

研究速報

UDC 621.039.53 : 669.245'26'27 : 669.017.11

Ni-Cr 合金中の 1000°C における W の固溶度*

菊池 実**・武田修一***・梶原正憲***・田中良平**

Solubility of Tungsten in Nickel-Rich Ni-Cr Alloys at 1000°C

Makoto KIKUCHI, Shu-ichi TAKEDA, Masanori KAJIHARA, and Ryohei TANAKA

Synopsis:

For the determination of solubility of tungsten in nickel-rich Ni-Cr alloys at 1000°C, five specimens of multi-phase Ni-Cr-W alloys with different composition were equilibrated for more than 2000 h and the chemical composition of each phase in the specimens was analyzed by means of the electron probe microanalysis. The result was summarized as an isothermal section of the Ni-Cr-W equilibrium diagram, in which a three phase triangle composed of γ , α_2 and σ phase was identified.

多目的高温ガス炉の開発と原子力製鉄の構想に関連して、1000°C で優れたクリープ特性を持つ熱交換器用耐熱合金の開発が進められ、Cr および W を多量に添加した数種類の Ni 合金がその候補にあげられている¹⁾。これらの Ni-Cr-W 三元系における Ni 隅の組成を基本組成とする耐熱合金の高い高温強度は、おもに W によるいわゆる固溶強化によるものと考えられ、強度増加のためには W を固溶限付近まで添加することが有効であるとされている。このため合金開発の観点から Ni 濃度の高い Ni-Cr 合金中の W の固溶度に関する知見に特に深い関心が持たれている²⁾³⁾。しかし、1000°C 付近における Ni-Cr-W 三元系の平衡状態図に関しては KORNILOV と BUDBERG⁴⁾ による研究があるのみであり、その上彼らの結果は σ 相の位置づけなど不明確な点が多い。すなわち、Ni-Cr-W 三元系に関する知見は著しく乏しいのが現状である。そこで、著者らは相平衡の観点からこの系の平衡状態図に関する一連の研究を進めている。

耐熱合金の開発には非常に長い年月を要するので、開発のために有用な知見は可能なかぎり早期に利用すべきである。本報告は、前述のように最近特に関心の払われている Ni 濃度の高い Ni-Cr 合金中の W の 1000°C における固溶度を実験的に決定した結果の主要な部分を等温断面図として示したものである。

純度 99.9% 以上の Ni, Cr および W を原料として、

アルゴンガス 雰囲気中でアーク溶解法によつて、30~300 g の 鋳塊を溶製した。試料の配合組成は Fig. 1 に S2~S6 などと小さな白丸の点で示した。この鋳塊を 1250~1300°C, 50 h 純化した水素ガス気流中で加熱後、厚さ 2 mm 程度の板状試片を切り出した。この試片を石英管中に真空封入し、1000°C で 2200 h 程度、平衡化加熱処理した。このとき温度は $\pm 2^\circ\text{C}$ 程度に制御した。この平衡化試片を組織観察、EPMA による分析および X 線回折に供した。

組織観察のための試料はしゅう酸飽和水溶液で電解腐食した。EPMA による分析には、ダイヤモンド研摩のままの試料を用い、加速電圧 15kV, 試料電流 0.002 μA の条件で試料中の各相の NiK α , CrK α および WL α 線強度を測定し、それぞれの標準試料である純物質の強度との比を求めた。この値に BISHOP⁵⁾ならびに SPRINGER⁵⁾ による原子番号補正, PHILIBERT⁵⁾ による吸収補正, REED⁵⁾ および SPRINGER⁵⁾ による蛍光補正を施し、重量濃度を求めた。

S2~S5 の 4 種類の合金はすべて二相組織を示す。各相の分析結果および試料の X 線回折の結果からすると、一方の相は Ni 中にかなりの量の Cr および W が固溶した面心立方晶の Ni 相であり、他方の相は W 中に Ni および Cr を僅かに固溶した体心立方晶の W 相である。以下では前者を γ 相、後者を α_2 相と呼ぶことにする。Ni-W 二元系でその存在が報告されている Ni₄

* 昭和 53 年 6 月 1 日受付 (Received June 1, 1978)

