

## 論文

Ni-Cr-W 三元系における 1 000°C の平衡  
等温断面図の実験的決定菊池 実\*・梶原 正憲\*<sup>2</sup>・角屋 好邦\*<sup>3</sup>武田 修一\*<sup>4</sup>・田中 良平\*<sup>5</sup>Experimental Determination of Isothermal Section in a  
Ni-Cr-W Ternary System at 1 000°C

Makoto KIKUCHI, Masanori KAJIHARA, Yoshikuni KADOYA,

Shu-ichi TAKEDA and Ryohei TANAKA

## Synopsis:

An isothermal section of an equilibrium phase diagram in a Ni-Cr-W ternary system was experimentally determined at 1 000°C. Seventeen alloys with multiphase composition were equilibrated at 1 000°C for more than 10 000 h. Three terminal solid solutions: fcc  $\gamma$  nickel-rich, bcc  $\alpha_1$  chromium-rich and bcc  $\alpha_2$  tungsten-rich phase, and two intermetallic compounds:  $\beta$ -Ni<sub>4</sub>W and  $\sigma$  phase, were observed as stable phases. Two-phase tie-lines and three-phase tie-triangles were determined by means of an electron microprobe analysis.

## 1. 緒 言

多目的用高温ガス炉の中間熱交換器材料として Cr および W を多量に添加した数種類の Ni 基超耐熱合金が開発され、これらの合金の特性も順次明らかにされてきている<sup>1)~4)</sup>。

これらの合金は、はじめ固溶強化型合金として開発されたが、炭化物および W 相 (bcc- $\alpha_2$  相) の分散も合金の高温強度および高温延性にかなりの影響を与えることが明らかになってきている。特に、田中、松尾ら<sup>5)~9)</sup>は粒界上に析出した  $\alpha_2$  相が Ni-Cr-W 合金の高温クリープ強度を著しく高めるばかりでなく、クリープ破断延性を改善し、さらにはクリープ強度の雰囲気感受性を低減すると報告している。また、このような改善効果は粒界上の  $\alpha_2$  相の析出量が多いほど大きいとしている。すなわち、最良の高温特性をもち、炭素をほとんど含まない Ni-Cr-W 合金の組成は 1 000°C 付近における Ni 固

溶体 (fcc- $\gamma$  相) に対する  $\alpha_2$  相の固溶限を超えて W が添加されたものであるといえる。 $\alpha_2$  相の分散を析出によつて得ようとすれば、 $\gamma$  相中への  $\alpha_2$  相の固溶度の知見が重要となる。一方、過剰の W とともに多量の Cr がさらに添加されると、合金の靱性あるいは加工性を劣化させると考えられる  $\sigma$  相が生成する。このため、Ni-Cr-W 合金の組成選定にあたっては、 $\gamma$  相単相領域および  $\gamma$  相と  $\alpha_2$  相あるいは  $\sigma$  相などの多相領域が平衡状態図中どこに位置するかを知見が必要である。

Ni-Cr-W 三元系の 1 000°C 付近の平衡状態図については、KORNILOV と BUDBERG<sup>10)</sup> の研究がある。彼らは 40% 以上の Ni を含む 44 種類の Ni-Cr-W 合金を用いて研究し、800、1 000 および 1 200°C における等温断面図を提案している。また、最近では液相を含む 1 540 および 1 600°C における等温断面図の研究<sup>11)</sup>が報告されている。前述の耐熱合金との関係からすれば、この合金の使用温度である 1 000°C 付近の平衡状態図に

昭和 55 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 59 年 3 月 1 日受付 (Received Mar. 1, 1984)

\* 東京工業大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology, 2-12-1 Ookayama Meguro-ku 152)

\*<sup>2</sup> 東京工業大学大学院 (現: 東京工業大学工学部) 工博 (Graduate School, Now Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology)

\*<sup>3</sup> 東京工業大学大学院 (現: 三菱重工業(株)) (Graduate School, Tokyo Institute of Technology, Now Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.)

\*<sup>4</sup> 東京工業大学大学院 (現: (株)小松製作所) 工博 (Graduate School, Tokyo Institute of Technology, Now Komatsu Co., Ltd.)

\*<sup>5</sup> 東京工業大学工学部 (現: 東京工業大学総合理工学研究科) 工博 (Faculty of Engineering, Now Graduate School at Nagatsuta, Tokyo Institute of Technology)

関する知見が特に重要である。しかし、KORNILOV と BUDBERG<sup>10)</sup> による状態図は、タイラインに関する情報が含まれておらず  $\sigma$  相の位置も示されていないなどの欠陥をもち、十分信頼のおけるものとは認められない。このため KORNILOV と BUDBERG<sup>10)</sup> による状態図を再検討することが必要である。

そこで、著者らは相平衡の立場から Ni-Cr-W 三元系の平衡状態に関する系統的な研究を行つている<sup>12)~16)</sup>。その成果の一部は、前報—Ni-Cr 合金中の 1000°C における W の固溶度—として速報した<sup>12)</sup>。すなわち、前報では  $\gamma$  相中の  $\alpha_2$  相の固溶度に注目して、タイラインを含めた  $\gamma/(\gamma+\alpha_2)$  相境界線および  $(\gamma+\alpha_2+\sigma)$  三相三角形を実験的に決定した。しかし、前報で使用した 5 種類の合金はいずれも Cr 濃度よりも W 濃度の方が高く Cr 固溶体 (bcc- $\alpha_1$  相) は現れなかつたために、この相が関与する相関係を明らかにすることはできなかつた。また、前報の 2000 h という平衡化時間も十分に長い時間ではないように思われる。そこで、本報告では、前報で用いた 5 種類の合金に新たに 12 種類の合金を加えた合計 17 種類の合金について 1000°C で 10000 h 以上の平衡化加熱処理を施し、前報とほぼ同様な手法によつて、1000°C における Ni-Cr-W 三元系の平衡等温断面図を全組成領域にわたつて実験的に決定することを試みた。

