

論 文

Ni-Cr-W 三元系平衡状態図の計算

梶原 正憲*・菊池 実*²・田中 良平*³

Calculation of the Equilibrium Phase Diagram of the Ni-Cr-W Ternary System

Masanori KAJIHARA, Makoto KIKUCHI and Ryohei TANAKA

Synopsis :

A computer calculation was carried out to construct an equilibrium phase diagram of a Ni-Cr-W ternary system between 800 and 1 700°C, on the basis of the experimentally determined phase equilibria between 1 000 and 1 200°C. The method developed by Kaufman and his collaborators was employed in the present calculation. Only sub-regular solution parameters of the three binary systems were used to describe the excess free energy of ternary solution phases such as liquid and three terminal solid solutions: nickel-rich fcc γ , chromium-rich bcc α_1 and tungsten-rich bcc α_2 phase. No ternary term was added to the excess free energy expression. The sub-regular solution parameters of fcc solid solution in the Cr-W binary system were determined to be $g_{Cr-W}^{fcc} = h_{Cr-W}^{fcc} = 9\,000$ cal/g-at. A line compound approximation was employed to describe the free energy of intermetallic compounds such as σ phase and β phase (Ni₄W). The previously reported line compound parameter of σ phase in the Ni-Cr binary system was revised in addition to the determination of the σ phase parameter in the Ni-W binary system.

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る^{1)~5)}とともに確信試験の必要性も唱えられている⁵⁾。一方、これらの合金の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⁵⁾⁶⁾。このような合金開発に当たっては、Ni-Cr-W 三元系の平衡状態図の見解も重要である。この系については、合金の使用温度である 1 000°C 付近の平衡状態図に関連した研究として KORNILOV と BUDBERG⁷⁾によるものがあるが、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 三元系の平衡状態図に関する一連の系統的な研究を行つて^{8)~16)}。その成果のうち実験的検討については、一 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¹⁵⁾(以下、前報 I と呼ぶ)、および Ni-

Cr-W 三元系における 1 100 および 1 200°C の平衡等温断面図の実験的決定¹⁶⁾(以下、前報 II と呼ぶ)として報告した。

ところで、平衡の達成が困難な低温度域および実験の困難な高温度域における平衡状態図を計算によつて推定することは、状態図の実験的決定法の限界を補うものとしても重要である。Ni-Cr-W 三元系においても、相計算法 (PHACOMP) を用いて $\gamma/(\gamma+\alpha_2)$ 相境界を決定しようとする試みがある^{17)~20)}。しかし、相計算法は σ 相などの TCP 相の相境界を推定するための約験的な手法であり、一次固溶体相をも含む相関係を推定するためにはもともと不適当なものである。そこで、本報告では、熱力学的平衡条件から Ni-Cr-W 三元系平衡状態図を計算によつて決定することを試みた。

2. 計 算 方 法

2.1 溶体(液相および一次固溶体)の自由エネルギー

多元系溶体の自由エネルギーを形式的に表現する方法がいろいろと提案されてきている²¹⁾²²⁾。一般に、パラメータの数の多い複雑な式を用いれば、自由エネルギーを

昭和 56 年 11 月本会講演大会にて発表 昭和 60 年 9 月 20 日受付 (Received Sep. 20, 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 東京工業大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology)

*³ 東京工業大学工学部 (現:横浜国立大学工学部) 工博 (Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology, Now Faculty of Engineering, Yokohama National University)

一より精度よく表すことができるが、多数のパラメータを精度よく決める手続きも複雑になる。そこで、目的に応じて可能なかぎり簡単な自由エネルギー表現を用いることが望ましい。

このような観点から、KAUFMAN と彼の共同研究者は熱力学的平衡状態図の計算を進めてきている^{23)~29)}。彼らは、3d 遷移金属を含む三元系について、3種類の準正則 (sub-regular) 二元溶体を重ね合わせて得た自由エネルギー表現を用いて、平衡状態図の計算を行い、かなりの成功を収めている。彼らの三元系平衡状態図の計算は、三元系固有のパラメータが全く含まれていないという特徴がある。ここでは、基本的に KAUFMAN らの表現に従うこととする。

一般に、A-B-C 三元系における α 相の 1 mol 当たりの GIBBS の自由エネルギー G_m^α は(1)式のように表現できる。

$$G_m^\alpha = \sum_i Y_i^\alpha G_i^\alpha + RT \sum_i Y_i^\alpha \ln Y_i^\alpha + E G_m^\alpha \dots (1)$$

ここで、 i は A, B および C の各成分、 Y_i^α は α 相中の i 成分の原子分率、 G_i^α は純粋な i 成分が α 相構造をとるときの GIBBS の自由エネルギー、 R は気体定数、 T は絶対温度を表す。(1)式の第2項までは理想溶体の自由エネルギーを表し、第3項の $E G_m^\alpha$ は理想溶体からのずれを示す過剰自由エネルギーである。本研究では過剰自由エネルギー $E G_m^\alpha$ は、KAUFMAN ら²⁴⁾の表現とはやや異なる HILLERT ら³⁰⁾による準正則溶体モデルの表現を用い、(2)式のように表した。

$$E G_m^\alpha = Y_A^\alpha Y_B^\alpha \{ {}^0L_{AB}^\alpha + (Y_A^\alpha - Y_B^\alpha) {}^1L_{AB}^\alpha \} \\ + Y_B^\alpha Y_C^\alpha \{ {}^0L_{BC}^\alpha + (Y_B^\alpha - Y_C^\alpha) {}^1L_{BC}^\alpha \} \\ + Y_C^\alpha Y_A^\alpha \{ {}^0L_{CA}^\alpha + (Y_C^\alpha - Y_A^\alpha) {}^1L_{CA}^\alpha \} \dots (2)$$