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

*** 東京工業大学大学院 (Graduate School, Tokyo Institute of Technology)

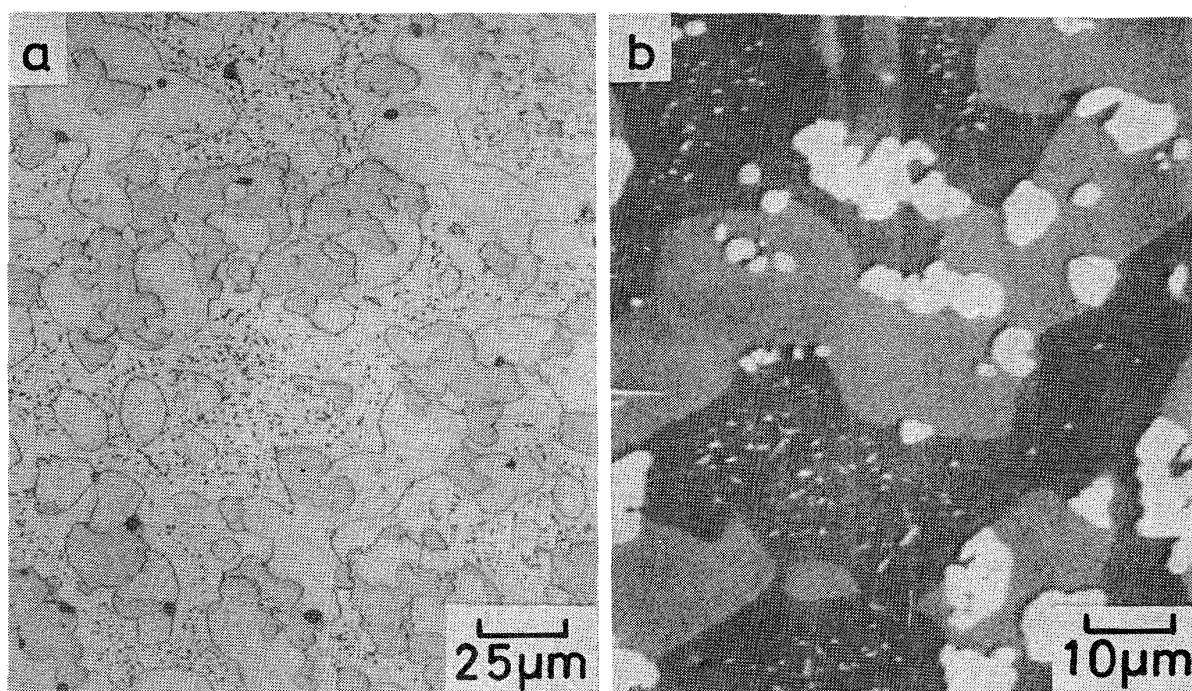


Photo. 1. Microstructure of alloy S6 (25Cr-50W+25Ni) equilibrated for 2300 h at 1000°C. (a) optical micrograph and (b) back scattered electron image. Phases with black, gray and white contrast in (b) are γ -, σ - and α_2 -phases, respectively.

W⁶⁾, NiW⁷⁾ および NiW₂⁷⁾ などの相は、これらの合金には認められなかった。

S6 (25Cr-50W-25Ni) 試料は三相からなる。この試料の組織を Photo. 1 に示す。Photo. 1(a) は光学顕微鏡組織であり、Photo. 1(b) は視野は異なるが同じ試料を EPMA で撮影した反射電子組成像である。分析結果によると Photo. 1(a) で最も黒いコントラストを示し、(b) では白いコントラストとなつている 20 μ m 程度の塊状の相は α_2 相である。(b) で明らかなように、1 μ m 程度で分散している小さな相も α_2 相である。(b) で最も黒いコントラストを示す素地相は γ 相である。20 μ m 程度の大きさで (a) ではその輪郭が明瞭に腐食され、(b) では灰色のコントラストを示す相は X 線回折の結果によれば σ 相である。

1000°C、2000 h 程度の加熱条件で、各相内部の濃度が均一化されているか否かを検討するために、S5 (22Cr-32W-46Ni) 試料を用いて γ/α_2 境界を数回横切るような全長 40 μ m の直線上の各点の X 線強度を 1 μ m の間隔で計数した。この結果各相の内部では濃度勾配の存在は認められなかった。しかし、100 μ m 以上の長い距離にわたって合金組成の均一化が達成されることは期待できない。そこで、互いに平衡になつていると見なすことのできる α_2 相とそれに隣接した γ 相との対について分析を行つた。S2~S5 試料について、このようにし

