

© 1985 ISIJ

Ni-Cr-W 三元系における 1100 および 1200°C の平衡等温断面図の実験的決定

技術報告

梶原正憲*・角屋好邦*²・菊池 實*³・田中良平*⁴

Experimental Determination of Isothermal Sections in the Ni-Cr-W Ternary System at 1100 and 1200°C

Masanori KAJIHARA, Yoshikuni KADOYA, Makoto KIKUCHI and Ryohei TANAKA

Synopsis :

The 1100 and 1200°C isothermal sections of the Ni-Cr-W ternary system were experimentally determined. Twenty-one alloys with multiphase compositions were equilibrated at 1100 and 1200°C for more than 5000 and 100 h, respectively. Three terminal solid solutions: fcc γ nickel-rich, bcc α_1 chromium-rich and bcc α_2 tungsten-rich phases, and one intermetallic compound: σ phase, were observed as stable phases. Two-phase tie-lines and three-phase tie-triangles were determined by means of electron probe microanalysis.

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が順次明らかにされる^{1)~5)}とともに確性試験の必要性も唱えられている⁵⁾。一方、これらの合金を不純ヘリウム中の耐食性をも含めて、さらに改良しようという試みも続けられている^{6)~8)}。このような合金開発に当たって、まず Ni-Cr-W 三元系の平衡状態図の知見が重要である。この系については、合金の使用温度である 1000°C 付近の平衡状態図に関連した研究として KORNILOV と BUDBERG⁷⁾によるものがある。彼らは Fig. 1 に示すような 1000 および 1200°C における等温断面図を提案している。しかし、彼らの状態図は σ 相の位置が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。そこで、KORNILOV と BUDBERG⁷⁾による状態図の再検討を目的として、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^{8)~15)}。その成果の一部は、前報 I⁸⁾—Ni-Cr 合金中の 1000°C における W の固溶度—および前報 II¹⁵⁾—Ni-Cr-W 三元系における 1000°C の平衡等温断面図の実験的決

定——として報告した。すなわち、前報 I⁸⁾では Ni 固溶体 (fcc- γ 相) に対する W 相 (bcc- α_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。また、前報 II¹⁵⁾では全組成領域にわたる三元系等温断面図

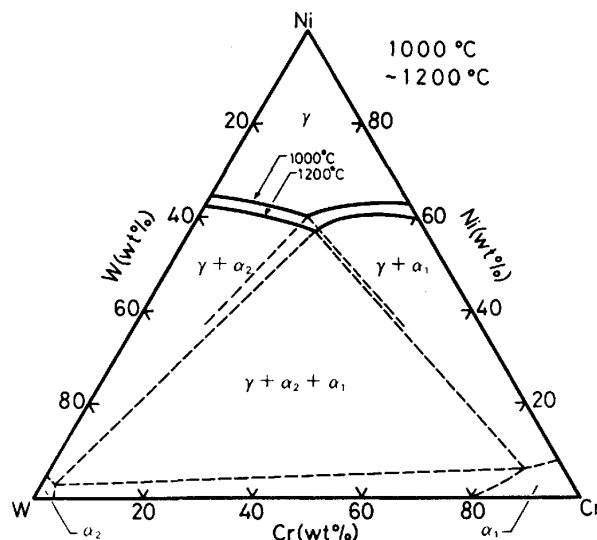


Fig. 1. Isothermal sections in the Ni-Cr-W ternary system at 1000 and 1200°C reported by KORNILOV and BUDBERG.

昭和 55 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 60 年 3 月 26 日受付 (Received Mar. 26, 1985)

* 東京工業大学大学院 (現:東京工業大学工学部) 工博 (Graduate School, Tokyo Institute of Technology, Now Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology, 2-12-1 Ookayama Meguro-ku, Tokyo 152)

*² 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.)