ここで、 ${}^0L_{ij}^\alpha$, ${}^1L_{ij}^\alpha$ は i - j 二元系における相互作用係数である。

2.2 金属間化合物の自由エネルギー

金属間化合物も一般には組成領域をもち、必ずしも組成比が一定のライン化合物 (line compound) ではない。しかし、KAUFMAN ら^{23)~29)}は二元系および三元系平衡状態図の一連の計算に際して、金属間化合物をすべてライン化合物とみなして計算しかなりの成功を収めている。本研究は基本的には KAUFMAN ら^{23)~29)}の手法に従っているので、金属間化合物についても KAUFMAN ら^{23)~29)}の手法に従うことにする。

ライン化合物近似を用いると A-B-C 三元系における金属間化合物 ϕ 相の組成は、次式に示す濃度パラメータ α を用いて (3a)~(3c) 式のように表すことができる。

$$\alpha \equiv \frac{(Y_A^\phi - Y_A^{\phi,AB})}{(Y_A^{\phi,AC} - Y_A^{\phi,AB})} = \frac{Y_B^\phi}{(1 - Y_A^{\phi,AC})}$$

$$= \frac{(1 - Y_A^{\phi,AB}) - Y_B^\phi}{(1 - Y_A^{\phi,AB})}$$

$$Y_A^\phi = (1 - \alpha) Y_A^{\phi,AB} + \alpha Y_A^{\phi,AC} \dots (3a)$$

$$Y_B^\phi = (1 - \alpha) (1 - Y_A^{\phi,AB}) \dots (3b)$$

$$Y_C^\phi = \alpha (1 - Y_A^{\phi,AC}) \dots (3c)$$

ここで、 $Y_A^{\phi,AB}$ および $Y_A^{\phi,AC}$ はそれぞれ A-B および A-C 二元系における ϕ 相の A 成分の原子分率を示す。

組成 $Y_A^\phi, Y_B^\phi, Y_C^\phi$ の ϕ 相 $A Y_A^\phi B Y_B^\phi C Y_C^\phi$ の 1 mol 当たりの自由エネルギー G_m^ϕ を次式のように表す。

$$G_m^\phi = Y_A^\phi G_A^\phi + Y_B^\phi G_B^\phi + Y_C^\phi G_C^\phi + (1 - \alpha) \Delta G_{AB} + \alpha \Delta G_{AC} \\ + RT [Y_A^\phi \ln Y_A^\phi - (1 - \alpha) Y_A^{\phi,AB} \ln Y_A^{\phi,AB} \\ - \alpha Y_A^{\phi,AC} \ln Y_A^{\phi,AC} \\ + Y_B^\phi \ln \{ Y_B^\phi / (1 - Y_A^{\phi,AB}) \} \\ + Y_C^\phi \ln \{ Y_C^\phi / (1 - Y_A^{\phi,AC}) \}] \dots (4)$$

ただし

$$\Delta G_{AB} = (1 - Y_A^{\phi,AB}) Y_A^{\phi,AB} \{ {}^0L_{AB}^\phi \\ + (2Y_A^{\phi,AB} - 1) {}^1L_{AB}^\phi - C_{AB}^\phi \} \dots (5a)$$

$$\Delta G_{AC} = (1 - Y_A^{\phi,AC}) Y_A^{\phi,AC} \{ {}^0L_{AC}^\phi \\ + (2Y_A^{\phi,AC} - 1) {}^1L_{AC}^\phi - C_{AC}^\phi \} \dots (5b)$$

(4)式の G_i^ϕ の右肩の添字 θ は ϕ 相の基準となる結晶格子の種類を示している。また、(5)式の ${}^0L_{ij}^\phi$ および ${}^1L_{ij}^\phi$ は i - j 二元系における液相 (L) 中の成分間の相互作用係数である。 C_{ij}^ϕ は i - j 二元系の ϕ 相に固有な定数である。(4)式の表現は、KAUFMAN と NESOR により提案されているもの (文献 24) 中の (10) 式より合理的な表現であるが、本研究の場合のように $Y_A^{\phi,AB} = Y_A^{\phi,AC}$ のときは、両者の表現は一致する。

2.3 熱力学的平衡条件

Ni-Cr-W 三元系には、液相 (L)、一次固溶体 γ (fcc-Ni)、 α_1 (bcc-Cr) および α_2 (bcc-W) 相、金属間化合物 β および σ 相が平衡相として現れる¹⁵⁾¹⁶⁾³¹⁾。これら 6 種類の相の間の二相平衡のうち、 β 相と σ 相との二相平衡は現れない。したがって、状態図の計算に当たっては、溶体間の平衡および溶体と金属間化合物との平衡のみを取り扱えばよいことになる。以下に、これらの平衡関係について述べる。

2.3.1 溶体間の平衡

温度一定、圧力一定の条件下での A-B-C 三元系の α 相と β 相の平衡は(6)式のように表すことができる。

$$\bar{G}_i^\alpha = \bar{G}_i^\beta \quad (i=A, B, C) \dots (6)$$

ここで、 \bar{G}_i は i 成分の化学ポテンシャルであり、添字 α および β は相の種類を意味する。化学ポテンシャル \bar{G}_i は(7)式のように計算することができる。

$$\bar{G}_i = G_m - \sum_j Y_j \frac{\partial G_m}{\partial Y_j} + \frac{\partial G_m}{\partial Y_i} \quad (i, j = A, B, C) \quad (7)$$

ここで, i および j は成分の種類を示す.

2.3.2 溶体と金属間化合物との平衡

ライン化合物にあつてはその i 成分の化学ポテンシャル \bar{G}_i は一義的な意味を持たない. そのため, 固溶体と金属間化合物との平衡を (6) 式によつて記述することはできない.

