Re-Ni 二元系における γ 相と δ 相の共役組成

齋藤 繁¹ 高島敏行¹ 見山克己¹ 黒川一哉² 成田敏夫^{2,*}

¹北海道工業大学

²北海道大学工学研究院附属エネルギー・マテリアル融合領域研究センター

J. Japan Inst. Metals, Vol. 75, No. 9 (2011), pp. 479-484

© 2011 The Japan Institute of Metals

Tie-Lined Compositions of the γ and δ Phases in the Binary Re-Ni System

Shigeru Saito¹, Toshiyuki Takashima¹, Katsumi Miyama¹, Kazuya Kurokawa² and Toshio Narita^{2,*}

¹Hokkaido Institute of Technology, Sapporo 006-8585

²Center for Advanced Research of Energy and Materials, Faculty of Engineering, Hokkaido University, Sapporo 060-8628

Compositions with tie-lines between the γ and δ phases in a binary Re-Ni system were investigated at 1423, 1573, and 1773 K by heat-treating of Ar-arc-melted Re-40 at%Ni alloy. The microstructures of the Re-40 at%Ni alloy which had been water-quenched after various heating times were observed and their concentration profiles for Re and Ni were measured using an electron probe micro-analyzer (EPMA). The Re-40 at%Ni alloy consisted of the γ and δ phases.

The tie-lined compositions of the γ and δ phases are summarized as follows (in at%); γ : 13.4Re-86.6Ni, δ : 71.7Re-28.3Ni at 1423 K, γ : 16.4Re-83.6Ni, δ : 69.3Re-30.7Ni at 1573 K, γ : 20.2Re-79.8Ni, δ : 65.3Re-34.7Ni at 1773 K.

The Re-Ni alloy powder sintered using the Spark Plasma Sintering (SPS) method were investigated. Solubility limit of Ni in the δ phase in the binary alloy system at 1423 K was found to be 28.3 at%Ni.

(Received January 31, 2011; Accepted May 26, 2011)

Keywords: rhenium-nickel, phase equilibrium diagram, tie-line, diffusion barrier layer, gamma phase, delta phase, solubility limit

1. 緒 言

ガスタービンやジェットエンジンなどのエネルギー変換機器の熱効率向上は CO₂ 排出量削減のための実効的対策の一つであり、熱効率向上を目的に、燃焼ガスのタービン入口温度(TIT)は年々上昇する傾向にある¹⁾。しかしながら、タービン入口温度の上昇は、動翼材として用いられる Ni 基超合金と遮熱コーティング(TBC)間の相互拡散を助長する。特に、ボンドコート層中の Al の内方拡散はコーティングの耐酸化性を低下させる²⁻³⁾とともに、Ni 基超合金側では TCP 相と総称される化合物の析出による機械的特性の低下⁴⁾などが問題となっている。これら各元素の相互拡散を抑制するため、各種バリア層を挿入した研究が行われている⁵⁻⁸⁾が、基材とコーティング間に挟まれたバリア層は時間の経過とともに分解・消失するため、現在までに実用化されていない。

成田ら⁹⁻¹⁰⁾は、Re-Cr-Ni 系 σ 相を Ni 基超合金と Al リザーバ層(γ' -Ni₃Al+ β -NiAl)間に挿入した構造を有するバリアコーティングを提案した。著者らは、まず、このバリア層の高温組織安定性を理解するための基礎となる Re-Cr-Ni 系¹¹⁻¹²⁾、Ni-Al-Re 系¹³⁾および Ni-Al-Re-Cr 系¹⁴⁾の状態図について検討し、Re-Cr-Ni 系 σ 相は Al の拡散バリアとして有効であると報告した。

しかしながら、著者らが Re-Cr-Ni 系および Ni-Al-Re 系の状態図に関する研究を進めるなかで、 δ 相への Ni 固溶限については不明な点があった。特に、Re-Cr-Ni 系の状態図には実験状態図¹⁵⁾および計算状態図¹⁶⁾が報告されており、両者の状態図を比較すると、Re-Ni 二元系 δ 相への Ni 固溶限に特徴的な違いが見られた。

本研究では、Re-Ni 系における γ 相と δ 相の共役組成について、各温度における熱処理実験から検討した結果を報告する。また、得られた結果と既報の Re-Ni 二元系状態図との比較を行った。

