カルシアを用いた高純度金属・合金の溶製技術

出 川 通*

1. は じ め に

カルシア (CaO) を耐火材として金属溶解用のライニング材またはるつば材として利用する試みは古くからなされている。カルシア自体は安価であると共に熱力学的にも安定であることから製鋼用の耐火材として注目されてきたが、水和性に示される取り扱いの難しさという実用上の欠点により広範な利用には致らず、一部の実験室的な利用に限られていた。

一方、機能性材料を中心にして金属系新素材に対する期待は大きく、大きな展開を見ている。この中では新合金の開発や材料の複合化が進むとともに、最近では従来の合金を高純度化することによる新素材化も注目されている。

このような中で、カルシア耐火物は鉄、ニッケル等の金属溶湯に対する強力な脱酸、脱硫、脱窒や介在物の除去作用という精錬効果が認められ、Fe, Ni, Co 基合金を中心とした超合金や磁性合金の高品質化に適用されつつある。さらに従来、溶解が難しかった各種の活性または高融点な元素を多く含む機能性金属や金属間化合物への応用も進められており、今後も金属系新素材の発展に役立つと予想される。しかしながらカルシアと金属に関する反応や、精錬効果に関する技術的な資料は見当たらずカルシアを有効に利用することは現状では難しく、技術の整理とその体系化が求められている。

本稿ではまずカルシアを金属の溶製に使用する場合の基本的な考え方と従来のデータを纏めるとともに、著者らの研究結果を中心にしてカルシアるつばを用いた脱酸、脱硫、脱窒挙動などの精錬効果の基礎的な実験結果につ

いて述べる。また最近の各種カルシアセラミックスの金属系新素材への応用例について今後の可能性も含めた観点より記述する。

2. カルシア耐火材を用いたこれまでの溶製例

カルシアを金属溶解に利用するこれまでの試みは2つに大別でき、それは精錬特性に関するものと熱力学的な安定性に関するものである。ここではこれまでのこれらの技術の概要とカルシア耐火材の開発経緯に関して纏める。

(1) カルシアの精錬効果に注目した使用例

歴史的には鉄を中心にした精錬用カルシア耐火材を用いる試みが古くから考えられていた⁽¹⁾が、近代においては Fischer が一連の実験を 1950 年代から行なっている⁽²⁾⁻⁽⁶⁾。彼は CaO るつばを用いて溶銑の脱硫の可能性について検討し、

の反応により脱硫が促進されることを示した。さらに、炭素と硫黄の平衡関係をもとめ $[\% \text{C}] \cdot [\% \text{S}] = 0.011$ の値を得ている。1964 年には電融 CaO クリンカーの開発に成功し高周波溶解炉にて各種の特殊鋼の溶解精錬実験を行なった。その後 Oeters ら⁽⁷⁾は Si を含む溶銑の脱硫挙動についてカルシアるつばを用いて検討し

としてカルシウム・シリケートがるつば壁に形成し脱硫作用が促進されることを示した。

一方、脱酸挙動へのカルシア耐火材の影響については Fischer ら⁽⁸⁾、川和ら⁽⁹⁾、横山ら⁽¹⁰⁾がカルシアを用いて他のるつば材を比較し、優れた脱酸挙動を示すことを認めている。このように CaO を用いた脱酸・脱硫に関して他の酸化物るつばに比べ良好な結果が得られることが知られていたが、その反応機構や有効な使用法についての検討は不十分であった。著者らは CaO るつばの優れた特性に着目し特に Al 添加を中心とした溶銑の精錬効果について検討を開始した⁽¹¹⁾。現在では CaO を溶湯中

* 三井造船株式会社新素材事業室主任研究員兼東北大学選鉱製錬研究所非常勤講師

Melting and Refining Technology of High Purity Metal and Alloys by Using Calcia; T. Degawa (Mitsui Engineering & Shipbuilding Co. Ltd., Tamano)

Keywords: calcia, calcium oxide, refining, high-purity metal, crucible, vacuum melting, cleanliness, functional metal, deoxidation, slag reaction

1988 年 2 月 10 日受理

の Al と共に用いることによる熱力学的なデータや反応機構が判明しつつあり⁽¹²⁾，工業的にも重要な精錬プロセスの 1 つとして用いられつつある。

(2) 熱力学的な安定性の利用

カルシアの持つ熱力学的な安定性によって各種の金属の溶解が可能であるが，特に真空下での安定な耐火物としての役割が重要である．真空溶解においては C-O 反応によって Al_2O_3 ， MgO ， ZrO_2 るつばは分解され酸素の増加がみられたのに対し CaO るつばにおいては非常に安定で溶湯中の成分変動は殆んど無く⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾，また酸化物としての安定性の点から溶鉄への強力な脱酸剤である Ca 等のアルカリ土類⁽¹¹⁾，稀土類元素(RE)⁽¹⁵⁾添加時の脱酸，脱硫平衡の測定用るつばに使われる。

