

Ni-Al-Re-X (X:Cr,Mo,W,Ti,Ta,Nb,Co) 四元系合金における Reの γ と γ' 相への分配比

宮崎 省吾*・村田 純教*²・森永 正彦*²

Evaluation of Partitioning Ratios of Re Atoms
in Ni-Al-Re-X (X: Cr, Mo, W, Ti, Ta, Nb, Co) Quaternary Alloys

Shogo MIYAZAKI, Yoshinori MURATA and Masahiko MORINAGA

Synopsis : In order to examine alloying behaviour of rhenium (Re) and its effect on the properties of Ni-based superalloys, the partitioning ratio of Re atoms between the γ and the γ' phases and also the phase stability were investigated using Ni-Al-Re-X (X: Cr, Mo, W, Ti, Ta, Nb, Co) quaternary alloys. When those elements, X, which occupy preferably either Al sites or both Ni and Al sites in the $Ni_3Al(\gamma')$ compound were added to the Ni-Al-Re ternary alloys, the trend of the partitioning of the Re atoms into the γ phase became considerably high in these alloys. Also, the compositional limit of a $\gamma + \gamma'$ two phase region in the phase diagram was found to be 3~4(mol%) for X(X: Mo, W, Ta, Nb) and 5~6(mol%) for Ti in Ni-Al-Re-X quaternary alloys. The results on the partitioning ratio were analyzed with the alloying vectors defined by two d-electrons parameters. As the result, it was shown that the partitioning behaviour of Re atoms in the Ni-Al-Re-X quaternary alloys were predictable using the alloying vectors.

Key words : Ni-based superalloy; partitioning ratio; phase diagram; d-electrons concept.

1. 緒言

近年, Ni基単結晶超合金の特性の向上にReが有効であることが示され, Reを含む実用Ni基単結晶超合金が開発されてきている¹⁾²⁾。特に, ReはNi基超合金の耐高温腐食性と高温強度特性を, とともに向上させることが知られている³⁾。このような事実から, Ni基超合金へのReの添加量を増加させることが有効であると考えられるが, Ni基合金中でのReの挙動については不明な点が多い。

ところで, ある元素が γ' 相(Ni_3Al)のAlサイトを占有するという事実と, γ' 相に分配するという事実は無関係である。しかしながら, これまで一般的には, Ni_3Al 相のAlと置換する元素, たとえばTi, Taなどは γ' 相を増加させると考えられており, 事実これらの元素を添加することによりその合金中の共晶 γ' 相量が増加するという結果が得られている⁴⁾。これに対し, Re添加Ni基合金において, Reはほとんどが γ 相に含まれるにもかかわらず, as-cast材, 溶体化処理材ともに, その共晶 γ' 相量が増加することが分かっている⁵⁾。そこで, これまでに著者らは, Ni基超合金の強化相である γ' 相の基本系である Ni_3Al 中でのReの占有サイトや, Ni-Al-Re三元系の γ , γ' 相へのReの分配比を実験的に求めてきた⁶⁾。その結果, ReはAlサイトを占有することや, Ni-Al-Re三元系において, Re添加量の増加につれて, Reは γ' 相から γ 相

へ含まれる傾向のあることを明らかにした⁶⁾。さらに, 多元系の実用Ni基超合金におけるReのふるまいを考える上で, Ni-Al-Re三元系に対する第四元素の効果を調べることが重要であることを示唆した⁶⁾。

そこで本研究では, Ni-Al-Re三元系合金に第四元素を添加した, Ni-Al-Re-X (X: Cr, Mo, W, Ti, Ta, Nb, Co) 四元系合金における γ と γ' 相へのReの分配比と, これら合金の相安定性を調べた。それらの結果を, これまで著者らが提案している二つのd電子パラメータ, MdとBo⁷⁾⁸⁾と関連づけて整理した。

2. 試料および実験方法

2.1 試料

本実験では, Re添加量をすべて1.5mol%一定としたNi-Al-Re三元系に, Cr, Mo, W, Ti, Ta, Nb, Coをそれぞれ第四元素として数%ずつ添加した四元系合金16種類を用いた。これらの第四元素はNi基超合金を構成する代表的な遷移金属元素である。用いた合金組成を, Table 1に示す。なお, 断わりのない限り, この論文では合金組成をmol%で示す。各四元系合金の作製に用いた素材は99.9%Ni, 99.99%Al, 99.96%Re, 99.89%Cr, 99.9%Mo, 99.87%W, 99.7%Ti, 99.5%Ta, 99.9%Nb, および99.8%Coブリケット

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 Ni-Al-Re-X (X: Cr, Mo, W, Ti, Ta, Nb, Co) quaternary alloys used in the present investigation.

