

計算状態図活用の勧め

Encouragement of Phase Diagram Calculation

国立大学法人九州工業大学
名誉教授工学博士 長谷部 光弘
Mitsuhiro Hasebe

1. はじめに

状態図計算ソフトと呼ばれている熱平衡状態を計算し、且つその結果を作図する機能を備えた熱平衡計算ソフトウェアが広く公開されてから約 40 年が経過した。この間ソフトウェアには処理能力の向上やいろいろな付加的機能の追加が行われているが、熱平衡計算の基本的な機能はほとんど変わっていないと思われる。一つには、プログラミングは決して簡単ではないが、1800 年代後半の Gibbs による「異相平衡の熱力学」に基づいた単純な理屈を用いているからである。

ところで、このようなソフトウェアだけでは熱平衡計算は全く行えない。これらは合金系の Gibbs エネルギーを記述する熱力学パラメータが必要である。多くのソフトウェアでは複数のパラメータをまとめたデータベースを用いる。学術論文や講演において「計算には xxx ソフトウェアを用いた」というような表現がよくされている。計算結果の信用性を示したつもりのようなのだが、熱力学パラメータが同じであれば、どのソフトウェアを用いても同じ結果になるはずである。むしろ重要なのはどのような熱力学パラメータあるいはデータベースを用いたかを述べる方が重要である。

日本語では状態図は phase diagram(相図)の意味で用いられているが、現在の熱平衡計算ソフトウェアは本来の状態図(state diagram)を計算するソフトである。しかし実際には相図の計算に用いられることが多いと思われる。

相図も等圧条件下での二元系および三元系の等温断面状態図であまりは問題とならないが、多元系の場合は平衡する相の組成を結ぶ共役線が断面内になく、その見方、使い方に注意が必要である。

ここでは多元系への適用の一例として NCF625 合金を取り上げてみた。なお、熱平衡計算には(国研)産業技術総合研究所で開発された国産の CaTCalcXE ソフトウェアと熱力学パラメータにはサーメット系用の RICT-Cerm v2.0 データベースを用いた。

2. NCF625 合金の状態図

2.1 基本組成合金の状態図

NCF625 合金の成分は表 1 のようになっている。まず基準組成として濃度に幅のある成分はその中間濃度を、上限のみ制約がある成分はその上限濃度を選び、Ni-21.5%Cr-0.10%C-0.50%Si-0.50%Mn-0.015%P-0.015%S-5.0%Fe-9.0%Mo-0.40%Al-0.40%Ti-3.65%(Nb or Ta)とした。

表 1 NCF625 合金の成分

| | | | | | | | | | | | mass% |
|------------|------------|------------|-------------|-------------|-------------|---------------------|------------|----------------|------------|------------|---------------|
| C | Si | Mn | P | S | Ni | Cr | Fe | Mo | Al | Ti | Nb+Ta |
| 0.10 以下 | 0.50 以下 | 0.50 以下 | 0.015 以下 | 0.015 以下 | 58.00 以上 | 20.00 ~ 23.00 | 5.00 以下 | 8.00~ 10.00 | 0.40 以下 | 0.40 以下 | 3.15~ 4.15 |

熱平衡計算の基本は合金の組成、圧力、温度という条件で行う一点計算である。条件の一つを変化させて連続計算を行うこともできる。一点計算や一軸に沿った連続計算では合金系全体の Gibbs エネルギー、エンタルピー、エントロピー等の熱力学的値のほか、平衡する相の種類、それぞれの存在量、組成、熱力学的値が計算結果として得られる。CaTCalc ではこれらが Excel 形式で取り出すことができる。ディスプレイに表示されるのはこれら結果の一部である。

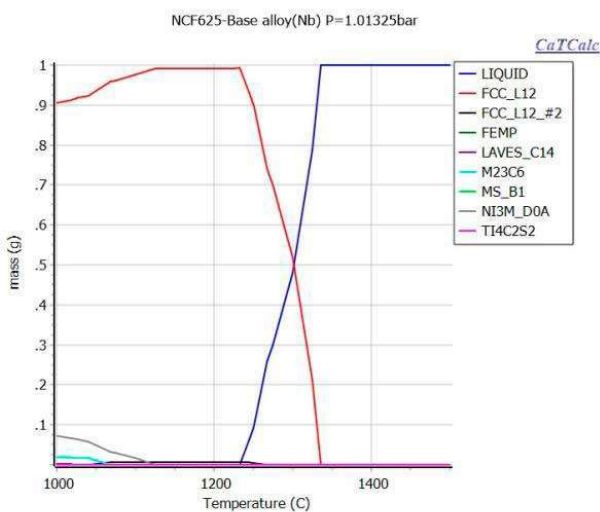


図1 NCF625(Nb)基本組成 (12 成分)における平衡相分率の温度変化

まずは上記の組成のうち Nb を含む NCF625(Nb)合金について、圧力 101323Pa (1atm)、温度 1000~1500°Cにおける平衡の連続計算を行った。図1はその結果一つで、平衡相の存在量を温度の関数として描いている。合金の総量を 1g として計算しているので、縦軸は平衡相の質量分率に等しい。この図は相境界を描いたものではないのでいわゆる状態図(相図)ではない。