機能性金属材料の溶解や反応容器としては Pt⁽¹⁶⁾について古くから知られているがその他にもウランウム合金⁽¹⁷⁾の溶解や 4 フッ化ウランウムの Ca 還元⁽¹⁸⁾を CaO るつば中に行ない成功している．我が国では佐藤ら⁽¹⁹⁾が Ti 系合金や Cr 系合金など活性な金属の溶解を試みている．

このようにカルシアるつばの特徴は従来，耐火物との接触をきらってアーク，プラズマ溶解などで溶解していた各種金属のるつば溶解が可能となることが挙げられるがいずれも小規模な実験室の溶解に限られていた。

(3) カルシア耐火材の開発状況

カルシア耐火材はこれまでに述べたような大きい特徴を持っているが，欠点として水和性とスラグ化の問題があり実用性は乏しかった．水和性の改善に関して決定的な方法は見当たらないが各種酸化物(TiO_2 ， Al_2O_3 ， SiO_2 ， Fe_2O_3)を数%添加し粒界をガラス化することで水和速度を低下させるのが一般的である⁽²⁰⁾．一方原料クリンカーの溶融⁽²¹⁾，高温焼結⁽²²⁾，焼結時の CaCl_2 添加⁽²³⁾による高密度化法，また CaO 表面に CO_2 を吸着させ CaCO_3 の被覆層を形成する方法⁽²⁴⁾も開発されている。

実際に使用出来るカルシア耐火材の性状は，まずスタンブ材として SiO_2 ， TiO_2 ， Fe_2O_3 等を添加した CaO 焼結クリンカーを適当なバインダーによって築炉する方法⁽²⁵⁾がある．次に電融または焼結クリンカーによって製造された煉瓦⁽²⁶⁾があり，耐熱スポーリング特性や熱間安定性の優位性が認められている⁽²⁷⁾．またフィルターや鑄造容器としての CaCl_2 を数%含んだ煉瓦⁽²⁸⁾もあるが，いずれも溶湯との精錬反応の観点で検討した例は見当たらない。

3. カルシア溶製時の精錬反応機構

カルシアを金属の溶製に用いる場合には単に容器とし

てではなく精錬効果をうまく活用することが重要である．ここではこれまでに判明した精錬反応機構を中心に纏める。

(1) 基本的な反応機構

代表例⁽²⁾⁽²⁹⁾⁽³⁰⁾としてカルシアるつば中の溶鉄の精錬について考えると，Al を添加することですら脱酸が起こる．このとき雰囲気は Ar または真空であると脱酸平衡値は低い．また脱酸生成物の Al_2O_3 はるつば壁の CaO と反応し活量が著しく低下し，るつば壁に吸収されやすくなる．さらにるつば壁のカルシウム・アルミネートは図 1⁽³¹⁾に示すように溶鉄中の 0.2% Al の存在により，酸素は 4 ppm の平衡値になり極めて低い酸素濃度となる．これらの反応式は下式で示される．

るつば壁ではカルシアが有効に作用し溶湯の脱硫が起こる．この反応は脱酸と同時に起こり，非常に早く，低いレベルまで到達する．この反応式は

で表され，式(5)で得られた Al_2O_3 は式(4)に従ってるつば壁と反応し吸収される．この反応で溶湯は溶存酸素も酸化物系介在物も極めて少ない清浄なものとなる．

るつば壁のスラグ化による脱硫反応は図 2⁽³²⁾に示した CaO - CaS - Al_2O_3 系のスラグと平衡する溶鉄中の硫黄の活量によって説明できる． $a_o = 3 \times 10^{-5}$ のとき a_s

図 1 CaO - Al_2O_3 系スラグと溶鉄中の Al の脱酸平衡⁽³¹⁾。

図2 溶融 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaS}$ スラグと溶鉄中の溶質成分の平衡⁽³²⁾.

は全域にわたって 0.002 以下の範囲があり脱硫能力が極めて高いことが裏付けられる. この系では融点が低く流動性に優れ S を吸収しやすいことが特徴である.

