テトラーク引上炉を用いて作製した Nb-Re-Si 合金の断面組織と1150°Cにおける等温断面図の検討

齋藤 繁¹ 高島 敏行² 堀内 寿晃¹ 三浦 誠司³ 成田 敏夫^{4,*}

¹北海道科学大学寒地先端材料研究所

²北海道科学大学

³北海道大学大学院工学研究院

⁴DBC システム研究所

J. Japan Inst. Met. Mater. Vol. 82, No. 11 (2018), pp. 409-414

© 2018 The Japan Institute of Metals and Materials

Investigation of the Cross-Sectional Structure and Isothermal Section at 1150°C of a Nb-Re-Si Alloy Fabricated Using a Tetra-Arc Furnace

Shigeru Saito¹, Toshiyuki Takashima², Toshiaki Horiuchi¹, Seiji Miura³ and Toshio Narita^{4,*}

¹Laboratory of Advanced Materials for Cold Region, Hokkaido University of Science, Sapporo 006-8585

²Hokkaido University of Science, Sapporo 006-8585

³Faculty of Engineering, Hokkaido University, Sapporo 060-8628

⁴DBC System R&D Co., Ltd., Otaru 047-0261

Ternary Nb-Re-Si alloy samples were melted and pulled simultaneously in a tetra-arc furnace and rapidly water-quenched after heat treatment at 1150°C for 1200 h. The microstructures of the samples that had been water-quenched after heat treatment were observed and the Nb, Re and Si concentrations in the constituent phases were measured using an electron probe microanalyzer (EPMA). In the cross-sectional structure of the obtained alloy samples, the lower portion of the pulled part consists of Nb₅Si₃ and Nb-Re-Si ternary compound phases. By contrast, the upper portion consists of Nb₅Si₃ and Nb solid solution phases. The Nb solid-solution phase, Nb₅Si₃ and Nb-Re-Si ternary compound are in equilibrium. It was found that the solubility limit of Si in the Nb solid-solution phase ranges from 0.6 to 1.7 at%, while the solubility limit of Re in the Nb₅Si₃ phase is 1.3-2.0 at%. The maximum amount of Re in the Nb₅Si₃ phase in equilibrium with the Nb solid solution is about 0.9 at%. [doi:10.2320/jinstmet.JAW201808]

(Received May 14, 2018; Accepted July 12, 2018; Published August 24, 2018)

Keywords: niobium-rhenium-silicon, tetra-arc furnace, Nb₅Si₃ phase, niobium solid-solution phase

1. 緒 言

航空機用ジェットエンジンや発電用ガスタービ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、さらに基材の内部冷却および遮熱コーティング(TBC: Thermal Barrier Coating)を施すことにより基材の温度上昇を抑制している^{1,2)}。しかし、燃焼ガスのタービン入口温度(TIT: Turbine Inlet Temperature)は年々上昇しており、ジェットエンジンやガスタービンの熱効率向上は冷却構造や遮熱コーティングを採用してもNi基単結晶超合金の融点(1350°C前後)によって制限される³⁾。そのため、熱効率の大幅な向上を実現するためには1000°C以上でも無冷却で使用でき、Ni基単結晶超合金の耐熱性を超える新たな超高温材料の開発が不可欠である^{4,5)}。

Nbは融点が2477°Cであり、密度(8570 kg/m³)がNiのそれに近いことから、Nb基合金はNi基超合金に替わるジェットエンジンやガスタービン用次世代超高温材料として期待されてい