Composition, mol%
Ni _{79.5} Al _{17.0} Re _{1.5} Cr _{2.0}
Ni _{78.5} Al _{16.0} Re _{1.5} Cr _{4.0}
Ni _{77.5} Al _{15.0} Re _{1.5} Cr _{6.0}
Ni _{76.5} Al _{14.0} Re _{1.5} Cr _{8.0}
Ni _{75.5} Al _{13.0} Re _{1.5} Cr _{10.0}
Ni _{80.0} Al _{17.5} Re _{1.5} Mo _{1.0}
Ni _{78.5} Al _{16.0} Re _{1.5} Mo _{4.0}
Ni _{79.5} Al _{17.0} Re _{1.5} W _{2.0}
Ni _{78.5} Al _{16.0} Re _{1.5} W _{2.0}
Ni _{79.5} Al _{17.0} Re _{1.5} Ti _{2.0}
Ni _{78.5} Al _{16.0} Re _{1.5} Ti _{4.0}
Ni _{79.5} Al _{17.0} Re _{1.5} Ta _{2.0}
Ni _{78.5} Al _{16.0} Re _{1.5} Ta _{4.0}
Ni _{79.5} Al _{17.0} Re _{1.5} Nb _{2.0}
Ni _{78.5} Al _{16.0} Re _{1.5} Nb _{4.0}
Ni _{78.0} Al _{15.5} Re _{1.5} Co _{3.0}

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。各ボタンインゴットの組成の均一性については、Ni-Al-Re三元系合金と同様な方法で確認した⁶⁾。

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。溶体化後、原田らの方法⁶⁾を用いて組織粗大化処理を行った。最終熱処理温度は、1313Kであった。これらの処理により、Ni-Al-Re三元系合金と同様に γ と γ' 相が十分に粗大化し、EPMAによる組成分析が可能であった。

熱処理を施した試料を、#240~#1200までのエメリー紙で研磨した後、15 μ m、5 μ m、1 μ m、0.05 μ mのアルミナ粉末を用いてバフ研磨して試料表面を鏡面にし、 γ と γ' 相の組成分析、および相安定性の評価に供した。

2.2 実験方法

Ni-Al-Re三元系合金における方法⁶⁾と同様に γ 、 γ' 相の組

成分析を行った。すなわち、鏡面研磨した試料について、ノンエッチングの状態EDX装置を装備したEPMA(HITACHI X-650)装置により γ と γ' 相の組成分析を行った。

各合金の相安定性の評価については、組成分析で用いた試料中の析出相(α 相、 μ 相等)の有無を、SEM観察で調べることによって行った。

3. 実験結果

3.1 四元系合金におけるレニウムの分配比

Ni-Al-Re三元系に、第四元素としてWを添加したときの γ 相と γ' 相の組成分析の結果を、Fig. 1に示す。Wを添加することにより、 γ 相中のRe量は増加し、逆に γ' 相中のRe量は減少している。この傾向は、その添加量が増加するにつれより顕著になる。このことは、W添加によりReの分配比

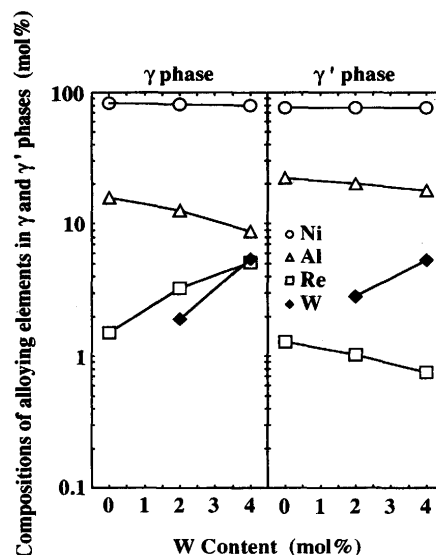


Fig. 1. Chemical compositions of the γ and γ' phases in Ni-Al-Re-W quaternary alloys.