2. 実験方法

2.1 アーク溶解法による合金試料の作製

実験には、既報の状態図¹⁷⁻¹⁸⁾で γ 相と δ 相の二相領域に対応する Re-40 at%Ni 合金を作製した。Re-40 at%Ni 合金は、Ni 粉末(純度 99.95 mass%)、Re 粉末(純度 99.9 mass%)を出発原料とし、それぞれ秤量した後、加圧(荷重 502 MPa)により圧粉体(約 4 g, ϕ 13 mm $\times$ t 2~3 mm のペレット)を作製した。続いて、ペレットはチタンゲッターを備えたアルゴンアーク溶解炉で溶解・凝固させた。

合金鑄塊を垂直に分割して出発合金試料とし、二分割材の片方は溶解後の組織観察と元素分析に、他方は 5×10^{-4} Pa 程度まで減圧した透明石英管(ϕ 12 mm)に封入し、熱処理実験に供した。合金試料は 1423 K で 2400 h, 1573 K で 2100

* 北海道大学名誉教授(Emeritus Professor, Hokkaido University)

Table 1 Nominal compositions of the sintered Re-Ni alloys (at%).

	Alloy	Re	Ni
# 1:	Re-5Ni	95	5
# 2:	Re-11Ni	89	11
# 3:	Re-22Ni	78	22
# 4:	Re-30Ni	70	30
# 5:	Re-70Ni	30	70

h および 1773 K で 24 h 保持した後、カプセルを水中で破碎して、急冷した。

アーク溶解材および各温度で所定の時間熱処理後に急冷した試料は、多結晶ダイヤモンド研磨材により鏡面研磨し、EPMA (日本電子 JXA-8200) を用いて、組織観察と元素の定量分析を行った。

2.2 放電プラズマ焼結 (SPS) 法による合金試料の作製

アーク溶解法で作製した Re-rich 側の組成を有する合金試料は、Re の融点 (3459 K) が Ni のそれに比べて約 2000 K 高いため、溶製した試料はほぼ純 Re であった。そのため、アーク溶解法では既報の状態図で δ 相の単相領域に対応する合金試料を得ることができなかった。そこで、 δ 単相の組成を有する合金試料を溶製するため、まず Re と Ni の粉末を遊星型ボールミルにて均一に混合した後、混合粉末を放電プラズマ焼結 (SPS) 法により焼結した。

実験には、Table 1 に示す五種類の組成 (配合時の組成) を有する Re-Ni 合金を使用した。合金試料 # 1 と # 2 は δ 相の単相領域、合金試料 # 3 と # 4 は γ 相と δ 相の二相領域にそれぞれ対応する。なお、既報の状態図では δ 相の固溶限線に違いが見られるため、 γ 相と δ 相の二相領域に対応し Ni 含有量が比較的多い合金試料 # 5 も用意した。

Ni および Re 混合粉末は、グラファイトダイ内に円筒形グラファイトパンチを用いて固定し、真空度 4 Pa 以下にて圧縮応力 32 MPa, 1313 K で 10 min 保持して焼結体 ($\phi 9$ mm $\times$ t 3 mm のペレット) を作製した。これらを出発合金試料とし、 5×10^{-4} Pa 程度まで減圧した透明石英管 ($\phi 12$ mm) に封入し、熱処理実験に供した。合金試料は、1423 K で 169 h および 1903 K で 5 min 保持した後、カプセルを水中で破碎して、急冷した。

熱処理後に急冷した合金試料は、EPMA を用いて、組織観察と元素の定量分析を行った。

3. 結果および考察

3.1 アーク溶解材の組織と各元素の濃度分布

本実験において、アーク溶解法により作製した合金試料は溶解炉床からの急速な冷却によって凝固が進行するため、試料の部位によって組織が異なる。Fig. 1 に、アーク溶解材の断面下部マクロ組織 (a) とミクロ組織 (b) を示す。これより、試料下部には写真で明るく見える粒状およびデンドライト状の組織を、灰色または濃灰色の組織が取り囲んだ構造を有することが明らかとなった。

アーク溶解材の組織は、炉床面から上部に向かって変化している。特に、試料中間部と下部では明るく見える粒状また

Fig. 1 Cross sectional microstructures for the as-melted Re-40 at%Ni alloy, (a) macrostructure and (b) microstructure.