一方強力な脱酸・脱硫時には溶湯界面から窒素は効果的に除去されることは知られている⁽³³⁾. CaO るつば使用の場合にはスラグのない界面となりこの場合の挙動を図 3⁽³⁴⁾に, 反応を式 (6) に示した.

以上, CaO るつば中での Al 添加時の溶鉄との反応例を示したが Ni 合金や Co 合金でも同様であり, また Ti, Zr, 等の脱酸剤の添加でも類似の効果が認められる⁽¹²⁾⁽²⁹⁾.

またカルシアるつばを用いた脱磷に関する実験も行な

図3 カルシアるつば中溶鉄への Al 添加時の同時脱酸, 脱硫, 脱窒挙動⁽³⁴⁾.

われており, 次の反応によると考えられている⁽³⁵⁾.

この応用として佐藤ら⁽³⁶⁾は溶鉄に適用し 0.0002% P の値を CaF を含むつばで得ている. また, 盛ら⁽³⁷⁾は NaF フラックスを用い, 同時脱磷, 脱酸, 脱硫も得られている. 今後は精錬効果の延張として還元脱磷に関する試みも考えられる.

(2) 溶鉄中の各種元素共存下での脱硫挙動について

カルシア耐火材を用いて精錬効果を期待する場合には

図4 カルシアるつば中溶鉄への Al, Si, Ti, Zr 添加後の脱硫挙動⁽²⁹⁾.

図5 Al と Al 合金の添加によるカルシアるつば中溶鉄の脱硫挙動⁽³⁰⁾.

カルシアと溶湯中の添加元素の反応について考慮する必要がある。これらについてはまず Ti, Si, Zr⁽²⁹⁾, Ce⁽¹²⁾ 添加により実験を行なった。この結果の一例を図 4 に示したが Al に勝るものではなく、これは式 (5) に対応する平衡値や、るつば壁でのスラグ生成時の CaS の活量がカルシウム・アルミネートほど低下しない⁽¹²⁾ ためと考えられる。

また Al と共存する元素の影響については複合添加実験を行なった。図 5 には Al と Si, Ba, Zr, B 等の合金と Si, B などの分割添加⁽³⁰⁾ を行なった結果を併せて示したが、合金元素としては B がすぐれていることが判明した。また添加順序の工夫によりこれらの挙動も変化する熱力学的平衡関係とともにるつば壁に形成されるスラグの融点と塩基度などに影響される速度論的観点での考察が必要である。

また溶湯の初期条件の酸素濃度、炭素濃度は重要で Al の添加必要量や繰り返し使用時のるつば壁の挙動⁽³⁸⁾ に影響を与える。初期酸素、炭素濃度の違いによる脱硫挙動の差がみられ、これは C-O 反応による酸素ポテンシャルと硫黄の活量、およびるつば壁のスラグ反応が作用していると推定している。

(3) カルシア原料の選定と精錬効果

カルシアの精錬効果を期待する場合にはその平衡論的な精錬効果や、また安定な容器としての観点からのいずれもカルシア中の不純物酸化物の種類と含有量が重要となる。これらの対策としては理論上は高純度にすればよいが水和性やコストの増大を招き現実的でない。

著者らはカルシアの原料性状の影響としてカルシアの

図 6 カルシア原料中に、各種酸化物を混合したときの溶鉄の脱硫挙動⁽⁴⁰⁾。

焼結法や不純物含有量に着目して溶鉄の精錬効果を検討した⁽³⁹⁾。工業的には電融クリンカーが使いやすいが焼結クリンカーとの比較で精錬効果については両者に殆んど差は見られず、むしろ溶湯との巨視的な接触面積の影響が大きいことがわかった。カルシア原料中の不純物酸化物の種類と量については Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , Cr_2O_3 , MgO の影響について検討した。カルシア中にそれぞれ 3 質量%, 混合した時の溶鉄の脱硫挙動についての結果を図 6 に示したが、特に SiO_2 と TiO_2 については脱硫に有害であることが判明した⁽⁴⁰⁾。これは各酸化物の塩基度と CaO とのスラグ化温度が影響していることを示していると考えられる。

筆者らは水和性の改善の一つの提案として精錬機能を落とさず耐水和性を向上させる CaO-MgO 系の耐火物の開発⁽⁴¹⁾を行なった。この耐火物は CaO 中に MgO を 30~50 質量% 含むもので耐水和性は 5~10 倍改良されている。活性元素を多く含むものには使えないが図 7 に示したようにカルシア耐火材に比べて脱硫速度、見掛けの平衡値共に優れた結果が得られている⁽⁴²⁾。今後は天然ドロマイトを含めて各種のカルシア系耐火材の使いわけも重要となると思われる。