図1中の FCC_L12 はわずかであるが規則化している Ni 固溶体相で、FCC_L12#2 は NaCl 型炭化物 (Nb,Ti)C, FEMP は FeTiP, MS_B1 は MnS, NI3M_D0A は Ni3Nb である。このような詳しい情報は前述した Excel 形式の結果を見ることで知ることができる。

この 12 成分の合金について RICT-Cerm v2.0 データベース上では 200 種を超える相が関係するため、

相当な計算時間を要する。図1から 1000~1500°Cの範囲では液相(LIQUID)、Ni 固溶体相(FCC_L12)以外の平衡量は極めて少ない。そこで、12 成分のうち上限が 1mass%未満の成分は除外し、Ni-21.5%Cr-5.0%Fe-9.0%Mo-3.65%(Nb or Ta)の 5 成分系を小さくして計算を進めることにする。

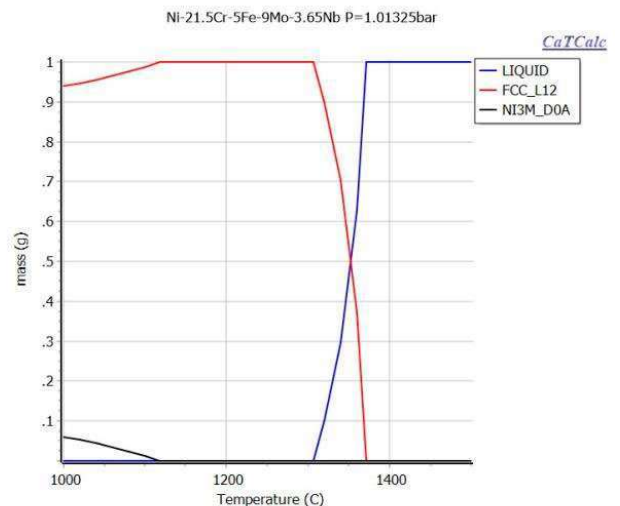


図2 NCF625(Nb)組成 (5 成分)における平衡相分率の温度変化

この減量した合金で Nb を含む場合の計算結果を図2に示す。図1と比べると 1000~1500°Cの範囲での平衡相は 9 種から 3 種と激減しているが、主な相の平衡状態はほとんど同じであり、減量した系でも大きな問題はないと考えられる。

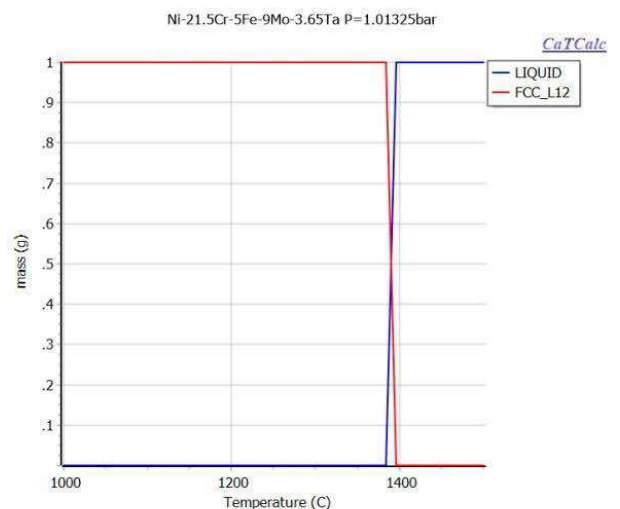


図3 NCF625(Ta)組成 (5 成分)における平衡相分率の温度変化

同じ減量した基本組成で Nb を Ta に置き換えた合金について計算した結果を図3に示す。これより Ta の場合、1000~1500℃では液相と Ni 固溶体のみが平衡相として現れ、固液二相領域の温度幅は Nb が約 70℃に対し Ta は約 10℃と狭くなっている。

