Re–Cr–Nb 系における 1500°C の等温断面図の実験的決定

齋藤 繁¹ 高島 敏行¹ 見山 克己¹ 成田 敏夫^{2,*}
長田 泰一³ 増田井出夫³ 梶原 堅一³

¹北海道工業大学

²北海道大学

³独立行政法人宇宙航空研究開発機構

J. Japan Inst. Met. Mater. Vol. 77, No. 10 (2013), pp. 424–429

© 2013 The Japan Institute of Metals and Materials

Experimental Determination of Isothermal Section at 1500°C in the Ternary Re–Cr–Nb System

Shigeru Saito¹, Toshiyuki Takashima¹, Katsumi Miyama¹, Toshio Narita^{2,*},
Taiichi Nagata³, Ideo Masuda³ and Kenichi Kajiwara³

¹Hokkaido Institute of Technology, Sapporo 006–8585

²Hokkaido University, Sapporo 060–0808

³Japan Aerospace Exploration Agency, Tsukuba 305–8505

Compositions with tie-lines between the χ , σ , γ , α , and Nb(Cr, Re)₂ phases in a ternary Re–Cr–Nb system were investigated at 1500°C by heat-treating various ternary Re–Cr–Nb alloys in vacuum for 2 h and 220 h. The microstructures of the Re–Cr–Nb alloys that had been water-quenched after heating were observed and their Re, Cr and Nb concentration profiles were measured using an electron probe micro-analyzer (EPMA).

The tie-line compositions (at%) of each phase at 1500°C were experimentally determined, and an isothermal phase diagram was constructed. The χ phase tie-lined with the α phase (26.4 at%Re, 70.0 at%Cr, and 3.6 at%Nb) consists of 42.7 at%Re, 40.8 at%Cr, and 16.5 at%Nb. The α phase tie-lined with Nb(Cr, Re)₂ phase (28.1 at%Re, 41.9 at%Cr, and 30.0 at%Nb) consists of 24.6 at%Re, 71.2 at%Cr, and 4.2 at%Nb. The solubility limits of Re in the γ phase has 44–45 at%Re, as the Cr contents increased (i.e., Re contents decreased) in the γ phase, the Cr contents in the χ phase with a tie-line with the γ phase increased from 1.8 at%Cr to 9.8 at%Cr. The solubility limits of Nb in the σ phase tie-lined with the χ phase are 2 at%Nb.

[doi:10.2320/jinstmet.J2013025]

(Received April 3, 2013; Accepted June 20, 2013; Published October 1, 2013)

Keywords: rhenium–chromium–niobium, phase diagrams, χ phase, σ phase, diffusion barrier layer, tie-line

1. 緒 言

ガスタービンやジェットエンジンのタービン動翼材には Ni 基単結晶超合金が使用されており、超高温の燃焼ガスから Ni 基単結晶超合金を保護するため、遮熱コーティング (TBC: Thermally Barrier Coating) が施されるとともに、内部冷却により基材の温度上昇を抑制している¹⁾。しかし、ガスタービンやジェットエンジンの熱効率向上を目的に、燃焼ガス温度は年々上昇しており、遮熱コーティングや冷却構造を採用しても、熱効率の向上は Ni 基単結晶超合金の融点 (1350°C 前後) によって制限される^{2,3)}。したがって、熱効率の大幅な向上を実現するには冷却そのものを不要とし、Ni 基超合金を超える耐熱性を備えた新たな超高温材料の開発が不可欠である。

Nb は融点が 2477°C であり、密度 (8570 kg/m³) が Ni のそれに近いこと、Ni 基超合金に替わる次世代の超高温材料として注目されており、Nb 基合金の開発が現在進められている^{4–8)}。しかし、Nb は耐酸化性が極めて乏しいという欠点があるため、Nb 基合金を実用化するためには耐酸化性に優れたコーティングの開発が必須である⁹⁾。