図 7 CaO-MgO るつば中溶鉄への Al 添加による脱硫挙動⁽⁴¹⁾。

4. 金属系新素材の溶製への応用例

カルシアるつばを用いて溶製可能な金属・合金は基本的にカルシアの耐火度と金属元素との反応性の両者に依存する。カルシアは約 2273 K までの溶解に使用するこ

とが出来、現在開発されつつある金属系新素材のかかなりの範囲において、るつぼ溶解可能性を高める。また精錬効果をうまく使うことで純度の高い、均質な素材を溶製出来る可能性が高いことを示している。ここでは金属系新素材溶製へのカルシアるつぼの適用についていくつかの例を示す。

(1) 高強度・耐熱金属材料

カルシア溶製して出来る最も特徴的なものは低ガス、低硫黄、低介在物の合金である。これらの効果が生きる材料として耐クリープ、疲労特性が重要である Ni 基超合金とマレーシング鋼の例を挙げる。

Ni 基超合金はタービン動翼等として過酷な温度と雰囲気下で用いられ不純物元素含有量についても厳しい制限がある。特に O, N, S はそのクリープ特性や靱性に悪影響を与えるので出来るだけ減らすことが望まれている。この合金中には Al, Ti, Hf 等の活性元素が多く含まれ精錬が難しいが、カルシア耐火材をうまく使うことで表 1 に示したように不純物元素含有量の少ない高純度の Ni 基超合金が得られる⁽³⁴⁾。

耐疲労性の向上には介在物の存在が問題となる。マレーシング鋼⁽⁴³⁾の場合、カルシアるつぼ中で溶解することで介在物の著しい低下が認められる。この結果を表 2 に示したが疲労強度の向上、データのばらつきの減少などの結果が得られ、バネ材として実用化されつつある。

最近軽量耐熱合金として TiAl 合金が注目されている。この材質は活性なので当初は粉末冶金にて作られていたがカルシアるつぼを用いて溶解出来る。しかしカルシアるつぼの選択や前処理条件によって溶解品の品質は変動するなど⁽⁴⁴⁾の問題点もあり、今後は各種データのつかさねで、実用化につながることが期待できる。

表 1 各種るつぼ中で再溶解した MarM247 中の不純物元素含有量(質量 ppm)⁽³⁴⁾。

るつぼ	O	N	S	Si	Zr	Ca
MgO	6	10	9	290	600	<1
Al ₂ O ₃	6	9	6	310	600	<1
ZrO ₂	16	9	6	430	5600	—
CaO	<5	<5	3	190	600	<10

(1.3×10^{-2} Pa, 1823 K にて溶解後 1200 s 保持)

表 2 3.5 GPa 級マレーシング鋼の溶製法と介在物の分布⁽⁴²⁾。

	個数/mm ⁻²								体積 (%)
	計	寸法/μm							
		0.5	1.0	2.5	4.0	6.5			
カルシア溶製品	0.35	0.06	0.09	0.16	0.03	0.01	0.00	0.018	
通常溶製品	5.17	0.26	1.03	2.85	0.59	0.47	0.07	0.435	

(2) 磁気記録関連金属材料

磁気記録媒体の材料上の問題点を取り出してみると、高密度が進むにつれて記録単位面積はサブミクロンとなり材料の欠陥、介在物、不純物などが S/N 比、耐食性や歩留り等の低下の原因となる。このため蒸着用母合金やターゲット中のガス成分、不純物含有量、非金属介在物を出来るだけ低減することと均質な合金の作成がポイントである⁽⁴⁵⁾。

これらの合金はカルシアるつぼの持つ安定性と精錬効果を利用したカルシア溶製法が適していると考えられ、実際にも耐食性の向上⁽⁴⁶⁾や記録密度の向上⁽⁴⁷⁾が認められている。特に磁気記録用材料は合金元素として活性な Ti, Zr, Mn, Hf や希土類元素の Nd, Tb, Gd, など、また Cr, Nb, Mo, Ta, V などの高融点元素も多く含まれている。この外にも Pt, Re, Ru, Rh などの貴金属も含まれその種類は多い。ターゲットの品質はその純度、均質性、密度等種々の因子で決まるがここでは代表的な磁性膜材の酸素量について比較してみる⁽⁴⁸⁾。一般の記録媒体材の Co-Ni, Co-Cr, ヘッド材の Ni-Fe, Fe-Al-Si 等ではカルシアの精錬効果により酸素、窒素、硫黄等の不純物含有量は 10 ppm 以下となっている。Co-Zr 系等のアモルファスヘッド材のような Ti や Zr などを含む系でも酸素量は数 10 ppm へと低減している。また溶解自体が難しい Tb, Gd, Nd などを含む光磁気記録用ターゲット合金についても酸素量が 200~400 ppm のものが得られている。また従来は焼結品が主流であった Mn-Sb, Mn-Bi 等の Mn 系合金についても耐火物からの汚染がない高純度品がカルシアるつぼでの溶製によって得られている。