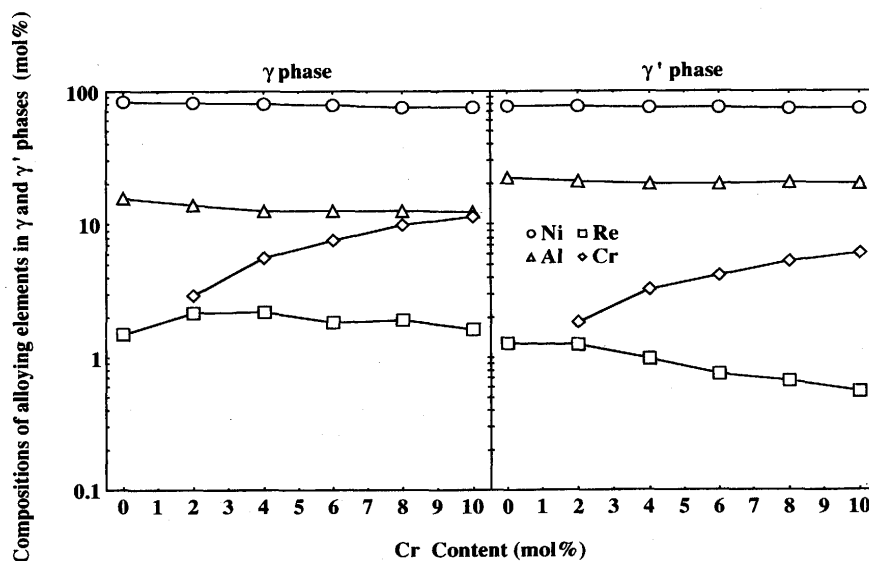


Fig. 2. Chemical compositions of the γ and γ' phases in Ni-Al-Re-Cr quaternary alloys.

(γ'_{Re}/γ_{Re} : γ' 相におけるReのモル濃度を γ 相中のそれで割ったもの)が減少することを示している。このような傾向は, Mo, Ti, Ta, Nbを第四元素として添加した合金についても同様であった。一方, Cr添加の場合4%までは上述の傾向を示すが, 4%以上の添加では γ 相中のRe量はほぼ一定となった。それら元素を添加した四元系合金における γ と γ' 相の組成を, Fig. 2 ~ Fig. 6にまとめて示す。これに対し, Fig. 7に示すように, Co添加合金ではCo量によらず, γ と γ' 両相におけるReの組成はほぼ一定であった。言い換えれば, CoはReの分配比を変化させなかった。以上の γ と γ' 相の組成分析の結果より得られた各合金元素におけるReの分配比の変化傾向をまとめてFig. 8に示す。図中■印は, Ni-Al-1.5Re三元系におけるReの分配比である⁶⁾。このReの分

配比は, Coを除いて第四元素の添加とともに小さくなって行くことがわかる。その傾向はCr添加の場合にゆるやかで, W添加の場合に最も大きい。

これらの結果を基に推定した四元系合金の1313Kにおける γ と γ' 相の共役線を, 模式的にNi-Al-Re-X系についてFig. 9に示す。Reの分配比が, Fig. 8のように大きく減少するという事実は, Fig. 9に示すように, X元素の添加により γ' 相組成はNi-Al-X三元系面に近づき, γ 相組成はその三元系面から遠ざかることを意味する。Re量を一定とした合金でこのような結果が得られたことは, $\gamma+\gamma'$ 相領域が, X元素の添加により γ' 相側では収縮し, γ 相側では広がることを示している。