温度一定, 圧力一定の条件の下での溶体 α 相とライン化合物 ϕ 相との平衡は次式で表される.

$$Y_A^{\phi, AB} \bar{G}_A^{\alpha} + (1 - Y_A^{\phi, AB}) \bar{G}_B^{\alpha} = \bar{G}_{A_{Y_A^{\phi, AB} B_{(1-Y_A^{\phi, AB)}}}^{\phi} \quad (8a)$$

$$Y_A^{\phi, AC} \bar{G}_A^{\alpha} + (1 - Y_A^{\phi, AC}) \bar{G}_C^{\alpha} = \bar{G}_{A_{Y_A^{\phi, AC} C_{(1-Y_A^{\phi, AC)}}}^{\phi} \quad (8b)$$

ここで, \bar{G}_i^{α} は α 相中の i 成分の化学ポテンシャルであり, (7) 式から求めることができる. 一方,

$\bar{G}_{A_{Y_A^{\phi, AB} B_{(1-Y_A^{\phi, AB)}}}^{\phi}$ および $\bar{G}_{A_{Y_A^{\phi, AC} C_{(1-Y_A^{\phi, AC)}}}^{\phi}$ は, ϕ 相が二元化合物 $A_{Y_A^{\phi, AB} B_{(1-Y_A^{\phi, AB)}}$ および $A_{Y_A^{\phi, AC} C_{(1-Y_A^{\phi, AC)}}$ を成分として構成されているものと考えたときのそれぞれの成分の化学ポテンシャルであり, (9) 式を用いて計算することができる.

$$\bar{G}_{A_{Y_A^{\phi, AB} B_{(1-Y_A^{\phi, AB)}}}^{\phi} = G_m^{\phi} - \alpha \left(\frac{dG_m^{\phi}}{d\alpha} \right) \quad (9a)$$

$$\bar{G}_{A_{Y_A^{\phi, AC} C_{(1-Y_A^{\phi, AC)}}}^{\phi} = G_m^{\phi} + (1 - \alpha) \left(\frac{dG_m^{\phi}}{d\alpha} \right) \quad (9b)$$

ここで, G_m^{ϕ} は三元系の ϕ 相の 1 mol 当たりの自由エネルギーであり (4) 式によつて与えられている. (9) 式は A-B 二元系溶体中における A および B 成分の化学ポテンシャル \bar{G}_A および \bar{G}_B を計算する式³²⁾と形式的には全く同一である.

平衡条件の式 (6) および (8) は, 温度 T が決まるといずれも組成だけの関数となる. したがつて, この条件の下で (6) および (8) 式を解くと, 一定温度の下での各二相タイラインを計算によつて求めることができる. ただし, (7) および (9) 式を計算して求められる化学ポテンシャルは各成分の濃度のかかなり複雑な関数となつている. このため, 実際にはコンピューターを用いた数値計算法により (6) および (8) 式を解くことになる. 本研究

Table 1. Lattice stability parameters (cal/g-at).

	$\Delta^\circ G_i^{bcc \rightarrow fcc}$	$\Delta^\circ G_i^{bcc \rightarrow L}$
Ni	-1 330 + 0.25 T	2 880 - 2.19 T
Cr	2 500 + 0.15 T	4 350 - 2.0 T
W	2 500 + 0.15 T	7 300 - 2.0 T

では, 数値計算法として主に GAUSS-SEIDEL 法²¹⁾³³⁾を用い NEWTON-RAPHSON 法²¹⁾も併用した. 計算は, すべて東京工業大学総合情報処理センター HITAC-M-280H システムを用いて行つた.

3. 結果および考察

3.1 溶体のパラメーター

まず, 純粋成分の構造間の自由エネルギー差は KAUFMAN ら²³⁾²⁴⁾によつて Table 1 のように与えられている. 次に (1) 式の中に現れる溶体の過剰自由エネルギー $E G_m^{\alpha}$ については, すでに 2.1 節で述べたように, 本研究では HILLERT ら³⁰⁾の表現にしたがい (2) 式のように表す. KAUFMAN と NESOR²⁴⁾は i - j 二元系の過剰自由エネルギー $E G_m^{\alpha}$ を準正則 (sub-regular) 溶体モデルにより (10) 式のように表現している.

$$E G_m^{\alpha} = Y_i^{\alpha} Y_j^{\alpha} (g_{ij}^{\alpha} Y_i^{\alpha} + h_{ij}^{\alpha} Y_j^{\alpha}) \quad (10)$$

ここで, g_{ij}^{α} および h_{ij}^{α} は KAUFMAN らによる 2 成分間の相互作用係数であり, (2) 式の相互作用係数 ${}^0 L_{ij}^{\alpha}$ および ${}^1 L_{ij}^{\alpha}$ との間に次の関係がある.

$${}^0 L_{ij}^{\alpha} = (g_{ij}^{\alpha} + h_{ij}^{\alpha}) / 2 \quad (11a)$$

$${}^1 L_{ij}^{\alpha} = (g_{ij}^{\alpha} - h_{ij}^{\alpha}) / 2 \quad (11b)$$

Ni-Cr, Cr-W および W-Ni 二元系における各溶体の大部分のパラメーターの値はすでに KAUFMAN らによつて与えられている²⁴⁾²⁸⁾²⁹⁾. KAUFMAN らによつて与えられているパラメーターの具体的な数値を Table 2 に示

Table 2. Sub-regular solution parameters (cal/g-at).

Phase	g_{ij}	h_{ij}	
Ni-Cr	bcc	-3 200 - 0.50 T	12 800 - 6.50 T
	fcc	-6 000 + 0.22651 $\times 10^{-2} T^2$ -0.6231 $\times 10^{-6} T^3$	-2 000 + 0.11202 $\times 10^{-2} T^2$ -0.18649 $\times 10^{-5} T^3$
	L	-2 000	-2 000
Cr-W	bcc	7 500	6 700
	fcc	9 000*	9 000*
	L	7 500	6 500
W-Ni	bcc	15 000	15 000
	fcc	10 000	-7 000 + 5.0 T
	L	9 400	-7 600 + 5.0 T

*) estimated in this study

す. 表中, T は絶対温度を示す. この中で, KAUFMAN らは g_{CrW}^{fcc} および h_{CrW}^{fcc} の値を与えていない. Cr-W 二元系では fcc 相は現れないので g_{CrW}^{fcc} および h_{CrW}^{fcc} の値を二元系状態図から直接求めることはできない. そこ

