

Ni₃Al(γ' 相)におけるReの占有サイトと Ni-Al-Re三元系の γ - γ' 相平衡

宮崎 省吾*・村田 純教*²・森永 正彦*²

Site Occupancy of Re Atoms in Ni₃Al(γ') and γ - γ' Phase Equilibria in Ni-Al-Re Ternary Alloys

Shogo MIYAZAKI, Yoshinori MURATA and Masahiko MORINAGA

Synopsis : Alloying behaviour of (rhenium) Re in Ni-based superalloys was investigated experimentally. Firstly, the site preference of Re Atoms in Ni₃Al(γ') which is a main strengthening phase in the superalloys, was determined by the ALCHEMI. Secondly, the partitioning ratios of alloying elements between the γ and the γ' phases, and also the phase stability in a Ni-Al-Re ternary system were examined by the EPMA analysis and the microstructural observation as well. As the result, it was shown that Re atoms located preferably in the Al site with about 53~78% occupation fraction in the Ni₃Al-2mol% Re compound. The trend of the partitioning of Re atoms into the γ' phase decreased with increasing Re in Ni-Al-Re ternary alloys. In addition, the α -phase which is a Re-rich solid solution, precipitated in the Ni-Al-Re ternary alloys containing more than 2mol% Re.

Key words : Ni-based superalloy ; ALCHEMI ; partitioning ratio ; phase diagram.

1. 緒言

高温、腐食環境で用いられるNi基超合金において、一般に、高温強度を向上させる元素は耐高温腐食性を劣化させ、逆に、耐高温腐食性に有効な元素は高温強度を劣化させることが知られている。たとえば、前者の例はW, Moであり、後者の例はCrである¹⁾。これに対し、Ni基単結晶超合金へのReの微量添加は、合金の高温強度特性と耐高温耐食性を共に向上させる²⁾。このことは、Ni基超合金の高温特性を向上させるには、Re添加量を増加させることが有効であることを示唆している。しかしながら、超合金へのReの添加量の限界や、合金中でのReのふるまいについてはほとんど知られていない。それを明らかにするために、(1) γ' 相の基本系であるNi₃Al化合物におけるReの占有サイト、(2)Ni-Al-Re三元系における γ と γ' 相へのReの分配比、を明確にすることが必要である。

Ni₃Al (L1₂) 化合物における各元素の占有サイトについては、Ni-Al-X三元系状態図におけるL1₂構造の領域の広がりやGuardとWestbrook³⁾が示している。また近年、Fe, Cr, Co等の占有サイトについてはALCHEMI法を用いた測定⁴⁾が、またCuについてはAP-FIMを用いた測定⁵⁾が行われている。しかしながら、Reの占有サイトについてはこれまで報告がない。一方、Re添加Ni基超合金(Ni-10Cr-12Al-1.2Ti-2.6Ta-2.0W-0~1.0Re, mol%)において、

ReはほとんどがNi固溶体のマトリクスである γ 相に含まれることが知られているが⁶⁾、Reを含む合金の基本系であるNi-Al-Re三元系については明らかでない。

本研究の目的は、Ni基超合金におけるReの挙動を明確にすることである。そこでまず、 γ' 相であるNi₃AlにおけるReの占有サイトをALCHEMI法によって調べた。次いで、Reを含んだNi基超合金の基本系である、Ni-Al-Re三元系合金におけるReの分配比を調べた。加えて、NiとNi-Al系に対するReの固溶限に関する状態図の評価を行った。

2. 試料および実験方法

2.1 試料

ALCHEMIの実験に用いた合金の組成をTable 1に示す。なお、断りのない限り、本論文では合金組成をmol%で示す。これらは、化学量論組成、Ni₇₅Al₂₅を基に、2%および4%のReをそれぞれAl置換型、Ni置換型、両置換型で添加した合金である。また、Reの分配比および固溶限を検討するために用いたNi-Al-Re三元系合金の組成をTable 2に示す。これらの組成は、 γ と γ' 相の二相合金となるよう選定され、またNiとAlの組成をRe量の増加とともに均等に減少させている。この研究ではこの他に、Ni-Re側の状態図を検討するために84.0Ni-5.0Al-11.0Re, 90.0Ni-10.0Reの2種の合金も用いた。これらの合金の作製に用いた素材は99.9%Ni、

平成5年6月2日受付 平成5年11月12日受理 (Received on June 2, 1993; Accepted on Nov. 12, 1993)

* 豊橋技術科学大学大学院生 (Graduate Student, Toyohashi University of Technology, 1-1 Hibarigaoka Tempaku-cho Toyohashi 441)

* 2 豊橋技術科学大学 (Toyohashi University of Technology)

Table 1. Nominal compositions of Ni₃Al-Re alloys used for the ALCHEMI experiment.

