



Title	1423KにおけるNi-Al-Re系の相平衡と共役組成
Author(s)	齋藤, 繁; 黒川, 一哉; 林, 重成; 高島, 敏行; 成田, 敏夫
Citation	日本金属学会誌, 71(9), 793-800 https://doi.org/10.2320/jinstmet.71.793
Issue Date	2007-09-01
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/76567
Type	article
File Information	J. Jpn Inst. Met. Mater. 71(9) 793.pdf



[Instructions for use](#)

1423 K における Ni-Al-Re 系の相平衡と共役組成

齋藤 繁¹ 黒川一哉² 林 重成³ 高島敏行¹ 成田敏夫^{3,*}

¹北海道工業大学

²北海道大学エネルギー変換マテリアル研究センター

³北海道大学大学院工学研究科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 71, No. 9 (2007), pp. 793-800

© 2007 The Japan Institute of Metals

Phase Equilibria and Tie-Lined Compositions in a Ternary Ni-Al-Re System at 1423 K

Shigeru Saito¹, Kazuya Kurokawa², Shigenari Hayashi³, Toshiyuki Takashima¹ and Toshio Narita^{3,*}

¹Hokkaido Institute of Technology, Sapporo 006-8585

²Center for Advanced Research of Energy Conversion Materials, Hokkaido University, Sapporo 060-8628

³Graduate School of Engineering, Hokkaido University, Sapporo 060-8628

Phase equilibria and compositions with tie-lines between the δ -Re, γ , γ' , β , Ni_2Al_3 as well as Re_2Al and ReAl_3 phases in a ternary Ni-Al-Re system were investigated at 1423 K by heat-treating of Ar-arc-melted Ni-Al-Re alloys in vacuum for times up to 3600 ks, followed by water-quenching and concentration measurements of Ni, Al and Re across the cross sections by using electron probe micro-analyzer (EPMA). The tie-lined compositions (at%) of each phase are summarized as follows. The δ -Re phase tie-lined with the γ phase (81.9 at%Ni, 15.9 at%Al, and 2.2 at%Re) has 18.8 at%Ni, 0.1 at%Al, and 81.1 at%Re. The δ -Re phase tie-lined with the γ' phase (77.0 at%Ni, 21.7 at%Al, and 1.3 at%Re) has 16.2 at%Ni, 0.3 at%Al, and 83.5 at%Re. The δ -Re phase tie-lined with the β phase (50.8 at%Ni, 49.1 at%Al, and 0.1 at%Re) has 5.9 at%Ni, 1.8 at%Al, and 92.3 at%Re. The Re_2Al phase tie-lined with the β phase (45.8 at%Ni, 53.2 at%Al, and 1.0 at%Re) has 4.4 at%Ni, 33.4 at%Al, and 62.2 at%Re. The ReAl_3 phase tie-lined with the Ni_2Al_3 phase (39.2 at%Ni, 60.7 at%Al, and 0.1 at%Re) has 6.2 at%Ni, 75.9 at%Al, and 17.9 at%Re at 1323 K. There is no ternary intermetallic compound in the Ni-Al-Re system at 1423 K. Solubility limits of Ni and Al in the δ -Re phase in binary alloy systems are 28.0 at%Ni and (0.1~1.2)at%Al, respectively.

(Received January 29, 2007; Accepted June 27, 2007)

Keywords: rhenium-nickel-aluminum, phase diagrams, diffusion barrier layer, aluminum reservoir layer, rhenium-aluminides, nickel-aluminides

1. 緒 言

Ni 基超合金はガスタービンやジェットエンジンなどの動翼・静翼材として使用¹⁻⁴⁾されており, Al, Cr などの拡散コーティングや MCrAlY などのオーバーレイコーティングによって高温の腐食環境から保護されている. 特に, セラミック系トップコートと MCrAlY 系ボンドコートからなる, いわゆる遮熱コーティング⁵⁻⁷⁾が施され, また, 基材内部を空気または蒸気冷却することによって基材の温度上昇を抑制している⁸⁾.

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, 現在までに年間約 20 K のペースで上昇⁹⁾しており, さらに上昇が計画されている. このような過酷な環境下では, 遮熱コーティングと冷却構造を採用しても, 基材温度は 1273 K を超えると予想される. さらに, トップコートとボンドコート界面の酸化皮膜 (Thermal Grown Oxides; TGO) によるトップコートの剥離, また, 基材とボ

ンドコートの相互拡散によるボンドコート層の組成変化, さらに, Topologically Closed Packed (TCP) 相と称される化合物の析出による基材強度の低下, などの問題¹⁰⁾がより顕在化することが懸念されている.

成田ら¹¹⁻¹³⁾は, 基材とボンドコート間の相互拡散を抑制することを目的に, Re 基合金を拡散バリア層とするコーティング皮膜を提案した. この拡散バリアコーティングは, Ni 基超合金とアルミリザーバ層 (β -NiAl と γ' -Ni₃Al 相) の間に Re-Cr-Ni 系 σ 相からなるバリア層を挿入した構造を有する.

その優れた拡散バリア特性を発揮・維持するためには, Re-Cr-Ni 系 σ 相からなるバリア層が高温・腐食環境で長時間にわたって, その構造と組成・組織が安定に維持されることが望ましい. 従って, 著者らは, 拡散バリアコーティングにおける Re-Cr-Ni 系 σ 相に注目して, 基材およびアルミリザーバ層との反応および共存性を明らかにするための研究を進めている. 拡散バリアコーティングの高温組織安定性を理解するための基礎となる Re を含有する合金の状態図, 例えば Ni-Cr-Re^{14,15)}, Ni-Al-Re¹⁶⁾, Ni-Al-Cr-Re¹⁷⁾ 等については不明な点が残されている. 著者ら¹⁸⁾は, 1423 K にお

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

る Ni-Cr-Re 系状態図, 特に, Ni を含有する σ - Re_3Cr_2 相と γ -Ni(Re, Cr) 相との共役組成について, 長時間の熱処理実験で検討し, 得られた結果と既報の実験¹⁴⁾および計算状態図¹⁵⁾との比較を行った.