が刻々変化している。なお、点線部は準安定状態での組成を表している。

2.2 Nb と Ta 置換の影響

つぎに Nb+Ta の濃度が 3.65mass% の条件で Nb と Ta の比率が変化した場合に相平衡がどのように変わるかを計算した。結果を図6に示す。これはいわゆる状態図(相図)である。

図2と図3から当然であるが Ta に置き換わるに伴って固液共存領域の温度幅が減少して行く。

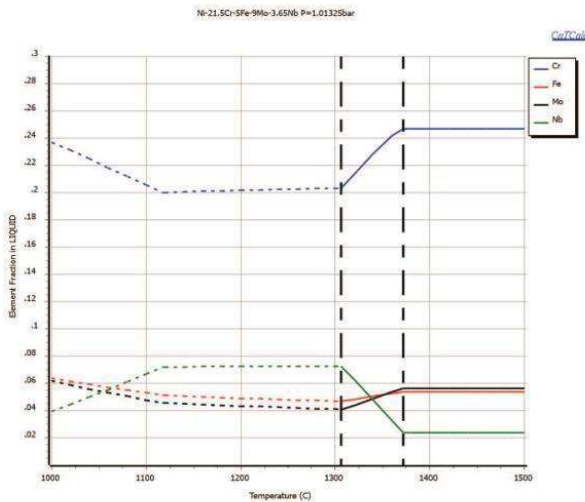


図4 NCF625(Nb)組成 (5成分)における液相組成の温度変化

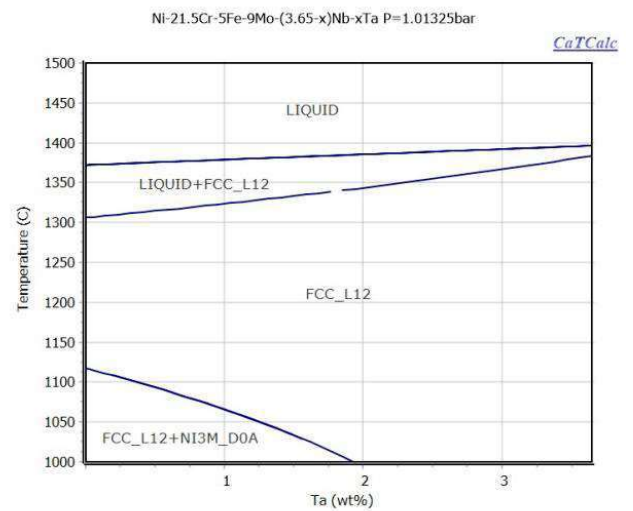


図6 NCF625 組成(5成分)における Nb-Ta 置換の影響

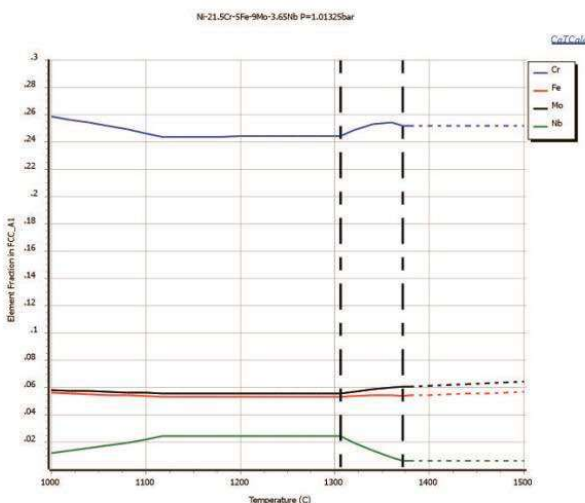


図5 NCF625(Nb)組成 (5成分)における Ni 固溶体組成の温度変化

液相や Ni 固溶体のような溶体では平衡する相の種類や量によってその組成は変化する。図2に対応した液相(LIQUID)と Ni 固溶体(FCC_L12)の組成変化をそれぞれ図4、図5に示す。両図には Ni 以外の合金成分のみを描いている。固液共存域では組成