## 2. 実験方法

### 2.1 試料の溶製および加熱処理

高温で多相領域にある組成の Ni-Cr-W 合金をアルゴン雰囲気中のアーク溶解法で溶製した。溶解原料には高純度 Ni (99.97%)、高純度 Cr (99.98%) および高純度 W (99.87%) を使用した。特に、Ni および W は溶解前に酸素などの除去を目的として 1100~1150°C、50~60 h 純化した水素ガス気流中で加熱脱ガス処理したものを溶解原料とした。Table 1 には本報告で用いた合金の配合組成を示した。Table 1 の S1~S4, S7 および S8 の 6 合金は 10~30 g のボタン鑄塊として溶製した。S6 は溶解後、金型に鑄込んだもので 300 g の鑄塊として溶製した。また、N1~N10 の 10 合金は S6 と同様に金型に鑄込み 100 g の鑄塊として溶製した。

各鑄塊の歩留りは以下のものである。すなわち、S1~S4, S7, S8 および N10 合金は 98% 以上、N2, N3, N6 および N7 合金は 96% 以上、S6, N1, N5 および N9 合金は 80% 以上、N4 合金は 75%、N8 合金は 66% であった。

まず、これらの鑄塊を純化した水素ガス気流中で

Table 1. Nominal alloy compositions and equilibration times.

Alloy	Cr (wt%)	W (wt%)	Equilibration time (h)
S1	10.1	40.1	11 080
S2	10.0	50.0	10 286
S3	14.3	31.5	10 320
S4	19.8	30.0	10 881
S6	25.0	50.0	10 580
S7	59.6	0.0	10 666
S8	0.0	60.5	10 666
N1	10.0	49.8	10 574
N2	15.0	44.9	10 574
N3	20.0	39.9	10 666
N4	25.0	35.0	10 574
N5	35.0	25.0	10 574
N6	45.0	15.1	10 574
N7	50.0	10.0	10 574
N8	29.9	40.0	10 574
N9	49.9	20.0	10 666
N10	44.9	35.0	10 574

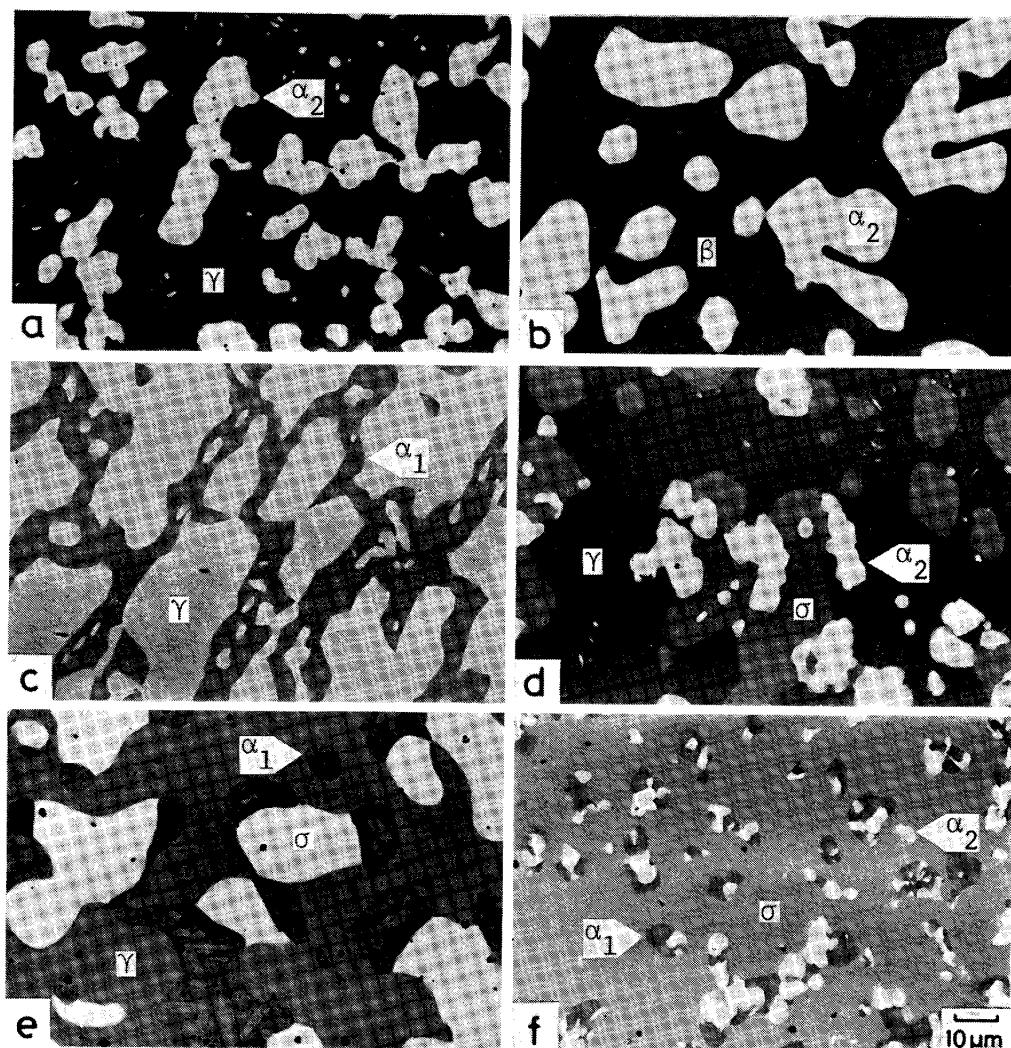
1250~1300°C、50~60 h 加熱処理した後、厚さ 2 mm 程度の板状試料あるいは 4 mm 角程度の断面を持つ棒状試料を切り出した。これらの試料を石英管中に真空封入し、Table 1 に示すように 1000°C、10000 h 以上の平衡化加熱処理を施した。なお、この加熱中の温度制御は、 $\pm 2^\circ\text{C}$  程度で行つた。このようにして作成した平衡化加熱試料を以後の実験に供した。