(3) 高耐食性金属材料

高耐食性金属材料として Ti 系の合金が多く使用されていく傾向にある。Ti 系の合金に関するカルシアるつぼによる溶解については従来からソ連⁽⁴⁹⁾や佐藤ら⁽¹⁹⁾によって各種試みられてきた。しかし池田らによる Ti-6Al-4V⁽⁵⁰⁾や著者らによる純 Ti⁽⁵¹⁾のカルシア溶解が可能になってきたのは最近のことである。この進歩はカルシア耐火材や溶解方法の進歩に依存しているが、スポンジ Ti や Ti スクラップの直接溶解の可能性が開けたものとして意義は大きい。熱力学的には CaO は Ti の酸化物に比べて生成自由エネルギーが低く、Ti はカルシアるつぼ中で容易に溶かせるはずであるが、実際には Ti の酸化物は TiO₂, Ti₂O₃, TiO と連続的に変化し、熱力学的にも特定することが難しくまた CaO の純度も問題で Ti の安定なるるつぼ溶解は Kroll⁽⁵²⁾以来の夢であった。

これらの Ti 系の材料においては Fe, Ni, Co 等に見られるカルシアによる精錬効果は無いが、表 3⁽⁵³⁾に示

表3 カルシアるつばを用いた純 Ti の溶解時の不純物元素含有量変化(質量 ppm)⁽⁵³⁾.

元 素	原 料 (スポンジ Ti)	溶 解 後	(参考) ASTM B367 (Grade C-2)
酸 素	300~600	900~1800	≤2500
窒 素	50~ 60	70~ 90	≤ 300
鉄	400~700	500~ 800	≤3000
炭 素	60~100	80~ 110	≤1000
水 素	<50	60~ 70	≤ 100
カルシウム	<10	20~ 50	—

したように、るつばからの不純物元素の汚染が比較的低く実用上問題のないレベルまで達してきている。今後は反応性のデータの充実が望まれており、最近、著者と中村ら⁽⁵⁴⁾は Ti との各種酸化物の濡れ性に関する基礎データを得つつあり、表 4 に示したように CaO の場合の優秀性が基礎的に示されている。

一方、耐酸化金属材料としては Cr 合金が挙げられる。金属 Cr は融点が高い上に脆いので溶解方法に工夫が必要であった。純 Cr の溶解についても Fe, Ni の場合と同様に精錬効果⁽⁵⁵⁾がみられることから今後カルシアをうまく使うことで高 Cr 耐食材開発の可能性が得られる。

表4 各種単結晶酸化物と熔融 Ti との接触角および付着仕事の比較⁽⁵⁴⁾.

酸 化 物	接触角(°)	付着仕事(10 ⁻³ J/m ²)	
		(実測値)	(理論値)
CaO	147.0± 8.0	266,(100 面)	213,(100 面)
MgO	139.6±10.3	393,(100 面)	287,(100 面)
ZrO ₂	138.2±13.3	420,(—)	479,(111 面)
Al ₂ O ₃	120.6±16.9	810,(—)	479,(001 面)

(雰囲気：99.9999%Ar, 温度：1958 K での値)

(4) 超伝導用金属材料

超伝導関連金属材料の内、カルシアるつばを用いた合金としては *in-situ* 法による超伝導線材を作製するための母合金である Cu-Nb が代表例である。この合金系では実際に超伝導特性を測って従来のアーク溶解によるものよりも良い特性が得られている⁽⁵⁶⁾。また各種元素添加においても容易に添加出来、例えば、Al, Ti などの外に、Hf 添加⁽⁵⁷⁾なども可能である。同様に Cu-V 母合金の溶解⁽⁵⁸⁾および線材化も進められており今後、高温酸化物系超伝導体の母合金等の溶製可能性も含めて進展が期待される。