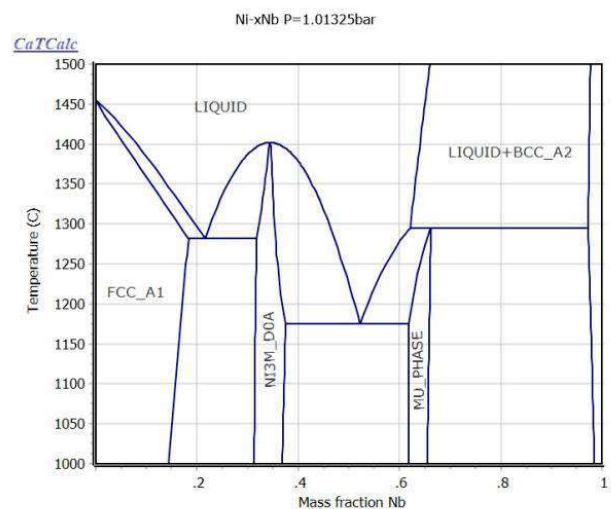


図7 Ni-Nb 二元系状態

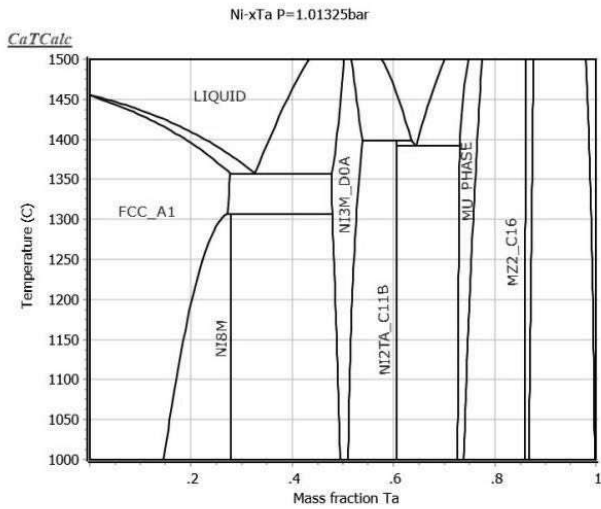


図8 Ni-Ta 二元系状態

この変化はそれぞれ図7、図8に示した Ni-Nb、Ni-Ta の二元系状態図を比較しても理解できる。どちらも同じ温度で見れば、相境界の組成幅はほぼ同じである。しかし Nb の方が Ta よりも液相線と固相線とも温度変化が大きい。そのため同じ濃度で比べれば Nb の方が液相線と固相線の幅が広がる。この傾向が図6に表れている。

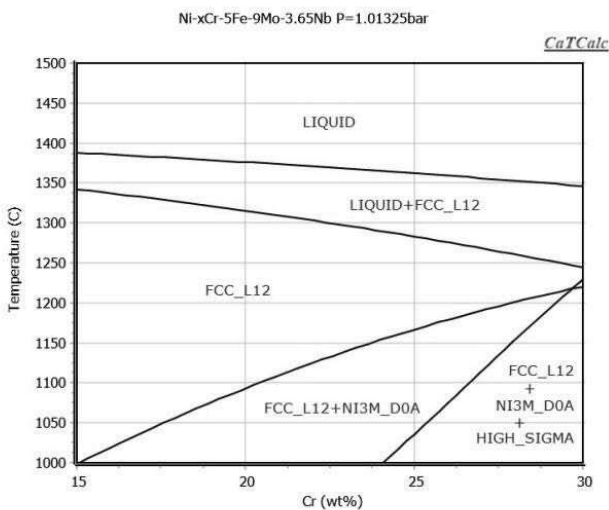


図9 NCF625(Nb)組成 (5成分)における Cr 濃度の影響

2.3 濃度幅の影響

ここでは表1の濃度の許容幅が状態図にどのように変化するかを見てみる。計算では表1の濃度は幅より広げて計算している。したがって、表1の範囲を外れる濃度では Ni 濃度も範囲外となる場合も