### 2.2 組織観察および X 線回折による相の同定

平衡化加熱試料を粒径 0.05  $\mu\text{m}$  のアルミナバフを用いて最終仕上げ研磨し、EPMA の反射電子組成像による組織観察を行つた。各相の結晶構造に関する知見は X 線回折粉末写真法によつて得た。対陰極には Cu および Cr を併用した。粉末写真法の試料は次のように作成した。まず、板状試料から 1 mm 角、長さ 10 mm の角状試片を機械的に切り出し、次にこの角状試片をりん酸-クロム酸電解液を用いて電解研磨し直径 0.1 mm 程度の針状試料とし、X 線回折に供した。

### 2.3 X 線マイクロアナライザ (EPMA) による構成相の定量分析

平衡化加熱試料の中心部付近を粒径 0.5  $\mu\text{m}$  のダイヤモンドバフを用いて最終仕上げ研磨し、EPMA により各相の  $\text{NiK}_\alpha$ 、 $\text{CrK}_\alpha$  および  $\text{WL}_\alpha$  の X 線強度を計数して、組成分析などを行つた。測定条件は次のとおりである。(a) 各相の組成分析：加速電圧、15 kV；試料電流、2.0 nA；X 線取り出し角、52.5°；分光結晶、LiF；計数時間、10 s ( $\text{NiK}_\alpha$  および  $\text{CrK}_\alpha$ ) および 20 s ( $\text{WL}_\alpha$ )。 (b) 点分析：加速電圧、20 kV；試料電流、2.0 nA；X 線取り出し角、40°；分光結晶、LiF；計数時間、10 s。それぞれの標準試料には純 Ni、純 Cr および純 W (いずれも 99.99%) を用いた。まず、実測の計数値にバックグラウンド補正を施し、試料と標準試料との計数値の比  $k$  を求めた。つぎに、この  $k$  に原子番号補正、吸収補正および蛍光励起補正を施し濃度を求めた。原子



a) N2(15Cr-45W), ( $\gamma+\alpha_2$ ), b) S8(60W), ( $\beta+\alpha_2$ ), c) S7(60Cr), ( $\gamma+\alpha_1$ ), d) S6(25Cr-50W), ( $\gamma+\alpha_2+\sigma$ ), e) N7(50Cr-10W), ( $\gamma+\alpha_1+\sigma$ ), f) N10(45Cr-35W), ( $\alpha_1+\alpha_2+\sigma$ )

Photo. 1. Backscattered electron micrographs of equilibrated alloys.

番号補正は BISHOP<sup>19)</sup>ならびに SPRINGER<sup>20)</sup>の方法, 吸収補正は PHILIBERT<sup>21)</sup>の方法, また蛍光励起補正は REED<sup>22)</sup>および SPRINGER<sup>23)</sup>の方法をそれぞれ用いた. 補正計算は繰り返し計算で, 東京工業大学総合情報処理センター HITAC・M-200H システムを用いて濃度の値が収束するまで繰り返し行つた. また, (b)の条件で得られた  $k$  には ZAF 補正プログラム<sup>24)</sup>を用いて補正した.

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 反射電子組成像による組織観察

各試料の代表的な反射電子組成像を Photo. 1-a)~f) に示した.

一般に反射電子強度は各場所の平均原子番号が増加するにつれて単調に増加する<sup>20)</sup>. このため反射電子組成像では, 平均原子番号の大きな相は白く, 小さな相は黒く現れ, 平均原子番号の異なる相にコントラストがつく.

本研究の温度で現れる相は Ni 固溶体  $\gamma$  相, Cr 固溶体  $\alpha_1$  相, W 固溶体  $\alpha_2$  相,  $\sigma$  相および  $\beta$  相 ( $\text{Ni}_4\text{W}$ ) である. 3.2 節で述べる分析結果をもとに, これらの相の平均原子番号を計算してみると, 各相の組成範囲に応じて平均原子番号も幅をもち  $\gamma$  相は 26.2~32.4,  $\alpha_1$  相は 24.2~27.3,  $\alpha_2$  相は 63.0~72.5,  $\sigma$  相は 29.3~30.5,  $\beta$  相は 37.5 である. このことから  $\alpha_2$  相は常に白く現れることがわかる. また,  $\sigma$  相はそれと平衡する  $\alpha_1$  および  $\gamma$  相よりも白く,  $\gamma$  相はそれと平衡する  $\alpha_1$  相より白いコントラストとなる.