	Composition, mol%		Re
	Ni	Al	
I	75	23	2
	75	21	4
II	74	24	2
	73	23	4
III	73	25	2
	71	25	4

Table 2. Nominal compositions of Ni-Al-Re ternary alloys used for the investigation of Re partitioning into the γ and γ' phases.

	Composition, mol%		
	Ni	Al	Re
	81.0	18.0	1.0
	80.5	17.5	2.0
	80.0	17.0	3.0

99.99%Al, および99.96%Reブリケットである。高純度アルゴンガスをさらにTiゲッターで純化した雰囲気中で、トリアーク炉により各組成の約20gのボタンインゴットを溶製した。その際、Reは密度(299Kで21.023Mg/m³)が大きく、高融点(3453K)であるため、Reが均一に固溶した試料を得ることがたいへん難しかった。そこで、それらボタンインゴットを溶製する際には、まずNiとReの母合金を溶製し、その後、他元素を加え合わせた。母合金溶製時には、均一組織を得るために、約20数回の反転再溶解を行った。溶製した各合金のボタンインゴットを2つに切断し、その切断面について、EPMAにより100 μ m \times 100 μ mの領域の面分析をランダムに7点行った。その分析値が各合金の配合組成に近いことと、各点で差のないことによりボタンインゴットが均一組成になっていることを確認した。

溶製したボタンインゴットを1473Kで172.8ksの溶体化をした後、氷水中へ急冷した。ALCHEMIの実験にはこの溶体化材を用いた。一方、分配比を検討するための、1.0~3.0%Reを含む3種の合金については、溶体化後、原田らの方法¹⁰⁾を用いて組織粗大化処理を行った。

また、Ni-Re側状態図の検討に用いたRe含有量の多い2種の合金については、 γ' 相を含まないため溶体化処理後、試料の厚さ方向に対して50%の冷間圧延を行った。その後、1473Kで36ksの再結晶熱処理を施した。

2.2 ALCHEMI実験

進藤らの方法⁶⁾に従い、ALCHEMI法によりNi₃Al中におけるReの占有サイトを定量的に求めた。溶体化処理を施した試料からマイクロカッターにて板状試料を切り出し、その試片をさらに機械的研磨によって薄くした後、25%硝酸メタノール溶液を用いて約233Kで、双ジェット法による電解研磨を行い、TEM用薄膜を作製した。その薄膜試料を用いて、EDXを装備した透過型電子顕微鏡(JEM-2000FX)によりALCHEMI実験を行った。実験では電子線入射方位

を[100]として、反射ベクトルを $\vec{g}=011$ 規則格子反射とした。また加速電圧を、120kVまたは160kVとした。また、この実験ではReに関して積分強度の大きいM α 線を用いた。

2.3 γ , γ' , 相の組成分析

熱処理を施した試料を、#1200までのエメリー紙で研磨した後、0.05 μ mまでのアルミナ粉末を用いてバフ研磨し、試料表面を鏡面にした。その後、ノンエッチングの状態では γ および γ' 相の組成分析をEDX装置を装備したEPMA(HITACHI X-650)装置により行った。

2.4 状態図の検討

Ni-Al-Re三元系合金における $\gamma+\gamma'$ 二相領域、およびNi固溶体の広がりを調べた。その二相領域の限界組成については、2.3項の γ , γ' の組成分析で用いた試料における析出相(α 相, μ 相等)の有無を、SEM観察で調べることで決定した。Ni固溶体の広がりについても2.1項で述べた2種類の合金について、組成分析とSEM観察により調べた。