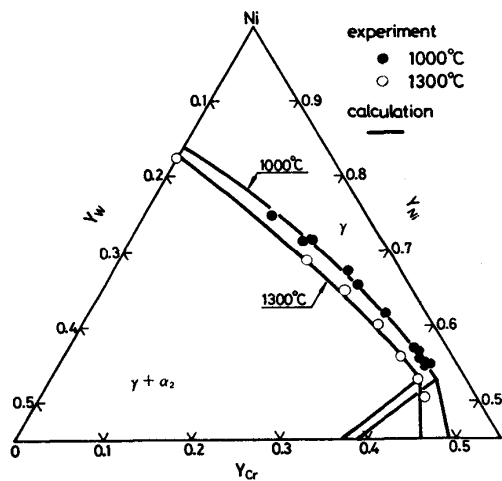


Fig. 1. Comparison of the $\gamma/(\gamma+\alpha_2)$ phase boundaries calculated and experimentally determined. Solid lines were the calculated phase boundaries. Open and closed circles were the compositions of the nickel-rich end of the $\gamma+\alpha_2$ two-phase tie lines experimentally determined.

で、 g_{CrW}^{fcc} および h_{CrW}^{fcc} は、1000~1300°C の温度範囲で Ni-Cr-W 三元系の $\gamma/(\gamma+\alpha_2)$ 相境界線の計算結果が実験結果と全体にわたって一致するように値を選定した。その結果を Table 2 に星印で示す。この値を用いて計算した $\gamma/(\gamma+\alpha_2)$ 相境界線の計算結果と実験結果¹²⁾¹⁵⁾¹⁶⁾とを比較して Fig. 1 に示した。

3.2 金属間化合物のパラメーター

1000°C 付近の Ni-Cr-W 三元系には σ および β (Ni₄W) が安定な金属間化合物として現れ、NiW³⁴⁾ および NiW₂³⁵⁾ は平衡相としては現れないことを前報 I で報告した。また、各二元系状態図^{36)~39)} および三元系状態図の実験結果¹⁵⁾¹⁶⁾³¹⁾によれば、これ以外の金属間化合物は現れない。そこで、Ni-Cr-W 三元系平衡状態図を計算によつて構成する場合、金属間化合物相としては σ および β 相の 2 種類だけを考慮すればよい。 σ および β 相のパラメーターの値を Table 3 に示す[†]。無印は KAUFMAN ら²⁴⁾²⁹⁾による値を示し、星印は本研究において選定した値を示す。以下に、選定方法について述べる。

3.2.1 σ 相のパラメーター

${}^0G_i^{\sigma}$: σ 相の基準は bcc であるので ${}^0G_i^{\sigma}$ は ${}^0G_i^{bcc}$ である ($i=Ni, Cr, W$)。

Y_{Ni}^{NiCr} : Ni-Cr および Ni-W 二元系には σ 相は安定相として現れないので、 Y_{Ni}^{NiCr} および Y_{Ni}^{NiW} の値を各二元系状態図から直接求めることはできない。そこ

[†] (5a)および(5b)式中の ${}^0L_{ij}^{\sigma}$ および ${}^1L_{ij}^{\sigma}$ は(11a)および(11b)式の関係を用いて、Table. 2 に示した g_{ij}^{σ} および h_{ij}^{σ} の値から求めることができる。ただし、一般に $g_{ij}^{\sigma}=h_{ji}^{\sigma}$ および $h_{ij}^{\sigma}=g_{ji}^{\sigma}$ なる関係があるので、 $g_{NiW}^{\sigma}=h_{WNi}^{\sigma}$ および $h_{NiW}^{\sigma}=g_{WNi}^{\sigma}$ として ${}^0L_{NiW}^{\sigma}$ および ${}^1L_{NiW}^{\sigma}$ を求めればよい。

Table 3. Compound parameters of σ and β phases for Ni-Cr and Ni-W binary systems (cal/g-at).

	Phase	$Y_{Ni}^{\sigma, NiCr}$	C_{NiCr}^{σ}
Ni-Cr	σ	0.38	-6400+8.0T*
	β	0.8*	7000*
Ni-W	σ	0.38*	-7100+4.0T*
	β	0.8	520+5.45T

*) estimated in this study

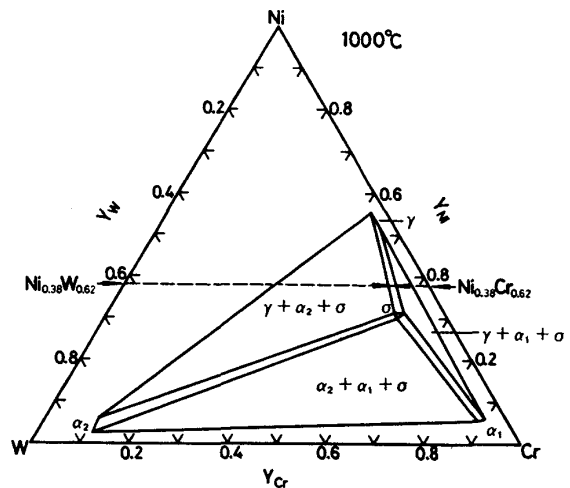


Fig. 2. Comparison of the single phase field of σ phase in the calculation and the observation. A broken line was the composition of the line compound σ phase. Solid lines were the phase boundaries at 1000°C experimentally determined. The single phase field of the line compound σ phase was indicated by the solid line stuck between the two arrows.