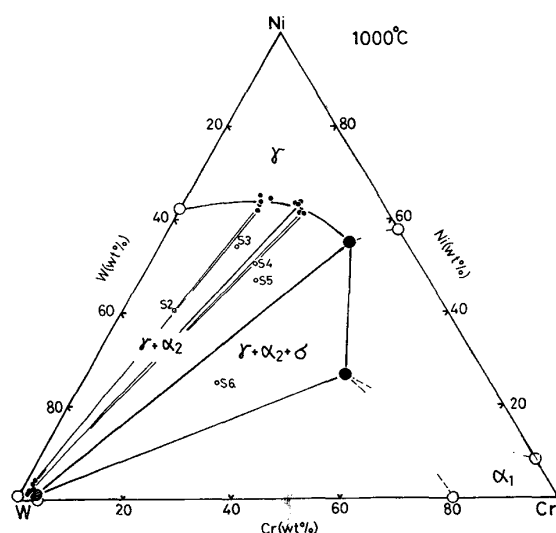


Fig. 1. Isothermal section in the Ni-Cr-W system at 1000°C.

て得られた結果をタイラインとして Fig. 1 に示した。S6 試料については、 γ 、 α_2 および σ 相の各 10 点以上の計数値の平均値から得られた組成を三相三角形の頂点の組成として示した。以上の結果と Ni-W⁶⁾, Ni-Cr⁶⁾ および W-Cr⁶⁾ の各二元系に関する知見とを併せ考えると、1000°C における Ni-Cr-W 系の等温断面図は Fig. 1 のようになる。

まず、本研究によつて等温断面図中における σ 相の位

置が明らかにされた。 $\gamma + \alpha_2 + \sigma$ 三相三角形を形成する σ 相の組成は Kuo が報告している $\text{Ni}_5\text{Cr}_3\text{W}$ の組成⁸⁾ より幾分 W 濃度が高くなっている。 Fig. 1 から明らかのように、 $\gamma/\gamma + \sigma$ 相境界線は $\gamma/\gamma + \alpha_2$ と $\gamma/\gamma + \alpha_1$ との間にはさまれ、狭い範囲に限定されるものと予想される。次に、 $\gamma + \alpha_2 + \sigma$ 三相三角形を形成する γ 相の組成が決定できたので、 Fig. 1 に示すように $\gamma/\gamma + \alpha_2$ 相境界線、すなわち γ 相に対する α_2 相の固溶度曲線が完全に決定された。 Fig. 1 に見られるように、 $\gamma/\gamma + \alpha_1$ 相境界線は W 濃度の低い組成範囲にまで図の右側に張り出していることが特徴である。この γ 相の固溶度曲線は、従来の研究結果^{2)~4)}より図の上方に位置しており、 γ 単相の領域は実際には幾分狭いことが明らかにされた。

S6 (25Cr-50W-25Ni) 試料の溶製についてご援助いただいた東芝・総研金属セラミック研究所 松本辰彦氏に感謝いたします。また、S2~S5 試料の溶製のため

の便宜をお計り下さいました小松製作所・技術研究所 内藤武志、小形勝両氏に感謝いたします。

文 献

- 1) 細井祐三: 学振耐熱金属材料第 123 委員会研究報告, 18 (1977), p. 177
- 2) 太田定雄, 青田健一, 元田高司, 本庄武光: 鉄と鋼, 62 (1976), p. S802
- 3) 渡辺力蔵, 千葉芳孝: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 118
- 4) I. I. KORNILOV and P. B. BUDBERG: Z. Neorg. Khim., 1 (1957), p. 860
- 5) 内山 郁, 渡辺 融, 紀本静雄: X線マイクロアナライザ, (1972), p. 125 [日刊工業新聞]
- 6) Metals Handbook, vol. 8 (1973), p. 251 [American Society for Metals, Ohio]
- 7) K. E. POULSEN, S. RUBAEK, and E. W. LANGER: Scripta Met., 8 (1974), p. 1297
- 8) K. Kuo: Acta Met., 1 (1953), p. 720