3. 実験結果

3.1 ALCHEMI法によるReの置換サイト

2%のReを添加した3種類の合金について、 $s>0$, $s<0$, non-channellingの3つの回折条件で測定した特性X線強度の結果をTable 3に示す。ここで s はブラッグ条件からのずれ量を表す変位パラメータである⁶⁾。Table 3において、 $s>0$, $s<0$ の条件における各X線強度の比較を容易にするため、Alの強度は一定としてある。表中NiK α スペクトルの強度を見ると、すべての化合物において $s>0$ に比べ $s<0$ では増加していることが分かる。このNiの特性X線強度の増加にともなって、Re-M α もNi₇₄Al₂₄Re₂合金を除いて増加している。この結果は、ReがAl格子位置上にあることを示しており、Al置換型元素であることを示唆している。Ni₇₄Al₂₄Re₂合金では、 $s>0$ から $s<0$ になると、Re-M α の値がわ

Table 3. Intensities of characteristic X-ray spectra obtained from Ni₃Al-Re₂ alloy under three diffraction conditions($s>0$, $s<0$, non-channelling).

	diffraction condition	Al-K α	Ni-K α	Re-M α (counts)
		Ni ₇₅ Al ₂₃ Re ₂	$s>0$	50000
	$s<0$	50000	346577	4874
	non-channelling	50000	338567	4668
	diffraction condition	Al-K α	Ni-K α	Re-M α (counts)
		Ni ₇₃ Al ₂₅ Re ₂	$s>0$	50000
	$s<0$	50000	353685	4084
	non-channelling	50000	267209	4090
	diffraction condition	Al-K α	Ni-K α	Re-M α (counts)
		Ni ₇₄ Al ₂₄ Re ₂	$s>0$	50000
	$s<0$	50000	386035	1955
	non-channelling	50000	347658	1994

Table 4. Occupation fraction of Re atoms in the Al-site and its counting statistical error.

Specimen	Occupation fraction R(%)	Counting statistical error $\pm \Delta R$ (%)
Ni ₇₅ Al ₂₃ Re ₂	53	± 15
Ni ₇₄ Al ₂₄ Re ₂	56	± 27
Ni ₇₃ Al ₂₅ Re ₂	78	± 22

ずかに減少している。これについては、考察で述べる。

以上の各特性X線強度を用いて、ReのAlサイト占有率を定量的に求めた。その結果を、Table 4に示す。Al置換型合金では約53%、両置換型では約56%、Ni置換型では約78%の確率でReはAlが本来位置する副格子にはいることがわかった。したがって、ReはNi₃Al中では約53~78%の確率で、Alの副格子にはいる傾向のあることがわかった。Table 4の結果は、統計的誤差が比較的大きくなっている。これは主として、Reの特性X線(L α , M α)強度が小さいことによる。

3・2 γ , γ' 相の組成とレニウムの分配比

Reをそれぞれ1.0~3.0%添加した3種の合金における、 γ および γ' 相のEPMAによる分析結果を、Fig. 1に示す。またこれらの結果をもとに求めた各合金元素の分配比、 γ'_i/γ_i (γ' , γ : γ' 相, γ 相中のi元素のモル濃度)をFig. 2に示す。1.0を境にその値が大きくなるほどその元素が γ' 相に多く含まれ、逆にその値が小さくなるほど γ 相に多く含まれることを示している。NiとAlの分配比はRe量によらずほぼ一定である。これに対して、Reの分配比はRe量の増加とともに急激に減少している。一方、2%のReを添加した合金におけるReの分配比は約0.6であり、 γ 相に多く含まれることを示している。

3・3 Ni-Al-Re三元系合金におけるNi-Al側の状態図

Table 2に示した合金のうちReを3%添加した合金では、Fig. 3に示すようなReに富む第三相の析出が認められた。

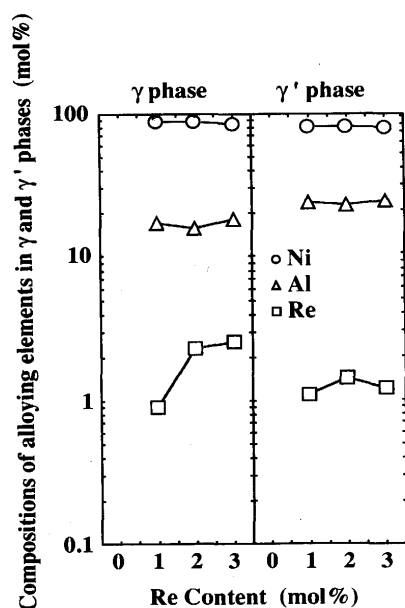


Fig. 1. Chemical compositions of the γ and γ' phases in Ni-Al-Re ternary alloys.