で、 Y_{Ni}^{NiCr} について KAUFMAN と NESOR²⁴⁾²⁵⁾ は、Ni と Cr を含むいくつかの三元系状態図に現れる σ 相の組成を Ni-Cr 二元系辺に外挿することによつて $Y_{Ni}^{NiCr}=0.38$ としている。しかし、KAUFMAN らによつても Y_{Ni}^{NiW} の値は明らかにされていない。そこで、本研究では $Y_{Ni}^{NiW}=Y_{Ni}^{NiCr}=0.38$ とした。

C_{NiCr}^{σ} : σ 相は Ni-Cr および Ni-W 二元系に安定相として現れないので、(5a)および(5b)式中の C_{NiCr}^{σ} および C_{NiW}^{σ} をこれら各二元系から直接求めることはできない。そこで、Ni-Cr-W 三元系状態図の σ 相単相領域の計算結果が実験結果と一致するように C_{NiCr}^{σ} および C_{NiW}^{σ} の値を選定することになる。なお、 C_{NiCr}^{σ} および C_{NiW}^{σ} を決定するとき重要な σ 相単相領域の選定は以下のように行つた。Fig. 2 には、Ni_{0.38}Cr_{0.62} および Ni_{0.38}W_{0.62} の組成点を結ぶ破線によりライン化合物 σ 相の組成を示した。さらに、この図には前報 I の実験的に決定した 1000°C における固溶体相と σ 相との三相三角形を実線で示した。Fig. 2 において、破線が実線の ($\gamma+\sigma$) 二相領域を通過する部分を σ 相単相領域とした。Fig.

2 では、この σ 単相領域を矢印ではさまれた実線で示している。KAUFMAN と NESOR²⁴⁾ は、Ni-Cr 二元系に σ 相が現れないという条件を満足する C_{NiCr}^{σ} の最大値を選定し $C_{NiCr}^{\sigma} = 2.5T$ [cal/g-at] とした。しかしながら、 C_{NiW}^{σ} の値は与えていない。そこで、 $C_{NiCr}^{\sigma} = 2.5T$ [cal/g-at] の値を用い計算による 1000°C の σ 単相領域が実験結果とほぼ一致するように C_{NiW}^{σ} を選定すると 1000 [cal/g-at] となる。しかし、この値を用いて 1100°C および 1200°C の三元系状態図を計算すると、 1100°C ですでに σ 相は消失することになり、前報 II の実験結果と矛盾する。次に、温度の上昇とともに σ 単相領域がしだいに拡大するように C_{NiW}^{σ} に温度依存性を持たせると高温になるほど σ 単相領域は高 W 濃度側へかたよつてしまい実験結果をうまく再現しない。すなわち、KAUFMAN と NESOR²⁴⁾ の与えた C_{NiCr}^{σ} を用いたのでは C_{NiW}^{σ} をどのように選んでも実験結果を再現できない。そこで、KAUFMAN と NESOR による C_{NiCr}^{σ} の値を再検討するとともに C_{NiW}^{σ} の値を次のように選定した。

σ 単相領域を Fig. 2 に示すように選定すると、 1000°C における σ 単相領域は高 Cr 濃度 $Y_{Cr} = 0.55$ ($Y_W = 0.07$) から高 W 濃度 $Y_{Cr} = 0.54$ ($Y_W = 0.08$) の範囲となる。同様に、 1100°C において $Y_{Cr} = 0.57$ ($Y_W = 0.05$) から $Y_{Cr} = 0.53$ ($Y_W = 0.09$)、 1200°C では $Y_{Cr} = 0.57$ ($Y_W = 0.05$) から $Y_{Cr} = 0.51$ ($Y_W = 0.11$) である。このような σ 単相領域を再現する C_{NiCr}^{σ} および C_{NiW}^{σ} の組合せを各温度において求め、一次の回帰式により温度依存性を求めた。その結果を Table 3 に示した。

C_{NiCr}^{σ} と C_{NiW}^{σ} の組合せの求め方を 1000°C の場合を例にとり Fig. 3 に図式的に示した。すなわち、Fig. 3 で実線は高 Cr 側の組成が $Y_{Cr} = 0.55$ ($Y_W = 0.07$) となる C_{NiCr}^{σ} と C_{NiW}^{σ} の組合せを示し、破線は高 W 側の組成が $Y_{Cr} = 0.54$ ($Y_W = 0.08$) となる C_{NiCr}^{σ} と C_{NiW}^{σ} の組合せを示す。白丸印で示す実線と破線の交点が、両方の条件を満足する C_{NiCr}^{σ} と C_{NiW}^{σ} の組合せとなる。

さて、本研究では Ni-Cr 二元系の σ 相のパラメーター C_{NiCr}^{σ} として KAUFMAN と NESOR が決定した値と異なる値を用いることにしたが、以下で両者の C_{NiCr}^{σ} の比較を行う。Fig. 4 には、Ni-Cr 二元系の σ 相組成 ($\text{Ni}_{0.38}\text{Cr}_{0.62}$) において最も安定な ($\gamma + \alpha_1$) 二相平衡と σ 相との自由エネルギー差 $\Delta G^{\gamma + \alpha_1 \rightarrow \sigma}$ の計算結果を示した。Fig. 4 の実線および破線は、 C_{NiCr}^{σ} の値としてそれぞれ本研究における選定値および KAUFMAN と NESOR²⁴⁾ による値を用いて計算した結果を示す。KAUFMAN と NESOR²⁴⁾ の値を用いた破線の場合、 $\Delta G^{\gamma + \alpha_1 \rightarrow \sigma}$ は 800°C 以下の低温側でほぼ一定値を示すが 800°C 以上の高温側では温

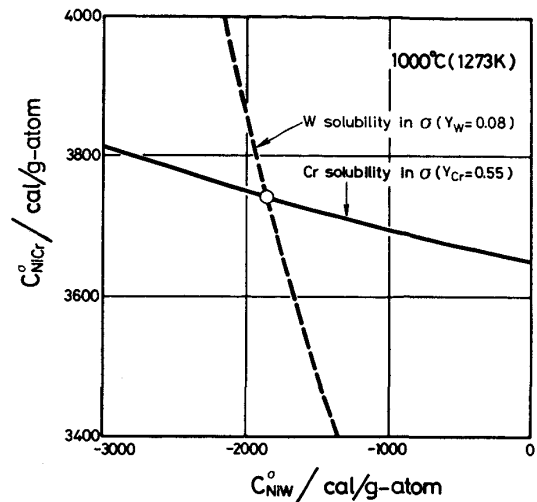


Fig. 3. Relation between the compound parameters and the composition of the single phase field of σ phase at 1000°C .