(5) その他機能性金属系新素材

これらの外に最近では機能材料として水素貯蔵合金として注目されている Fe-Ti 合金⁽⁵⁹⁾の溶解例や形状記憶合金の Ni-Ti 合金⁽⁶⁰⁾⁽⁶¹⁾の例がありスケールアップも成功している。Ni-Ti ではさらに積極的に金属 Y を添加して酸素を 100 ppm 迄下げた例⁽⁶²⁾もあるがこれらについては不明な点も多くカルシア耐火材の選択と使用条件の問題等が未解決である。今後は機能材の宝庫として注目される金属間化合物の溶解、精錬にも適用されていくと思われる。

5. カルシアのセラミックとしての応用例

カルシア自身も新しい機能材料として注目されておりるつばや鉄鋼製錬用のフラックスの用途以外にも多くの可能性がある⁽⁶³⁾。ここではカルシア・セラミックスと金属系新素材との関わりを述べる。

カルシアをセラミックス体と見た場合の特徴を纏める

表5 カルシア・セラミックス物性値の代表例。

	A	B(多孔質)
見掛気孔率(%)	12.6	19.0
見 掛 比 重	3.25	3.34
カ サ 比 重	2.85	2.71
圧縮強さ(MPa)[kgf/cm ²]	84.3[860]	63.7[650]
曲げ強さ(MPa)[kgf/cm ²]	19.7[201](室温), 10.9[111](1673 K)	14.2[145](室温), 6.4[65](1673 K)
熱間線膨張率(%)	1.96(1673 K)	1.97(1673 K)
熱伝導率(W/(m・K))[kcal/m・h・°C]	7.9[6.8](室温), 3.7[3.2](873 K)	6.6[5.7](室温), 3.5[3.0](873 K)
水和性 323 K 飽和水蒸気中 108 ks (30 h)後(質量増加率%)	3.0	5.0
荷重軟化点(K)	>1973	>1973
備 考	CaO>99%電融品	CaO>99%電融品

と熱力学的に安定であり高温(約 2300 K)まで使用でき、高活性金属溶湯との反応が小さいことである。カルシア・セラミックスとしての物性値の代表例を表 5 に示したが、原料粒度、焼結温度を変えることで、気孔率 0.6%~30% 程度のセラミックスを任意につくることが出来る。具体的な用途⁽⁶⁴⁾を以下に挙げる。

急冷箔帯分野では材料的に Ti, Zr や稀土類元素を多く含む合金の箔帯化が増えてきている。溶湯を吹き出すノズルはるつぽと溶湯との反応が問題であり、カルシア・セラミックスのノズルが活性金属を多く含む箔帯等の製造に役立っている。一方、電子ビーム蒸着のような高真空中ではボート材が分解しやすく母合金の汚染の原因となる。このようなところでカルシア・セラミックスは有用である。またカルシア質サンプラー、保護管の使用で純クロムや高 Ti 合金の品質管理や温度制御が容易になる。歯科用には精密な鋳造品が用いられるが生体適合性から Ti および Ti 合金が注目されており、純 Ti 溶解用の歯科用るつぽが試作されている。中村ら⁽⁶⁵⁾によるとカルシアるつぽで 15 回程度、純 Ti の溶解が可能との報告もあり今後の適用が期待されている。カルシア・セラミックスの用途としては以上の外にも焼結用の治工具、アーク溶解用の保温スリーブなどにも応用されさらに拡大していくものと思われる。

金属系新素材の内、機能性に重点を置いた合金の多くは、その加工性、溶解性などに考慮が払われていない例が多い。特にこれらは金属間化合物が多いが、脆いものも多く、また活性な元素も多く含んでいる。カルシアの一つの用途としてはこれらの精密な鋳型への応用が考えられる。すでに純 Ti の精密鋳型として報告⁽⁵¹⁾⁽⁶⁶⁾されておりうまく使いこなせば鋳肌の安定さと共に、水和による型ばらしの容易さより大きな進展が予想される。

6. おわりに——カルシアと金属系新素材の関わり合い

以上、本稿では著者らが進めているカルシア(CaO)るつぽを用いた各種金属の精錬反応と金属系新素材の溶解例を主として紹介した。カルシアは従来、耐火物としてもセラミックスとしても一般的ではなかった。しかし水和性等の欠点があるものの優れた熱力学的な安定性と精錬特性の両者をうまく使うことで新しい金属の開発に大いに役立つと思われる。またこのためには各種金属との反応性に関する基礎データの蓄積やそれにもとづく各種の添加剤の検討などが望まれる。

今後技術革新が進み金属系新素材としても高純度金属への要求は高まってくると思われる。それにつれて、これらの新素材の溶解、鋳造、熱処理、加工など全般にわたりカルシアの利用範囲が広がってくると予想される。