る。しかし、耐酸化性が極めて乏しいという欠点があり、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不可欠である⁶⁾。成田らは基材とコーティング間の各元素の相互拡散を抑制するため、Nb基合金とAlリザーバ層間にRe基合金相を挿入したコーティング構造を提案した⁷⁾。Alリザーバ層は保護的なAl₂O₃皮膜を形成し、それが剥離した際にはAlを供給することで皮膜を修復するAl供給源の役割を有する。著者らは、まず、本コーティングのRe基合金相としてRe-Nb-Si系 χ 相に注目し、Nb基合金との共存性を明らかにするための研究を進めている。一方、本コーティングはNb基合金と雰囲気中に挟まれていることから、その組織および組成が熱力学的に安定であることが望ましい。著者らは超高温環境における本コーティングの組織安定性を明らかにするため、その基礎となるNbおよびReを含有する合金系における1150°Cの等温断面図に関する一連の実験的検討を進めており^{8,9)}、いずれもアルゴンアーク溶解による合金鋳塊を出発合金試料としてきた。しかし、アルゴンアーク溶解により作製した合金鋳塊は炉床からの急速な冷却によって凝固が進行するため、合金鋳塊の部位によって合金組成や組織が異なる。

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

さらに、合金中に含有する各元素の密度差による成分偏析が生じており、長時間の熱処理実験を施しても合金鑄塊全体を均質な組織にすることができなかった¹⁰⁾。

そこで本研究では、金属等の単結晶育成を目的として使用されるテトラーク引上炉を用いて合金試料の溶解と引上を同時に行い、従来のアルゴンーク溶解で致命的な問題となっていた合金元素の密度差による成分偏析を逆に利用した試料作製を試みた。すなわち、引上試料各部での局所平衡から広い組成範囲での相平衡を明らかにすることをめくろんだ。本報ではテトラーク引上炉を用いて作製した Nb-Re-Si 三元系合金試料を熱処理後に急冷し、得られた試料の各部における断面組織および各元素の定量分析結果から Nb-Re-Si 三元系における 1150℃ の等温断面図について検討した。

2. 実 験 方 法

実験には Nb-50 at%Re-10 at%Si の組成 (配合時の組成) を有する合金試料を作製し、Nb-Re 二元系状態図¹¹⁾ より、Nb 固溶体相と χ -Re₃Nb 相の二相領域に対応する組成に Si を 10 at% 含有させた。合金試料は Nb 粉末 (純度 99.5 mass%)、Re

粉末 (純度 99.9 mass%)、Si 粉末 (純度 99 mass%) を出発原料とし、秤量・混合した後、加圧 (荷重 502 MPa) により圧粉体を作製した。圧粉体は活性ガス除去のためにチタンを備えたアルゴンーク溶解炉で溶解・凝固させた後、テトラーク引上炉 (TCA4-5HT, (株) テクノサーチ) を用いて再溶解および引上を行った。

Table 1 にテトラーク引上炉の仕様を示す。引上軸に固定した金属試料には、先端部が $\phi 5$ mm になるように面取り加工した $\phi 8$ mm の Nb 丸棒 (純度 99.9 mass%) を使用した。Fig. 1 (a) ~ (e) に、テトラーク引上炉による溶解および引上プロセスの一例を示す。Fig. 1(a) ではハース部を回転しながら 4 本の電極を用いて合金鑄塊を溶解しており、次に Fig. 1(b) に示すように引上軸を下降し、Nb 丸棒の先端を合金鑄塊表面に接触させる。その後、引上軸の引上速度を 20 mm/h に設定し、合金鑄塊を溶解しながら上昇させた。Fig. 1(c) において、引上初期には Nb 丸棒と合金溶湯の間に引上部が形成され、その後 Fig. 1(d) および (e) に示すように引上とともに引上部は徐々に細くなっている。

引上後の試料外観を Fig. 2 に示す。Nb 丸棒と合金鑄塊の間には約 20 mm の引上部が得られた。これらを Fig. 2 に示

Table 1 Specification for tetra-arc furnace.

【Furnace】	
Working pressure range, <i>P</i> /Pa	5×10^{-4} Pa
Arc electrode	4 tungsten electrodes (water cooling)
Getter electrode	1 tungsten electrode (water cooling)
Arc current, <i>I</i> /A	320 / 800 (Max.)
【Pulling shaft】	
Pulling shaft elevation speed, <i>V</i> /mm·h ⁻¹	2 - 20
Pulling shaft rotation speed, <i>N</i> /rpm	1 - 10
【Hearth】	
Heath material	Oxygen free copper (water cooling)
Rotation speed, <i>N</i> /rpm	1 - 10

Fig. 1 Photographs of the arc melting and pulling process in a tetra-arc furnace.