Photo. 1 の a), b), c) はそれぞれ ( $\gamma+\alpha_2$ ), ( $\beta+\alpha_2$ ) および ( $\gamma+\alpha_1$ ) 二相組織となつた N2 (15Cr-45W), S8 (60W) および S7 (60Cr) 合金の反射電子組成像である. a) および b) の白いコントラストを示す相はほとんど W のみからなる  $\alpha_2$  相である. 一方, 黒いコントラストの母相は a) では  $\gamma$  相, b) では  $\beta$  相で,

ある。c) の黒いコントラストを示す相は  $\alpha_1$  相, 灰色の相は  $\gamma$  相である。

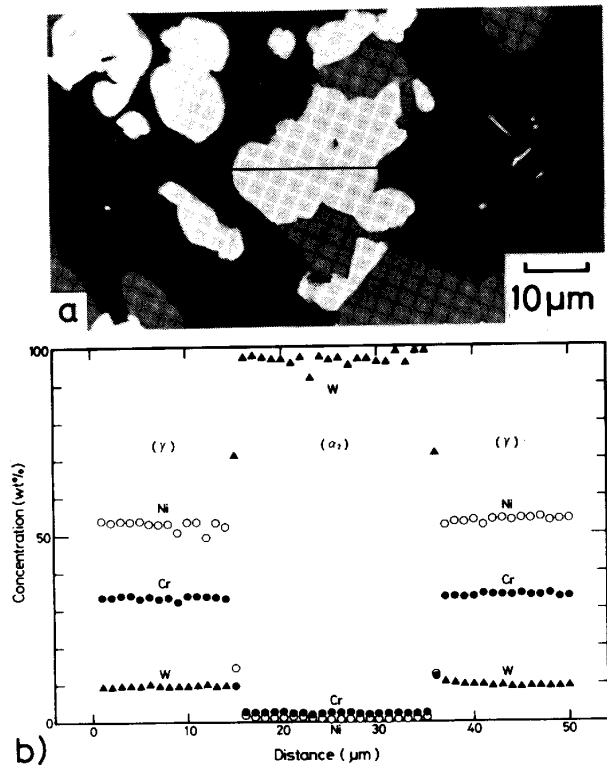
Photo. 1 d), e), f) はそれぞれ  $(\gamma + \alpha_2 + \sigma)$ ,  $(\gamma + \alpha_1 + \sigma)$  および  $(\alpha_1 + \alpha_2 + \sigma)$  三相組織となつた S6 (25Cr-50W), N7 (50Cr-10W) および N10 (45Cr-35W) 合金の反射電子組成像を示す。d) の白いコントラストを示す相は  $\alpha_2$  相, 灰色の粗大な相は  $\sigma$  相である。また, 黒いコントラストの母相は  $\gamma$  相である。e) の白いコントラストの相は  $\sigma$  相, 灰色の相は  $\gamma$  相, 黒い相は  $\alpha_1$  相であり, f) の白いコントラストの相は  $\alpha_2$  相, 灰色の相は  $\sigma$  相, 黒い相は  $\alpha_1$  相である。

### 3.2 X線マイクロアナライザによる各相の分析結果と平衡等温断面図の作成

本研究における平衡加熱処理条件 (Table 1 参照) で各相間に平衡が成立しているか否かを実験的に確認するため, S6 (25Cr-50W) 合金の 1000°C, 10 580 h 加熱試料を用いて, Fig. 1 a) に示す線上を 50  $\mu\text{m}$  にわたって 1  $\mu\text{m}$  間隔で点分析した。この結果を Fig. 1 b) に示す。この図で縦軸は各成分の濃度を示す。Fig. 1 a) の  $\gamma$  および  $\alpha_2$  相中には Ni, Cr および W 濃度に検出できるような濃度勾配は存在せず†, 各相内部でこれらの元素の濃度はそれぞれほとんど一定であることがわかる。

ところで, W 中における元素の拡散係数は著しく小さく, 1000°C において高々  $10^{-29} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$  (26) 程度と推定されるので, 本実験の条件で  $\alpha_2$  相中で濃度の十分な均質化が進行するものとは考え難い。一方, Ni 中で最も拡散速度の遅い W の拡散係数は小さく見積もつても 1000°C で  $10^{-17} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$  (27) であり, 1000°C, 10 000 h の加熱条件で Fig. 1 に示すように数 10  $\mu\text{m}$  程度にわたって濃度が十分均一化されることが期待される。 $\alpha_2$  相中の 1000°C における Ni および Cr の固溶量は高々 3% と小さく, 近似的には  $\alpha_2$  相を純粋な W であるとみなすこともできる。ここでは,  $\gamma$  相と平衡する  $\alpha_2$  相組成を  $\alpha_2/\gamma$  界面近傍の  $\alpha_2$  相の実測値とした。観察される  $\alpha_2$  相は凝固時に生成したものであるため, このようにして求めた  $\alpha_2$  相中の Ni および Cr の固溶度は真の平衡固溶度よりいくぶん大きい可能性がある。すなわち, 厳密にいうと真のタイラインの  $\alpha_2$  相組成は実測値よりやや W 側に傾いている可能性がある。しかし,  $\gamma/(\gamma + \alpha_2)$  境界すなわち  $\gamma$  相中の Cr および W の固溶量はこれによつて影響を受けず平衡組成を実測することが

† Fig. 1 b) の  $\gamma/\alpha_2$  界面近傍で  $\gamma$  相と  $\alpha_2$  相との中間の濃度が観察されているが, これは EPMA の空間分解能が数  $\mu\text{m}$  であるために, 界面をはさまる両相を一定の割合で含んだ平均濃度として測定されたものであり, いずれかの相の界面近傍濃度を示しているのではない。



a) Backscattered electron micrograph.  
b) Concentration profiles.

Fig. 1. Nickel, chromium and tungsten concentration profiles across  $\gamma$  and  $\alpha_2$  phases in alloy S6 (25Cr-50W) equilibrated at 1000°C for 10 580 h.