*³ 東京工業大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology)

*⁴ 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 of Science and Engineering at Nagatsuta, Tokyo Institute of Technology)

を実験的に決定した。これらはいずれも 1000°C における実験結果であった。

本報告では、前報 II¹⁵⁾ で用いた 17 種類の合金に新たに 4 種類の合金を加えた合計 21 種類の合金について、1100°C で 5000 h 以上、1200°C で 100 h 以上の平衡化加熱処理を施し、前報 I および前報 II とほぼ同様な方法によつて、1100 および 1200°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

前報⁸⁾¹⁵⁾と同様にアルゴンアーク溶解法により、Table 1 に示す 21 種類の Ni-Cr-W 合金を作成した。S1~S5 および S7~S11 の 10 種類の合金は 10~30 g のボタン鋳塊として、S6 は 300 g の鋳塊として、N1~N10 の 10 種類の合金は 100 g の鋳塊としてそれぞれ溶製した。

これらの鋳塊に水素ガス気流中で加熱処理を施した後、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。次にこれらの試料を石英管中に真空封入し、1100°C で 5000 h 以上の平衡化加熱処理を施した。また、試料をムライト管中に真空封入し、1200°C で 100 h 以上の平衡化加熱処理を施

Table 1. Nominal alloy compositions and equilibration times.

Alloy	Cr (wt%)	W (wt%)	Equilibration time (h)	
			1100°C	1200°C
S1	10.1	40.1	5 203	
			1 070	
S2	10.0	50.0	5 317	
S3	14.3	31.5	5 240	
S4	19.8	30.0	5 317	
			1 070	
S5	21.5	31.7	5 358	
S6	25.0	50.0	5 203	
			1 356	
S7	59.6	0.0	5 385	
S8	0.0	60.5	5 385	105
S9	65.0	0.0		105
S10	62.0	5.0		105
S11	59.0	10.0		105
N1	10.0	49.8	5 518	108
N2	15.0	44.9	5 518	105
N3	20.0	39.9	5 518	105
N4	25.0	35.0	5 518	105
N5	35.0	25.0	5 518	105
N6	45.0	15.1	5 518	
N7	50.0	10.0	5 518	108
N8	29.9	40.0	5 518	108
N9	49.9	20.0	5 518	
N10	44.9	35.0	5 518	108

した。各試料の平衡化加熱時間を Table 1 に示す。なお、高温長時間平衡化の際に起こる石英管の失透および石英管の内外における圧力差によつて生ずるクリープなどを防止するために 1100°C では水素気流中で平衡化を行つた。平衡化加熱中の温度制御は、1100°C で $\pm 2^\circ\text{C}$ 程度、1200°C では $\pm 1^\circ\text{C}$ 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 μm のアルミナを用いて最終仕上研磨し、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。X 線粉末試料の作成法、X 線写真の撮影条件などについても前報 II¹⁵⁾ に詳しく述べた。