このように, 三元系から四元系となるにつれ, Reの分配

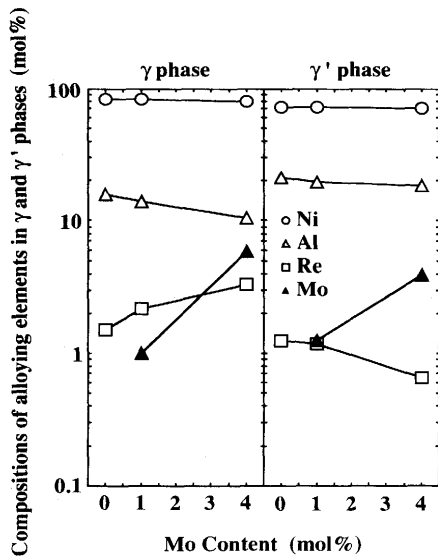


Fig. 3. Chemical compositions of the γ and γ' phases in Ni-Al-Re-Mo quaternary alloys.

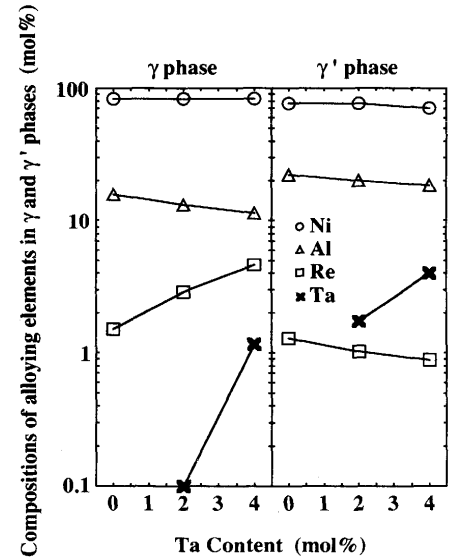


Fig. 5. Chemical compositions of the γ and γ' phases in Ni-Al-Re-Ta quaternary alloys.

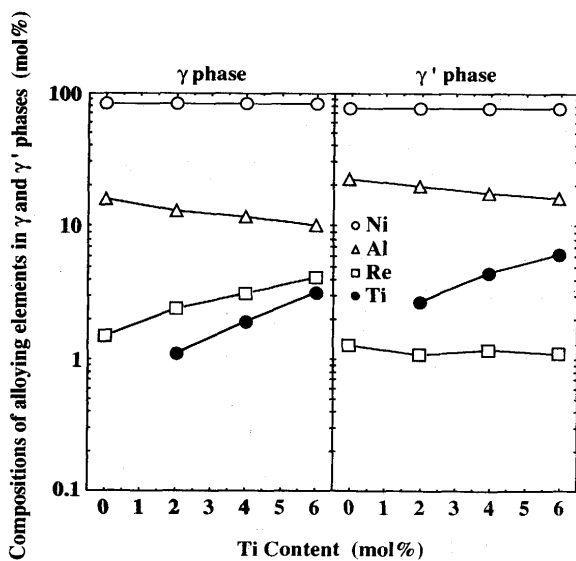


Fig. 4. Chemical compositions of the γ and γ' phases in Ni-Al-Re-Ti quaternary alloys.

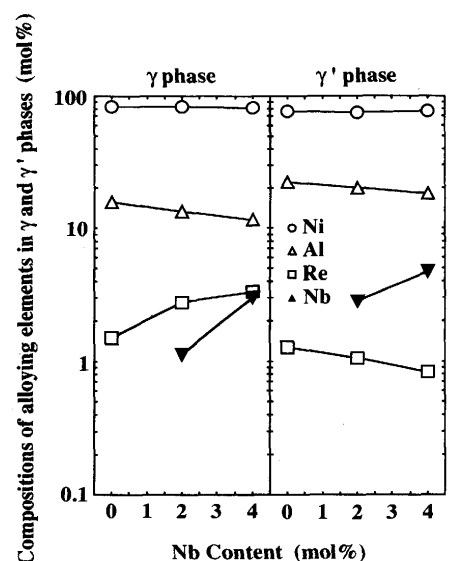


Fig. 6. Chemical compositions of the γ and γ' phases in Ni-Al-Re-Nb quaternary alloys.