本報では, Ni-Al-Re 系状態図における相平衡とそれぞれの共役組成を, 1423 K で最長 3600 ks の熱処理によって実験的に決定した. 本研究では, 宮崎ら¹⁹⁾によって報告された Ni-Al-Re 系の γ 相と γ' 相への Re の固溶限の結果と比較するとともに, 特に, β 相と Ni_2Al_3 相への Re の固溶限および δ -Re 相への Al, Ni の固溶限, さらには, Ni-Al 系の各相 (γ , γ' , β および Ni_2Al_3) と Re および Re-aluminides との相平衡について検討した. また, Re-Ni 合金と Re-Al 合金の結果から, 既報の二元系状態図との比較を行った.

2. 実験方法

実験には Table 1 に示す 6 種類の組成(配合時の組成)を有する Ni-Al-Re 合金を使用した. 合金試料 #1 は γ -Ni (fcc)¹⁵⁾ 相(以下, γ 相とする)と γ' - Ni_3Al (L1_2)¹⁵⁾ 相(以下, γ' 相とする)の二相, 合金試料 #2, #4 および #5 は β -NiAl (B2)¹⁵⁾ 相(以下, β 相とする), 合金試料 #3 は γ 単相の領域にそれぞれ対応する. なお, 比較のために, Ni_2Al_3 (D5_{13})²⁰⁾ 相に対応する合金試料 #6 も用意した.

これら合金は, Ni 粉末(純度 99.95 mass%), Al 粉末(純度 99.99 mass%), Re 粉末(純度 99.9 mass%) 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 3.6 g, $\phi 13 \text{ mm} \times t 2.5 \text{ mm}$ 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供えたアルゴンアーク溶解炉で溶解・凝固させた.

合金铸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 $5 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 程度まで減圧した透明石英管($\phi 12 \text{ mm}$)に封入し, 熱処理実験に供した. 合金試料は, 1423 K で 360 ks, 1440 ks, 2250 ks および 3600 ks まで保持した後, カプセルを水中で破砕して, 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. EPMA の分析条件は加速電圧 15 kV, 照射電流 $3.6 \times 10^{-8} \text{ A}$, $1 \mu\text{m}$ 間隔で点分析を行った. なお, 各相の濃度については各元素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($2 \mu\text{m}$)を除く相内約 $5 \mu\text{m}$ までの測定点の平均値から共役組成を決定した.

Table 1 Nominal compositions of alloys (at%).

Alloy	Ni	Al	Re
#1 : Ni-18.2Al-9.1Re	72.7	18.2	9.1
#2 : Ni-45.4Al-9.1Re	45.5	45.4	9.1
#3 : Ni- 9.1Al-9.1Re	81.8	9.1	9.1
#4 : Ni-27.3Al-9.1Re	63.6	27.3	9.1
#5 : Ni-50.0Al-9.1Re	40.9	50.0	9.1
#6 : Ni-54.5Al-9.1Re	36.4	54.5	9.1

3. 結果および考察

3.1 Ni-18.2 at%Al-9.1 at%Re 合金の組織と各元素の濃度分布

Fig. 1 は, アルゴンアーク溶解により作製した合金铸塊の断面マイクロ組織と各元素の濃度分布を示す. これより, 写真で明るく見える粒状または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. 明るく見える組織は Re と Ni を含み, Al は微量であるのに対して, 灰色と濃灰色の組織では Ni と Al を含み, Re は濃灰色の組織に向かって徐々に減少する濃度分布を示す. この組織と濃度分布から, 明るく見える組織が Re-rich な初晶デンドライトと考えられる.

1423 K で種々の時間熱処理した後に水中急冷した合金断面の組織観察と各元素の濃度分布から, 明るく見える組織は δ -Re 相(hcp)²⁰⁾であり, 灰色の組織は γ 相, 濃灰色の組織は γ' 相であることが明らかとなった. しかし, 各相内の濃度分布には濃度勾配が認められ, 2250 ks の熱処理においても, 平衡状態に達していないと判断される.

Fig. 2 に, 1423 K で 3600 ks 熱処理後に急冷した合金の断面マイクロ組織と各元素の濃度分布を示す. (a) は明るく見える δ -Re 相が濃灰色の γ' 相に囲まれた組織を有し, (b) は δ -Re 相が灰色の γ 相に囲まれた組織を有する. これにより, いずれの場合においても, γ 相と γ' 相内の各元素の濃度

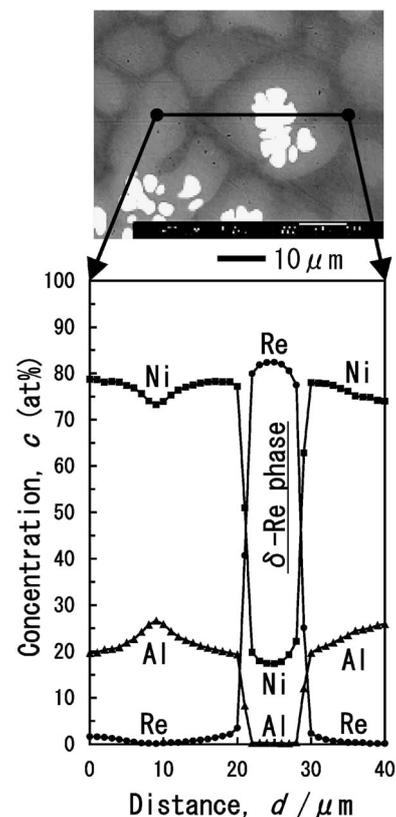


Fig. 1 Cross sectional microstructure and concentration profiles of Re, Al, and Ni measured along a line for the as-melted Ni-18.2 at%-9.1 at%Re alloy.