2.3 X 線マイクロアナライザー (EPMA) による構成相の定量分析

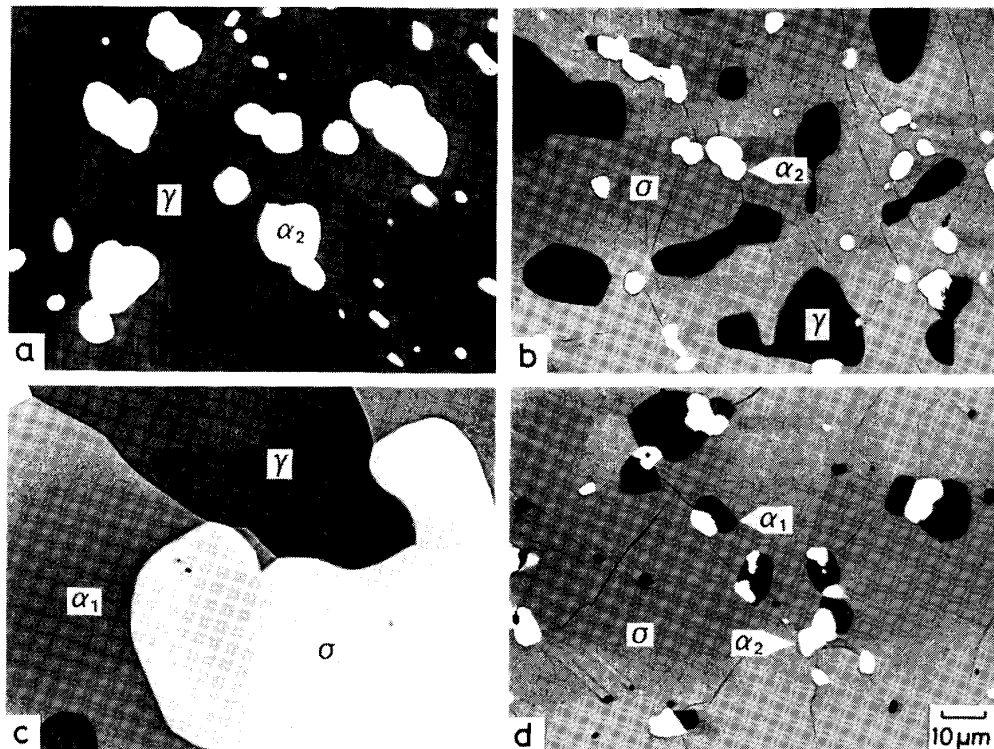
平衡化加熱試料の中心部付近を粒径 0.5 μm のダイヤモンドを用いて最終仕上研磨し、EPMA により各相の NiK α 、CrK α および WL α の X 線強度を計数して、組成分析などを行つた。測定条件は次のとおりである。(a) 各相の組成分析：加速電圧、15 kV；試料電流、2.0 nA；X 線取り出し角、52.5°；分光結晶、LiF；計数時間、10 s (NiK α および CrK α) および 20 s (WL α)。(b) 点分析：加速電圧、20 kV；試料電流、2.0 nA；X 線取り出し角、40°；分光結晶、LiF；計数時間、10 s。それぞれの標準試料には純 Ni、純 Cr および純 W (いずれも 99.99%) を用いた。実測の計数値にバックグラウンド補正および ZAF 補正を施し濃度を求めた。補正計算についても前報 II¹⁵⁾ に詳しく述べた。

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)~d) 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¹⁶⁾。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。本研究の温度範囲に現れる相は Ni 固溶体 γ 相、Cr 固溶体 α_1 相、W 固溶体 α_2 相および σ 相である。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 γ 相は 26.2~35.9、 α_1 相は 24.2~29.7、 α_2 相は 63.0~72.5、 σ 相は 28.5~32.5 である。このことから α_2 相は常に白く現れることがわか



a) S1(10Cr-40W), 1100°C, ($\gamma+\alpha_2$),
 b) N9(50Cr-20W), 1100°C, ($\gamma+\alpha_2+\sigma$),
 c) S11(59Cr-10W), 1200°C, ($\gamma+\alpha_1+\sigma$),
 d) N10(45Cr-35W), 1100°C, ($\alpha_1+\alpha_2+\sigma$)
 Photo. 1. Backscattered electron micrographs of equilibrated alloys.

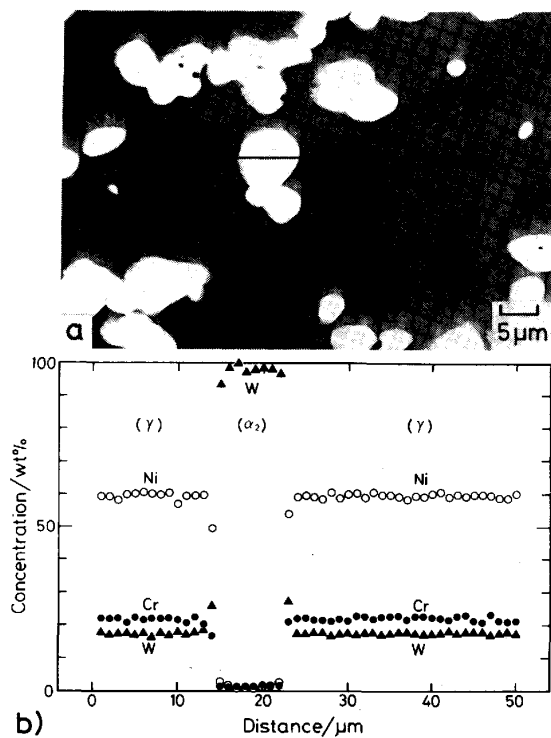
る。また、 σ 相はそれと平衡する α_1 および γ 相よりも白く、 γ 相はほとんどの場合それと平衡する α_1 相より白いコントラストとなる。

