



Title	Re-Cr-Ni系における1423Kの等温状態図の実験的決定
Author(s)	齋藤, 繁; 黒川, 一哉; 林, 重成 他
Citation	日本金属学会誌, 72(2), 132-137 https://doi.org/10.2320/jinstmet.72.132
Issue Date	2008-02-01
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/76566
Type	journal article
File Information	J. Jpn Inst. Met. Mater. 72(2) 132.pdf



Re-Cr-Ni系における1423 Kの等温状態図の実験的決定

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. 72, No. 2 (2008), pp. 132-137

© 2008 The Japan Institute of Metals

Experimental Determination of Isothermal Phase Diagram at 1423 K in the Ternary Re-Cr-Ni System

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

Compositions with tie-lines between the γ , α , σ , and δ phases in a ternary Re-Cr-Ni system were investigated by heat-treating various ternary Re-Cr-Ni alloys in vacuum at 1423 K for a variety of heating times up to 2500 h. The microstructures of the Re-Cr-Ni alloys that had been water-quenched after heating were observed and their Re, Cr and Ni concentration profiles were measured using an electron probe micro-analyzer (EPMA). It was found that a very long heat treatment was required to obtain equilibrium compositions of Ar-arc-melted Re-Cr-Ni alloys.

The tie-line compositions (at%) of each phase at 1423 K were experimentally determined, and an isothermal phase diagram was constructed. From these results, the γ , α , and σ phases of the three-phase coexistence state were found to have the following compositions: γ phase (3.0 at%Re, 45.6 at%Cr, and 51.4 at%Ni), α phase (16.1 at%Re, 75.2 at%Cr, and 8.7 at%Ni), and σ phase (16.3 at%Re, 60.3 at%Cr, and 23.4 at%Ni). In addition, the γ , σ , and δ phases have the following compositions: γ phase (13.3 at%Re, 18.1 at%Cr, and 68.6 at%Ni), σ phase (54.6 at%Re, 24.2 at%Cr, and 21.2 at%Ni), and δ phase (70.2 at%Re, 6.0 at%Cr, and 23.8 at%Ni).

The solubility limits of Ni in the σ phase increased from 19 at%Ni to 24 at%Ni, as the Cr content in the σ phase with a tie-line with the γ phase increased from 23 at%Cr to 61 at%Cr.

(Received October 22, 2007; Accepted November 29, 2007)

Keywords: rhenium-chromium-nickel, phase equilibrium diagram, sigma 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熱効率向上を目的に、燃焼ガス温度は上昇する傾向¹⁾にあり、燃焼ガスのタービン入口温度(TIT)は現在1973 K²⁾が計画されている。このような超高温の燃焼ガスから、動翼・静翼材に使用されているNi基超合金を保護するため、遮熱コーティング³⁾(TBC)が施されているものの、保護的なスケール形成に必要となるAlの基材側への内方拡散^{4,5)}や耐酸化性に悪影響を与えるNi, Ta等のコーティング側への外方拡散⁵⁾は耐酸化性の劣化や基材の強度低下⁶⁾等を顕在化させる。また、遮熱コーティングと水蒸気冷却構造⁷⁾を採用しても、基材温度は1273 Kを超えると予想されることから、高温強度に優れたNi基単結晶超合金の開発^{8,9)}が進められている。一般に、レニウム

(Re)は高温強度特性を向上させる元素としてNi基超合金に添加され、Ni基超合金の高温強度を向上させるにはRe添加量を増加することが有効である¹⁰⁾ことが知られている。

成田らはReを主体としたRe-Cr-Ni系 σ 相を拡散バリアとするコーティング皮膜¹¹⁾を提案した。このコーティングは、Ni基超合金とアルミリザーバ層の間に挿入された構造を有し、基材とコーティング間の相互拡散を抑制することにより、優れた耐酸化性が期待される。一方、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¹²⁾。著者らはRe-Cr-Ni系 σ 相に注目し、その拡散バリア層への応用について研究を進めている。Ni基超合金とアルミリザーバ層に挟まれている拡散バリア層の高温組織安定性¹³⁾を理解するための基礎となるRe-Cr-Ni系の状態図について実験的検討を行った。前報¹⁴⁾では、Niを含有する σ -Re₃Cr₂相と γ -Ni(Re, Cr)相との共役組成について、1423 Kで長時