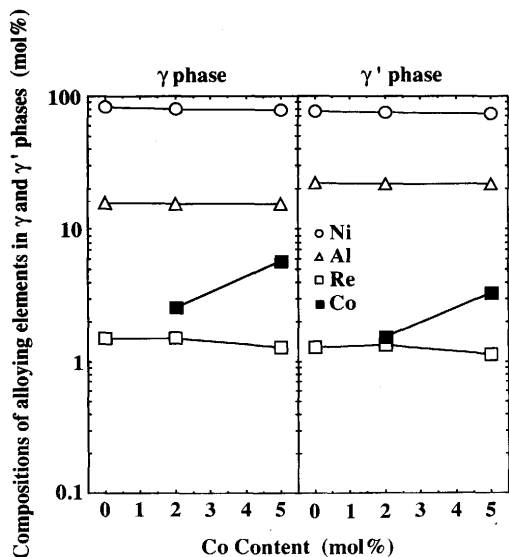


Fig. 7. Chemical compositions of the γ and γ' phases in Ni-Al-Re-Co quaternary alloys.

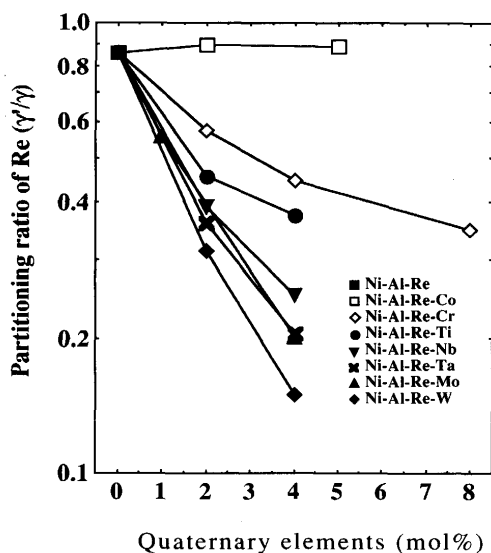


Fig. 8. Change in the partitioning ratios of Re atoms between the γ and γ' phases in Ni-Al-Re-X quaternary alloys.

比が急激に減少したことは、より多元系ではさらにReの分配比が減少することを示唆している。このことは、Re添加多元系合金 (Ni-10Cr-12Al-1.2Ti-2.6Ta-2.0W-0.7Mo-0~1.0Re, mol%) においては、Reはほとんどが γ 相に分配するという従来の結果と一致している⁹⁾。

3・2 Ni-Al-Re-X(X:Cr, Mo, W, Ti, Ta, Nb, Co)四元系合金における相安定性($\gamma+\gamma'$ 二相領域の限界)

Ni-Al-Re三元系に、それぞれ4%のMo, W, Ta, Nbを添加した四元系合金に、Reに富む第3相の析出が確認された。この第3相は、いずれの四元系においてもReに富む相であった。その一例を、Ni-Al-Re-W系についてFig.10(a)に示す。またFig.10(b)には、その構成元素であるWとReの線分析結果も示す。この相はEPMA分析の結果、Reを約

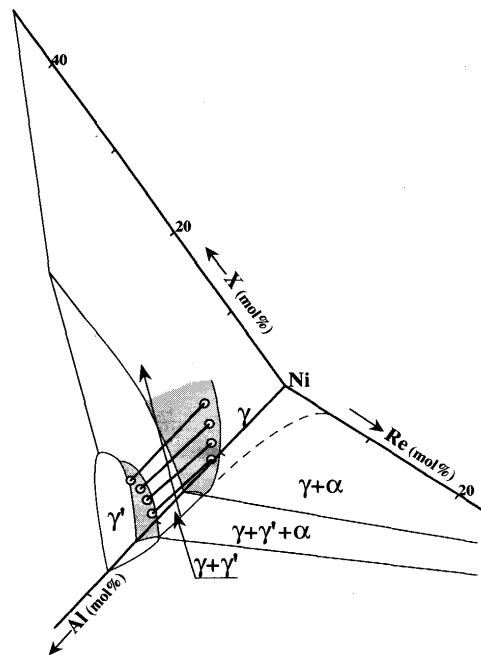


Fig. 9. Schematic drawing of Ni-corner in the isothermal section at 1313K for a Ni-Al-Re-X quaternary system. The result of Ni-Al-X ternary system were taken from Ref.9.