Photo. 1 の a) は ($\gamma+\alpha_2$) 二相組織となつた S1 (10Cr-40W) 合金の反射電子組成像である。a) 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 α_2 相であり、黒いコントラストの母相は γ 相である。

Photo. 1 b), c), d) 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 N9 (50Cr-20W), S11 (59Cr-10W) および N10 (45Cr-35W) 合金の反射電子組成像を示す。b) および d) の白いコントラストを示す相は α_2 相、灰色の母相は σ 相である。また、黒いコントラストの相はb) では γ 相、d) では α_1 相である。c) の白いコントラストの相は σ 相、黒い相は γ 相、灰色の相は α_1 相である。

3.2 X線マイクロアナライザー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化加熱処理条件 (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、N2 (15Cr-45W) 合金の 1100°C, 5518 h 加熱試料を用いて、Fig. 2 a) に示す線上を 50 μm にわたって 1 μm 間隔で点分析した。この結果を Fig. 2 b) に示す。この図で縦軸は各成分の濃度を示す。Fig. 2



a) Backscattered electron micrograph.
 b) Concentration profiles.

Fig. 2. Nickel, chromium and tungsten concentration profiles across γ and α_2 phases in alloy N2 (15Cr-45W) equilibrated at 1100°C for 5518 h.

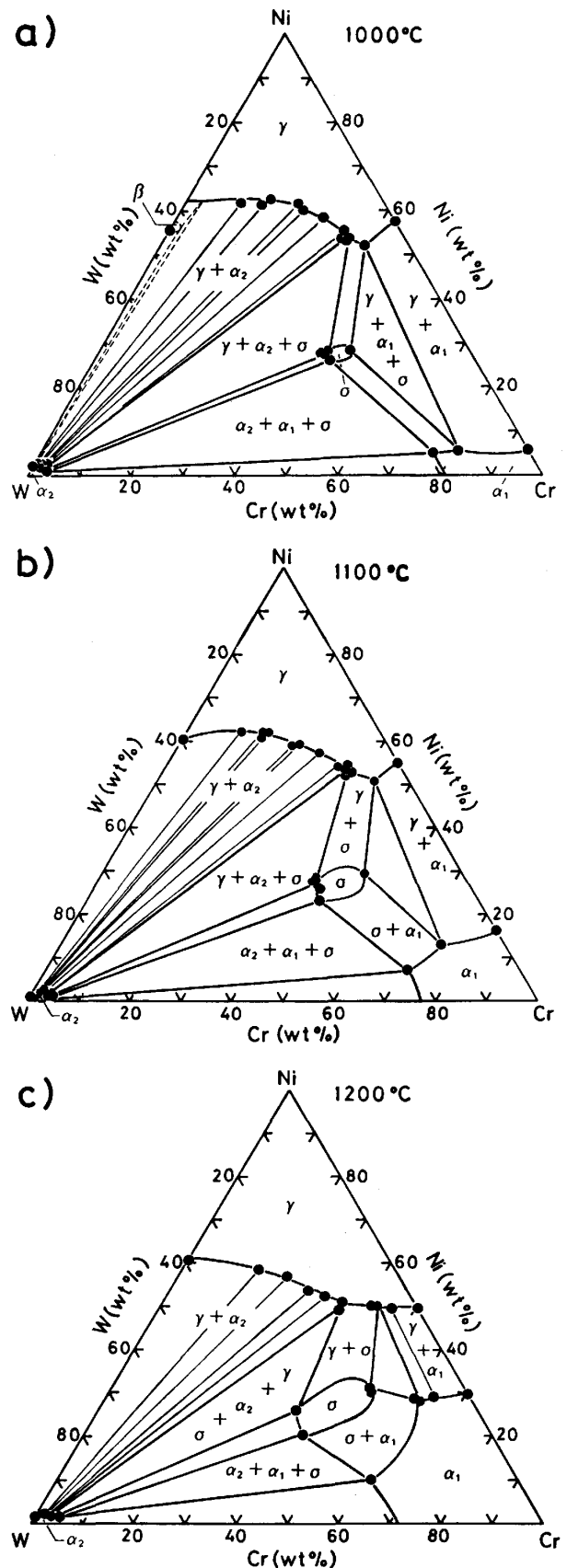
a) の γ および α_2 相中には Ni, Cr および W 濃度に検出できるような濃度勾配は存在せず†, 各相内部でこれらの元素の濃度はそれぞれほとんど一定であることがわかる。