すように三分割に切断後、それぞれの試料を Ta 箔で包み、透明石英管内に真空封入して熱処理実験に供した。熱処理は1150℃で1200 h 保持した後、氷水中で石英カプセルを粉碎し急冷した。熱処理後の試料を二分割に切断後、切断した試料断面を多結晶ダイヤモンド研磨材(9, 6, 1 μm)により鏡面研磨し、EPMA(JXA-8230, 日本電子(株))を用いて組織観察と各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 3.0×10^{-8} A であり、試料各部の断面組織の多点組成分析を行った。なお、引上試料各部に形成された各相の組成については各 5 点の測定結果の平均値とした。

3. 結果および考察

Fig. 3 に1150℃で1200 h 保持後に急冷した Nb 丸棒／引上部界面近傍における断面ミクロ組織を示す。灰色部は Nb 丸棒であり、Fig. 3 に示すように引上部の組織は薄灰色部と濃灰色部から構成されている。各元素の定量分析結果より、薄灰色部は Nb-(18.0~20.4)at%Re-(1.2~1.7)at%Si の組成からなり、濃灰色部は Nb-(37.1~37.6)at%Si-(0.1~0.2)at%Re の組成を有していた。Fig. 4 に1150℃で1200 h 保持後に急冷した引上部の上部断面組織を示す。白色部と薄灰色部からなる粗大な組織が観察され、それらの周囲には白色部と濃灰色部からなる組織が形成されている。各元素の定量分析結果より、薄灰色部は Nb-(31.7~33.0)at%Re-(0.6~0.9)at%Si の組成からなり、濃灰色部は Nb-(37.2~37.5)at%Si-(0.6~0.7)at%Re の組成を有していた。一方、白色部は Nb-(27.2~29.0)at%Re-(10.1~12.3)at%Si の組成を有していた。Fig. 5 に1150℃で1200 h 保持後に急冷した引上部の中間部断面組織を示す。白色部と薄灰色部からなる組織は不定形かつ 100 μm 程度の幅を有しており、引上部の上部と比べて大きなサイズで形成されていることがわかる。また、それらの周囲は白色部と濃灰色部からなる組織が形成されている。各元素の定量分析結果より、薄灰色部は Nb-(33.7~35.3)at%Re-(1.0~1.4)at%Si の組成からなり、濃灰色部は Nb-(36.7~37.6)at%Si-(0.4~0.9)at%Re の組成を有していた。一方、白色部は Nb-(29.5~

Fig. 2 Photographs of the pulled ternary Nb-Re-Si alloy sample in a tetra-arc furnace.

Fig. 3 Cross sectional microstructures of the Nb/upper portion interface water-quenched after heat treatment at 1150℃ for 1200 h.

Fig. 4 Cross sectional microstructure of the upper portion of the pulled part water-quenched after heat treatment at 1150℃ for 1200 h.

Fig. 5 Cross sectional microstructure of the middle portion of the pulled part water-quenched after heat treatment at 1150°C for 1200 h.

Fig. 6 Cross sectional microstructure of the lower portion of the pulled part water-quenched after heat treatment at 1150°C for 1200 h.

Fig. 7 Cross sectional microstructures of alloy ingot water-quenched after heat treatment at 1150°C for 1200 h.

31.3)at%Re-(8.8~10.9)at%Siの組成を有していた。Fig. 6に1150°Cで1200 h保持後に急冷した引上部の下部断面組織を示す。白色部が細長い棒状かつ25 μm程度の幅を有しており、それらの周囲には濃灰色部が形成されている。各元素の定量分析結果より、白色部はNb-(29.8~31.5)at%Re-(9.2~10.3)at%Siの組成からなり、濃灰色部はNb-(36.7~37.2)at%Si-(1.3~2.0)at%Reの組成を有していた。Fig. 7に1150°Cで1200 h保持後に急冷した合金鋳塊における断面組織を示す。合金鋳塊の下部にはFig. 7(a)に示すように粗大な白色部が密