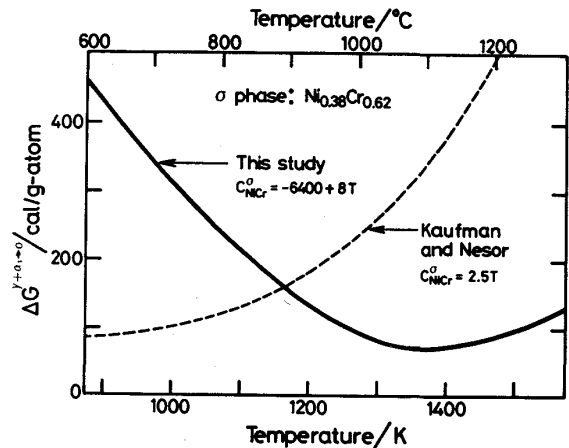


Fig. 4. Formation free energy of unstable σ phase in Ni-Cr binary system. Solid and broken lines were the formation free energy curves of the σ phase as a function of temperature calculated by using the compound parameter values estimated in this study and reported by KAUFMAN and NESOR, respectively.

度の上昇とともに急激に増加する。一方、本研究の値を用いると、 $\Delta G^{\gamma + \alpha_1 \rightarrow \sigma}$ は 1000°C 以下の低温側では温度の上昇とともに単調に減少するが 1100°C 付近で極小値を示した後 1100°C 以上では温度の上昇とともに増加する。約 900°C を境として破線と実線の大小関係は逆転しているが、 800°C 以下の低温側における破線の $\Delta G^{\gamma + \alpha_1 \rightarrow \sigma}$ の値および 1100°C 付近における実線の $\Delta G^{\gamma + \alpha_1 \rightarrow \sigma}$ の値はいずれも 100 [cal/g-at] 程度とほぼ等しくなっている。前にも述べたように、KAUFMAN と NESOR²⁴⁾ は Ni-Cr 二元系に σ 相が現れないという条件を満足する C_{NiCr}^{σ} の最大値として $C_{NiCr}^{\sigma} = 2.5T$ [cal/g-at] を選定した。しかし、Fig. 4 から知られる

ように彼らの C_{NiCr}^{β} の値は 900°C 以上の高温側において Ni-Cr 二元系の σ 相が $(\gamma + \alpha_1)$ 二相混合組織に対して著しく不安定になるように選定されている。このため、彼らの C_{NiCr}^{β} の値を用いて $1000 \sim 1200^{\circ}\text{C}$ の Ni-Cr-W 三元系状態図を計算すると実験結果をうまく再現しないという不都合が生じることになる。このように KAUFMAN と NESOR のパラメーターは高温で σ 相を不安定側に評価している傾向のあることは、彼らの Fe-Cr-Ni, Co-Cr-Ni²⁴⁾ などの三元系計算状態図と実験状態図とをやや詳細に比較すると見てとれる。すなわち、 1000°C 付近における Ni-Cr-W 三元系の σ 相の安定性を計算によつて精度よく再現するために選定した C_{NiCr}^{β} の値 $-6400 + 8T[\text{cal/g-at}]$ は従来用いられていた $2.5T[\text{cal/g-at}]$ より妥当な値であるといえる。

3.2.2 β 相のパラメーター

${}^{\circ}G_i^{\beta}$: β 相の基準は fcc であるので ${}^{\circ}G_i^{\beta}$ は ${}^{\circ}G_i^{\text{fcc}}$ となる ($i = \text{Ni, Cr, W}$)。

$Y_{Ni}^{\beta, NiW}$: Ni-W 二元系に現れる β 相は組成領域をほとんど持たない安定なライン化合物であり、その組成は Ni_4W と表される³⁸⁾。すなわち、 $Y_{Ni}^{\beta, NiW} = 0.8$ である²⁹⁾。一方、Ni-Cr 二元系³⁰⁾には β 相は安定相として現れないので、二元系状態図から直接 $Y_{Ni}^{\beta, NiCr}$ を求めることはできない。ここでは、 σ 相のときと同様に $Y_{Ni}^{\beta, NiCr} = Y_{Ni}^{\beta, NiW} = 0.8$ とする。

C_{NiCr}^{β} : C_{NiW}^{β} は KAUFMAN と NESOR²⁹⁾により Table 3 のように与えられている。 C_{NiCr}^{β} は与えられていない。現在のところ、Ni-Cr-W 三元系の β 相中への Cr の溶解度は知られていないので、前項で C_{NiCr}^{β} および C_{NiW}^{β} を求めたような方法は使えない。そこで、次に示す 2 つの実験結果と矛盾しない C_{NiCr}^{β} の値の範囲を求めた。すなわち、(i) β 相は Ni-Cr 二元系には少なくとも 500°C 以上では安定相として現れない³⁰⁾、(ii) $(\gamma + \beta + \alpha_2)$ 三相三角形は 1000°C において $(Y_{Cr}/Y_{Ni}) < 0.2$ の組成範囲に現れる¹⁵⁾。これらの条件を満たすためには、 $C_{NiCr}^{\beta} \leq 7000[\text{cal/g-at}]$ であればよい。本研究では、上記の条件を満足する範囲内で最も安定な β 相を仮定し、 $C_{NiCr}^{\beta} = 7000[\text{cal/g-at}]$ とした。

3.3 $800 \sim 1700^{\circ}\text{C}$ の温度範囲における計算状態図

$800 \sim 1700^{\circ}\text{C}$ の温度において計算した三元系等温断面図を Fig. 5 (a)~(f) に示した。温度が 800°C から 1700°C へと上昇するにつれて平衡相の種類および相関係は次のように変化する。

800°C では、1 次固溶体相として γ , α_1 および α_2 相が、金属間化合物相としては β 相がそれぞれ平衡相として現れ、 $(\gamma + \beta + \alpha_2)$ および $(\gamma + \alpha_1 + \alpha_2)$ の 2 種類

の三相三角形が現れる。これを Fig. 5 (a) に示した。3.2.2 項で述べたように、図では実験結果¹⁵⁾³⁶⁾と矛盾しない範囲で最も安定な β 相を仮定している。したがつて、実際の $(\gamma + \beta + \alpha_2)$ 三相三角形は Fig. 5 (a) の計算状態図よりも低 Cr 濃度側に位置するものと考えられる。