成田ら^{10–12)}は、Re 基合金相を拡散バリア層として Nb 基合金と Al リザーバ層間に挿入した構造を有する拡散バリアコーティングを提案した。著者らは、まず、拡散バリアコーティングにおける Re 基合金相として Re–Cr–Nb 系 χ 相に注目し、Nb 基合金および Al リザーバ層との共存性を明らかにするための研究を進めている。特に、燃焼ガスの高温化に伴い、さらなる超高温環境に対応する拡散バリアコーティングの高温組織安定性を検討する必要がある。その基礎となる Re を含有する状態図、例えば Re–Cr–Nb 系に関しては Balykova ら¹³⁾ が 1102°C における Re–Cr–Nb 系合金相の構造および組成を検討している。しかし、1500°C において拡

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

散バリアコーティングの高温組織安定性に必要な Re-Cr-Nb 系合金の等温断面図は未だ得られていない。

本報では、1500℃における Re-Cr-Nb 合金の相平衡とそれぞれの共役組成を、1500℃で2hおよび220hの熱処理によって実験的に決定した。また、得られた結果より Re-Cr-Nb 系における 1500℃の等温断面図を作成した。

2. 実験方法

実験には、Table 1 に示す 13 種類の組成(配合時の組成)を有する Re-Cr-Nb 合金を使用した。これらの合金は、Re 粉末(純度 99.99 mass%， Heraeus 製)，Cr 粉末(純度 99 mass%， Heraeus 製)，Nb 粉末(純度 99.9 mass%， Heraeus 製)を出発原料とし、それぞれの組成に秤量した後、加圧(荷重 502 MPa)により圧粉体(約 5 g， $\phi 13\text{ mm} \times t 6\text{ mm}$ 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(NEV-ADR-05，日新技研製)で溶解・凝固させ、得られたインゴットを垂直に分割して出発合金試料とした。

合金試料は、石英管との反応防止のために Ta 箔(純度 99.95 mass%， $t 0.03\text{ mm}$)で包んだ。Ta 箔で包んだ合金試料を $5 \times 10^{-4}\text{ Pa}$ 程度まで減圧した透明石英管($\phi 12\text{ mm}$)内に封入し、さらに透明石英管($\phi 18\text{ mm}$)内に真空封入し、石英二重カプセルとして熱処理実験に供した。なお、本研究では減圧アルゴン封入ではなく、真空封入を採用した。この理由として、予備実験で石英管内に合金試料を減圧アルゴン封入した場合、電気炉内の温度上昇により石英管が徐々に膨張したため、破裂することが予想された。また、石英二重カプセルは熱処理中に軟化し内側へ凹むように変形したものの、結果的に封入した試料の周辺のみが凸となって真空状態が維持され、さらに合金試料が Ta 箔によって石英管との反応から保護されていることを確認した。

熱処理実験は高速昇温電気炉(MSFT-1530，山田電機製)を使用し、合金試料を 1500℃で2hおよび220h保持した後、氷水中でカプセルを粉砕し急冷した。電気炉内の温度測定には R 熱電対を使用し、温度インターフェイスにノート PC を接続し電気炉内の温度を記録した。

1500℃で所定の時間熱処理後に急冷した試料を、多結晶

ダイヤモンド研磨材($\phi 9, 6, 1\text{ }\mu\text{m}$ の順)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。EPMA の分析条件は加速電圧 15 kV，照射電流 $3.6 \times 10^{-8}\text{ A}$ であり、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 間隔で点分析を行った。

3. 結果および考察

アルゴンアーク溶解により作製した合金試料は、炉床からの急速な冷却によって凝固が進行し、その結果、試料の部位によって組織が異なる。従って、本実験では合金試料の上部、中間部および下部の 3 ヶ所について、それぞれの組織観察と元素の定量分析を行った。特に、合金試料の上部については、後述するように局所的平衡が得られた。