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

間の熱処理実験により得られた結果と既報の実験および計算状態図との比較を行った. 本報では, Re-Cr-Ni 系合金に含まれる γ , α , σ および δ の相平衡とそれぞれの共役組成を, 1423 K で最長 2750 h 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-Ni 系における 1423 K 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 8 種類の組成(配合時の組成)を有する Re-Cr-Ni 合金を使用した. Huang らの計算状態図¹⁵⁾より, 合金試料 #1 は γ 相と α 相の二相, 合金試料 #2, #4 および #5 は γ 相と α 相の二相, 合金試料 #6 は γ 相, α 相, σ 相の三相領域に対応する. 一方, Slyusarenko らの実験状態図¹⁶⁾より, 合金試料 #7 は γ 相, σ 相, δ 相の

三相, 合金試料 #3 と #8 は σ 相, δ 相の二相領域にそれぞれ対応する.

これら合金は, Re 粉末(純度 99.9 mass%), Cr 粉末(純度 99.99 mass%), Ni 粉末(純度 99.95 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 2.2 g, $\phi 13$ mm $\times$ $t 2.5$ 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, 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.

二分割材の片方は溶解材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($\phi 12$ mm)内に封入し, 熱処理実験に供した. 合金試料を 1423 K で最長 2750 h (約 114 日)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を, 多結晶ダイヤモンド研磨材($\phi 9, 6, 1 \mu\text{m}$ 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 3.6×10^{-8} A であり, $1 \mu\text{m}$ 間隔で点分析を行った.

3. 結果および考察

Fig. 1(a)に試料 #1 (Re-75 at%Cr-22 at%Ni) 合金, Fig. 1(b)に試料 #2 (Re-63 at%Cr-9 at%Ni) 合金, Fig. 1(c)に試料 #3 (Re-17 at%Cr-23 at%Ni) 合金を 1423 K で 1500 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マイ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観察