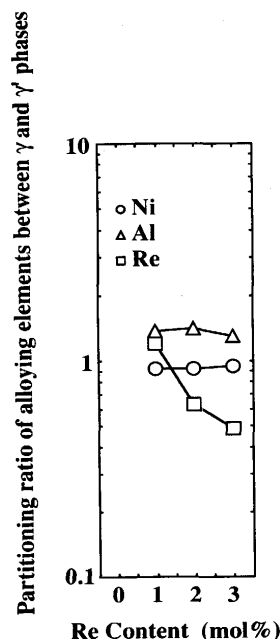


Fig. 2. Change in the partitioning ratios of elements between the γ and γ' phases with the Re content of alloys.

このことより、Ni-Al-Re三元系における γ と γ' 相の二相領域は、約2%Re程度が限界であると考えられる。この析出相は比較的細かいため、EPMA分析では若干誤差を含むが、その組成はほぼ、Ni:23.5, Al:6.4, Re:70.1で、Reに富む相であった。Ni-Re二元系状態図¹¹⁾より推察し、その析出相は α 相(Reの固溶体)であると判定した。このことは、Reを3%以上含む合金では($\gamma + \gamma' + \alpha$)の三相平衡領域にあることを示している。

これらの結果より得られたNi-Al-Re三元系の1313KにおけるNi-Al側等温状態図を、Fig. 4に示す。図中には1%Re, および2%Reを加えた合金について、得られた共役線も示してある。ここで、ハッチングを施した($\gamma + \gamma'$)二相共存領域は、Ni-Al側からNi-Re側に広がっている。このことは、GuardとWestbrookの分類⁹⁾に従えば、Ni₃Al中ではReはAl置換型元素であることを示しており、3・1項で述べた、ALCHEMI法により求めた結果と一致している。Ni₈₄Al₅Re₁₁, Ni₉₀Re₁₀について、1473Kで再結晶熱処理後の

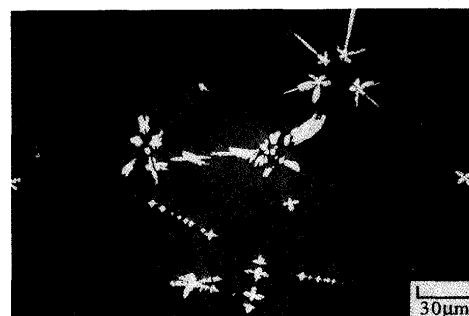


Fig. 3. SEM image of showing the α phase precipitated in a Ni₈₀Al₁₇Re₃, mol% alloy after the homogenization heat treatment at 1313K for 1.8Ms.

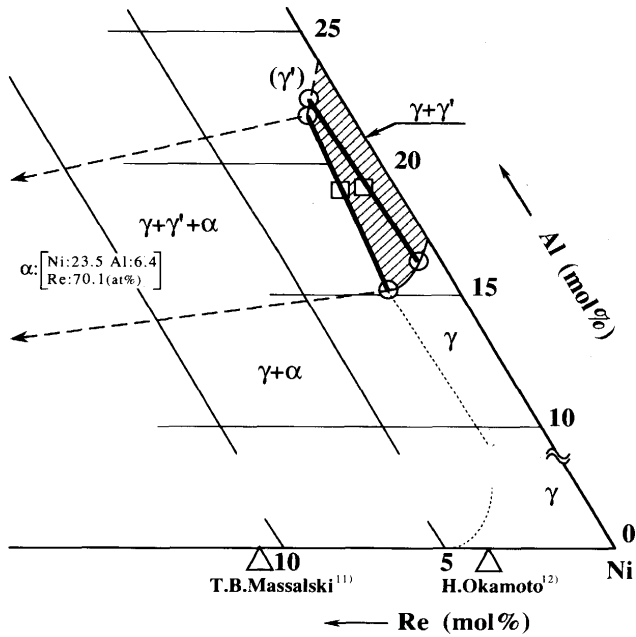


Fig. 4. Isothermal section at 1313K near the Ni-corner of the Ni-Al-Re ternary system.