本文によってカルシアがその能力をさらに発揮し、金属系新素材の開発に役立っていただければ幸いである。

最後に、本稿は東北大学選鉱製錬研究所講師として講演した内容を中心に纏めたものであることを付記する。本文中に引用させて頂いた多くのデータに敬意を表すると共にカルシアの工業的な利用に有益な示唆を頂いた音谷登平東北大学名誉教授、新素材の溶解について御討論頂いた同大学金属材料研究所 佐藤 敬博士および本報をまとめる機会を与えて頂いた同大学選鉱製錬研究所 水渡英昭教授に深く感謝する。

文 献

- (1) 浜野健也：石膏と石灰，(1978)，No.157，244.
- (2) W.A.Fischer and T.Cohnen：Arch. Eisenhüttenw., 21(1950)，355.
- (3) W.A.Fischer and H.Engelbrecht：Stahl Eisen, 75(1955)，70.
- (4) W.A.Fischer and H.Spitzer：Arch. Eisenhüttenw., 29(1958)，535.
- (5) W.A.Fischer and A.Hoffmann：Arch. Eisenhüttenw., 35(1964)，37.
- (6) W.A.Fischer and O.Etterich：Stahl Eisen, 87(1967)，28.
- (7) F.Oeters, P.Strohmenger and W.Pluschke：Arch. Eisenhüttenw., 44(1973)，727.
- (8) W.A.Fischer and M.Wahlster：Arch. Eisenhüttenw., 28(1957)，601.
- (9) 川和高穂，大久保益太：鉄と鋼，53(1967)，1569.
- (10) 横山栄一，大井 浩：鉄と鋼，55(1969)，454.
- (11) 音谷登平，形浦安治，出川 通：鉄と鋼，61(1975)，2167.
- (12) E.T.Turkdogan：Arch. Eisenhüttenw., 54(1983)，1.
- (13) W.A.Fischer and A.Hoffmann：Arch. Eisenhüttenw., 29(1958)，339.
- (14) K.E.Öberg：Clean Steel, 2(1970)，82.
- (15) W.A.Fischer and H.Bertram：Arch. Eisenhüttenw., 44(1973)，87.
- (16) 例えば P.S.Mamykin and P.N.Dyachkov：Ogneupory, 24(1959)，267.
- (17) S.D.Stoddard and W.T.Harper：Ceramic Bulletin, 36(1957)，105.
- (18) R. W. Kewish, R. J. Bard, et al.：Trans. Met. Soc. AIME, 215(1959)，425.
- (19) 佐藤 敬，高橋利次，松本 昇：鋳物，49(1977)，162.
- (20) 例えば，花田光雄，木村義行，高橋秀夫，村上恵一：窯業協会誌，65(1957)，153.
- (21) 例えば，W.A.Fischer, M.Seeger and V.Shah：Keramische Zeitschrift, 26(1974)，497.
- (22) E.Schlegel and R.Greiner：Silikattechnik, 26(1975)，276.
- (23) F.Nadachowski, T.Rymon-Lipinski and M.Janiec：Ceramurgia International, 3(1977)，13.
- (24) I.B.Cutler, R.L.Felix and L.P.Caywood, Jr.：Ceramic Bulletin, 49(1970)，531.
- (25) 例えば，永山 宏：鉄と鋼，63(1977)，1643.
- (26) 例えば，D.H.Hubble：Ceramic Bulletin, 48(1969)，618.
- (27) 吉野成雄，早瀬雅博，杉本弘之：耐火物，31(1979)，574.
- (28) 滑石直幸，石橋種三，柳田和馬，横山洋一：耐火物，36(1984)，174.
- (29) 出川 通：三井造船技報，(1987)，No.130，9.
- (30) 出川 通，音谷登平：鉄と鋼，73(1987)，1684.
- (31) E.T.Turkdogan：Clean Steel, The Metals Society (UK), (1983)，75.
- (32) 藤澤敏治，井上 茂，高木茂義，鯛部吉基，坂尾 弘：鉄と鋼，71(1985)，839.
- (33) 例えば，萬谷志郎，篠原忠広，戸崎秀男，不破 祐：鉄と鋼，60(1974)，1443.
- (34) 出川 通，音谷登平：鉄と鋼，73(1987)，1691.
- (35) W.A.Fischer and H.Ende：Stahl Eisen, 72(1952)，1398.
- (36) 佐藤 敬，木村 仁：東北大学金属材料研究所共通施設技術研究報告，(1983)，No.10，49.