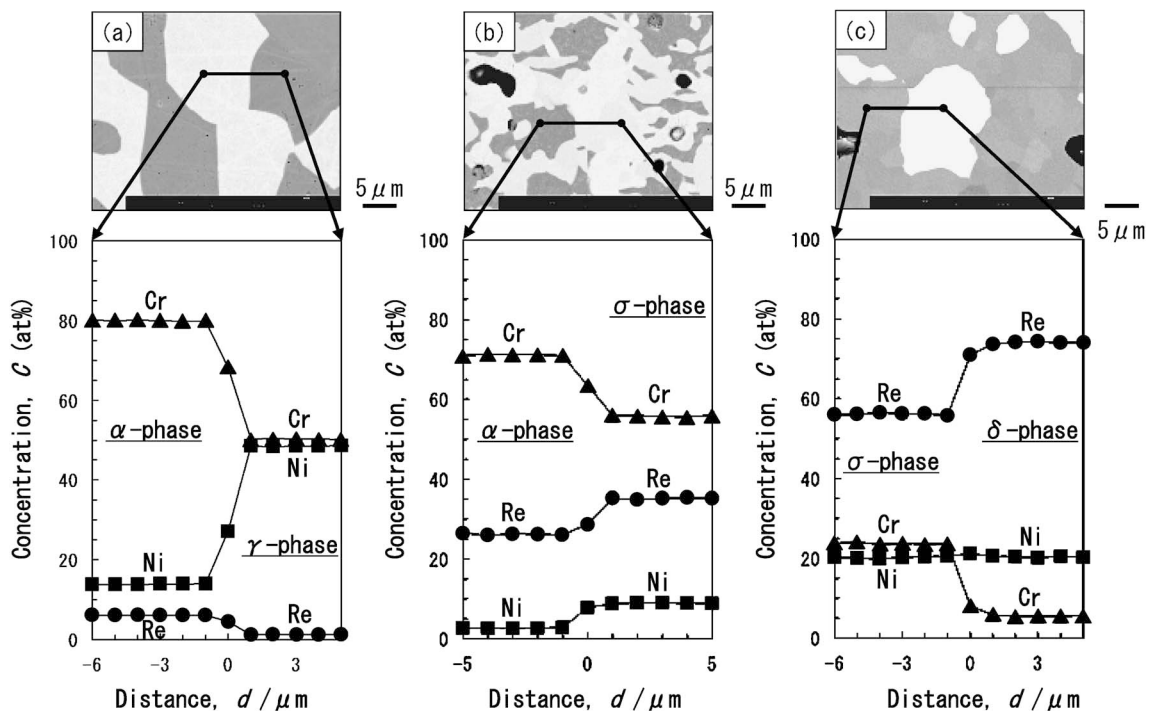


Fig. 1 Cross sectional microstructures and concentration profiles of Re, Cr and Ni measured along lines for the alloys after heat-treatments at 1423 K for 1500h. (a) sample #1 (Re-75 at%Cr-22 at%Ni), (b) sample #2 (Re-63 at%Cr-9 at%Ni) and (c) sample #3 (Re-17 at%Cr-23 at%Ni).

される．各元素の濃度分布の結果から，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ことがわかる．また，(a)では γ 相と α 相，(b)では α 相と σ 相，(c)では σ 相と δ 相の二相組織となっている．

Fig. 2(a)に試料#4(Re-60 at%Cr-18 at%Ni)合金，Fig. 2(b)に試料#5(Re-65 at%Cr-15 at%Ni)合金を1423 Kで2000 hの熱処理をそれぞれ施した後，水中に急冷した合金

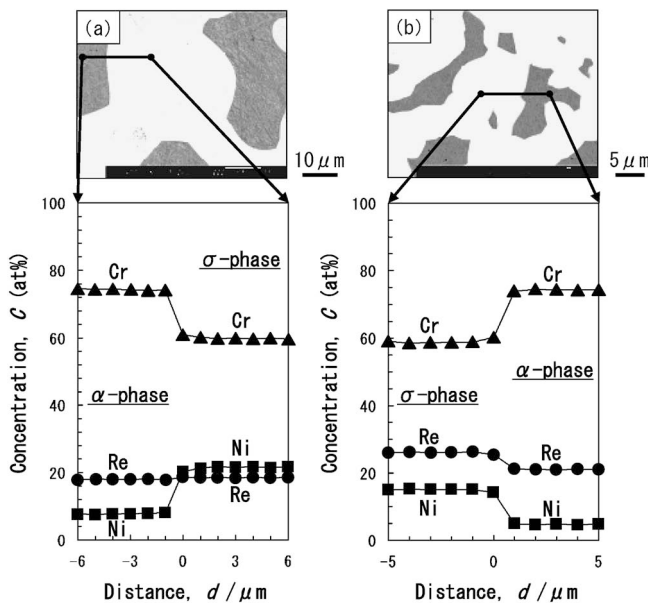


Fig. 2 Cross sectional microstructures and concentration profiles of Re, Cr and Ni measured along lines for the alloys after heat-treatments at 1423 K for 2000 h. (a) sample #4(Re-60 at%Cr-18 at%Ni) and (b) sample #5(Re-65 at%Cr-15 at%Ni).

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)と(b)には明るく見える σ 相と灰色の α 相が存在し， σ 相の組成は，(a)では18.5 at%Re, 59.8 at%Cr, 21.7 at%Niであり，(b)では26.1 at%Re, 58.8 at%Cr, 15.1 at%Niである．また，これら σ 相および α 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ことがわかる．