分布はほぼ平らになっている。δ-Re 相では γ 相および γ' 相界面の近傍(数 μm)の範囲で、Re と Ni の濃度に勾配が認められるのに対して、内部ではほぼ一定の値を示している。また、Al の含有量は、後述するように、非常に小さい。

3.2 Ni-45.4 at%Al-9.1 at%Re 合金の組織と各元素の濃度分布

Fig. 3 は、アーク溶解材の断面マイクロ組織および各元素の濃度分布を示す。これより、明るく見える組織と灰色の組織が観察される。明るく見える組織は Re と Ni および数 at% Al を含む δ-Re 相であり、灰色の組織は Ni と Al を含み、Re の含有量は非常に小さい β 相である。1423 K で 360 ks の熱処理では、β 相と δ-Re 相のいずれにおいても、濃度分布は不均一であった。

Fig. 4 は、1423 K で 2250 ks(a) と 3600 ks(b) 熱処理後に急冷した合金の断面マイクロ組織と各元素の濃度分布を示す。これより、2250 ks 熱処理後では、β 相内の各元素の濃度はほぼ平らであるのに対して、δ-Re 相では中央部と周囲で各元素の濃度勾配が認められる。一方、3600 ks 熱処理後では、相界面の近傍(2 μm)を除くと、β 相と δ-Re 相のいずれにおいても、各元素の濃度はほぼ一定になっていることがわかる。

3.3 Ni-9.1 at%Al-9.1 at%Re 合金の組織と各元素の濃度分布

Fig. 5 は、1423 K で 1440 ks の熱処理後に急冷した合金の断面マイクロ組織と各元素の濃度分布を示す。この結果から、明るく見える組織は Re と Ni および少量の Al を含有す

る δ-Re 相であり、灰色の組織は Ni と Al、数 at%Re を含む γ 相である。δ-Re 相と γ 相内の各元素の濃度は、ほぼ一定になっていることがわかる。

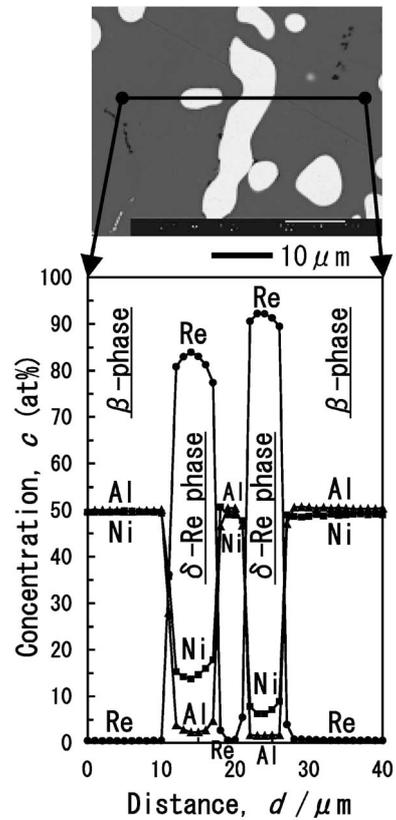


Fig. 3 Cross sectional microstructure and concentration profiles of Re, Al, and Ni measured along a line for the as-melted Ni-45.4 at%Al-9.1 at%Re alloy.

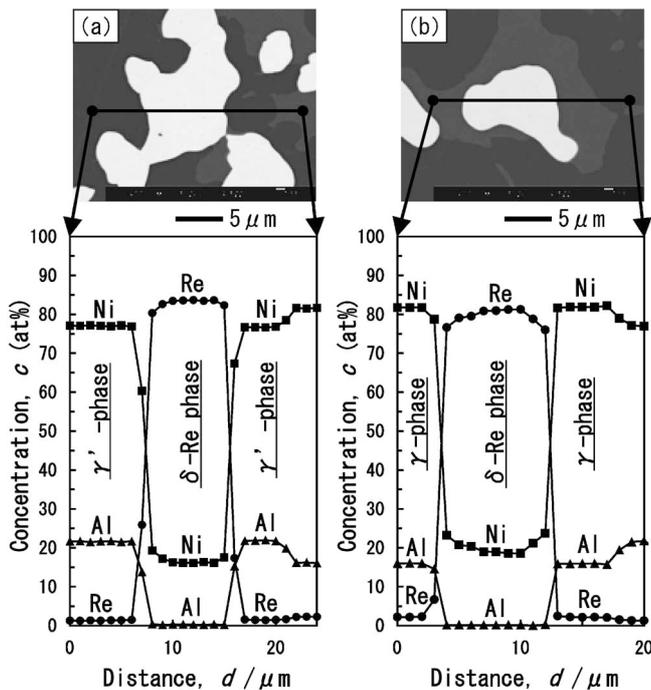


Fig. 2 Cross sectional microstructures and concentration profiles of Re, Al and Ni measured lines for the Ni-18.2 at%Al-9.1 at%Re alloy after a heat-treatment at 1423 K for 3600 ks. (a) $\gamma' / (\delta\text{-Re}) / \gamma'$, and (b) $\gamma / (\delta\text{-Re}) / \gamma$.

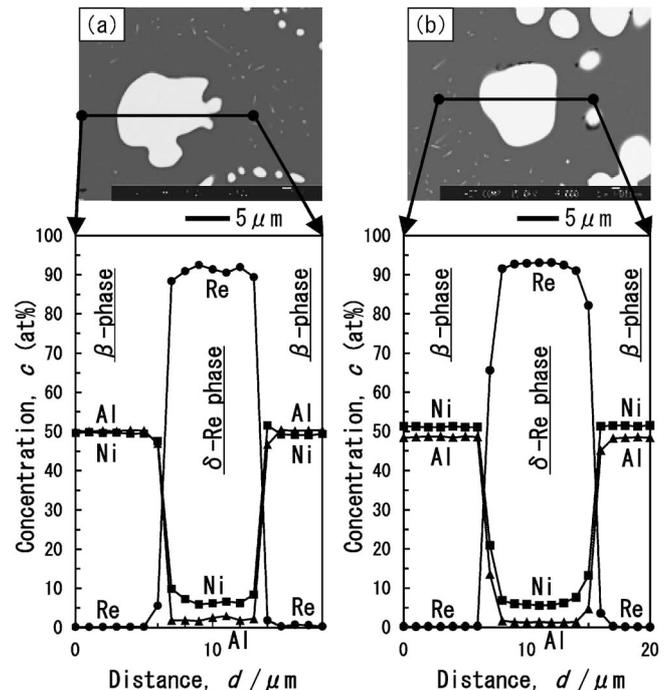


Fig. 4 Cross sectional microstructures and concentration profiles of Re, Al, and Ni measured lines for the Ni-45.4 at%Al-9.1 at%Re alloy. (a) and (b) after a heat-treatment at 1423 K for 2250 ks and 3600 ks.