Fig. 1(a)に試料#1(Re-30at%Cr-60at%Nb)合金、Fig. 1(b)に試料#2(Re-30at%Cr-50at%Nb)合金を 1500℃で2hの熱処理をそれぞれ施した後、水中に急冷した合金の断面ミクロ組織と各元素の濃度分布を示す。断面組織写真より、いずれの試料においても、灰色と濃灰色の組織が観察される。各元素の濃度分布の結果から、(a)および(b)は灰色の γ 相と濃灰色の Re を含有する NbCr₂ 相の二相からなっていることがわかる。Balykova ら¹³⁾は 1102℃において 5~33 at% Re を固溶する Nb(Cr, Re)₂ 相が新たな三元系化合物として存在することを報告しており、濃灰色の相は Nb(Cr, Re)₂ 相であると考えられる。なお、(b)では観察・分析面からの奥行方向を考慮した場合、特に Nb(Cr, Re)₂ 相の形状が界面に対して内部で Nb(Cr, Re)₂ 相側に湾曲していると予想されるが、各元素の濃度は相界面の極近傍を除くと、ほぼ一定になっていることがわかる。

Fig. 1 Cross sectional microstructures and concentration profiles of Re, Cr and Nb measured along lines on the alloys after heat-treatments at 1500℃ for 2 h. (a) sample # 1 (Re-30at%Cr-60at%Nb) and (b) sample # 2 (Re-30at%Cr-50at%Nb).

Table 1 Nominal compositions of alloys.

Alloy	(at%)		
	Re	Cr	Nb
# 1 (Re-30Cr-60Nb)	10	30	60
# 2 (Re-30Cr-50Nb)	20	30	50
# 3 (Re-80Cr-10Nb)	10	80	10
# 4 (Re-60Cr-25Nb)	15	60	25
# 5 (Re-30Cr-30Nb)	40	30	30
# 6 (Re-3Cr-47Nb)	50	3	47
# 7 (Re-5Cr-45Nb)	50	5	45
# 8 (Re-10Cr-40Nb)	50	10	40
# 9 (Re-65Cr-10Nb)	25	65	10
# 10 (Re-65Cr-5Nb)	30	65	5
# 11 (Re-35Cr-15Nb)	50	35	15
# 12 (Re-30Cr-5Nb)	65	30	5
# 13 (Re-25Cr-5Nb)	70	25	5

Fig. 2(a)に試料# 3 (Re-80at%Cr-10at%Nb)合金, Fig. 2(b)に試料# 4 (Re-60at%Cr-25at%Nb)合金を 1500°C で 2 h の熱処理をそれぞれ施した後, 水中に急冷した合金の断面ミクロ組織と各元素の濃度分布を示す. 断面組織写真および各

Fig. 2 Cross sectional microstructures and concentration profiles of Re, Cr and Nb measured along lines on the alloys after heat-treatments at 1500°C for 2 h. (a) sample # 3 (Re-80at%Cr-10at%Nb) and (b) sample # 4 (Re-60at%Cr-25at%Nb).

Fig. 3 Cross sectional microstructures and concentration profiles of Re, Cr and Nb measured along a line on the sample # 5 (Re-30at%Cr-30at%Nb) after heat-treatments at 1500°C for 2 h.

元素の濃度分布の結果から, (a)および(b)は α 相と Nb(Cr, Re)₂ 相の二相からなっていることがわかる. これら相内の各元素の濃度は相界面の極近傍を除くと, ほぼ一定になっている.

Fig. 3 に試料# 5 (Re-30at%Cr-30at%Nb)合金を 1500°C で 2 h の熱処理を施した後, 水中に急冷した合金の断面ミクロ組織と各元素の濃度分布を示す. 断面組織写真および各元素の濃度分布より, 灰色の相は χ 相であり, 濃灰色の相は Nb(Cr, Re)₂ 相であると考えられる. また, これら相の界面近傍をみると, Nb(Cr, Re)₂ 相内の各元素の濃度はほぼ平らになっているのに対して, χ 相内の Re と Cr 濃度はそれぞれ逆の濃度勾配が認められる. 従って, 熱処理時間 2 h の熱処理について検討した予備実験の結果から, 合金中に Re 含有量の多い χ 相が形成する試料では平衡状態を達成することができなかった. それゆえ, 本研究ではさらに 220 h の熱処理を行った. 以下に, 220 h の熱処理により得られた結果を述べる.