Fig. 3に，試料#6(Re-60 at%Cr-28 at%Ni)合金を1423 Kで2000 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．断面組織写真より，明るく見える組織に灰色の組織および濃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，(a)は α 相と σ 相，(b)は α 相と γ 相，(c)は γ 相と σ 相のそれぞれ二相からなることがわかり，Fig. 3の組織は三相からなることがわかる．各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. 4に，試料#7(Re-15 at%Cr-55 at%Ni)合金を1423 Kで2500 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．この結果から，写真で明るく見える組織と灰色の組織を，濃灰色の組織が取り囲んだ構造を有する．また，明るく見える組織は70.2 at%Re, 6.0 at%Cr, 23.8 at%Niを含む δ 相であり，灰色の組織は54.6 at%Re, 24.2 at%Cr, 21.2 at%Niを含む σ 相である．一方，濃灰色の組織は13.3 at%Re, 18.1 at%Cr, 68.6 at%Niを含む γ 相である．相内の各元素の濃度は δ 相と σ 相， γ 相と σ 相および γ 相と δ 相の界面の極近傍を除くと，いずれもほぼ一定の値を示している．

Fig. 5に，試料#8(Re-20 at%Cr-10 at%Ni)合金を1423

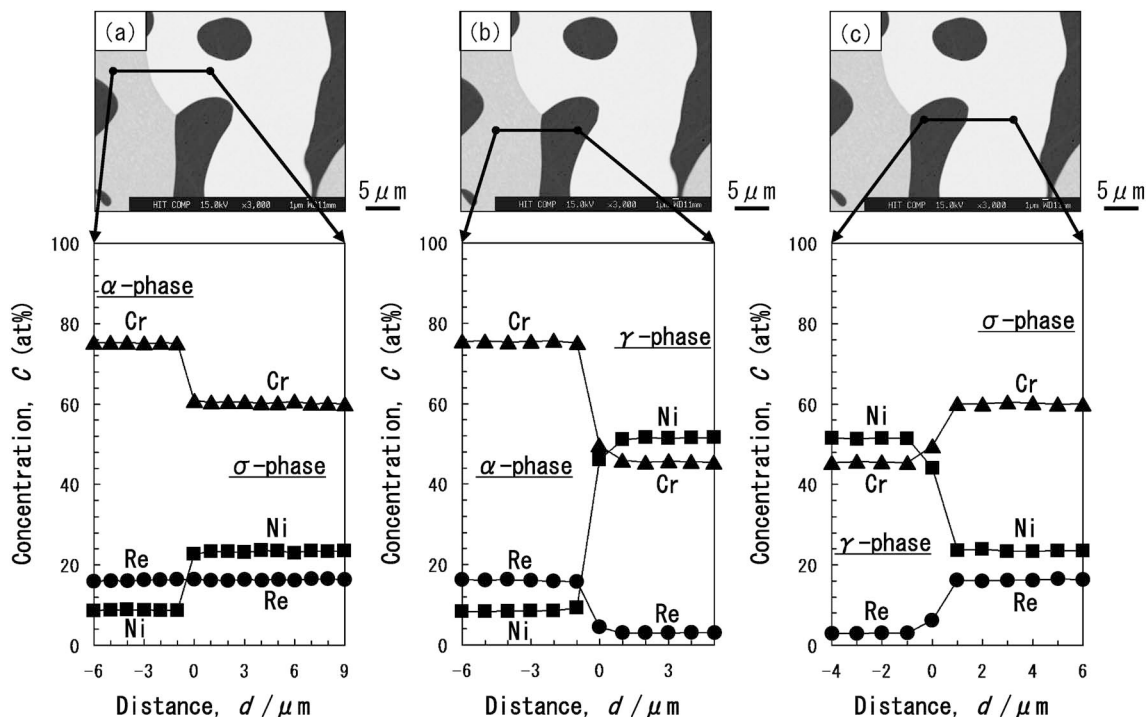


Fig. 3 Cross sectional microstructures and concentration profiles of Re, Cr and Ni measured along lines on the sample #6(Re-60 at%Cr-28 at%Ni) after heat-treatments at 1423 K for 2000 h. (a) α/σ , (b) α/γ and (c) γ/σ .