デンドライト状の粗大な組織 (Re 含有量が多い) が密集しており、本実験で採用した各温度の熱処理時間後においても、試料全体を均質な組織にすることはできなかった。一方、試料上部については、明るく見える組織が ϕ 数 μ m 程度の微細な粒状組織を有しており、1423 K と 1573 K で長時間および高温 (1773 K) の熱処理を施すことにより、局所的平衡が得られた。

3.2 熱処理後に急冷した合金試料の組織と各元素の濃度分布

Fig. 2 に、1573 K で 240 h 熱処理後に急冷した Re-40 at%Ni 合金の断面ミクロ組織と Re, Ni の濃度分布を示す。これらの結果から、明るく見える組織が δ 相であり、濃灰色からなる γ 相に囲まれた組織を有することが明らかである。また、 γ 相と δ 相の界面近傍をみると、 γ 相内の Re, Ni の濃度分布はほぼ一定になっている。一方、 δ 相内の Re 濃度は δ 相中心部から δ/γ 界面方向に向かって減少するのに対して、Ni 濃度は増加するといった逆の濃度勾配をもつ傾向を有している。

Fig. 3(a) に 1423 K で 2400 h, Fig. 3(b) に 1573 K で 2100 h および Fig. 3(c) に 1773 K で 24 h 熱処理後に急冷した Re-40 at%Ni 合金の断面ミクロ組織と Re, Ni の濃度分布を示す。これらの結果より、いずれの合金においても、明るく見える δ 相および灰色からなる γ 相内の Re と Ni 濃度はほぼ一定になっていることがわかる。なお、 δ 相と γ 相の界面近傍 $\pm 2 \mu$ m の範囲では僅かな濃度勾配が認められる。これは、使用した EPMA のプローブ径と X 線の侵入深さによる X 線の発生領域が起因し分析精度が劣ると考えられる。また、観察・分析面からの奥行方向を考慮した場合、 δ 相の形状は γ 相と δ 相の界面に対して、内部で δ 相側へ湾曲して

いることが予想される．従って，本研究では Re および Ni の濃度分布が相内にわたって均一であることを確認した後，

相界面の近傍(2 μm)を除く相内約 5 μm までの測定点の平均値から γ 相と δ 相の共役組成を決定した．

3.3 Re-Ni 二元系状態図との比較

Fig. 3 に示した結果から得られた各温度における γ 相と δ 相の共役組成を Table 2 に示す．なお，表中の括弧で与えられる数値は濃度のばらつきを示す．

Table 2 に示した γ 相と δ 相の共役組成を，Fig. 4 の Okamoto¹⁷⁾ による計算状態図と Fig. 5 の Nash ら¹⁸⁾ による計算状態図にそれぞれ示す．これらの状態図において，Okamoto の状態図では δ 相の固溶限線が示されているのに対して，Nash らの状態図では点線になっており，明確に示されていない．本実験の結果から， γ 相と共役組成を有する δ 相の Ni 固溶量は 1423 K で 28.3 at%，1573 K で 30.7 at% および 1773 K で 34.7 at% であった．また，成田ら¹⁹⁾ は拡散対実験から 1373~1573 K の範囲でおよそ 28~30 at% となることを報告しており，Fig. 4 および Fig. 5 には Neubauer ら²⁰⁾ の結果とともに示している．すなわち，本実験の結果は既報の拡散対実験による結果と一致していることが明らか

Fig. 2 Cross sectional microstructures and concentration profiles of Re and Ni measured along lines for the Re-40 at%Ni alloy after heat-treatment at 1573 K for 240 h.

Table 2 Terminal compositions (at%) of the γ and δ phases in a Re-40 at%Ni alloy obtained from the heat-treatments at 1423, 1573 and 1773 K.

Temperature (K)	γ phase		δ phase	
	Re	Ni	Re	Ni
1423	13.4 (0.3)	86.6 (0.3)	71.7 (0.4)	28.3 (0.3)
1573	16.4 (0.3)	83.6 (0.3)	69.3 (0.8)	30.7 (0.8)
1773	20.2 (0.3)	79.8 (0.3)	65.3 (0.9)	34.7 (1.0)

Fig. 3 Cross sectional microstructures and concentration profiles of Re and Ni measured along lines for the Re-40 at%Ni alloy after heat-treatments, (a) for 2400 h at 1423 K, (b) for 2100 h at 1573 K and (c) for 24 h at 1773 K.

