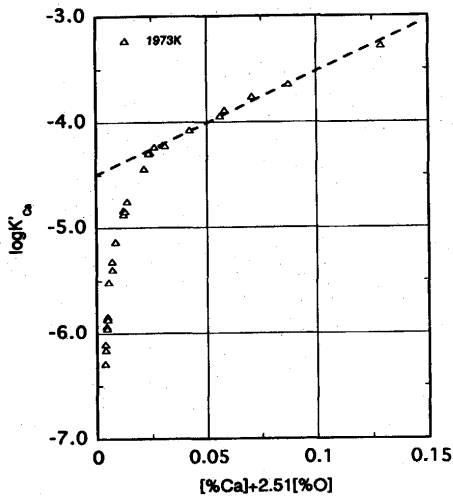


Fig. 5. Plot of $\log K'_{Ca}$ against $[\%Ca] + 2.51[\%O]$ in liquid nickel at 1973K.

てみると次式で表され、 $\log K_{Ca} = -7.60$ および $e_{Ca}^{Ca} = -370$ が得られた。

$$\log K'_{Ca} = -7.60 + 370([\%Ca] + 2.51[\%O]) \quad \text{mass\%Ca} < 0.002 \quad (20)$$

前掲、Sigworthら¹⁰⁾の(19)式より1973Kの値は $\log K_{Ca} = -7.578$ となり、上記の値と一致している。このことは、Sigworthら¹⁰⁾の値が溶融Feの場合のように、Caの低濃度範囲に対応する予測値と考えられる。また、前報²⁾Ni-Mg系の測定結果もSigworthら¹⁰⁾の予測値より高い値を示した。著者らはMg低濃度域の実測値を得ていないが、Sigworthら¹⁰⁾の予測値はCaの結果と同様にMgの低濃度域における値と予想される。ちなみに、溶融Fe中、Caの低濃度域における著者ら¹⁾の1873Kにおける脱酸平衡値は $\log K_{Ca(Fe)} = -7.15$ および $e_{Ca(Fe)}^{Ca} = -310$ が得られている。

以上、Caの濃度範囲によって異なる2つの平衡値が得られたことは問題である。近年、分析機器の開発に依存して、低濃度の元素分析値が精度よく得られるので、強脱酸元素を含む系では、今後、上記のFe(Ni)-Ca、Fe(Ni)-Mg系のような現象が見出される可能性もあり、著者らのHF¹²⁾の結果を含めて、これらの問題は重要な検討課題である。

本研究では実測値を(6)式に従って整理したので、Fig. 2の各直線の勾配は相互作用係数 e_{Ca}^{Ca} を表している。最小自乗法で得られた各直線の勾配より e_{Ca}^{Ca} の温度依存性は次式で表され、1873Kでは $e_{Ca}^{Ca} = -11.8$ が得られた。

$$e_{Ca}^{Ca} = -75900/T + 28.7 \quad 0.01 < \text{mass\%Ca} < 0.13 \quad (21)$$

各温度における $\log K_{Ca}$ と e_{Ca}^{Ca} の値が得られたので、(7)式を用いて溶融Ni中のCaと酸素の平衡関係をニュートン法で求めると、前掲Fig. 1の曲線群で示される。すなわち、Ca濃度が0.035~0.04mass%に極小値を持つ曲線である。

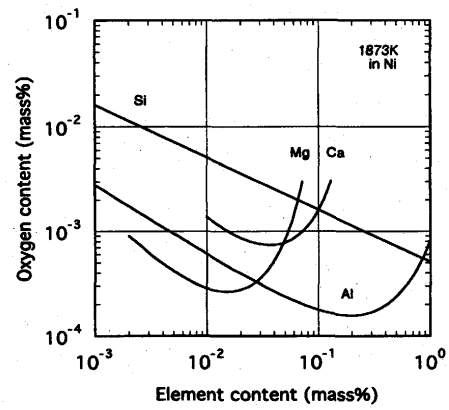


Fig. 6. Deoxidation equilibria in liquid nickel at 1873 K.

Fig. 6は本研究結果と著者らの報告値^{2,5,11)}を1873Kで比較したものである。同図より明らかなように、Caと平衡する酸素濃度は0.05mass%以下ではMgの結果より高い値を示している。

しかしながら、Alが共存する合金系においては、前述のように脱酸剤としてCaを用いると低融点のCaO-Al₂O₃系スラグを生成するものと推察され、しかも、CaO-Al₂O₃系スラグによる脱硫^{3,4)}も期待されるので、高Ni合金系ではMgに替えてCaまたはAlとCaを同時に利用することが望ましいと考える。