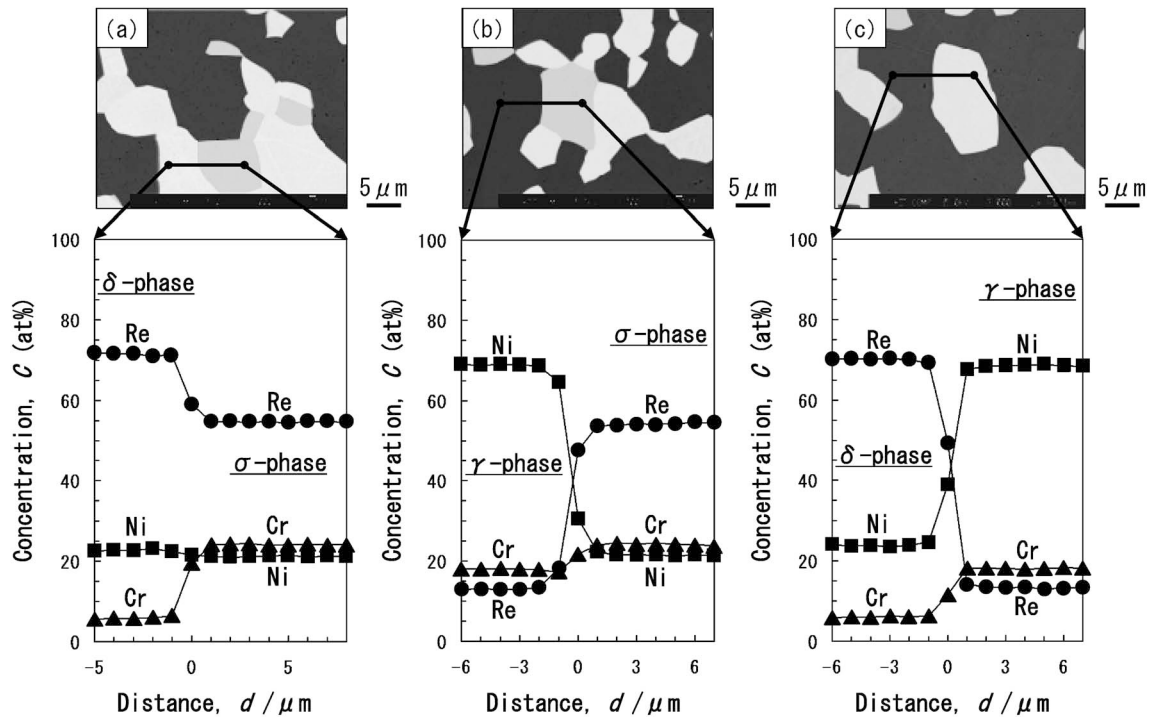


Fig. 4 Cross sectional microstructures and concentration profiles of Re, Cr and Ni measured along lines on the sample #7 (Re-15 at%Cr-55 at%Ni) after heat-treatments at 1423 K for 2500 h. (a) δ/σ , (b) γ/σ and (c) γ/δ .

K で 2750 h の熱処理を施した後、水中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、明るく見える組織は δ 相であり、灰色の組織は σ 相である。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、1423 K で最長 2750 h (約 114 日) 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. 3, Fig. 4 と Fig. 5 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 $\pm 2 \mu\text{m}$ 程度と予想されることから、各相間の界面近傍で濃度勾配が現れたと考えられる。また、観察・分析面からの奥行方向を考慮した場合、特に σ 相および δ 相の形状が界面に対して内部でそれらの相側に湾曲している影響も予想される。従って、本報では、相と相との界面から $2 \mu\text{m}$ 以上離れた位置における濃度が相内 (約 $5 \mu\text{m}$) 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. 6 に Huang らによる 1423 K の計算状態図¹⁵⁾を、Fig. 7 に Slyusarenko らによる 1425 K の実験状態図¹⁶⁾を示し、Table 2 に示した各相の共役組成を白丸印でそれぞれ示す。本実験の結果から、 γ 相、 α 相、 σ 相の三相共存領域は計算状態図に、一方、 α 相の相境界線および γ 相、 σ 相、 δ 相の三相三角形は実験状態図のそれに近い。Slyusarenko らは、Cr-46 at%Ni 合金と Re-50 at%Ni 合金ならびに Ni-40 at%Cr 合金と Re-40 at%Ni 合金を 1425 K で 180 および 360 ks の拡散対実験を行った。しかし、 σ 相あるいは δ 相内の濃度の均質化を 1423 K で達成するためには、本実験のように長