Fig. 4(a)に試料# 6 (Re-3at%Cr-47at%Nb)合金, Fig. 4(b)に試料# 7 (Re-5at%Cr-45at%Nb)合金, Fig. 4(c)に試料# 8 (Re-10at%Cr-40at%Nb)合金を 1500°C で 220 h の熱処理をそれぞれ施した後, 水中に急冷した合金の断面ミクロ組織と各元素の濃度分布を示す. 断面組織写真より, いずれの試料においても, 明るく見える組織と灰色の組織が隣接するような構造を有する. 濃度分布の結果から, 明るく見える χ 相と灰色の γ 相の二相からなっていることがわかる. χ 相および γ 相内の各元素の濃度は相界面の極近傍を除くと, 各元素の濃度はほぼ一定になっている.

Fig. 5(a)に試料# 9 (Re-65at%Cr-10at%Nb)合金, Fig. 5(b)に試料# 10 (Re-65at%Cr-5at%Nb)合金, Fig. 5(c)に試料# 11 (Re-35at%Cr-15at%Nb)合金を 1500°C で 220 h の熱処理をそれぞれ施した後, 水中に急冷した合金の断面ミクロ組織と各元素の濃度分布を示す. 断面組織写真および各元素の濃度分布の結果から, (a)は α 相と Nb(Cr, Re)₂ 相, (b)は α 相と χ 相の二相からなり, (c)は χ 単相からなっていることがわかる. 各相内の各元素の濃度は, いずれの試料においても, 相界面の極近傍を除くと, ほぼ一定になっている.

Fig. 6(a)に試料# 12 (Re-30at%Cr-5at%Nb)合金, Fig. 6(b)に試料# 13 (Re-25at%Cr-5at%Nb)合金を 1500°C で 220 h の熱処理をそれぞれ施した後, 水中に急冷した合金の断面ミクロ組織と各元素の濃度分布を示す. 断面組織写真より, いずれの試料においても, 明るく見える組織を濃灰色の組織が取り囲んだ構造を有する. 各元素の濃度分布の結果から, これらは χ 相と σ 相の二相からなっていることがわかる. χ 相および σ 相内の各元素の濃度は, 相界面の極近傍を除くと, ほぼ一定になっている.

本研究では, 1500°C で 2 h および 220 h の熱処理実験により得られた合金から, 各相の各元素の平衡濃度, すなわち, 共役組成を決定した. Fig. 1, Fig. 2, Fig. 4, Fig. 5 と Fig. 6 に示した結果をまとめて Table 2 に示す. 表中の括弧で与えられる数値は, 各元素の濃度分布から求めた標準誤差を示す. なお, 使用した EPMA のプローブ径と X 線の侵入深さから, X 線の発生領域は $\pm 2 \mu\text{m}$ 程度と予想され, 各相

Fig. 4 Cross sectional microstructures and concentration profiles of Re, Cr and Nb measured along lines on the alloys after heat-treatments at 1500°C for 220 h. (a) sample # 6 (Re-3at%Cr-47at%Nb), (b) sample # 7 (Re-5at%Cr-45at%Nb) and (c) sample # 8 (Re-10at%Cr-40at%Nb).

Fig. 5 Cross sectional microstructures and concentration profiles of Re, Cr and Nb measured along lines on the alloys after heat-treatments at 1500°C for 220 h. (a) sample # 9 (Re-65at%Cr-10at%Nb), (b) sample # 10 (Re-65at%Cr-5at%Nb) and (c) sample # 11 (Re-35at%Cr-15at%Nb).

間の界面近傍で濃度勾配が現れたと考えられる。従って、本研究では相と相との界面から 2 μm 以上離れた位置における濃度が相内(3~4 μm)にわたって均一であることを確認した後、それら平均した値を採用した。

Fig. 7 に、本実験の結果から作成した Re-Cr-Nb 系における 1500°C の等温断面図を示す。図中の黒丸印は各相の共

役組成であり、これらを結ぶ細い実線は実験的に決定した二相タイラインを、点線は推定により決定した各相の相境界線をそれぞれ示している。これらの結果より、以下のような傾向が見られる。すなわち、

① χ 相は γ 相、 α 相および σ 相と相平衡の関係にあり、各相の相境界線がほぼ明らかになった。

- ② γ 相の Re 固溶量は 44~45 at%Re であり, γ 相中の Cr 濃度の増加に伴い, γ 相と共役関係を有する χ 相の Cr 濃度は 1.8 at% から 9.8 at% まで増大する.
- ③ 試料# 9 の結果から, α 相は Nb(Cr, Re)₂ 相と共役関係を有し, α 相中の Re と Nb 濃度は 24.6 at%Re と 4.2 at%

Fig. 6 Cross sectional microstructures and concentration profiles of Re, Cr and Nb measured along lines on the alloys after heat-treatments at 1500°C for 220 h. (a) sample # 12 (Re-30at%Cr-5at%Nb) and (b) sample # 13 (Re-25at%Cr-5at%Nb).