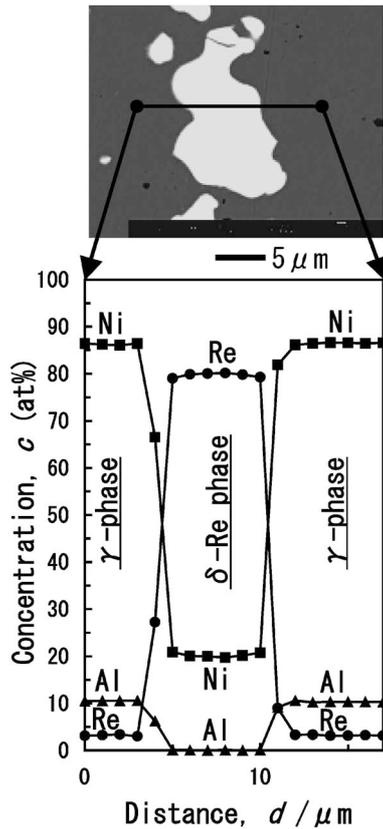


Fig. 5 Cross sectional microstructure and concentration profiles of Re, Al and Ni measured lines for the Ni-9.1 at%Al-9.1 at%Re alloy after a heat-treatment at 1423 K for 1440 ks.

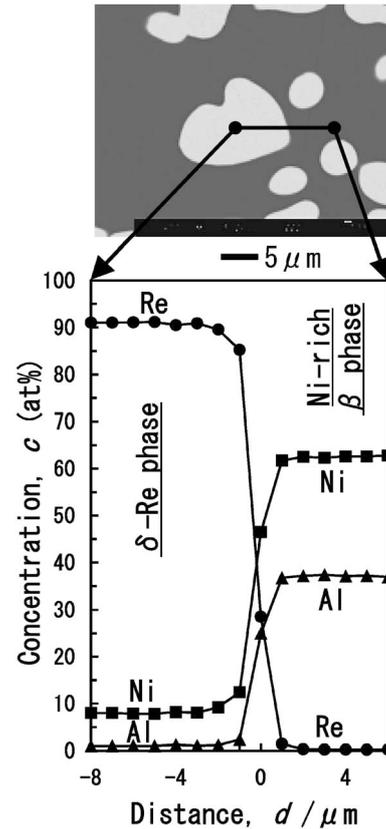


Fig. 6 Cross sectional microstructure and concentration profiles of Re, Al and Ni measured lines for the Ni-27.3 at%Al-9.1 at%Re alloy after a heat-treatment at 1423 K for 3600 ks.

3.4 Ni-27.3 at%Al-9.1 at%Re 合金の組織と各元素の濃度分布

Fig. 6 は、1423 K で 3600 ks の熱処理後に急冷した合金の断面マイクロ組織と各元素の濃度分布を示す。この結果から、明るく見える粒状の組織は Re と Ni および微量の Al を含む δ -Re 相であり、灰色の組織は Ni と Al を含む Ni-rich β 相であるが、Re の含有量は非常に小さい。 δ -Re 相と Ni-rich β 相内の各元素の濃度は、ほぼ一定になっていることがわかる。

3.5 Ni-50.0 at%Al-9.1 at%Re 合金の組織と各元素の濃度分布

Fig. 7 は、1423 K で 3600 ks の熱処理後に急冷した合金の断面マイクロ組織と各元素の濃度分布を示す。この結果から、Ni-50.0 at%Al-9.1 at%Re 合金では、Al-rich β 相と Re_2Al 相から構成され、Al-rich β 相の Re 濃度は約 1 at%Re であり、 Re_2Al 相の組成は 62.2 at%Re-33.4 at%Al-4.4 at%Ni である。なお、 δ -Re 相は観察されなかった。

3.6 各相における Re および Al 濃度の時間依存性

上記、EPMA 分析の結果から、Ni と Al を主体とする合金相 (γ , γ' , β) への Re の固溶および δ -Re 相への Al の固溶について、熱処理時間依存性を詳細に調査した。

Fig. 8 は、Ni-18.2 at%Al-9.1 at%Re 合金における δ -Re

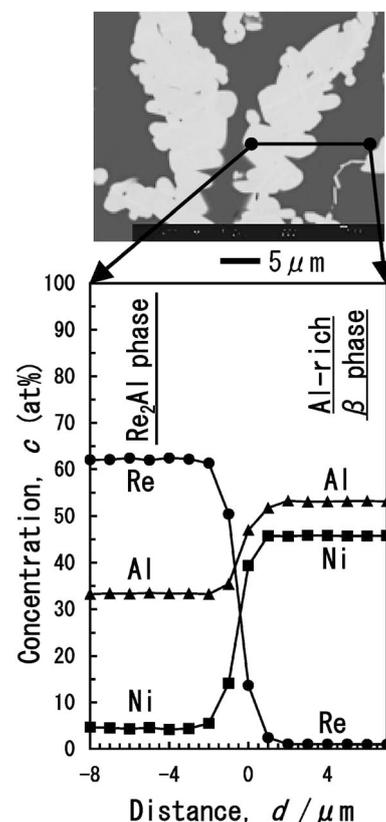


Fig. 7 Cross sectional microstructure and concentration profiles of Re, Al and Ni measured lines for the Ni-50.0 at%Al-9.1 at%Re alloy after a heat-treatment at 1423 K for 3600 ks.