Fig. 4 Compositions of the γ and δ phases of a binary Re-Ni system in contrast to those reported by Okamoto¹⁷⁾, Narita, and Neubauer *et al.*

Fig. 5 Compositions of the γ and δ phases of a binary Re-Ni system in contrast to those reported by Nash *et al.*¹⁸⁾, Narita, and Neubauer *et al.*

となった。一方、 γ 相への Ni 固溶限については、両者の計算状態図とはほぼ一致する結果となった。

3.4 焼結した Re-Ni 合金の熱処理後による組織と各元素の濃度分布

Fig. 6 に焼結した Re-Ni 合金を 1423 K で 169 h 熱処理後に急冷した試料の断面ミクロ組織を示し、(a) が Re-5 at% Ni 合金、(b) が Re-11 at% Ni 合金、(c) が Re-22 at% Ni 合金である。これらの結果から、いずれの合金においても、明るく見える組織から成っており、単相であることが確認できる。なお、試料中の空隙は濃灰色で観察された。また、Re および Ni の濃度分布から、これら明るく見える相は (a) が 5.9~6.4 at% Ni、(b) が 11.2~12.0 at% Ni、(c) が 22.0~22.1

at% Ni を含有する δ 相であることがわかった。

Okamoto および Nash らの状態図によると、包晶温度は 1893 K であるが、両者の状態図では δ 相への Ni 固溶限に違いが見られる。従って、1423 K および 1903 K の熱処理実験から、 δ 相への Ni 固溶限について確認した。Fig. 7(a) に焼結した Re-30 at% Ni 合金を 1423 K で 169 h、Fig. 7(b) に 1903 K で 5 min 熱処理後に急冷した合金試料の概観を示す。これより、(a) ではペレット状の試料形態を有している。一方、(b) ではボタン状の試料形態を有していることから、1903 K で 5 min 熱処理後に急冷した合金試料は熱処理実験中に一部が溶融したと考えられる。

Fig. 8 に、焼結した Re-30 at% Ni 合金を 1423 K で 169 h 熱処理後に急冷した試料の断面ミクロ組織および Re, Ni の

Fig. 6 Cross sectional microstructures for the sintered alloys after heat-treatment at 1423 K for 169 h, (a) Re-5 at%Ni, (b) Re-11 at%Ni and (c) Re-22 at%Ni.

Fig. 7 Views for the sintered Re-Ni alloys, (a) the Re-30 at%Ni alloy after heat-treatment at 1423 K for 169 h and (b) the Re-70 at%Ni alloy after heat-treatment at 1903 K for 5 min.

濃度分布を示す．組織写真および濃度分布より，明るく見える相は 71.7 at%Re-28.3 at%Ni の組成を有する δ 相であり，灰色の相は 15.3 at%Re-84.7 at%Ni の組成を有する γ 相である．また， γ 相および δ 相内の Re と Ni 濃度はほぼ一定になっていることがわかる．これらの結果より， δ 相中の Ni 固溶量はアーク溶解法により作製し 1423 K で 2400 h 熱処理後に急冷した合金試料の結果と一致している．

Fig. 9 に，焼結した Re-70 at%Ni 合金を 1903 K で 5 min 熱処理後に急冷した試料の断面マクロ組織 (A) およびミクロ組織 (a) と Re, Ni の濃度分布を示す．これらの結果より，明るく見える粒状の δ 相を灰色および濃灰色からなる Ni-rich 相が囲むような構造を有している．Fig. 8 の Re-30 at%Ni 合金と比較すると， δ 相は微細な粒状組織を有しており，一方，Ni-rich 相の分布量が多くみられる．

1903 K においては，Okamoto と Nash らの状態図が示すように，液相と δ 相の固液共存領域であるため，Ni-rich 相が熱処理実験中に溶融したと考えられる．また，Re および Ni の濃度分布の結果より， δ 相中の Ni 濃度は約 35 at% であるのに対して，Okamoto による計算状態図では 1893 K で 17 at%Ni になることを報告している．すなわち， δ 相への Ni 固溶量は本実験のアーク溶解法と放電プラズマ焼結法により作製した合金試料の結果で一致することが明らかとなった．

アーク溶解法により作製した試料上部では局所的平衡が得られたが，長時間の熱処理を施しても，試料全体を均質な組織にすることができなかった．一方，放電プラズマ焼結法では δ 単相の組成を有する試料を作製することができたが， γ 相と δ 相の融点(正確な値は報告されていない)に大きな差

Fig. 8 Cross sectional microstructures and concentration profiles of Re and Ni measured along lines for the sintered Re-30 at%Ni alloy after heat-treatment at 1423 K for 169 h.

