

(727) Ni-Cr-W-C 四元系平衡状態図のコンピュータ計算
 — 低炭素活量域における $Y/(\alpha_1, \alpha_2, \sigma, M_{23}C_6, M_6C)$ 平衡 —
 (Ni-Cr-W-C 四元系の平衡状態に関する研究 - V)

東京工業大学 工学部 梶原 正憲 菊池 実
 工学部(現・総合理工学研究科) 田中 良平

1. 緒言 著者らはNi-Cr-W三元系に関すると同様にNi-Cr-W-C四元系の平衡状態に関する系統的な研究を進めており^{1,2)}、この系における1,000および1,100°Cの等温等炭素活量断面図を実験的に決定し広い炭素活量範囲にわたるNi固溶体相(Y)と炭化物との相関係を明らかにした。しかし、W固溶体相(α_2)、Cr固溶体相(α_1)および σ 相と炭化物との平衡関係は不明である。そこで、本報告ではNi-Cr-W三元系の結果をも含めた上述の実験結果に基づき、これらの相の多相平衡が現われる低炭素活量域における1,100°CのNi-Cr-W-C四元系状態図を熱力学的平衡条件を用いた計算によって構成することを試みた。なお、ここでは炭化物として $M_{23}C_6$ と M_6C のみを考慮した。

2. 計算方法および結果 Y, α_1 および α_2 相の自由エネルギーはHillertら³⁾による準正則容体モデルで表現し、 σ 相はライン化合物で近似した⁴⁾。ここで、 α_1, α_2 および σ 相には炭素は固溶しないものと仮定した。炭化物は次のように取り扱った。まず、Ni-Cr-CおよびNi-W-C各三元系の炭化物 MC_b の組成を $Ni_{Y_{Ni}^{C,NiCr}}Cr_{(1-Y_{Ni}^{C,NiCr})}C_b$ および $Ni_{Y_{Ni}^{C,NiW}}W_{(1-Y_{Ni}^{C,NiW})}C_b$ とした。次にこの両者を直線で結びNi-Cr-W-C四元系における炭化物 MC_b の組成はこの直線上の点で表わされるものとした。このような炭化物の自由エネルギー G^C を(1)式のように表現した。

$$G^C = (1-\beta)G_{Ni_{Y_{Ni}^{C,NiCr}}Cr_{(1-Y_{Ni}^{C,NiCr})}C_b}^C + \beta G_{Ni_{Y_{Ni}^{C,NiW}}W_{(1-Y_{Ni}^{C,NiW})}C_b}^C + RT \left[Y_{Ni}^C \ln Y_{Ni}^C - (1-\beta) Y_{Ni}^{C,NiCr} \ln Y_{Ni}^{C,NiCr} - \beta Y_{Ni}^{C,NiW} \ln Y_{Ni}^{C,NiW} + Y_{Cr}^C \ln \left\{ Y_{Cr}^C / (1 - Y_{Ni}^{C,NiCr}) \right\} + Y_{W}^C \ln \left\{ Y_{W}^C / (1 - Y_{Ni}^{C,NiW}) \right\} \right] + \beta(1-\beta)A_{CrW} \quad (1)$$

ここで、 Y_i^C は炭化物の金属成分間の原子分率、 G_i^C は各三元系炭化物の自由エネルギー、 A_{CrW} は炭化物中のCrとWの相互作用係数、 $\beta \equiv Y_{Ni}^{C,NiW} / (1 - Y_{Ni}^{C,NiW})$ である。計算結果および実験結果の一例をFig.1に示す。炭素活量 a_C が0.05以下では、上記6種類の相によって構成される3種類の四相平衡が a_C の低い側から高い側に向けて $(Y + \alpha_1 + \sigma + M_{23}C_6) \rightarrow (Y + \sigma + \alpha_2 + M_{23}C_6) \rightarrow (Y + \alpha_2 + M_{23}C_6 + M_6C)$ の順に現われる。

- 1) 菊池, ほか: 鉄と鋼, 64(1978), S948; 65(1979), S904 2) 梶原, ほか: 鉄と鋼, 66(1980), S1320; 68(1982), S1355
 3) M. Hillert and M. Waldenström: Scand. J. Met., 6(1977), 211 4) 梶原, ほか: 鉄と鋼, 67(1981), S1254

Fig.1 Isothermal iso-carbon-activity sections in Ni-Cr-W-C quaternary system at 1 100°C at $a_C=0.03$.
 a) calculated
 b) observed