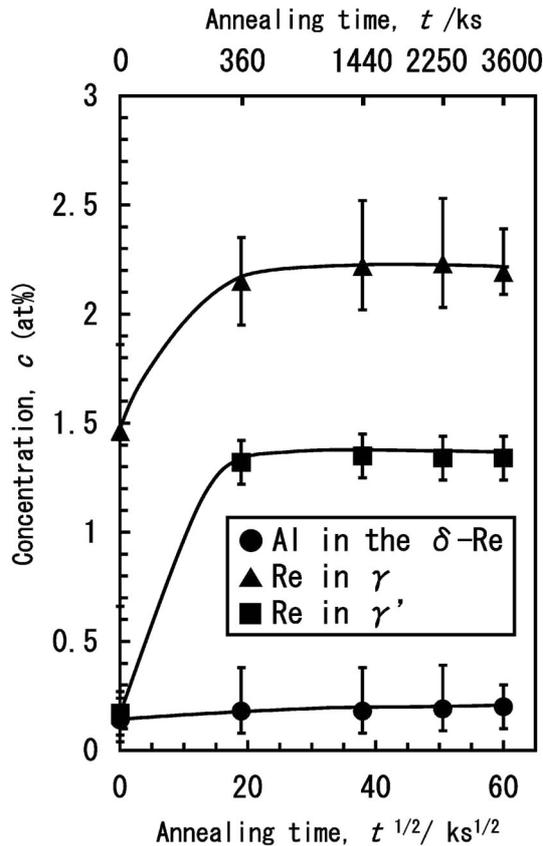


Fig. 8 Changes in concentrations of Re in γ and γ' phases and Al in the δ -Re phase as a function of annealing time for the Ni-18.2 at%Al-9.1 at%Re alloy.

相中の Al 濃度, γ 相と γ' 相中の Re 濃度の熱処理時間依存性を示す. ここで, 時間 0 ks はアーク溶解材の結果を表している. これより, δ -Re 相中の Al 濃度は, 溶解材の 0.14 at%Al から増加し, 360 ks で 0.18 at%Al になった後, 3600 ks までほぼ一定の値となっている. また, γ 相中の Re 濃度は, 溶解材の 1.46 at%Re から, 360 ks 後に 2.15 at%Re に増加し, その後 3600 ks まで, ほぼ一定の値を有する. また, γ' 相では, 溶解材の 0.17 at%Re から, 360 ks の 1.09 at% Re に増大し, その後 3600 ks までほぼ一定となっている. 3600 ks 熱処理後の Al および Re 濃度のばらつきは, いずれも 0.3 at% の範囲である.

Fig. 9(a)は, Ni-45.4 at%Al-9.1 at%Re 合金における δ -Re 相中の Al 濃度の熱処理時間依存性を示す. これより, δ -Re 相中の Al 濃度は, 溶解材の 1.63 at%Al から 1440 ks で 1.73 at%Al に増加した後, 3600 ks まで, ほぼ一定の値となっている. なお, Al 濃度のばらつきは 0.5 at%Al の範囲である. Fig. 9(b)は, β 相中の Re 濃度の熱処理時間依存性を示す. これより, β 相中の Re 濃度は, 溶解材の 0.53 at%Re から 360 ks において 0.23 at%Re に減少し, その後は, 0.2 at% の誤差範囲で 3600 ks まで, ほぼ同じ値を有する.

上述のように, 1423 K で最長 3600 ks 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. 得られた結果をまとめて Table 2 および Table 3 に示し, 表中の括弧で与えられる数値は測定誤差

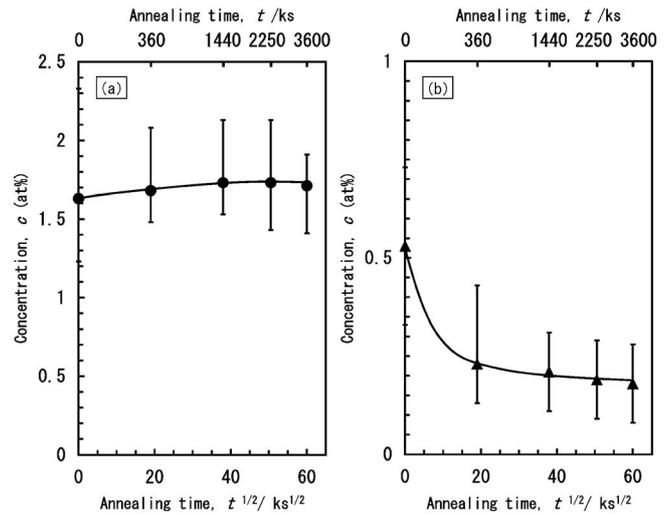


Fig. 9 Changes in concentrations of Re in β phase and Al in the δ -Re phase as a function of annealing time for the Ni-45.4 at%Al-9.1 at%Re alloy. (a) Al in the δ -Re phase, (b) Re in β phase.

Table 2 The concentrations (at%) of Re in γ and γ' phase, Re in β phase and Al in the δ -Re phase.

(a) Ni-18.2 at%Al-9.1 at%Re alloy					
Phases	0 ks	360 ks	1440 ks	2250 ks	3600 ks
Re in γ	1.46 (1.2)	2.15 (0.4)	2.22 (0.5)	2.23 (0.5)	2.16 (0.3)
Re in γ'	0.17 (0.2)	1.09 (0.3)	1.32 (0.3)	1.35 (0.3)	1.34 (0.2)
Al in the δ -Re	0.14 (0.2)	0.18 (0.2)	0.18 (0.2)	0.19 (0.2)	0.20 (0.2)
(b) Ni-45.4 at%Al-9.1 at%Re alloy					
Phases	0 ks	360 ks	1440 ks	2250 ks	3600 ks
Re in β	0.53 (0.4)	0.23 (0.3)	0.21 (0.2)	0.19 (0.2)	0.18 (0.2)
Al in the δ -Re	1.63 (1.1)	1.68 (0.6)	1.73 (0.6)	1.73 (0.7)	1.71 (0.5)

を示す. なお, Ni-Al 系の各相 (γ, γ', β) と δ -Re 相との界面近傍では, いずれの濃度分布の結果においても Re と Ni の濃度勾配が認められた. この理由としては, 使用した EPMA のプローブ径と X 線の侵入深さによるものと考えられ, X 線の発生領域は $\pm 2 \mu\text{m}$ 程度と予想される. また, 観察・分析面からの奥行方向を考慮した場合, δ -Re 相の形状は Ni-Al 系の各相 (γ, γ', β) と δ -Re 相との界面に対して内部で δ -Re 相側に湾曲していることが予想される. 従って, 本報では, Ni-Al 系の各相 (γ, γ', β) と δ -Re 相との界面から $2 \mu\text{m}$ 以上離れた位置における濃度がほぼ一定になっている値を採用することとした. Fig. 10 には, Re 濃度の外挿による平衡組成の決定方法を示し, 外挿法から決定した Re 濃度を Table 4 に示す. これより, δ -Re 相中の Re の濃度分布を δ -Re 相の界面に外挿(①)すると, 界面より $2 \mu\text{m}$ 以上離れた位置での濃度分布からの外挿(②)と垂直線との交点と比べ, 約 1~7 at% 低い値となる. 一方, 本論文で採用した値と外挿法②を用いた値は測定誤差の範囲内ではほぼ一致している.