組織観察を行ったところ、Ni₉₀-Re₁₀合金については、 γ 単相の領域であったが、Ni₈₄Al₅Re₁₁合金については、Reに富む α 相が多数確認された。この α 相の組成はほぼ、Ni:23.4, Al:2.8, Re:73.8で γ 相の組成はほぼ、Ni:86.8, Al:6.1, Re:7.1であった。このことから、この温度におけるReの固溶限はおよそ10%と考えられる。この値はMassalskiの状態図¹¹⁾、および最近報告されたNi-Re二元系状態図¹²⁾におけるNiの固溶限の中間の値である。この1473Kから外挿した1313Kの固溶限もFig. 4に点線で示した。

4. 考察

(1) Reの占有位置と分配比

Reの特性X線強度は、AlやNiのそれに比べ小さく、それより求めたReの格子占有確率の誤差は比較的大きい。この点を考慮すればTable 4に示したReの占有確率はNiとAlの組成依存性をもたず、どちらかと言えばAl置換型であると言える。

これまでに進藤や千葉らは、ALCHEMI法を用いた実験により、Ni₃Al中でのFe, Co, Pd等の置換サイトを決定⁶⁾¹³⁾するとともに、落合ら¹⁴⁾の熱力学的考慮から得られる置換サイトの結果と比較している。その結果をFig. 6に示す⁶⁾¹³⁾¹⁵⁾¹⁶⁾。添加元素Xに対し、 $\Delta H(X) < 0$, $\Delta H(X) > 0$ の時は、X元素がそれぞれNiサイト、Alサイトを占有する傾向にあり、 $\Delta H(X) \approx 0$ の時は、両サイトを占有することになる。Fig. 5には今回得られたReの値もプロットしてある。図中の実線を境に、上部に属するものはAlサイトを、下部に属するものはNiサイトを占有する傾向にある。また、千葉らはFig. 5中の破線を導入した¹³⁾。ここで、実線と破線の間に位置する

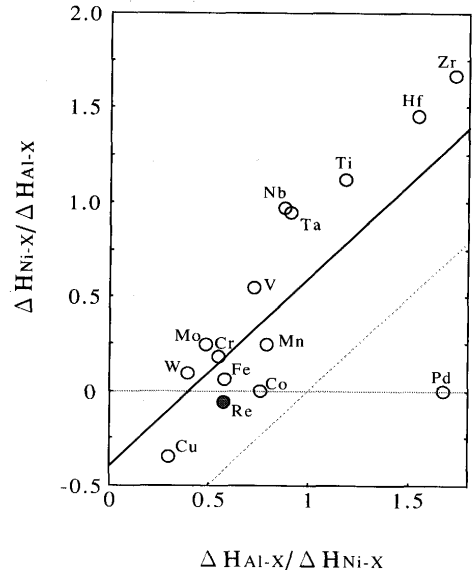


Fig. 5. Substitution behaviour of ternary elements in Ni₃Al (after Ochiai *et al.*¹⁴⁾).

元素は、占有確率が化合物の組成に依存するものとしている。Fe, Cu, Co, Reなどの元素が、これらに該当する。Fig. 5の考えに従えば今回行ったReについては、両サイトを占有する傾向がある。今回のALCHEMI実験では、どちらかと言えばReはAl置換の傾向を示した。ただ、CoについてもFig. 6に従えば両置換であるが、GuardとWestbrook⁹⁾が示したように三元系状態図から考えればNi置換元素である。事実、実用合金における γ と γ' 相の組成分析結果ではCoはNiと完全に置換することが示されている⁹⁾。したがって、Fig. 6の実線の近傍にある元素についてはさらに検討が必要である。

一方、榎本と原田¹⁷⁾¹⁸⁾はクラスタ変分法 (CVM) による状態図計算に関連して、各元素の占有サイトを論じている。彼らは、CVMで用いた各原子対 (Ni-X, Al-X) のポテンシャルの相対的な大きさから占有サイトを考察している。この考えは、基本的にはFig. 5と同じである。Ni-XのポテンシャルとAl-Xのそれを比較し、Ni-XのポテンシャルがNi-Alのそれに比べて大きい元素は、Ni-X対を作りやすくAl置換型となる。ここで、Reについてのポテンシャルの値は不明であるが、ReはNi基合金中においてはMo, Wと同様なふるまいをする元素であることから、Ni-Reのポテンシャル値もNi-Alに比べて大きいことが予想される。したがって、Fig. 5でReは実線より上に位置する可能性がある。