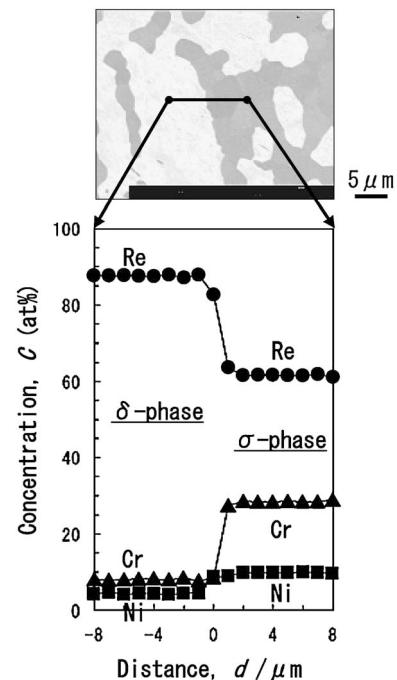


Fig. 5 Cross sectional microstructure and concentration profiles of Re, Cr and Ni measured along lines on the sample #8 (Re-20 at%Cr-10 at%Ni) after heat-treatments at 1423 K for 2750 h.

時間の熱処理が必要であると考えられる。

Fig. 8 に、本実験の結果から作成した Re-Cr-Ni 系における 1423 K の等温断面図を示す。図中の白丸印は各相の共役組成を示し、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示す。なお、 γ 相と σ 相および δ 相の共役組成は前報¹⁴⁾の結果を用いた。また、太い実線は実験的に決定

Table 2 Terminal compositions (at%) of the γ , α , σ and δ phases in Re–Cr–Ni system obtained from the heat-treatment at 1423 K.												
Sample	γ -phase			α -phase			σ -phase			δ -phase		
	Re	Cr	Ni	Re	Cr	Ni	Re	Cr	Ni	Re	Cr	Ni
#1	1.2(0.1)	50.3(0.2)	48.5(0.2)	6.1(0.1)	80.0(0.2)	13.9(0.2)						
#2				26.4(0.4)	71.0(0.5)	2.6(0.2)	35.1(0.5)	55.9(0.5)	9.0(0.3)			
#3							56.2(0.6)	23.8(0.5)	20.0(0.5)	74.0(0.8)	5.6(0.3)	20.4(0.6)
#4				17.9(0.4)	74.4(0.3)	7.7(0.3)	18.5(0.4)	59.8(0.6)	21.7(0.3)			
#5				21.0(0.1)	74.2(0.1)	4.8(0.1)	26.1(0.2)	58.8(0.5)	15.1(0.3)			
#6	3.0(0.1)	45.6(0.3)	51.4(0.2)	16.1(0.2)	75.2(0.3)	8.7(0.1)	16.3(0.2)	60.3(0.7)	23.4(0.5)			
#7	13.3(0.4)	18.1(0.3)	68.6(0.5)				54.6(0.3)	24.2(0.4)	21.2(0.3)	70.2(0.3)	6.0(0.3)	23.8(0.5)
#8							61.5(0.5)	28.6(0.7)	9.9(0.3)	87.6(0.5)	8.1(0.5)	4.3(0.4)