Nb であり, Nb(Cr, Re)₂ 相中の Re と Cr 濃度は 28.1 at% Re と 41.9 at%Cr である.

- ④ 試料# 10 の結果から, χ 相は α 相と共役関係を有し, χ 相中の Cr と Nb 濃度は 40.8 at%Cr と 16.5 at%Nb であり, α 相中の Re と Nb 濃度は 26.4 at%Re と 3.6 at%Nb である.
- ⑤ 図中の白丸印は, 試料# 11 の結果から得られた Re-32.5at%Cr-14.6at%Nb の組成を有する χ 相を示し, χ 相領域内にプロットされている.
- ⑥ χ 相と共役関係を有する σ 相の Nb 固溶量は 2 at% である.
- ⑦ Nb(Cr, Re)₂ 相と共役関係を有する γ 相の Cr 固溶量は約 16 at% であり, 一方, Nb(Cr, Re)₂ 相中の Nb 濃度は 34.3~34.5 at% ではほぼ同じ値を有する.

Balykova ら¹³⁾は, 1102°C において Re-55at%Cr-30at%Nb 合金中に Re を含有する NbCr₂ 相, Nb(Cr, Re)₂ 相および γ 相の三相構造を有すると報告している. また, NbCr₂ 相中の Re 濃度は 6.2 at% であるのに対して, Nb(Cr, Re)₂ 相には 12.6 at%Re を含有している. しかし, NbCr₂ 相と Nb(Cr, Re)₂ 相の二相タイラインは具体的に報告されていない. 一方, 本実験の結果では試料# 1 の結果から得られた Nb(Cr, Re)₂ 相の Re 濃度が Balykova らの結果の中間的な数値を示している. それ故, 本実験では図中に示すように NbCr₂ 相と Nb(Cr, Re)₂ 相の正確な二相共存領域を明らかにすることができなかった.

4. 結 言

1500°C における Re-Cr-Nb 合金の相平衡と各相の共役組成について, アーク溶解した Re-Cr-Nb 合金を真空中で 2 h

Table 2 Terminal compositions (at%) of the γ , χ , σ , α and Nb(Cr, Re)₂ phases in a Re-Cr-Nb system obtained from the heat-treatment at 1500°C.

Sample	γ -phase			χ -phase			σ -phase			α -phase			Nb(Cr, Re) ₂ phase		
	Re	Cr	Nb	Re	Cr	Nb	Re	Cr	Nb	Re	Cr	Nb	Re	Cr	Nb
# 1	11.4 (0.2)	15.8 (0.3)	72.8 (0.4)										8.0 (0.1)	57.5 (0.9)	34.5 (0.8)
# 2	23.8 (0.6)	13.2 (0.6)	63.0 (0.9)										13.4 (0.2)	52.3 (0.4)	34.3 (0.3)
# 3										8.2 (0.1)	88.7 (0.1)	3.1 (0.3)	11.2 (0.2)	58.5 (0.3)	30.3 (0.1)
# 4										12.6 (0.4)	84.0 (0.4)	3.4 (0.5)	16.6 (0.3)	53.7 (0.6)	29.7 (0.7)
# 6	44.5 (0.7)	0.8 (0.1)	54.7 (0.7)	64.4 (0.5)	1.8 (0.3)	31.8 (0.3)									
# 7	42.9 (0.7)	2.9 (0.3)	54.2 (0.6)	62.5 (0.5)	6.2 (0.3)	31.3 (0.8)									
# 8	41.8 (0.1)	4.9 (0.2)	53.2 (0.4)	59.7 (0.4)	9.8 (0.2)	30.5 (0.4)									
# 9										24.6 (0.2)	71.2 (0.3)	4.2 (0.2)	28.1 (0.4)	41.9 (0.3)	30.0 (0.6)
# 10				42.7 (0.3)	40.8 (0.4)	16.5 (0.5)				26.4 (0.4)	70.0 (0.3)	3.6 (0.3)			
# 11				52.9 (1.0)	32.5 (0.9)	14.6 (0.6)									
# 12				67.6 (0.3)	23.2 (0.6)	9.2 (0.5)	58.3 (0.2)	39.7 (0.2)	2.0 (0.4)						
# 13				75.0 (0.6)	18.7 (0.7)	6.3 (0.5)	67.2 (0.7)	32.1 (0.4)	0.7 (0.3)