ところで, W中における元素の拡散係数は著しく小さく, 1100 および 1200°C においてそれぞれ高々 10^{-27} および $10^{-26} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ 程度と推定されるので, 本実験の条件で α_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 1100°C で $10^{-16} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$, 1200°C で $10^{-15} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ であり¹⁸⁾, 1100°C, 5000 h および 1200°C, 100 h の加熱条件で Fig. 2 に示すように数 10 μm 程度にわたつて濃度が十分均一化される. このことより, α_2 相とそれに隣接する γ 相との間で平衡が実現しているものと考えられる. この結果, 前報 II¹⁵⁾でも詳しく述べているように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のできる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 1100 および 1200°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. 3 に示す. Fig. 3 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. なお, Fig. 3 a) には前報 II¹⁵⁾の 1000°C における等温断面図を比較のために示した. 1000°C においては, Fig. 3 a) に示すように安定相として γ 相, α_1 相, α_2 相, σ 相および β 相 (Ni_4W) の 5 種類の相が現れた. 一方, Fig. 3 b) および c) に示すように, 1100 および 1200°C では β 相は消失し安定相として γ 相, α_1 相, α_2 相および σ 相の 4 種類の相が現れることになる. 前報 II¹⁵⁾で詳しく述べたように, Ni-W 二元系に現れると報告されている $\text{NiW}^{19)}$ および $\text{NiW}_2^{20)}$ はいずれも認められなかつた.

Fig. 3 a)~c) の等温断面図を重ね合わせて Fig. 4 に示す. Fig. 4 では図を見やすくするために β 相の位置づけを省略している. まず, α_1 相の単相領域は温度が高くなると急激に拡大する. また, 合金設計上最も関

† Fig. 2b) の γ/α_2 界面近傍で γ 相と α_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 μm であるために, 界面をはさむ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) 1000°C, b) 1100°C, c) 1200°C.
Fig. 3. Isothermal sections in the Ni-Cr-W ternary system.

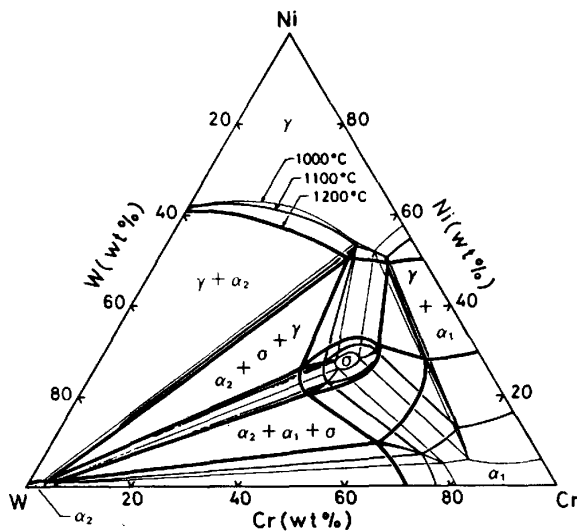


Fig. 4. Overlapped projection of the phase boundaries in the isothermal sections of the Ni-Cr-W ternary system at 1000, 1100 and 1200°C.

心の持たれる γ 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. 4 よりわかる。 $\gamma/(\gamma+\alpha_2)$ 相境界線の位置は 1000°C と 1100°C とでほとんど変化はないが 1200°C では高 Cr 濃度側でかなり高 W 濃度側に移動している。つまり、Cr 濃度の高い γ 相中への W 固溶量は 1100°C から 1200°C になるとかなり増加する。一方、 σ 相の単相領域は、1000°C では $\text{Ni}_{0.31}\text{Cr}_{0.66}\text{W}_{0.09}$ を中心組成とし比較的狭くなっているが 1100°C から 1200°C へと温度が高くなるとしだいに拡大してゆく。その結果として、 σ 相との平衡を含む三つの三相三角形は高温ほどしだいに狭くなる。しかし、単相、二相あるいは三相として σ 相の現れる組成領域は 1000~1200°C の温度範囲でほとんど変化せずかなり広い領域におよんでいる。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 1000~1200°C で σ 相が多少なりとも現れる。