- (37) 盛 利貞, 平井昭公, 水藤政人: 鉄と鋼, 66(1980), S912.
(38) 出川 通, 音谷登平: 鉄と鋼, 71(1985), S952.
(39) 出川 通, 音谷登平: 鉄と鋼, 72(1986), S291.
(40) 出川 通: 耐火物, 40(1988), 83.
(41) T.Degawa, S.Uchida and T.Ototani: Proc. 2nd Int. Conf. Refractories, (1987), [The Technical Association of Refractories, Japan], 842.
(42) 出川 通, 内田省寿, 音谷登平: 耐火物, 40(1988), 90.
(43) 尹 鐘大, 形浦安治, 須藤 一: 日本金属学会誌, 46(1982), 1068.
(44) 辻本得三, 佐久間信夫, 三井達郎ら: 日本金属学会講演概要, (1985・4月), 173, 174.
(45) 出川 通: Boundary, 2(1986), 11, 22.
(46) 出川 通, 松井 進: 日本応用磁気学会第 53 回研究会資料, (1988), 53- 12, 69.
(47) 田所 茂, 大内一弘, 岩崎俊一: 第 11 回日本応用磁気学会講演概要集, 3aA- 5(1987), 190.
(48) 出川 通: 三井造船技報, (1987), No.132, 55.
(49) 例えば, R.Ya.Popil'skii: Ogneupory, (1976), 11, 37.
(50) 池田隆果, 鈴木隆夫, 市橋弘行: チタニウム・ジルコニウム, 34(1986), 270.
(51) 出川 通, 鎌田勤也, 米田保夫: 日本金属学会講演概要, (1987・4月), 211.
(52) W.Kroll: Metallwissenschaften, 18(1939), 77.
(53) T.Degawa, K.Kamata and Y.Yoneda: Titanium '88, Proc. 6th Conf. on Titanium, Cannes, June 6-9, (1988).
(54) 中村雅彦, 原田龍太郎, 都賀谷紀宏, 桑村康彦, 一木吉之助, 大森三生, 出川 通: 第 11 回日本歯科理工学会学術講演会講演集, A-5, 7(1988), 7.
(55) 出川 通, 内田省寿, 橋本昭夫, 奥山 元: 日本金属学会講演概要, (1986・10月), 312.
(56) 例えば, 杉本 優, 池野義光, 河野 宰, 我妻 洸, 海保勝之, 佐藤 敬: 昭和 62 年度秋季低温工学会予稿集, B3-20, (1987・11月), 151.
(57) 鎌田勤也, 出川 通, 佐藤 敬: 日本金属学会講演概要, (1987・4月), 161.
(58) 米田隆志, 佐藤 敬, 坂上六郎: 日本鋳物協会全国講演大会講演概要集, 111(1987), 65.
(59) 石井博義, 青木 清, 佐藤 敬, 増本 健: 日本金属学会講演概要, (1981・11月), 398.
(60) 佐藤 敬: 日本鋳物協会全国講演大会講演概要集, 101(1982), 31.
(61) 浜田 糾, 浦谷文博, 花立有功, 宮城政和: 大阪府立工業技術研究所報告, (1983), No.82, 20.
(62) 奥山 元, 出川 通, 佐藤 敬: 日本金属学会講演概要, (1986・10月), 311.
(63) 川上公成: 日本金属学会会報, 25(1986), 649.
(64) 出川 通, 松井 進: Boundary, 3(1987), 9, 20.
(65) 中村雅彦, 原田龍太郎, 都賀谷紀宏, 桑村康彦, 一木吉之助, 大森三生: 第 10 回日本歯科理工学会学術講演会講演集, B-15, 6(1987), 92.
(66) 宮崎 隆, 谷 由美子, 鈴木 暎, 宮治俊幸: 歯科材料・器械, 6(1987), 334.

掲 示 板

姫路工業大学新設理化学部教員(教授, 助教授, 助手)募集

兵庫県では, 県立姫路工業大学に昭和 65 年 4 月を目処に理化学部を開設する準備を進めている。この理化学部は, 物質科学科, 生命科学科の 2 学科 25 講座からなり, 数学, 物理, 化学, 生物を統合した基礎科学の学際的教育研究機関を目指している。官学民を問わず関連分野の優れた人材を求めている。

希望者は, 下記の宛先まで応募用紙, 講座内容の説明書を請求されたい。

なお, 応募の最終締切日は, 8 月末日です。

連絡先: 〒672-22 姫路市書写 2167
姫路工業大学理化学部設置推進委員会
(電話 0792-66-1661(代))