集しており、合金鋳塊の上部にはFig. 7(b)に示すように白色部と濃灰色部からなる微細な共晶組織が形成されている。各元素の定量分析結果より、白色部はNb-(30.7~33.3)at%Re-(8.5~10.1)at%Siの組成を有しており、一方、白色部と濃灰色部における分析値はNb-(13.0~16.9)at%Re-(18.6~25.8)at%Siの組成であったが、共晶組織の構成各相のサイズがEPMAの空間分解能より微細であるため、共晶組成を中心とした組成範囲を有していた。

Fig. 3~Fig. 6に示した各部における各元素の定量分析結果

Table 2 Compositions (at%) of the each phase in the pulled part.

Pulled part	Light gray phase			Dark gray phase			White phase		
	Nb	Re	Si	Nb	Re	Si	Nb	Re	Si
Nb/upper portion interface	79.7 (1.9)	18.8 (2.4)	1.5 (0.5)	62.5 (0.5)	0.2 (0.1)	37.3 (0.5)			
Upper portion	67.0 (1.0)	32.3 (1.3)	0.7 (0.2)	62.0 (0.3)	0.7 (0.1)	37.3 (0.3)	60.7 (0.8)	28.3 (1.8)	11.0 (2.2)
Middle portion	64.3 (1.7)	34.5 (1.6)	1.2 (0.4)	62.0 (0.5)	0.7 (0.5)	37.3 (0.7)	59.6 (0.3)	30.5 (1.8)	9.9 (2.1)
Lower portion				61.4 (0.4)	1.7 (0.7)	36.9 (0.5)	59.8 (1.0)	30.5 (1.7)	9.7 (1.1)

Fig. 8 Compositions of the each phase in the pulled part plotted on the isothermal section of ternary Nb-Re-Si system at 1150℃.

をまとめて Table 2 に示す。なお、表中の括弧で与えられた数値は測定誤差を示す。Fig. 8 に Table 2 に示した各部の組成をプロットした Nb-Re-Si 三元系における1150℃の等温断面図を示す。図中の各印は各部の組成であり、点線は各相の相境界線をそれぞれ推定したものである。これらの結果より、以下の傾向が見られる。

① Nb-Re-Si 三元系には、1150℃において Nb-Re-Si 三元化合物相が存在し、この相は Nb₅Si₃相および Nb 固溶体相との三相共存領域を形成する。

② Nb₅Si₃相または Nb-Re-Si 三元化合物相と共存する Nb 固溶体相中の Si 量は 0.6~1.7 at% であり、Nb 固溶体相の相境界線が明らかになった。

③ 引上部の下部では Nb₅Si₃相と Nb-Re-Si 三元化合物相の二相が共存し、引上部中の Nb 濃度の増加に伴い、上部および中間部では Nb₅Si₃相、Nb 固溶体相、Nb-Re-Si 三元化合物相の三相がそれぞれ存在する。

④ Nb-Re-Si 三元化合物相と共存する Nb₅Si₃相中の Re 量は 1.3~2.0 at%，一方、Nb 固溶体相と共存する Nb₅Si₃相中の Re 量は 0.1~0.9 at% であり、引上部中の Nb 濃度の増加に伴い、Nb₅Si₃相中の Re 固溶量が減少する。