できる。 $\alpha_2$  相以外の相間については近接する領域で十分平衡が実現している。この結果, 平衡化試料に現れた各相の組成を分析することにより, 実験的に二相タイラインおよび三相三角形を決定することが可能となる。試料の溶製に際しては重力偏析などのために巨視的な組成の変動が避けられないので, タイラインの作成のためには互いに平衡になつていると見ることで各相の対について分析するように注意した。

このような注意を払つて得た各平衡化試料の各相の分析値を二相タイラインおよび三相三角形としてプロットし 1000°C における平衡状態図の等温断面図を作成した。これを Fig. 2 に示す, Fig. 2 で太い実線は実験的に決定した相境界線および三相三角形を示し, 細い実線は実験的に決定した二相タイラインを示している。破線は推定によつて描いた  $(\gamma + \beta + \alpha_2)$  三相三角形および  $\beta$  単相領域の相境界線である。

前報<sup>12)</sup>では, 1000°C における等温断面図中,  $\gamma/\alpha_2$  二相タイラインを含む  $\gamma/(\gamma + \alpha_2)$  および  $\alpha_2/(\gamma + \alpha_2)$  相境界線並びに  $(\gamma + \alpha_2 + \sigma)$  三相三角形を実験的に決定したが, 本報告ではこれらの相境界線および三相三角形を含む 1000°C の全組成域にわたるほぼ完全な等温

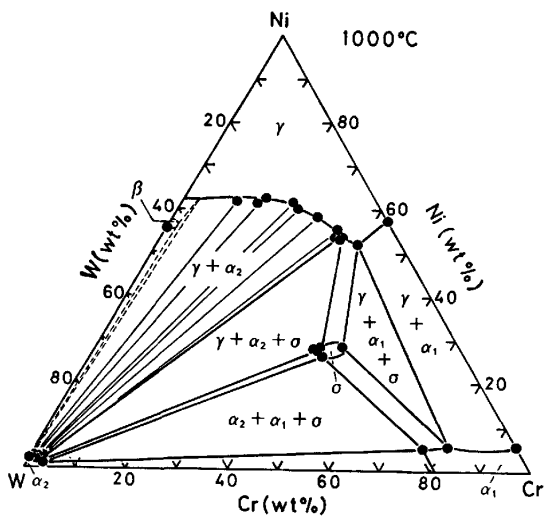


Fig. 2. Isothermal section in the Ni-Cr-W ternary system at 1000°C.

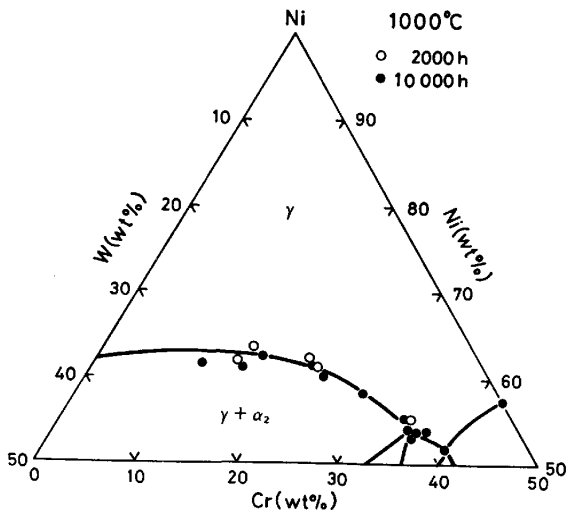


Fig. 3. The  $\gamma/(\gamma+\alpha_2)$  phase boundary determined from two sets of equilibration time. Open and closed circles represent experimental points equilibrated for 2000 and 10000 h, respectively.

断面図を実験的に決定することができた。合金設計上最も関心の持たれる  $\gamma$  単相領域の境界は大部分  $\gamma/(\gamma+\alpha_2)$  相境界からなり、 $\gamma/(\gamma+\sigma)$  および  $\gamma/(\gamma+\alpha_1)$  相境界はごく狭い範囲に限定されていることが Fig. 2 よりわかる。W濃度あるいは Ni濃度が非常に低い合金は別として、Ni濃度に対する Cr濃度の比  $\text{Cr}(\text{wt}\%)/\text{Ni}(\text{wt}\%)$  が  $2/3$  を超える合金では 1000°C で  $\sigma$  相が多少なりとも現れる。また、 $\beta$  相が現れる組成領域は非常に Cr濃度の低い範囲に限定されている。

### 3.3 長時間および短時間平衡化試料の分析結果の比較

1000°Cにおける等温断面図の  $\gamma$  単相領域を拡大して Fig. 3 に示した。Fig. 3 で黒丸印は本研究による 10000 h 平衡化の結果を示しており、太い実線はこれら

を結んで得られる相境界線および三相三角形の一部である。また、白丸印は前報<sup>12)</sup>で報告した 2000 h 平衡化の結果である。Fig. 3 において平衡化時間による差を明確に区別することはできない。このことより、1000°C、2000 h の平衡化加熱処理条件においても各相間で平衡がほぼ達成されているとみなすことができる。

### 3.4 Ni-Cr-W 系における $\sigma$ 相

1000°C で現れる  $\sigma$  相は  $\text{Ni}_{0.31}\text{Cr}_{0.60}\text{W}_{0.09}$  を中心組成とし、Fig. 2 に示すような組成範囲を持っている。 $(\gamma+\alpha_2+\sigma)$  三相平衡を構成する  $\sigma$  相 ( $\text{Ni}_{0.33}\text{Cr}_{0.56}\text{W}_{0.11}$ ) の格子定数は  $a=8.874\text{Å}$ 、 $c=4.593\text{Å}$  であるが、 $\sigma$  相中の W濃度が減少し Cr濃度が増加すると格子定数  $a$  および  $c$  はいずれも小さくなる。

Ni-Cr-W 系における  $\sigma$  相の存在は、はじめ Kuo<sup>28)</sup> によつて報告された。彼は組成が大約  $\text{Ni}_5\text{Cr}_3\text{W}$  で表される  $\sigma$  相を見出し、この格子定数が  $a=8.901\sim 8.945\text{Å}$ 、 $c=4.599\sim 4.621\text{Å}$  であると報告している。本研究で観察された  $\sigma$  相の格子定数の値は彼の報告した格子定数の下限付近にある。