Fig. 7 Isothermal section of ternary Re-Cr-Nb system at 1500°C obtained from the present investigation.

および 220 h の熱処理後に水中急冷した合金の断面組織観察と EPMA による各元素の濃度分布の測定から、実験的に決定した。得られた結果は、以下のように要約される。

- (1) 1500℃における各相の共役組成を実験的に決定し、等温断面図を作成した。
- (2) χ 相は γ 相、 α 相および σ 相と相平衡の関係にあり、 α 相と共役関係を有する χ 相中の Cr と Nb 濃度は 40.8 at% Cr と 16.5 at% Nb である。
- (3) χ 相と共役関係を有する σ 相の Nb 固溶量は 2 at% である。
- (4) $\text{Nb}(\text{Cr}, \text{Re})_2$ 相と共役関係を有する α 相中の Re と Nb 濃度は 24.6 at% Re と 4.2 at% Nb であり、一方、 $\text{Nb}(\text{Cr}, \text{Re})_2$ 相中の Re と Cr 濃度は 28.1 at% Re と 41.9 at% Cr である。

本研究は、科研費(課題番号 21760591)からの助成を受けて実施されたものである。

文 献

- 1) J. T. DeMasi-Marcin and D. K. Gupta: Surf. Coat. Technol. **68/69**(1994) 1-9.
- 2) H. Harada: Journal of the Gas Turbine Society of Japan **31** (2003) 94-107.
- 3) Y. Tan, H. Tanaka, C. Ma, A. Kasama, R. Tanaka, Y. Mishima and S. Hanada: Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering **24**(2007) 372-381.
- 4) Y. Tan, H. Tanaka, C. Ma, A. Kasama, R. Tanaka, Y. Mishima and S. Hanada: J. Japan Inst. Metals **64**(2000) 566-570.
- 5) H. Tanaka, W. Y. Kim, M. Fujikura, R. Tanaka and Y. Mishima: J. Japan Inst. Metals **67**(2003) 385-390.
- 6) B. P. Bewlay, M. R. Jackson, J. C. Zhao and P. R. Subramanian: Metall. Mater. Trans. A **34**(2003) 2043-2052.
- 7) S. Miura, Y. Murasato, Y. Sekito, Y. Tsutsumi, K. Ohkubo, Y. Kimura, Y. Mishima and T. Mohri: Mater. Sci. Eng. A **510-511** (2009) 317-321.
- 8) Y. Li, C. Ma, H. Zhang and S. Miura: Mater. Sci. Eng. A **528** (2011) 5772-5777.
- 9) W. Kai and R. T. Huang: Oxid. MET. **48**(1997) 439-469.
- 10) M. Fukumoto, Y. Matsumuru, S. Hayashi, K. Sakamoto, A. Kasama, R. Tanaka and T. Narita: Oxid. MET. **60**(2003) 335-346.
- 11) Y. Matsumura, M. Fukumoto, S. Hayashi, A. Kasama, I. Iwanaga, R. Tanaka and T. Narita: Oxid. MET. **61**(2004) 105-124.
- 12) E. Sugiarti, Y. Wang, N. Hashimoto, S. Ohnuki and T. Narita: Mater. Trans. **52**(2011) 319-323.
- 13) Y. V. Balykova, A. V. Knyazev, É. Y. Kerimov, K. B. Kalmykov and E. M. Slyusarenko: Met. Sci. Heat Treat. **51**(2009) 411-414.