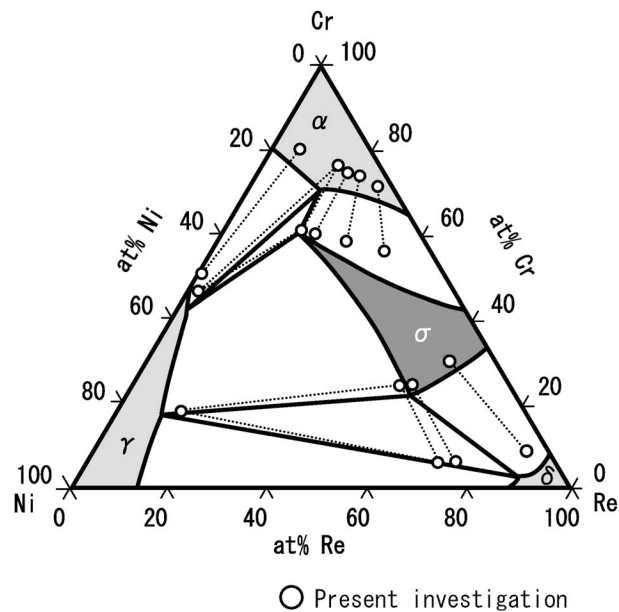


Fig. 6 Tie lines obtained in the present investigation plotted on the phase diagram of ternary Re–Cr–Ni system reported by Haung et al¹⁵⁾.

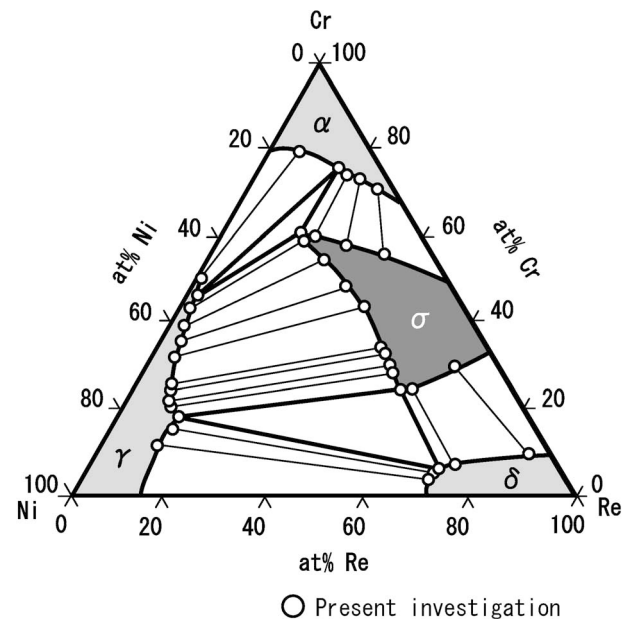


Fig. 8 Isothermal section of ternary Re–Cr–Ni system at 1423 K obtained from the present investigation.

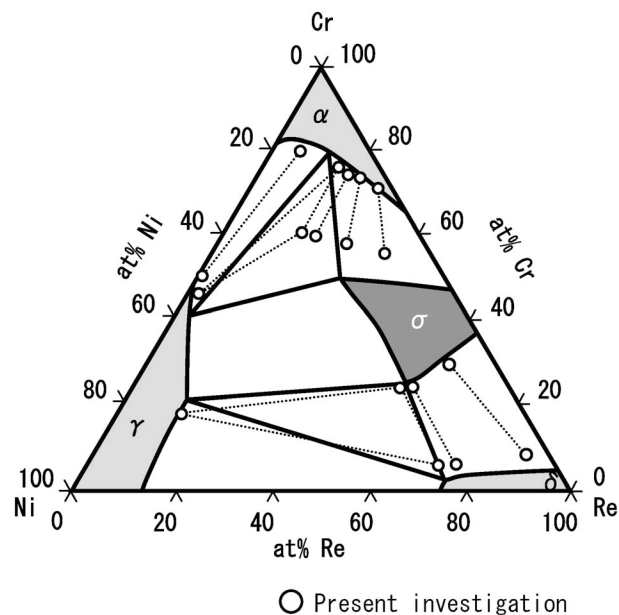


Fig. 7 Tie lines obtained in the present investigation plotted on the phase diagram of ternary Re–Cr–Ni system reported by Slyusarenko et al¹⁶⁾.