Ni-Cr-W 系の  $\sigma$  相の格子定数は、Fe-Cr 系の  $\sigma$  相の格子定数 ( $a=8.799$ 、 $c=4.546\text{Å}$ )<sup>28)</sup> よりも大きく Ni-Cr-Mo 系の  $\sigma$  相 ( $\text{Ni}_2\text{Cr}_2\text{Mo}$ ) の格子定数 ( $a=9.101$ 、 $c=4.722\text{Å}$ )<sup>28)</sup> よりも小さい。Ni-Cr-Mo 系の  $\sigma$  相の格子定数が Ni-Cr-W 系のものより大きいのは、前者の  $\sigma$  相の Mo濃度が後者の  $\sigma$  相の W濃度よりもかなり高いためである。

1000°C で安定に存在する Ni-Cr-W 三元系の  $\sigma$  相は 950°C 以下の低温度域で不安定となり分解する。 $\sigma$  相の分解に関する実験的証拠については別に報告している<sup>29)</sup>。

### 3.5 $\beta$ 相および Ni-W 二元系の平衡状態図について

本研究では Ni-W 二元合金 (S860W) を 1000°C、10000 h 平衡化加熱処理を行うと、 $(\beta+\alpha_2)$  二相平衡組織が得られることを明らかにした。しかし、本研究で用いた Wを含む Ni-Cr-W 三元合金には  $\beta$  相の存在は認められなかった。このことから Fig. 2 に破線で示すように  $(\gamma+\alpha_2+\beta)$  三相三角形は Ni-W 二元系辺に接近した細長い形となることが推測される。すなわち、Crは  $\text{Ni}_4\text{W}$  の  $\beta$  相を著しく安定化する元素ではないといえる。KORNILOV と BUDBERG<sup>10)</sup>は、800°C の Ni-Cr-W 三元系において  $\beta$  単相領域がかなり高 Cr濃度側まで張り出し、しかも  $\alpha_1$  相と直接平衡すると提案している。しかし、上述の事実から彼らが提案しているような  $\beta$  相の広い組成範囲にわたる存在はたとえ 800°C 程度に温度が下がった場合でも期待できない。

Ni-W 二元系における金属間化合物相として、従来からよく知られている  $\text{Ni}_4\text{W}$  ( $\beta$ ) の他に、 $\text{NiW}^{30)}$  および  $\text{NiW}_2^{31)}$  の存在が報告され、これらの結果が最近の二元合金状態図集<sup>32)</sup>に取り入れられている。本研究では ( $\beta + \alpha_2$ ) の平衡のみが観察され、1000°Cにおいて  $\beta$  相と  $\alpha_2$  相との間に存在するとされている NiW 相と  $\text{NiW}_2$  相はいずれも認められなかつた。NiW<sup>30)</sup> および  $\text{NiW}_2$  相<sup>31)</sup>はいずれも Ni と W の拡散対の反応界面に生成した相である。このような反応界面にはしばしば非平衡相が現れることはよく知られている。本研究の結果によれば、この系の場合も NiW<sup>30)</sup> および  $\text{NiW}_2$  相<sup>31)</sup>は非平衡相として形成されたものであり、平衡相として状態図中に書き入れるのは不適当であると結論される。

### 3.6 従来の研究との比較

本節では、 $\gamma$  単相領域の境界に着目して本研究の結果を従来の研究結果と比較検討する。

本研究の結果と KORNILOV と BUDBERG<sup>10)</sup> の実測結果を比較して Fig. 4 に示した。Fig. 4 の太い実線は本研究結果による相境界線および三相三角形の一部を示している。図中に丸印で示す実験点はすべて KORNILOV と BUDBERG<sup>10)</sup>による結果を示しており、白丸印は  $\gamma$  単相組織、黒丸印は ( $\gamma + \alpha_2$ ) 二相組織、十字のついた白丸印 (以下十字印という) は ( $\gamma + \alpha_1$ ) 二相組織となつた合金組成をそれぞれ示している。この実験結果に基づいて彼らは破線で示した相境界線を引いている。 $\gamma/(\gamma + \alpha_2)$  相境界線は彼らの実測のプロットで考えると特に本研究結果と矛盾してはいない。ただ彼らは ( $\gamma + \alpha_2$ ) 二相領域を比較的狭く見積もっているが、本研究結果で

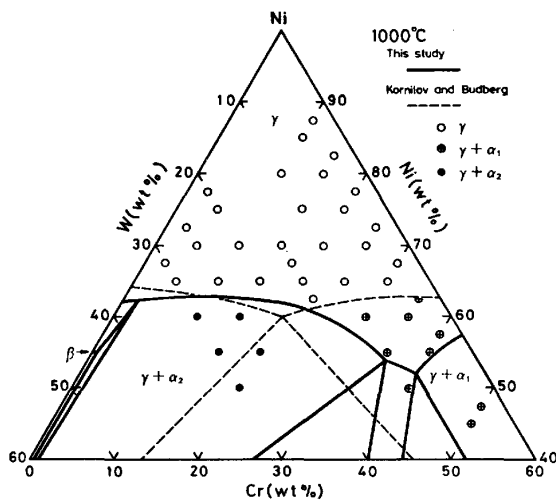


Fig. 4. Two sets of experimentally determined phase-boundaries in a nickel-rich portion of the isothermal section at 1000°C of the Ni-Cr-W system. All the experimental points reported by KORNILOV and BUDBERG were included in this figure.