次に、Fig. 4に示したNi-Al-Re三元系状態図では、Reはその添加量の増加に対して、 γ' 相 (分配比: 約1.3) から γ 相 (分配比: 約0.6) に多く含まれる傾向を示した。このような置換サイトと γ , γ' 相への分配の関係については、Ni₃AlへのX元素の最大固溶限とNi固溶体 (γ 相) へのX元素の最大固溶限の大小に基づいて鈴木らが考察している¹⁹⁾。Fig. 6は、Ni-Al-X (Co, Cr, Ti, Ta, Mo, W, Re) 三元系状態図の模式図を、その置換サイトのタイプ別に示したものである。Co等のNi置換型元素はaタイプ、Cr等の両置換型

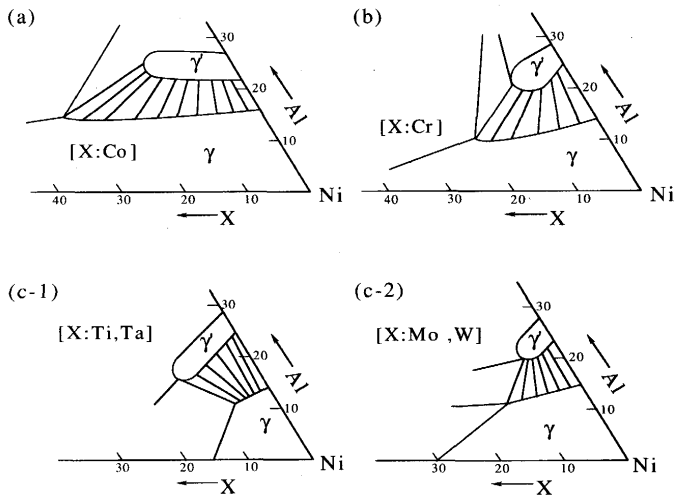


Fig. 6. Schematic drawings of ternary phase diagrams of (a) Ni-Al-Co; (b) Ni-Al-Cr; (c-1) Ni-Al-Ti, Ta; (c-2) Ni-Al-Mo, W, systems. These ternary phase diagrams were taken from Ref. 20 to 27.

元素はbタイプ、Ti, Ta, Mo, W等のAl置換型元素はcタイプである。したがって、Al置換のMo, Wはγ相に分配されることになる (Fig. 6 (c-2))。

しかしながら、ここでReは、Fig. 4 に示したようにγ, γ' 両相への固溶限はさほど変わらず、Mo, Wの場合と異なる。また、実用多元系Ni基超合金におけるReは、そのほとんどがγ相に含まれることが分かっている。この事実は、Ni基合金中におけるReの分配比は、他元素の影響を大きく受けることを示唆している。言い換えれば、Ni-Al-Re三元系におけるγ'相領域の広がりや第四元素がはいることにより大きく変化することを示している。

(2) Ni-Al-Re三元系におけるNi固溶体領域

明確な組織観察が行えなかったが、Ni₉₀-Re₁₀合金は1473Kにおいてほぼγ単相であった。一方、Ni₈₄Al₅Re₁₁合金は、(α+γ)相の二相合金であった。そのα相の組成はほぼ、Ni: 23.4, Al: 2.8, Re: 73.8で、γ相の組成はほぼ、Ni: 86.8, Al: 6.1, Re: 7.1であった。Ni-Re二元系の1473KにおけるRe添加の最大固溶限は、Massalskiの状態図集¹¹⁾では、14%と示されている。しかしながら、今回行ったNi₈₄Al₅Re₁₁合金の結果、および3・3項に述べたようにFig. 4 に点線で示すように1473Kでの最大固溶限は10%程度ではないかと推察される。いずれにしても、今後実験によって、Ni-Re二元系におけるReの固溶限をさらに明確にする必要がある。

5. 結言

Ni基超合金に対するReの基本的なふるまいを明らかにする目的で、Ni₃Al(γ'相)におけるReの置換サイトを調べるとともに、超合金の基本系であるNi-Al-Re三元系合金におけるReの分配比を調べた。