3.3 長時間および短時間平衡化試料の分析結果の比較

1100°C における等温断面図の γ 単相領域を拡大して Fig. 5 に示す。Fig. 5 で黒丸印は長時間平衡化試料より得られた結果を示しており、白丸印は短時間平衡化試料より得られた結果を示している。また、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分である。Fig. 5 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、1100°C、1000 h の平衡化加熱処理条件においても各相間で

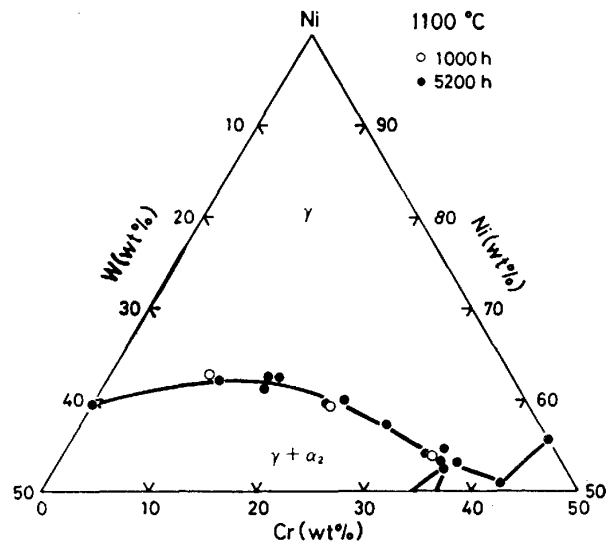


Fig. 5. The $\gamma/(\gamma+\alpha_2)$ phase boundary determined at 1100°C for two different equilibration times. Open and closed circles represent experimental points corresponding to 1000 and 5000 h equilibration, respectively.

平衡がほぼ達成されているとみなすことができる。

3.4 従来の研究との比較

本研究の結果と KORNILOV と BUDBERG⁷⁾ の実測結果を比較して Fig. 6 に示した。Fig. 6 a) および b) はそれぞれ 1100 および 1200°C の結果を示す。Fig. 6 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 BUDBERG⁷⁾ による結果を示しており、白丸印は γ 単相組織、黒丸印は $(\gamma+\alpha_2)$ 二相組織、十字の入った白丸印 (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と比較しても特に本研究結果と矛盾していない。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、実際には本研究結果で示すようになりに広がっている。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 γ 単相領域および $(\gamma+\sigma)$ 二相領域に位置している。KORNILOV と BUDBERG⁷⁾ 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いるのみであり、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 σ 相を α_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