ある。基本とする組成は Nb を含むものだけに絞った。

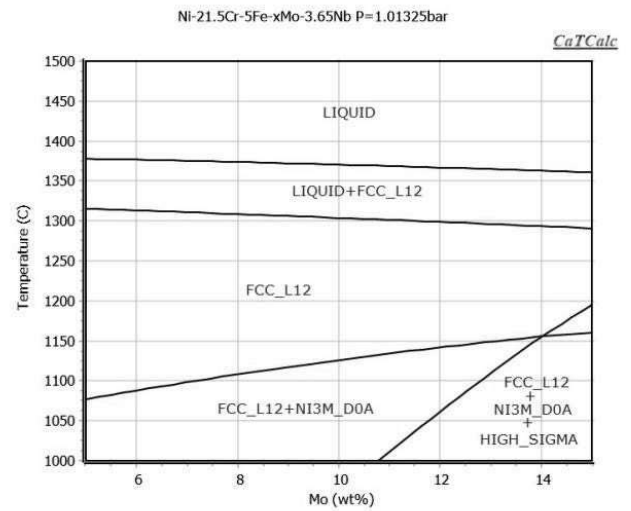


図10 NCF625(Nb)組成 (5成分)における Mo 濃度の影響

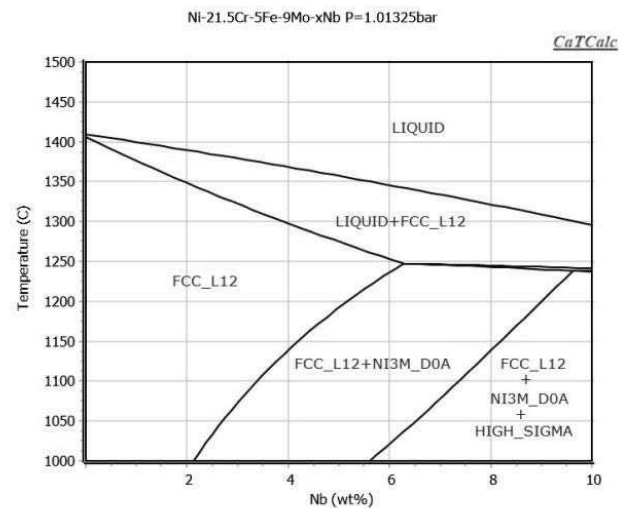


図11 NCF625(Nb)組成 (5成分)における Nb 濃度の影響

Cr, Mo, Nb についての計算結果をそれぞれ図9、図10、図11に示す。細かい温度域はことなるが、いずれも高濃度側になると低温でまず NI3M_D0A(Ni3Nb)、続いて HIGH_SIGMA が出現する。

3. おわりに

合金の平衡状態を調べる際、二元系については論文や状態図集の参照で問題はない。三元系も状態図

集が存在し、貴重な情報源である。しかしその多くは平衡相の種類と境界線が描かれただけの図であり、不完全である。一例を示すと、図 1 2 は Ni-Cr-Nb 三元系の 1300°C における等温断面状態図である。例えばこの図から Ni-40%Cr-20%Nb 合金はこの温度で LIQUID と BCC_A2 の二相となることは分かる。しかし、これらの相の組成や各相の存在量は知ることができない。これら情報を状態図から得るためには図 1 3 に加えた共役線が必要である。

三元系の縦断面状態図や今回のような四元系以上の多元系では二次元の図上に共役線を描くことが不可能で、残念ながら液相線や固相線など限られた情報しか読み取れない。

これらの問題は状態図計算によって解消される。本稿では不十分であるが計算状態図の活用にヒントとなれば幸いである。

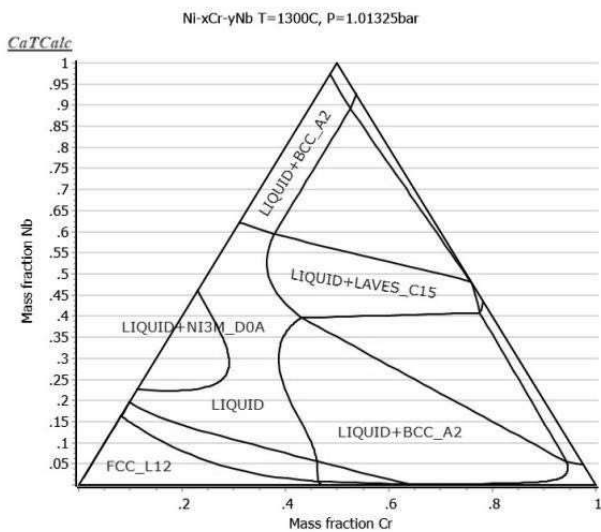


図 1 2 Ni-Cr-Nb 三元系等温状態図 (1)

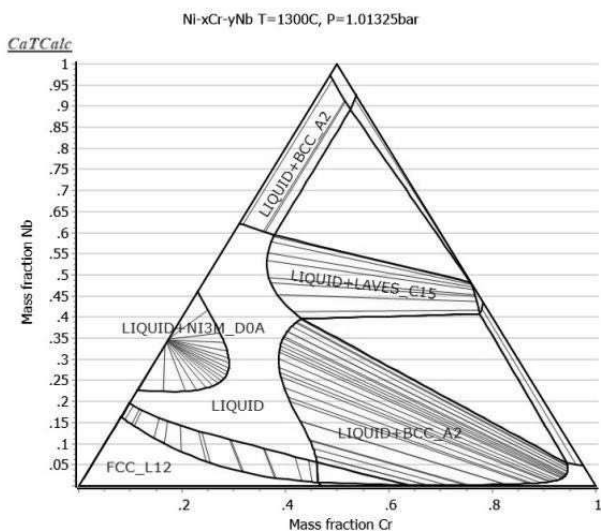


図 1 3 Ni-Cr-Nb 三元系等温状態図 (2)