以上の結果から、引上部の下部から上部にかけて、引上部中の Nb 濃度が図中の黒色矢印で示すように高 Nb 側へ増加

する傾向を示しており、Nb 濃度の増加に伴い引上部の部位によって共存する相が異なっている。一方、Nb-Re-Si 三元化合物相と共存する Nb₅Si₃相中の Re 濃度は約 1.7 at% であるのに対して、Nb 固溶体相と共存する Nb₅Si₃相中の Re 濃度は約 0.2 at% であり、図中の白色矢印の方向に向かって減少する傾向を示している。Miura らは Nb-Si-Re 三元系における Nb-Nb₅Si₃相平衡を明らかにしているが、その結果とよく一致している¹²⁾。また、配合時における合金組成は図中の黒色丸印で示しているが、本研究では Nb 丸棒からの Nb の溶解によって合金鑄塊中の Nb 濃度が増加したため、前述のような相平衡の関係が得られたと考えられる。配合時における合金試料の組成に関しては、Nb 丸棒を用いる場合に Nb の溶解を考慮して Re-Si 二元系合金を採用するとともに、引上軸として用いる金属試料の選定が重要になると考えられる。さらに、Yarmolyuk らは等比化合物として NbReSi (hP9)¹³⁾を報告しているが、Nb-Re-Si 三元系状態図中における化合物情報は非常に少ない。定量分析結果では各元素濃度にばらつきが見られるため、著者らが1150℃の等温断面図に関する一連の実験的検討において合金試料の局所平衡が得られた 2400 h までの再熱処理 (1200 h) を施した後に各相のタイライン組成を決定し、Nb-Re-Si 三元化合物相を同定することが今後の課題である。

4. 結 言

本研究では、テトラーク引上炉を用いて作製したNb-Re-Si 三元系合金試料を熱処理後に急冷し、得られた試料の各部における断面組織および各元素の定量分析結果からNb-Re-Si 三元系における1150℃の等温断面図について検討した。得られた結果は、以下のように要約される。

(1) Nb-Re-Si 三元系には、1150℃において三元化合物相が存在する。

(2) Nb₅Si₃相またはNb-Re-Si 三元化合物相と共存するNb 固溶体相中のSi量は0.6~1.7 at%である。

(3) Nb-Re-Si 三元化合物相と共存するNb₅Si₃相中のRe量は1.3~2.0 at%であり、一方、Nb 固溶体相と共存するNb₅Si₃相中のRe量は0.1~0.9 at%である。

(4) 引上部中のNb濃度は下部から上部にかけて増加し、共存する相は下部でNb₅Si₃相とNb-Re-Si 三元化合物相の二相、上部および中間部でNb₅Si₃相、Nb 固溶体相、Nb-Re-Si 三元化合物相の三相がそれぞれ存在し、引上部の部位によって異なる。

本研究は、JSPS 科研費JP17K06865およびJST ALCA JPM-JAL1407の助成を受けて実施されたものである。

文 献

- 1) R. Vassen, A. Stuke and D. Stover: *Journal of Thermal Spray Technology* **18**(2009) 181-186.
- 2) J. L. Smialek: *Surface and Coatings Technology* **206**(2011) 1577-1585.
- 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) MD. ZafirAlam, B. Venkataraman, B. Sarma and D. K. Das: *J. Alloy. Compd.* **487**(2009) 335-340.
- 5) I. L. Svetlov: *Inorganic Materials* **2**(2011) 307-315.
- 6) B. P. Bewlay, M. R. Jackson, J. C. Zhao and P. R. Subramanian: *Metall. Mater. Trans. A* **34**(2003) 2043-2052.
- 7) K. Saito, S. Hayashi, T. Narita, I. Iwanaga and R. Tanaka: *Mater. Sci. Forum* **522-523**(2006) 309-316.
- 8) S. Saito, T. Takashima, K. Miyama, T. Narita, T. Nagata, I. Masuda and K. Kajiura: *J. Japan Inst. Met. Mater.* **77**(2013) 424-429.
- 9) S. Saito, T. Takashima, K. Miyama and T. Narita: *J. Japan Inst. Met. Mater.* **80**(2016) 350-354.
- 10) S. Saito, K. Kurokawa, S. Hayashi, T. Takashima and T. Narita: *J. Japan Inst. Metals* **71**(2007) 608-614.
- 11) T. B. Massalski: *Binary Alloy Phase Diagrams*, 2nd ed., (ASM Int., Almere, Netherlands, 1990) pp. 2756-2757.
- 12) S. Miura, T. Hatabata, T. Okawa and T. Mohri: *Metall. Mater. Trans. A* **45**(2014) 1136-1147.
- 13) Y. P. Yarmolyuk and E. I. Gladyshevskii: *Dopov Akad Nauk Ukr RSR Ser. B* **36**(1974) 1030-1032.