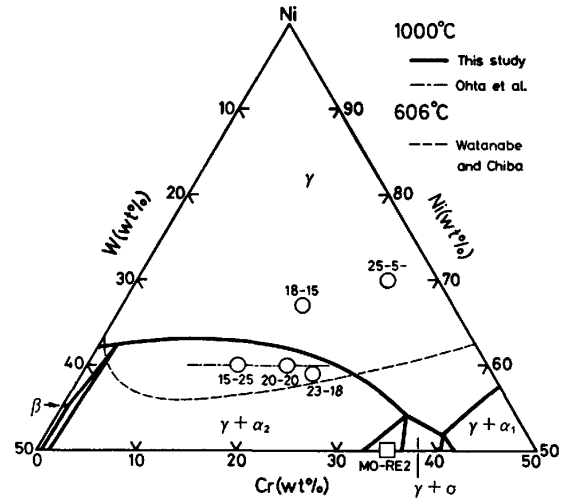


Fig. 5. Phase boundaries of the nickel-rich  $\gamma$  phase field. A concaved dotted line was the  $\gamma/(\gamma + \sigma)$  boundary estimated by WATANABE and CHIBA. A horizontal broken line was the  $\gamma/(\gamma + \alpha_2)$  boundary reported by OHTA et al. The compositions of five Ni-Cr-W base superalloys were plotted in the diagram as open circles. A pair of figures attached to each circle represent nominal chromium and tungsten content of each superalloy.

はかなり広がっている。一方、彼らの  $\gamma/(\gamma + \alpha_1)$  相境界線は本研究結果とかなり異なっている。すなわち、( $\gamma + \alpha_1$ ) 二相組織となつた合金組成を示す十字印の一部は、本研究結果の  $\gamma$  単相領域および ( $\gamma + \sigma$ ) 二相領域に位置している。KORNILOV と BUDBERG<sup>10)</sup> は、金属組織が単相であるか多相であるかという観察を行つてのみであり、各相の同定を十分には行っていない。したがって ( $\gamma + \sigma$ ) 二相領域に位置している十字印の合金では  $\sigma$  相を  $\alpha_1$  相であると見誤っている可能性がある。また、彼らが溶解原料として使用している Ni, Cr および W の純度は本報告のものより低く、それぞれ 99.8%, 97.5% および 99.2% である。このことからすると  $\gamma$  単相領域中の十字印の合金で観察されている第 2 相は、不純物成分に起因し  $\alpha_1$  相ではない可能性が強い。

本研究の結果を太田ら<sup>33)</sup> および渡辺ら<sup>34)</sup>の結果と比較して Fig. 5 に示す。一点鎖線で示した太田ら<sup>33)</sup>の結果は、本研究の結果より  $\gamma/(\gamma + \alpha_2)$  境界がやや Cr, W の高濃度側にずれている。この研究も合金が単相であるか多相であるかによって相境界を決めているが、加工したとはいえ加熱時間が 200 h 程度とやや短いため十分に平衡に到達していない可能性があり、本研究より広い  $\gamma$  単相領域を見かけ上与えているものと思われる。渡辺ら<sup>34)</sup>は BARROWS の方法<sup>35)</sup>によって破線で示すように  $\gamma$  単相領域を推定した。この方法は本来  $\sigma$  相の現れない組成すなわち  $\gamma/(\gamma + \sigma)$  相境界の推定のために考案され

た経験的方法であり、もしこの推定が正しい結果を与えるものであれば、体心立方晶  $\alpha_2$  相などの相境界はこの推定値よりも  $\gamma$  単相領域を狭める側に位置するはずである。本研究の結果と比較して明らかのように、本研究より低温の 606°C における単相領域の推定であるにもかかわらず低 Cr 濃度側でかなり広い  $\gamma$  単相領域を与えるものとなつていくことがわかる。最も大きな差異は、本研究の結果は Fig. 5 で Ni 隅に向かつて凸の形を取っているのに対して、BARROWS の方法による推定が逆に凹の形になつていくことである。

さらに、Fig. 5 中に最近いくつかの研究機関で原子力製鉄の熱交換器用耐熱合金として開発され、提案されている Ni-Cr-W 合金の基本組成<sup>34)</sup>を書き入れた。開発合金は基本成分の他に炭素をはじめとする多種類の合金元素を含んでいるので単純にはいえないが、20Cr-20W 合金、23Cr-18W 合金および 15Cr-25W 合金は 1000°C で ( $\gamma + \alpha_2$ ) 二相領域に入っている。実際 20Cr-20W 合金<sup>36)</sup>については 1000°C 時効で  $\alpha_2$  相が現れることが報告されており、ここで述べた推定がおおよそ正しいことを裏づけている。なお、鑄造合金ではあるが比較的単純な Ni-Cr-W-C 合金である MO-RE2 の基本組成も Fig. 5 に示した。この合金組成は  $\gamma$  相に最も多量の Cr+W が固溶する付近にあることが特徴といえる。

#### 4. 結 言

Ni-Cr-W 三元系の 1000°C における等温断面平衡状態図の実験的検討を目的として、高温でも多相である Ni-Cr-W 合金を用いて 1000°C で 10000 h 以上の平衡化加熱処理を施した後、存在する各相の種類とその組成を決定した。得られた主な結論は次のとおりである。

- 1) 上記の加熱条件で Ni 固溶体  $\gamma$  相中の合金元素濃度は数 10  $\mu\text{m}$  にわたって均一化され、平衡が達成されていた。
- 2) 各相の組成を分析しタイラインを実験的に決定するとともにこの温度における等温断面図を作成した。
- 3) Ni 固溶体である  $\gamma$  相の単相領域境界はその全長の約 80% が、 $\gamma$  相に対する W 固溶体  $\alpha_2$  相の溶解度曲線、すなわち  $\gamma/(\gamma + \alpha_2)$  相境界によつて占められている。
- 4) 1000°C における  $\sigma$  相の組成は約  $\text{Ni}_{0.3}\text{Cr}_{0.6}\text{W}_{0.1}$  でありその組成範囲は比較的狭い。
- 5) 低 W 合金あるいは低 Ni 合金を除き、合金の Ni 濃度に対する Cr 濃度の比が 2/3 を超えると  $\sigma$  相が現れる。