4・3 Ni-Ta-Ca-O系

Ni基超合金では固溶強化元素として種々の元素が添加されており、著者ら^{2,5,15,16)}は、溶融Ni中のCr,Mo,W,Co,Fe,Nbについて酸素との平衡を測定し相互作用係数を報告した。TaはNi基超合金に通常、約2 mass%添加されているので、4 mass% Ta以下の濃度範囲で1873Kにおける脱酸平衡を測定した。

Ni-Ta合金のCa脱酸における平衡定数は合金脱酸の濃度積 $K''_{Ca} (= [\%Ca][\%O])$ 、活量係数、相互作用係数および成分濃度を用いて整理すると(22)式で示される。

$$\begin{aligned} \log K_{Ca} &= \log K''_{Ca} + \log f_{Ca}^{Ca} + \log f_{Ca}^{O} + \log f_{Ca}^{Ta} \\ &= \log K''_{Ca} + (e_{Ca}^{Ca} + e_{Ca}^{O}) [\%Ca] + (e_{Ca}^{O} + e_{Ca}^{Ta}) [\%O] + (e_{Ca}^{Ta} + e_{Ca}^{Ta}) [\%Ta] \quad (22) \end{aligned}$$

なお、Ni-Ta合金系の f_{Ca} と f_{O} はそれぞれ $f_{Ca} = f_{Ca}^{Ca} \cdot f_{Ca}^{O} \cdot f_{Ca}^{Ta}$ および $f_{O} = f_{O}^{Ca} \cdot f_{O}^{Ca} \cdot f_{O}^{Ta}$ で表される。本系の検討ではNi-Ca系の測定結果を用いるため、合金中のCa濃度は0.01~0.13 mass%に入るCa濃度域の実測値を用いた。したがって、 $e_{Ca}^{Ca} = -11.8$ 、 $e_{Ca}^{O} = 2.51e_{Ca}^{Ca}$ 、 $e_{Ca}^{O} = 0$ および $f_{Ca}^{Ca} \approx 1$ を採用し、(22)式中の未知項を左辺にして整理すると1873Kにおける(22)式は次のように示される。

$$\log f_{Ca}^{O} + \log f_{Ca}^{Ta} = \log K_{Ca} - \log K''_{Ca} + 11.8[\%Ca] + 29.62[\%O] \quad (23)$$

Table 2. Experimental results of Ni-Ta-Ca-O system at 1873K.

Heat No.	Time(min)	%Ta	ppm Ca	ppm O	log K ⁿ	[%Ca]+2.51[%O]	log f _O ^{Ta} +log f _{Ca} ^{Ta}	e _O ^{Ta} +e _{Ca} ^{Ta}
NTC 6-1	15	1.80	835	20.8	-3.760	0.0887	-0.2151	-0.1195
NTC 6-2	30	1.79	645	13.8	-4.051	0.0680	-0.1701	-0.0950
NTC 5-1	15	2.45	640	20.3	-3.886	0.0691	-0.3210	-0.1310
NTC 5-2	35	2.48	450	17.8	-4.096	0.0495	-0.3429	-0.1383
NTC 5-3	55	2.55	315	13.5	-4.371	0.0349	-0.2403	-0.0942
NTC 9-2	30	2.55	560	17.3	-4.014	0.0603	-0.2970	-0.1165
NTC 9-3	45	2.49	465	15.6	-4.139	0.0504	-0.2887	-0.1159
NTC 8-1	15	3.65	495	21.5	-3.973	0.0549	-0.4022	-0.1102
NTC 8-2	30	3.75	370	21.8	-4.093	0.0425	-0.4286	-0.1143

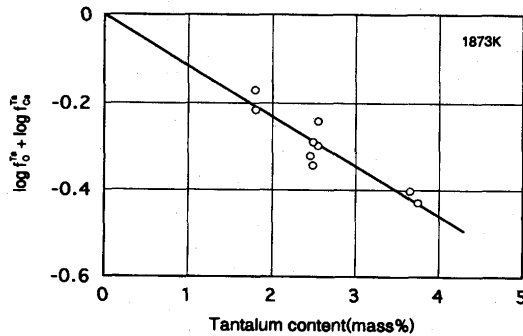


Fig. 7. Plot of log f_O^{Ta}+log f_{Ca}^{Ta} against tantalum content in Ni-Ta alloys at 1873K.