Table 3 Terminal compositions (at%) of the δ -Re, γ , γ' , β , and Re_2Al phases in a Ni-Al-Re system obtained from the heat-treatment at 1423 K for up to 3600 ks.

Alloy	Phase	Re	Ni	Al	Re	Ni	Al	Re	Ni	Al
#1	δ -Re phase	81.1(0.4)	18.8(0.4)	0.1(0.2)	2.2(0.4)	81.9(0.3)	15.9(0.2)			
		83.5(0.3)	16.2(0.3)	0.3(0.2)				1.3(0.2)	77.0(0.5)	21.7(0.5)
	γ -phase				2.2(0.4)	82.0(0.3)	15.8(0.2)	1.3(0.2)	77.3(0.5)	21.4(0.5)
#3		79.9(0.4)	20.0(0.4)	0.1(0.2)	3.3(0.3)	86.4(0.5)	10.3(0.3)			
#2	δ -Re phase	92.3(0.4)	5.9(0.6)	1.8(0.2)	0.1(0.2)	50.8(0.4)	49.1(0.2)			
#4		90.9(0.7)	8.0(0.4)	1.1(0.3)			0.2(0.3)	62.7(0.8)	37.1(0.6)	
#5	Re_2Al phase	62.2(0.5)	4.4(0.4)	33.4(0.2)	1.0(0.2)	45.8(0.2)	53.2(0.2)			

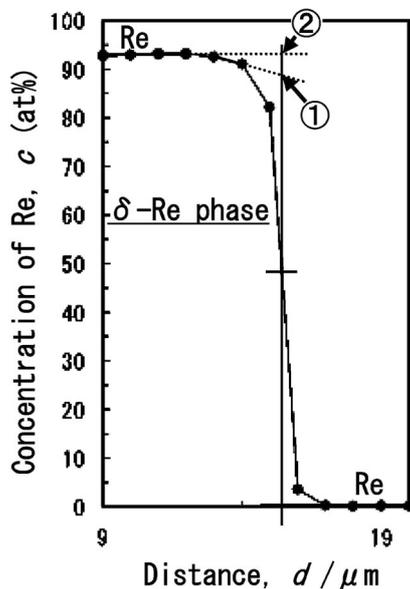


Fig. 10 The composition of equilibrium by the extrapolation of a concentration of Re.

3.7 Ni-Al-Re 系の実験状態図

Fig. 11 は、Table 3 に示した結果をもとに作成した 1423 K における Ni-Al-Re 系状態図を示す。これより、 γ , γ' , β (49 at%Al) の各相は δ -Re 相と共役関係を有し、これら各相(γ , γ' , β (49 at%Al))に含まれる Re 濃度は γ 相の 3.3 at% Re と 2.2 at% Re, γ' 相の 1.3 at% Re, β (49 at%Al) 相の 0.1 at% Re に低下する。宮崎ら¹⁹⁾は、 γ 相と γ' 相の二相領域における Re の最大固溶限(1473 K)は約 2 at%程度であると報告しており、本実験の結果とはほぼ一致する。

δ -Re 相の Ni と Al 濃度は、共役関係にある Ni-aluminides の組成に依存して変化する。すなわち、 δ -Re 相の Ni 濃度は γ (10.3 at%Al)相と平衡するときの 20.0 at%Ni, γ' (15.9 at%Al)相と平衡するときの 18.8 at%Ni から β (49.1 at%Al)相と平衡するときの 5.9 at%Ni に低下し、逆に Al 濃度は 0.1 at%Al から 1.8 at%Al に増大する。

Table 4 The concentration (at%) of Re by the various extrapolation approaches.

Alloy	method①	method②
#1 (γ'/δ -Re)	78.7	83.5
#1 (γ/δ -Re)	75.0	81.1
#2 (β/δ -Re)	88.8	93.9
#3 (δ/δ -Re)	78.8	80.0
#4 (β/δ -Re)	83.8	91.0
#5 ($\beta/\text{Re}_2\text{Al}$)	59.5	62.2

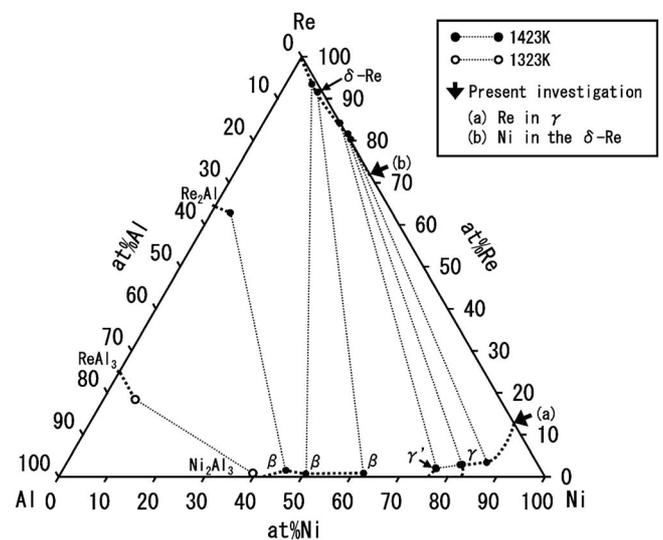


Fig. 11 Tie lines obtained in the present investigation plotted on the phase diagram of Ni-Al-Re ternary system.