980°C では、Fig. 5 (b) に示すように第 2 の金属間化合物 σ 相が平衡相として現れ、 $(\gamma + \alpha_1 + \alpha_2 + \sigma)$ 四相平衡を形成する。すなわち、この温度は $\sigma \rightarrow (\gamma + \alpha_1 + \alpha_2)$ 三元共析反応の共析点である。このように高温領域で安定な σ 相は温度が低下すると γ , α_1 , α_2 に分解することは 900 および 800°C で実験的にも確認されている³⁹⁾。このため、Ni-Cr-W 三元系においては 1000°C で σ 相が現れない組成であれば高 Cr-高 W 合金においても 1000°C 以下の温度で σ 相析出にともなう脆化を考慮する必要はない。また、 $(\gamma + \beta + \alpha_2)$ 三相三角形は 800°C におけるよりも細長くなり、Ni-W 二元系辺に近づき、 β 相中の Cr の固溶度は減少する。

1100°C になると、Fig. 5 (c) に示すように β 相は消失し σ 単相領域は広がりを持つようになる。 γ 単相領域はわずかに広がるだけであるが、 α_1 単相領域は高 Ni 濃度側にかなり広がる。

1350°C (Fig. 5 (d)) になると液相 (L) が γ , α_1 および σ 各相と平衡するようになり、 $(\gamma + \alpha_2 + \sigma)$, $(\alpha_1 + \alpha_2 + \sigma)$, $(L + \gamma + \sigma)$ および $(L + \sigma + \alpha_1)$ の四種類の三相三角形が現れる。

図には示されていないが、 1396°C において $(L + \sigma + \alpha_2)$ の擬二元系三相平衡が現れ、これよりも高温側で σ 相は消失する。すなわち、この温度は $(L + \alpha_2) \rightarrow \sigma$ 擬二元系包晶反応の包晶点である。

1400°C (Fig. 5 (e)) では、L 単相領域が高 Ni 濃度側に拡大し $(L + \gamma + \alpha_2)$ および $(L + \alpha_1 + \alpha_2)$ 三相三角形が現れる。 1700°C (Fig. 5 (f)) になると γ 相は消失し $(L + \alpha_1 + \alpha_2)$ 三相三角形が残る。

4. 結 言

Ni-Cr-W 三元系における液相 L, 一次固溶体 γ (fcc-Ni), α_1 (bcc-Cr) および α_2 (bcc-W) 相、および金属間化合物 σ および β 相間の平衡を熱力学的平衡条件から計算し等温断面図を作成した。計算に当たり、KAUFMAN と彼の共同研究者らの開発した計算法を採用した。すなわち、液相および一次固溶体相の過剰エネルギーは三元系を構成する 3 種類の二元系の過剰自由エネルギーを加え合わせることによつて得られるものとし、二元系の過剰自由エネルギーは準正則溶体で近似できるものとした。