6) Ni-W 二元系に現れる  $\beta$  相 ( $\text{Ni}_4\text{W}$ ) は 1000°C において、Cr 添加によつては安定化されない。また、NiW および  $\text{NiW}_2$  相は 1000°C においては平衡相としては存在しない。

終わりに、S6 合金の溶製についてご援助いただいた東芝・総合研究所金属セラミック研究所 松本辰彦氏、N1~N10 合金の溶製についてご援助いただいた金属材料技術研究所の関係各位に感謝いたします。また、S1~S4, S7 および S8 合金の溶製のための便宜を計つていただいた小松製作所技術研究所 内藤武志、小形勝両氏、EPMA による分析のための便宜を計つていただいた東京工業大学精密工学研究所 大浦宣徳助教授に感謝いたします。なお、この研究の一部は昭和 56・57 年度文部省科学研究費補助金一般研究 (A) によつたことを付記して謝意を表します。

#### 文 献

- 1) 細井祐三: 学振 123 委研究報告, 18 (1977), p. 401
- 2) K. SHIMOKAWA: Trans. ISIJ, 19 (1979), p. 291
- 3) 高温還元ガス利用による直接製鉄技術の研究開発—総合報告書—(1980), p. 79 [原子力製鉄技術研究組合]
- 4) 田中良平, 松尾 孝: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 226
- 5) 市原留吉, 西川 廣, 松尾 孝, 田中良平: 学振 123 委研究報告, 20 (1979), p. 263
- 6) R. TANAKA, M. KIKUCHI, T. MATSUO, S. TAKEDA, H. NISHIKAWA, T. ICHIHARA and M. KAJIHARA: Proc. the Fourth International Conference on Superalloys (1980), p. 481
- 7) 市原留吉, 西川 廣, 大村圭一, 松尾 孝, 田中良平: 鉄と鋼, 66 (1980), S563
- 8) 大村圭一, 市原留吉, 松尾 孝, 田中良平: 鉄と鋼, 66 (1980), S1319
- 9) 大村圭一, 藤原良守, 松尾 孝, 田中良平: 学振 123 委研究報告, 22 (1981), p. 327
- 10) I. I. KORNILOV and P. B. BUDBERG: Z. Neorg. Khim., 1 (1957), p. 860
- 11) T. MARGARIA, C. ALLIBERT and J. DRIOLE: J. Less-Common Metals, 53 (1977), p. 85
- 12) 菊池 実, 武田修一, 梶原正憲, 田中良平: 鉄と鋼, 64 (1978), p. 1622
- 13) 武田修一, 梶原正憲, 菊池 実, 田中良平: 鉄と鋼, 64 (1978), S947
- 14) 梶原正憲, 菊池 実, 田中良平: 鉄と鋼, 65 (1979), S903
- 15) 菊池 実, 田中良平, 梶原正憲, 角屋好邦, 武田修一: 鉄と鋼, 66 (1980), S1321
- 16) 角屋好邦, 梶原正憲, 菊池 実, 田中良平: 鉄と鋼, 67 (1981), S1253
- 17) 梶原正憲, 菊池 実, 田中良平: 鉄と鋼, 67 (1981), S1254
- 18) 臼木秀樹, 梶原正憲, 菊池 実, 田中良平: 日本金属学会講演概要 (1983・10 月), p. 307
- 19) H. E. BISHOP: J. Phys. Pt. D, 1 (1968), p. 685

- 20) G. SPRINGER: Fortschr. Miner., 45 (1967) 1, p. 103
- 21) J. PHILIBERT: X-Ray Optics and X-Ray Microanalysis (1963), p. 379 [Academic Press, New York]
- 22) S. J. B. REED: Brit. J. Appl. Phys., 16 (1965), p. 913
- 23) G. SPRINGER: N. Jb. Miner. Abh., 106 (1967) 3, p. 241
- 24) JCXA-733 Instructions, No. IEPCXA-733-2-OPR (EP 124022) [JEOL LTD., Tokyo]
- 25) J. PHILIBERT: Techniques of Metals Research, ed. by R. F. BUNSHAH, 3 (1970), p. 419 [Interscience Publ., New York]
- 26) R. L. ANDELIN, J. D. KNIGHT and M. KAHN: Trans. Metall. Soc. AIME, 233 (1965), p. 19
- 27) 門間改三, 須藤 一, 及川 洪: 日本金属学会誌, 28 (1964), p. 197
- 28) K. KUO: Acta Metall., 1 (1953), p. 720
- 29) M. KIKUCHI, M. KAJIHARA, Y. KADOYA and R. TANAKA: Scripta Metall., 17 (1983), p. 475
- 30) J. M. WALSH and M. J. DONACHIE, Jr.: Metall. Trans., 4 (1973), p. 2854
- 31) K. E. PONLSEN, S. RUBAEK and E. W. LANGER: Scripta Metall., 8 (1974), p. 1297
- 32) W. G. MOFFATT: The Handbook of Binary Phase Diagrams [General Electric, New York]
- 33) 太田定雄, 青田健一, 元田高司: 鉄と鋼, 65 (1979), p. 1031
- 34) 渡辺力蔵, 千葉芳孝: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 118
- 35) R. G. BARROWS and J. B. NEWKIRK: Metall. Trans., 3 (1972), p. 2889
- 36) 大村泰三, 佐平健彰, 迫ノ岡晃彦, 米沢 登: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 2381