試料 # 6 (Ni-54.5 at% Al-9.1 at% Re) 合金については、 Ni_2Al_3 相の融解温度が 1406 K であることを考慮して、熱処理温度を 1323 K とし、360 ks の熱処理を行った。Fig. 12 に、1323 K で 360 ks の熱処理後に急冷した試料の断面マイクロ組織と各元素の濃度分布を示す。これより、明るく見える組織は 75.9 at% Al-17.9 at% Re-6.2 at% Ni の組成を有する ReAl_3 相であり、灰色の組織は 60.7 at% Al-0.1 at% Re-39.2

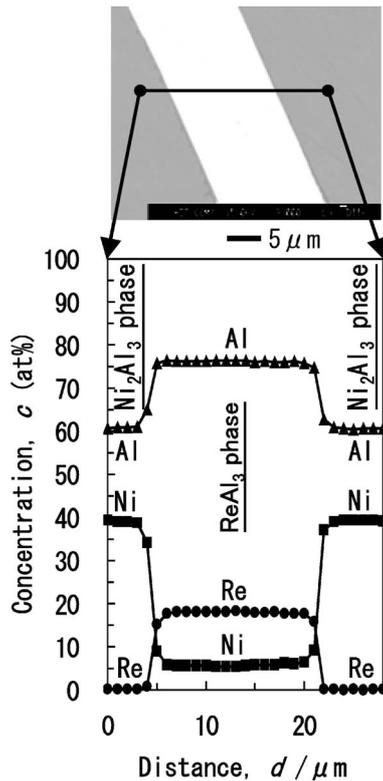


Fig. 12 Cross sectional microstructure and concentration profiles of Re, Al and Ni measured lines for the Ni-54.5 at%Al-9.1 at%Re alloy after a heat-treatment at 1323 K for 360 ks.

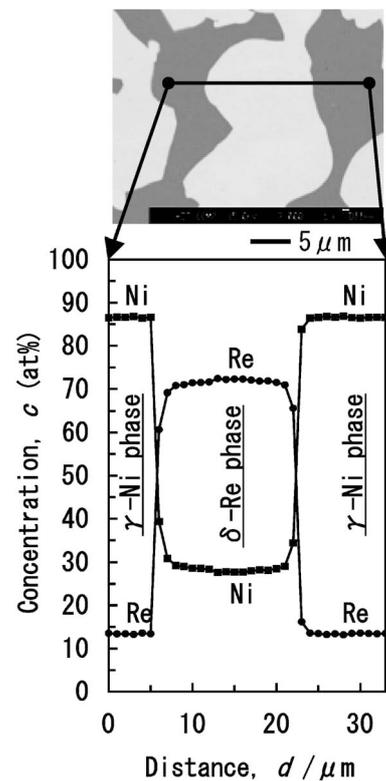


Fig. 13 Cross sectional microstructures and concentration profiles of Re and Ni measured along lines for the Re-40Ni alloy after heat-treatment at 1423 K for 8640 ks.

at%Ni の組成を有する Ni_2Al_3 相である。また、 ReAl_3 相および Ni_2Al_3 相内の各元素の濃度はほぼ一定になっていることがわかる。これより、 Ni_2Al_3 相は ReAl_3 相と共役関係を有し、Fig. 11 には試料#6 の結果も示している。

以上の結果から、本研究で決定した共役関係は Table 1 で示した配合時の合金組成と必ずしも一致しない。この理由としては、アーク溶解・凝固で铸塊の部位によって偏析が生じ、1423 K で 3600 ks の熱処理においても铸塊全体を均質化することができなかったことが考えられる。しかし、铸塊の上部については、前述のように、局所的平衡が得られており、本研究では铸塊の上部における各相の共役組成を決定した。

3.8 Re-Ni および Re-Al 二元系状態図との比較

本実験で決定した Ni-Al-Re 三元系状態図 (Fig. 11 参照) から、特に、 δ -Re 相は最大で 20 at%Ni と 1.8 at%Al をそれぞれ含む。しかし、宮崎らは δ -Re 相が γ 相と γ' 相の 3 相の共役関係を有するとき、その組成は 70.1 at%Re-23.5 at%Ni-6.4 at%Al であると報告しているが、本実験の結果とは一致しない。このような不一致は、以下に述べるように、Re-Ni 系および Re-Al 系の δ -Re 相の組成にも報告されている。すなわち、Re-Ni 系の δ -Re 相の組成については、計算状態図^{21,22}で約 10~12 at%Ni が、実験状態図^{23,24}で約 25~30 at%Ni が報告されている。また、Re-Al 系の δ -Re 相の組成については、計算状態図²⁵で約 2.8 at%Al と報告されているが、この値は 2275 K で液相と平衡する δ -Re 相の Al 濃度である。一方、実験状態図²⁶では相境界線が点線で

描かれており、具体的な数値は報告されていない。

本研究では、Re-40 at%Ni 合金を作製し、熱処理実験によって Re-Ni 系の相平衡と共役組成を決定した。Fig. 13 に、1423 K で 8640 ks の熱処理後に急冷した試料の断面ミクロ組織と Re と Ni の濃度分布を示す。これより、Re-40 at%Ni 合金では Re を含有する γ -Ni 相と Ni を含有する δ -Re 相が存在し、 δ -Re 相と γ -Ni 相内の Re および Ni の濃度はほぼ一定になっていることがわかる。その結果、 δ -Re 相の Ni 濃度は 28.0 at% (± 0.5 at%) であり、一方、 γ -Ni 相の Re 濃度は 13.4 at% (± 0.2 at%) であり、Fig. 11 にはそれぞれ矢印で示している。この結果から、Re-Ni 系の γ -Ni 相への Re の固溶限は従来の文献値^{21,22,24}と一致し、 δ -Re 相への Ni の固溶限は実験状態図^{23,24}と一致することが明らかとなった。

Re-20 at%Al 合金を作製し、 δ -Re 相への Al の固溶限を決定した。Fig. 14 に、1423 K で 8640 ks の熱処理後に急冷した試料の断面ミクロ組織と Re と Al の濃度分布を示す。これより、灰色の組織は 65.4 at%Re-34.6 at%Al (± 0.2 at%) の組成を有する Re_2Al 相であり、明るく見える δ -Re 相への Al の固溶限は、0.1~1.2 at% の範囲にあることが明らかとなった。