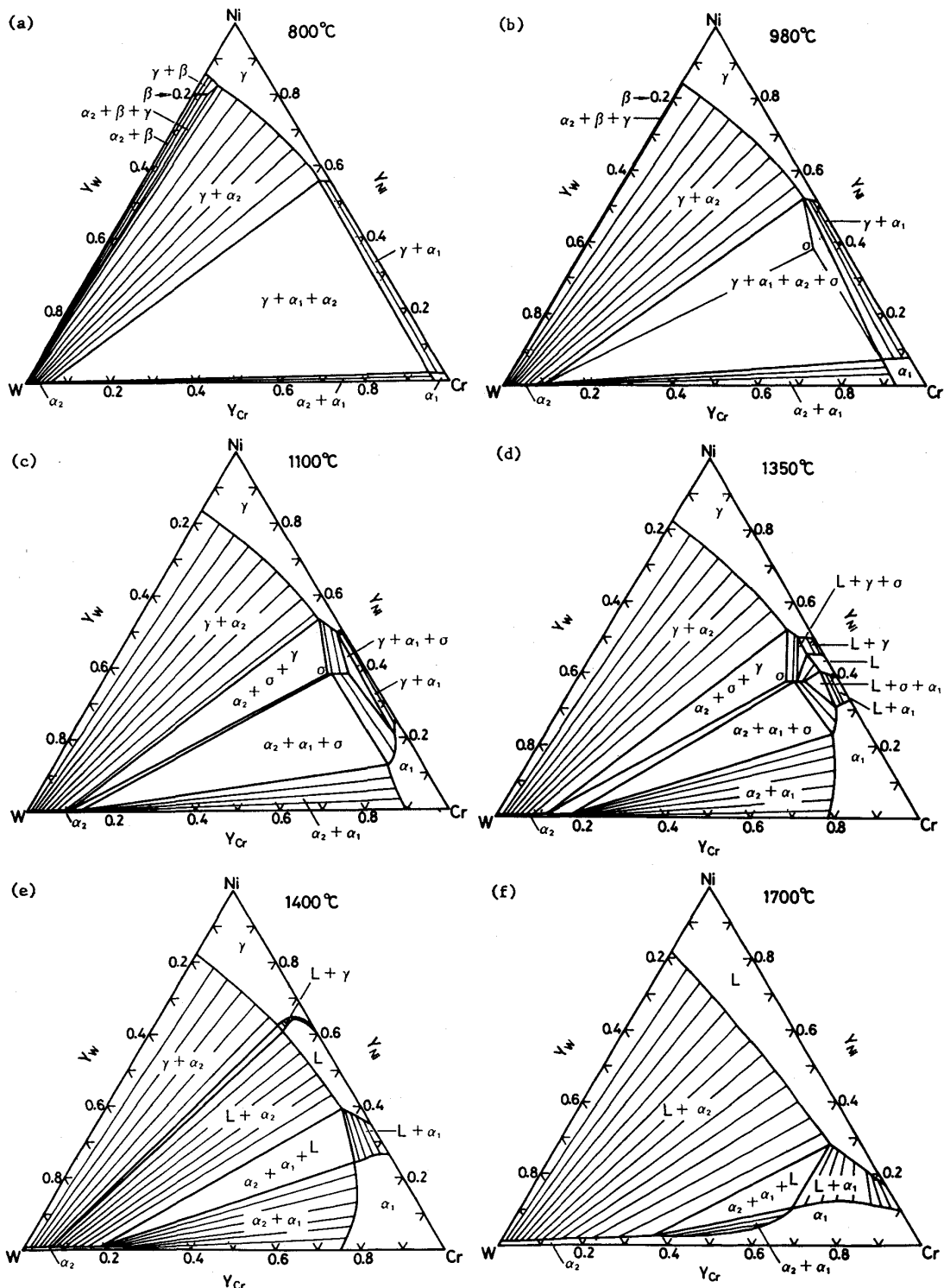


Fig. 5. Calculated isothermal sections in the Ni-Cr-W ternary system.

また、金属間化合物相はライン化合物であるとし、その自由エネルギーは三元系を構成する2種類の二元系の金属間化合物相の自由エネルギーを加え合わせることで得られるものとした。

1) 各相の自由エネルギーを表現するための大部分のパラメーターについては、KAUFMANら²³⁾²⁴⁾²⁸⁾²⁹⁾によつ

てすでに与られているものを用いた。それに以外のパラメーターは以下のように選定した。

2) γ 相中のCrとWの相互作用係数は、1000~1300°CにおけるNi-Cr-W三元系の $\gamma/(\gamma+\alpha_2)$ 相境界線の計算結果が実験結果と全体にわたって一致するように選定し、 $g_{CrW}^{fcc} = h_{CrW}^{fcc} = 9000$ [cal/g-at]とした。

3) KAUFMAN ら²⁴⁾による $C_{NiCr}^{\sigma} = 2.5[\text{cal/g-at}]$ は、Ni-Cr-W 三元系の 1000°C 付近における σ 相の相安定性を再現するための適切な値ではない。そこで、 σ 相の C_{NiCr}^{σ} および C_{NiW}^{σ} は、 $1000 \sim 1200^{\circ}\text{C}$ における Ni-Cr-W 三元系の σ 単相領域の計算結果が実験結果と一致するように選定し、 $C_{NiCr}^{\sigma} = -6400 + 8T$ および $C_{NiW}^{\sigma} = -7100 + 4T[\text{cal/g-at}]$ とした。

4) β 相の C_{NiCr}^{β} は、Ni-Cr-W 三元系の β 相の相安定性を再現する範囲で最も安定な β 相を仮定し、 $C_{NiCr}^{\beta} = 7000[\text{cal/g-at}]$ とした。

5) これらのパラメーターを用い、 $800 \sim 1700^{\circ}\text{C}$ における Ni-Cr-W 三元系状態図を計算によつて構成した。

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) 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), S947
- 10) 梶原正憲, 菊池 実, 田中良平: 鉄と鋼, 65 (1979), S903
- 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), S1321
- 12) 角屋好邦, 梶原正憲, 菊池 実, 田中良平: 鉄と鋼, 67(1981), S1253
- 13) 梶原正憲, 菊池 実, 田中良平: 鉄と鋼, 67 (1981), S1254
- 14) 白木秀樹, 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) 梶原正憲, 角屋好邦, 菊池 実, 田中良平: 鉄と鋼, 71(1985), p. 1773
- 17) 渡辺力蔵, 千葉芳孝: 鉄と鋼, 63(1977), p. 118
- 18) 渡辺力蔵, 千葉芳孝: 鉄と鋼, 65(1979), p. 1013
- 19) 行俊照夫, 榎木義淳, 吉川州彦: 鉄と鋼, 65 (1979), p. 994
- 20) 太田定雄, 青田健一, 元田高司: 鉄と鋼, 65 (1979), p. 1031
- 21) 長谷部光弘, 西沢泰二: 日本金属学会会報, 11 (1972), p. 879
- 22) I. ANSARA: Int. Met. Rev., 24 (1979), p. 20
- 23) L. KAUFMAN and H. BERNSTEIN: Computer Calculation of Phase Diagrams (1970) [Academic Press]
- 24) L. KAUFMAN and H. NESOR: Z. Metallkd., 64 (1973), p. 249
- 25) L. KAUFMAN and H. NESOR: Metall. Trans., 5 (1974), p. 1617
- 26) L. KAUFMAN and H. NESOR: Metall. Trans., 5 (1974), p. 1623
- 27) L. KAUFMAN and H. NESOR: Metall. Trans., 6A (1975), p. 2115
- 28) L. KAUFMAN and H. NESOR: Metall. Trans., 6A (1975), p. 2123
- 29) L. KAUFMAN and H. NESOR: Can. Metall. Quarterly, 14 (1975), p. 221
- 30) M. HILLERT and M. WALDENSTROM: Scand. J. Metall., 6 (1977), p. 211
- 31) T. MARGARIA, C. ALLIBERT and J. DRIOLE: J. Less-Common Metals, 53 (1977), p. 85
- 32) R. A. SWALIN: 固体の熱力学 (1965), p. 99 [コロナ社]
- 33) M. L. JAMES, G. M. SMITH and J. C. WOLFORD: FORTRAN による数値計算法の応用 (1978), p. 94 [科学技術出版]
- 34) J. M. WALSH and M. J. DONACHIE, Jr.: Metall. Trans., 4 (1973), p. 2854
- 35) K. E. POULSEN, S. RUBAEK and E. W. LANGER: Scr. Metall., 8 (1974), p. 1297
- 36) Metals Handbook, 8 (1973), p. 291 [American Society for Metals]
- 37) Metals Handbook, 8 (1973), p. 292 [American Society for Metals]
- 38) W. G. MOFFATT: The Handbook of Binary Phase Diagrams [General Electric]
- 39) M. KIKUCHI, M. KAJIHARA, Y. KADOYA and R. TANAKA: Scr. Metall., 17 (1983), p. 475