約 4 mass% Ta までの測定値を (23) 式に代入して得られた計算結果を Table 2 に示し、(log f_O^{Ta}+log f_{Ca}^{Ta}) と Ta 濃度との関係を Fig. 7 に図示する。測定値のばらつきが認められるが、Ta 濃度 4 mass% の範囲では次の関係で表される。

$$\log f_{O}^{Ta} + \log f_{Ca}^{Ta} = -0.12[\%Ta] \quad \dots\dots\dots (24)$$

(24) 式中の e_{Ca}^{Ta} 値が明らかではないので、直接 (24) 式と溶融 Fe 中の値 e_{O(Fe)}}^{Ta} とを比較することはできないが、Ni-Ta 合金系の測定では Ta 濃度が 4 mass% 以下であること、および既報^{5,12,13,15,16}) の合金系の結果を併せて考慮すると、e_{Ca}^{Ta} の影響は小さいものと推測される。

また、以上のように Ni-Ca 系の測定結果は合金系の測定に利用できることが確かめられた。

5. 結言

固体 CaO と平衡する溶融 Ni および Ni-Ta 合金の Ca による脱酸平衡を測定して次の結果を得た。

(1) 溶融 Ni では脱酸の平衡定数および脱酸の濃度積は Ca 濃度が 0.01~0.13 mass%, 1873~1973K の範囲では次式で表される。

$$\begin{aligned} \log K_{Ca} &= -19430/T + 5.35 \\ \log K'_{Ca} &= \log K_{Ca} \\ &\quad + (-75900/T + 28.7) ([\%Ca] + 2.51[\%O]) \end{aligned}$$

(2) 溶融 Ni 中の相互作用係数 e_O^{Ta} は Ca 濃度が 0.01~0.13 mass% の範囲では次式で示される。

$$e_{O}^{Ta} = -75900/T + 28.7$$

(3) 溶融 Ni-Ta 合金中の酸素と Ca の活量係数におよぼす Ta の影響は 1873K, 4 mass% 以下において次のように得られた。

$$\log f_{O}^{Ta} + \log f_{Ca}^{Ta} = -0.12[\%Ta]$$

終わりに、CaO のつぼを提供下さいました吉澤石灰工業(株)の関係各位に御礼申し上げます。また、脱酸生成物の同定に御援助いただいた東北大学材料加工学科・マイクロアナライザー室技官・須田恭三氏に御礼申し上げますと共に、本研究遂行に当時学部学生として御協力いただいた高橋賢司工学士(現博士課程前期在学中)、ならびに試料の化学分析および本稿の作成に御協力いただいた東北大学工学部技官・本津正氏に感謝いたします。

文 献

- 1) 伊東裕泰, 石井不二夫, 日野光元, 萬谷志郎: 材料とプロセス, 2 (1994), 38.
- 2) 石井不二夫, 日野光元, 伊東裕泰: 鉄と鋼, 81 (1995), 786.
- 3) 音谷登平, 形浦安治, 出川 通: 鉄と鋼, 61 (1975), 2167.
- 4) M.Hino and S.Ban-ya: Ultra High Purity Base Metals, UHPM-94, ed. by K.Abiko, K.Hirokawa and S.Takaki, The Japan Institute of Metals, Sendai, Japan, (1995), 390.
- 5) 石井不二夫, 萬谷志郎: 鉄と鋼, 75 (1989), 2188; F.Ishii and S.Ban-ya: ISIJ Int., 32 (1992), 1091.
- 6) 製鋼反応の推奨平衡値, 改訂増補版, 日本学術振興会, 製鋼第19委員会編, (1984), 259.
- 7) H.A.Wriedt and J.Chipman: J.Metall. Trans., 8 (1956), 1195.
- 8) E.S. Tankins, N.A.Gokcen and G.R.Belton: Trans. Metall. Soc. AIME, 230 (1964), 82.
- 9) J.E.Bowers: J.Inst. Met., 90 (1961/62), 321.
- 10) G.K.Sigworth, J.F.Elliott, G.Vaughn and G.H.Geiger: Met. Soc.CIM, Annual Volume, (1977), 104.
- 11) 石井不二夫, 萬谷志郎: 鉄と鋼, 81 (1995), 22.
- 12) 萬谷志郎, 石井不二夫, 大滝大悟郎: 鉄と鋼, 78 (1992), 1449; S.Ban-ya, F.Ishii and D.Ohtaki: ISIJ Int., 34 (1994), 484.
- 13) 石井不二夫, 萬谷志郎: 鉄と鋼, 80 (1994), 359; F.Ishii and S.Ban-ya: ISIJ Int., 35 (1995), 280.
- 14) E.T.Turkdogan: Physical Chemistry of High Temperature Technology, Academic Press, (1982), 7, 14.
- 15) 石井不二夫, 萬谷志郎: 鉄と鋼, 77 (1991), 384; F.Ishii and S.Ban-ya: ISIJ Int., 33 (1993), 245.
- 16) 石井不二夫, 萬谷志郎: 鉄と鋼, 77 (1991), 1274; F.Ishii and S.Ban-ya: ISIJ Int., 32 (1992), 1097; F.Ishii and S.Ban-ya: The P. E.Queneau Intern. Symp.(Denver, USA), Proc., Extractive Metallurgy of Copper, Nickel and Cobalt, Vol.I, Fundamental Aspects, (1993), 59.