4. 結 論

1423 K における Ni-Al-Re 系の相平衡とそれぞれの共役組成について、アーク溶解した Ni-Al-Re 合金を真空中で最長

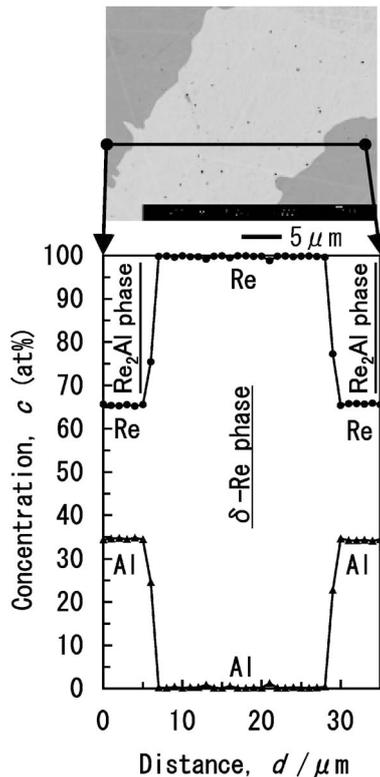


Fig. 14 Cross sectional microstructures and concentration profiles of Re and Al measured along lines for the Re-20Al alloy after heat-treatment at 1423 K for 360 ks.

3600 ks 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 Re, Ni, Al 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) Ni-Al 系の各相 (γ , γ' , β および Ni_2Al_3) と共存する Re 系合金相の共役組成は以下ようになる。

- ① γ 相 (81.9 at% Ni, 15.9 at% Al, 2.2 at% Re) は、0.1 at% Al を固溶した δ -Re 相 (18.8 at% Ni, 81.1 at% Re) と共役関係を有する。
- ② γ' 相 (77.0 at% Ni, 21.7 at% Al, 1.3 at% Re) は、0.3 at% Al を固溶した δ -Re 相 (16.2 at% Ni, 83.5 at% Re) と共役関係を有する。
- ③ 0.1 at% Re を固溶した β 相 (50.8 at% Ni, 49.1 at% Al) は δ -Re 相 (5.9 at% Ni, 1.8 at% Al, 92.3 at% Re) と、1.0 at% Re を固溶した β 相 (45.8 at% Ni, 53.2 at% Al) は Re_2Al 相 (4.4 at% Ni, 33.4 at% Al, 62.2 at% Re) と共役関係を有する。
- ④ 1323 K において、 Ni_2Al_3 (39.2 at% Ni, 60.7 at% Al, 0.1 at% Re) 相は ReAl_3 相 (6.2 at% Ni, 75.9 at% Al, 17.9

at% Re) と共役関係を有する。

(2) 1423 K における Ni-Al-Re 系状態図では、その内部に三元系化合物は存在しない。

(3) Re-Ni 系および Re-Al 系の δ -Re 相への Ni および Al の固溶限は、それぞれ 28.0 at% Ni および (0.1~1.2) at% Al である。

本研究は、文部科学省科学研究費特別推進研究(課題番号 16001004)からの研究費助成を受けて実施されたものである。

文 献

- 1) H. Harada and Y. Mitarai: Journal of the Materials Science Society of Japan **34**(1997) 63-70.
- 2) Pierre Caron and Tasadduq Khan: Aerosp. Sci. Technol **3**(1999) 513-523.
- 3) H. Harada: Journal of the Gas Turbine Society of Japan **28**(2000) 278-284.
- 4) H. Harada and T. Yokokawa: Materia Japan **42**(2003) 621-625.
- 5) Y. Kojima and H. Arikawa: Journal of the Gas Turbine Society of Japan **30**(2002) 493-496.
- 6) H. Kaneko, T. Torigoe, M. Mega, K. Takahashi and D. Izutsu: Journal of the Gas Turbine Society of Japan **30**(2002) 514-518.
- 7) H. Harada: Journal of the Gas Turbine Society of Japan **31**(2003) 94-107.
- 8) K. Fujiyama: Journal of the Materials Science Society of Japan **34**(1997) 56-62.
- 9) T. Yoshida: Journal of the Gas Turbine Society of Japan **27**(1999) 426-432.
- 10) M. Yoshida: Materia Japan **40**(2001) 340-345.
- 11) Y. Matsumura, M. Fukumoto, S. Hayashi, A. Kasama, I. Iwanaga, R. Tanaka and T. Narita: Oxid. Met **61**(2004) 105-124.
- 12) N. Narita, S. Hayashi, L. Fengqun and K. Z. Thosin: Materials Science Forum **502**(2005) 99-104.
- 13) S. Hayashi and T. Narita: Zairyo-to-Kankyo **55**(2006) 472-482.
- 14) E. M. Slyusarenko, A. V. Peristy, E. Yu. Kerimov, M. V. Sofin and D. Yu. Skorbov: J. Alloy. Compd **264**(1998) 180-189.
- 15) W. Huang and Y. A. Chang: Mater. Sci. Eng. A **259**(1999) 110-119.
- 16) V. Raghavan: Journal of Phase Equilibria and Diffusion **27**(2006) 499-500.
- 17) S. Miyazaki, Y. Murata and M. Morinaga: Tetsu-to-Hagane **80**(1994) 78-83.
- 18) S. Saito, T. Takashima, S. Hayashi and T. Narita: Submitted to J. JPN. Inst. MET.
- 19) S. Miyazaki, Y. Murata and M. Morinaga: Tetsu-to-Hagane **80**(1994) 73-77.
- 20) M. F. Singleton, J. L. Murray and P. Nash: Binary Alloy Phase Diagrams, 140-143.
- 21) A. Nash and P. Nash: Bull. Alloy Phase Diagrams **6**(1985) 348-350.
- 22) H. Okamoto: J. Phase Equilib **13**(1992) 335.
- 23) C. M. Neubauer, D. Mari and D. C. Dunand: Scr. Metall. Mater **31**(1994) 99-104.
- 24) S. Narita: Master's thesis, Graduate School of Hokkaido University, (2003).
- 25) W. Huang and Y. A. Chang: J. Phase Equilib **19**(1998) 361-366.
- 26) L. A. Cornish and M. J. Witcomb: J. Alloy. Compd **291**(1999) 117-129.