(1) Ni₃AlにおいてReは、約53~78%の占有確率でAl置

換する。(2) Ni₈₁Al₁₈Re_{1.0}とNi_{80.5}Al_{17.5}Re_{2.0}合金におけるReの分配比は、それぞれ約0.6と1.3である。すなわち、Ni-Al-Re三元系合金においてReは、その添加量の増加とともにγ'相よりもγ相へ分配される傾向を示す。(3) Ni-Al-Re三元系のγ-γ'二相領域におけるReの最大固溶限は約2%程度であり、それ以上添加するとReに富む第三相(α相)を析出する。

最後に、本研究の研究費の一部は文部省科学研究費補助金によるものであり、ここに厚くお礼申し上げます。また、透過電子顕微鏡の使用に際し便宜をはかって頂きました、愛知県工業技術センター小谷啓子主任研究員に厚くお礼申し上げます。

文 献

- 1) 松木一弘, 川上正博, 村田純教, 森永正彦, 湯川夏夫: 鉄と鋼, **77** (1991), p.1503
- 2) N. Yukawa, M. Morinaga, Y. Murata, H. Ezaki and S. Inoue: Proc. of the 6th Int. Symp. on Superalloys, ed. by D. N. Duhl *et al.*, (1988), p.225
- 3) A. D. Cetel and D. N. Duhl: Proc. of the 6th Int. Symp. on Superalloys, ed. by D. N. Duhl *et al.*, (1988), p.235
- 4) K. Harris, G. L. Erickson and R. E. Schwer: Proc. of the Conf. on High Temp. Materials for Power Engineering 1990, ed. by E. Bachelet *et al.*, (1990), p.1281
- 5) Guard and Westbrook: Trans. Soc. AIME., **215** (1959), p.807
- 6) 進藤大輔: 日本金属学会会報, **29** (1990), p.511
- 7) A. Chiba, D. Shindo and S. Hanada: Acta Metall., **39** (1991), p.13
- 8) K. Ohno, A. Chiba, T. Sakurai and S. Hanada: Acta Metall. Mater., **40** (1992), p.419
- 9) 松木一弘, 宮崎省吾, 村田純教, 森永正彦, 湯川夏夫: 鉄と鋼, **78** (1992), p.658
- 10) 原田広史, 山根敏博, 中沢静夫, 大野勝美, 山崎道夫: 学振123委研究報告, **30** (1990), p.251
- 11) T. B. Massalski: Binary Alloy Phase Diagrams, Second Edition Vol.3, (1990), p.2848 [American Society Metals, Metals Park, Ohio]
- 12) H. Okamoto: J. Phase Equilibria, **12** (1991), p.623
- 13) A. Chiba, D. Shindo and S. Hanada: Acta Metall. Mater., **39** (1991), p.13
- 14) S. Ochiai, Y. Oya and T. Suzuki: Acta Metall., **32** (1984), p.289
- 15) A. R. Miedema, R. Boom and F. R. de Boer: Crystal Structure and Chemical Bonding in Inorganic Chemistry, ed. by C. J. Rooymans and A. Rabenau, (1975), p.163 [North-Holland/American Elsevier]
- 16) A. R. Miedema and P. F. du Chatel: Theory of Alloy Phase Formation, ed. by L. H. Bennet, (1980), p.334 [Metal. Sci. A. I. M. E.]
- 17) M. Enomoto and H. Harada: Metall. Trans., **20A** (1989), p. 649
- 18) M. Enomoto, H. Harada and M. Yamazaki: CALPHAD, **15** (1991), p.143
- 19) 鈴木朝夫: Ni₃Al金属間化合物の相安定性を考慮した新耐熱合金の設計と開発, 昭和57, 58年度科学研究費補助金(一般研究A)報告書, (1983), p.155
- 20) A. Taylor and R. W. Floyd: J. Inst. Metals, **81** (1952-53), p.451
- 21) R. W. Guard and E. A. Smith: J. Inst. Metals, **88** (1959-60), p.283
- 22) P. Nash, S. Fielding and D. R. F. West: Metal Sci., **17** (1983), p.192
- 23) P. B. Budberg: Zhur. Neoth. Khim., **3** (1958), p.694
- 24) A. Taylor and R. W. Floyd: J. Inst. Metals, **81** (1952), p.25
- 25) P. Nash and D. R. F. West: Metal Sci., **13** (1979), p.670
- 26) P. Nash, F. P. L. Kavishe and D. R. F. West: Metal Sci., **14** (1980), p.147
- 27) J. Schramm: Z. Metallk., **33** (1941), p.403