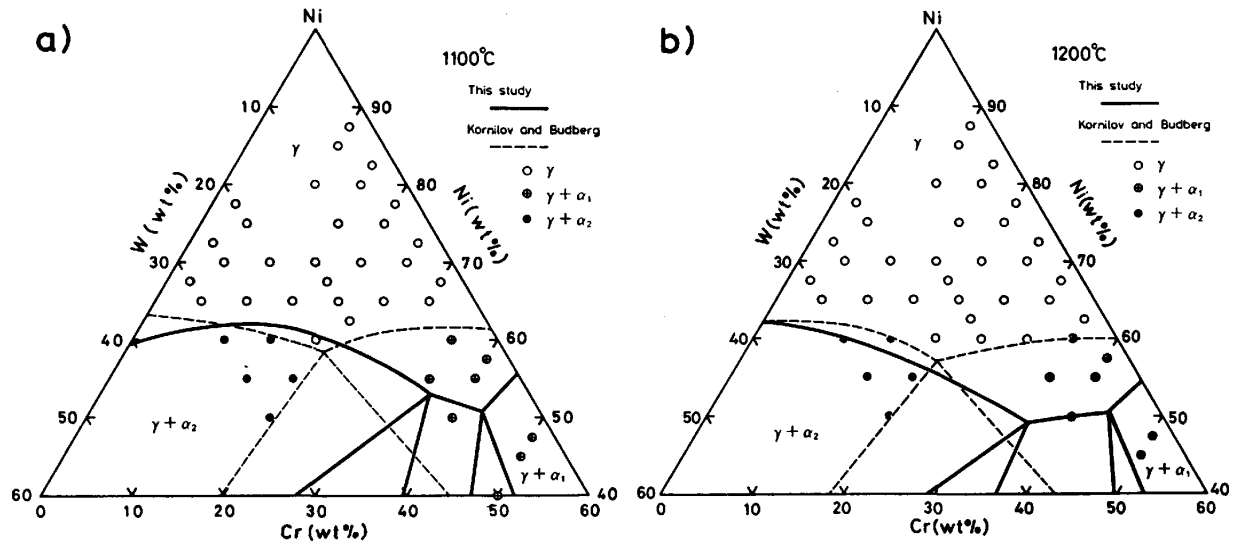


Fig. 6. The nickel-rich part of the isothermal sections of the Ni-Cr-W system at (a) 1100°C and (b) 1200°C; comparison between the phase boundaries due to KORNILOV and BUDBERG and those determined in the present study. All the experimental points reported by KORNILOV and BUDBERG were shown in the figures.

99.2%である。このことからすると γ 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 α_1 相でない可能性が強い。

4. 結 言

Ni-Cr-W 三元系の 1100 および 1200°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 1100°C で 5000 h 以上、1200°C で 100 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 γ 相中の合金元素濃度は数 10 μm 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 γ 相の単相領域境界はその全長の 70~80% が、 γ 相に対する W 固溶体 α_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。 γ 相中への α_2 相の溶解度は、1000°C から 1100°C へと変化してもわずかに増加するのみであるが 1100°C から 1200°C になるとかなり増加する。
- 4) 1000°C における σ 相の組成は大約 $\text{Ni}_{0.3}\text{Cr}_{0.6}\text{W}_{0.1}$ でありその組成範囲は比較的狭い。1100 および 1200°C へと高温になるほど σ 単相領域は著しく拡大する。
- 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 σ 相が現

れる。この組成範囲は 1000~1200°C でほとんど一定である。

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~S5 および S7~S11 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, 8 (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) R. TANAKA and T. KONDO: Nuclear Technology, 66 (1984), p. 75
- 6) 多目的高温ガス炉研究開発の現状 (1984), p. 40 [日本原子力研究所]
- 7) I. I. KORNILOV and P. B. BUDBERG: Z. Neorg. Khim., 1 (1957), p. 860
- 8) 菊池 実, 武田修一, 梶原正憲, 田中良平: 鉄と鋼, 64 (1978), p. 1622
- 9) 武田修一, 梶原正憲, 菊池 実, 田中良平: 鉄と鋼, 64 (1978), S 947

- 10) 梶原正憲, 菊池 実, 田中良平: 鉄と鋼, 65 (1979), S 903
- 11) 菊池 実, 田中良平, 梶原正憲, 角屋好邦, 武田修一: 鉄と鋼, 66 (1980), S 1321
- 12) 角屋好邦, 梶原正憲, 菊池 実, 田中良平: 鉄と鋼, 67 (1981), S 1253
- 13) 梶原正憲, 菊池 実, 田中良平: 鉄と鋼, 67 (1981), S 1254
- 14) 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
- 15) 菊池 実, 梶原正憲, 角屋好邦, 武田修一, 田中良平: 鉄と鋼, 70 (1984), p. 2246
- 16) J. PHILIBERT: Techniques of Metals Research, ed. by R. F. BUNSHAH, 3 (1970), p. 419 [Interscience Publ., New York]
- 17) R. L. ANDELIN, J. D. KNIGHT and M. KAHN: Trans. Metall. Soc. AIME, 233 (1965), p. 19
- 18) 門間改三, 須藤 一, 及川 洪: 日本金属学会誌, 28 (1964), p. 197
- 19) J. M. WALSH and M. J. DONACHIE, Jr.: Metall. Trans., 4 (1973), p. 2854
- 20) K. E. POULSEN, S. RUBAEK and E. W. LANGER: Scripta Metall., 8 (1974), p. 1297