した三相共存領域および相境界線を示す．これより， σ 相は γ 相， α 相および δ 相と相平衡の関係にあり，(γ , α , σ)および(γ , σ , δ)三相共存領域と各相の相境界線が明らかになった． σ 相中の Ni 固溶量が 19.5～23.4 at% であり， α 相と共役関係を有する σ 相の Cr 濃度は Ni 固溶量の増加に伴い，23.8 at% から 60.3 at% まで増大する．

5. 結 言

Re–Cr–Ni 系における 1423 K の等温状態図について，アーク溶解した Re–Cr–Ni 合金を真空中で最長 2750 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 Re, Cr および Ni の濃度分布の測定から検討した．得られた結果は以下のように要約される．

- (1) アーク溶解した Re–Cr–Ni 合金は，平衡組成を得るために長期間の熱処理を要した．
- (2) 1423 K 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．
- (3) 三相共存状態の γ , α , σ の各相は γ 相 (3.0 at% Re,

45.6 at%Cr, 51.4 at%Ni), α 相 (16.1 at%Re, 75.2 at%Cr, 8.7 at%Ni), σ 相 (16.3 at%Re, 60.3 at%, 23.4 at%Ni) の組成を有し, 一方, γ 相, σ 相, δ 相の各相は γ 相 (13.3 at%Re, 18.1 at%Cr, 68.6 at%Ni), σ 相 (54.6 at%Re, 24.2 at%Cr, 21.2 at%Ni), δ 相 (70.2 at%Re, 6.0 at%Cr, 23.8 at%Ni) の組成を有した.

(4) σ 相への Ni 固溶量は 19~23 at% であり, γ 相と共役関係を有する σ 相の Cr 濃度は Ni 固溶量の増加に伴い, 23 at% から 61 at% まで増大した.

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: *Ferrum* **7** (2002) 153-159.
- 2) A. Hisamastu, A. Nitta, M. Nakayama, Y. Torigoe, K. Mori, I. Okada, T. Hino, T. Kameda, Y. Ito, H. Arikawa, Y. Kojima and K. Nishi: Report of the 123 rd Committee on the Heat-Resisting Materials and Alloys, Japan Society for the Promotion of Science **43** (2002) 325-340.
- 3) H. Arikawa and Y. Kojima: *Journal of the Surface Finishing Society of Japan* **52** (2001) 11-15.
- 4) Z. D. Xiang, J. S. Burnell-Gray and P. K. Datta: *J. Mater. Sci* **36** (2001) 5673-5682.
- 5) J. H. Chen and J. A. Little: *Surface and Coatings Technology* **92** (1997) 69-67.
- 6) A. Aoki, M. Arai, M. Hosoya, T. Masaki, Y. Koizumi, T. Kobayashi and H. Harada: Report of the 123 rd Committee on the Heat-Resisting Materials and Alloys, Japan Society for the Promotion of Science **43** (2002) 257-263.
- 7) Y. Tsukuda, E. Akita, Y. Iwasaki, H. Kawada and K. Tsukagoshi: *Thermal and Nuclear Power* **51** (2000) 685-692.
- 8) Y. Yoshioka: *Ferrum* **11** (2006) 625-630.
- 9) FIFTH GENERATION NICKEL BASE SINGLE CRYSTAL SUPERALLOY TMS-196, Developed under NIMS/IHI collaboration.
- 10) R. Hashizume, A. Yoshinari, Y. Murata and M. Morinaga: *Tetsu-to-Hagane* **90** (2004) 518-525.
- 11) T. Narita, M. shouji, Y. Hisamatsu, D. Yoshida, M. Fukumoto and S. Hayashi: *High-Temperature Corrosion and Protection* 2000, (2000) 351-357.
- 12) S. Hayashi and T. Narita: *Materia Japan* **46** (2007) 225-228.
- 13) Y. Wang, S. Ohnuki, S. Hayashi, T. Yoshioka, M. Hara and T. Narita: *Mater. Trans* **48** (2007) 127-132.
- 14) S. Saito, K. Kurokawa, T. Takashima, S. Hayashi and T. Narita: *J. JAPAN Inst. METALS* **71** (2007) 608-614.
- 15) W. Huang and Y. A. Chang: *Mater. Sci. Eng* **A259** (1999) 110-119.
- 16) E. M. Slyusarenko, A. V. Peristy, E. Yu. Kerimov, M. V. Sofin and D. Yu. Skorbov: *J. Alloy. Compd* **264** (1998) 180-189.