Fig. 9 Cross sectional microstructures and concentration profiles of Re and Ni measured for the sintered Re-70 at%Ni alloy, (A) macrostructure and (a) microstructure in (A) after a heat-treatment at 1903 K for 5 min.

異があることが起因し、試料中に空隙が多数存在していた。本研究では、これら二種の試料作製方法を用いて δ 相への Ni 固溶限について検討したところ、既報の状態図と一致しない結果となった。

4. 結 論

アーク溶解法および放電プラズマ (SPS) 法により作製した Re-Ni 合金を所定の時間熱処理後に急冷して得られた合金試料から、Re-Ni 二元系における γ 相と δ 相の共役組成を決定した。得られた結果は、以下のように要約される。

(1) Re-40 at%Ni 合金をアーク溶解法により作製し、1423 K, 1573 K および 1773 K における γ 相と δ 相の共役組成を実験的に決定した。

(2) γ 相への Re 固溶量は、1423 K で 13.4 at%Re, 1573 K で 16.4 at%Re, 1773 K で 20.2 at%Re であり、既報の計算状態図および拡散対実験の結果のそれらと一致する。

(3) δ 相への Ni 固溶量は、1423 K で 28.3 at%Ni, 1573 K で 30.7 at%Ni, 1773 K で 34.7 at%Ni であり、既報の拡散対実験の結果のそれらと一致する。

(4) 放電プラズマ法により作製した Re-30 at%Ni 合金において、 δ 相への Ni 固溶量は 1423 K で 28.3 at%であった。

(5) δ 相への Ni 固溶量は、アーク溶解法と放電プラズマ法により作製した合金試料の結果で一致し、既報の状態図と一致しない。

本研究は、科研費 (課題番号 21760591) の助成を受けたも

のである。

文 献

- 1) H. Harada and T. Yokokawa: *Materia Japan* **42** (2003) 621-625.
- 2) P. Elliott and A. F. Hampton: *Oxid. Met.* **14** (1979) 449-468.
- 3) S. W. Yang: *Oxid. Met.* **15** (1980) 375-397.
- 4) C. M. F. Rae and R. C. Reed: *Acta Mater.* **49** (2001) 4113-4125.
- 5) H. Hosoda, T. Kingetsu and S. Hanada: *The Third Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing (PRICM 3)*, (1998) pp. 2379-2384.
- 6) F. Wu, H. Murakami and A. Suzuki: *Surf. Coat. Technol.* **168** (2003) 62-69.
- 7) J. Muller and D. Neuschütz: *Vacuum* **71** (2003) 247-251.
- 8) R. Cremer, M. Witthaut, K. Reichert, M. Schierling and D. Neuschütz: *Surf. Coat. Technol.* **108-109** (1998) 48-58.
- 9) T. Narita, T. Izumi, T. Nishimoto, Y. Shibata, K. Z. Tosin and S. Hayashi: *Mater. Sci. Forum* **522-523** (2006) 1-14.
- 10) H. Matsumaru, S. Hayashi and T. Narita: *Mater. Sci. Forum* **522-523** (2006) 285-292.
- 11) S. Saito, K. Kurokawa, S. Hayashi, T. Takashima and T. Narita: *J. Japan Inst. Metals* **71** (2007) 608-614.
- 12) S. Saito, K. Kurokawa, S. Hayashi, T. Takashima and T. Narita: *J. Japan Inst. Metals* **72** (2008) 132-137.
- 13) S. Saito, K. Kurokawa, S. Hayashi, T. Takashima and T. Narita: *J. Japan Inst. Metals* **71** (2007) 793-800.
- 14) S. Saito, K. Kurokawa, T. Takashima and T. Narita: *J. Japan Inst. Metals* **72** (2008) 639-643.
- 15) E. M. Slyusarenko, A. V. Peristy, E. Yu. Kerimov, M. V. Sofin and D. Yu. Skorbov: *J. Alloy. Compd.* **264** (1998) 180-189.
- 16) W. Huang and Y. A. Chang: *Mater. Sci. Eng. A* **259** (1999) 110-119.
- 17) H. Okamoto: *J. Phase Equil.* **13** (1992) 335.
- 18) A. Nash and P. Nash: *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* **6** (1985) 348-350.
- 19) S. Narita: Master's Thesis, Graduate School of Hokkaido University, (2003).
- 20) C. M. Neubauer, D. Mari and D. C. Dunand: *Scr. Metall. Mater.* **31** (1994) 99-104.