60mol%程度含んでいた。したがって、Ni-Al-Re三元系状態図⁹⁾より推察し、この析出相は α 相 (Re固溶体) であると思われる。一方、Ti添加合金においても、6%Tiを添加した合金において、Reに富む α 相が析出した。このことより、 $\gamma+\gamma'$ 相の二相から成るNi-Al-Re-X (X:Mo, W, Ti, Ta, Nb) 四元系合金における α 相析出に対するX元素の限界量は、Mo, W, Ta, Nbが約3~4 (mol%), Tiが約5~6 (mol%) であると考えられる。

Cr添加合金とCo添加合金では、本実験で行った添加量範囲では、いずれの合金においても γ と γ' 相のみで、第3相の析出は認められなかった。

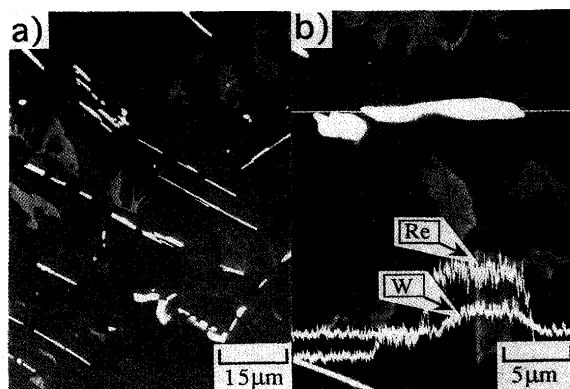


Fig. 10. (a)SEM image of showing the α phase precipitated in a Ni_{78.5}Al_{16.0}Re_{1.5}W_{4.0}, mol% alloy after the homogenization heat treatment at 1313K for 1.8Ms. (b)Result of line analysis for the α phase.

4. 考察

Ni-Al-Re三元系における, Reの分配比に大きな変化をもたらした第四元素, Mo, W, Ti, Ta, Nbは, Reと同様にNi₃AlのAl位置を占有する元素である⁹⁾。そのReの分配比の減少量の大きさは, Fig. 8より, W>Mo, Ta>Nb>Tiの順に変化している。これに対し, Reの分配比を比較的ゆるやかに変化させたCrは, 両置換型元素である。また, Reの分配比を変化させなかったCoはNi置換型元素である。このように, Ni₃Al (γ' 相) 中でAlサイトを占有するReの分配比は, 同じくAlサイトを占有する他の合金元素の影響を大きく受ける。このことは, Ni-AlとNi-Xとのペア・ポテンシャルの大きさによって置換挙動を示した榎本らの報告¹⁰⁾¹¹⁾と定性的に一致する。

ここで, Reの分配比の変化を定量的に検討するために, Ni基超合金における合金元素の特徴を表す二つのd電子パラメータ, MdとBoを用いる¹²⁾¹³⁾。Mdは合金元素のd軌道レベルであり, 合金元素の原子半径や電気陰性度と相関があることが知られている。一方, BoはNiと合金元素の共有結合の大きさを表すパラメータである。合金においては, これらを単にモル分率で組成平均して, それぞれMd, Boと定義する。これまでに, Fig. 11に示すようにこれら二つのパラメータMdとBoを両軸とするBo-Md図中で各合金元素のMd, Bo値から得られる合金ベクトルが, Ni基超合金中の相安定性や, 特性を表すのに有効であることがわかっている¹²⁾¹³⁾。ここで, 合金ベクトルの始点はNiのMd, Bo値にあり, ベクトルの大きさ(L)と方向(θ : Niの等Boラインと合金ベクトルのなす角度)は, Niと合金元素MのそれぞれのMd, Bo値で決まる。一例として, 図中の合金ベクトルは, Niに4%の合金元素を添加した際の位置を示す。この4%という値は特に意味がなく, 合金元素Mの量が一定であれば各元素のベクトルの相対的な関係は変わらない。これら合金ベクトルは, Mdにより原子サイズを, Boにより原子間の相互作用をその成分として含む。これまで γ 相に多く含まれる

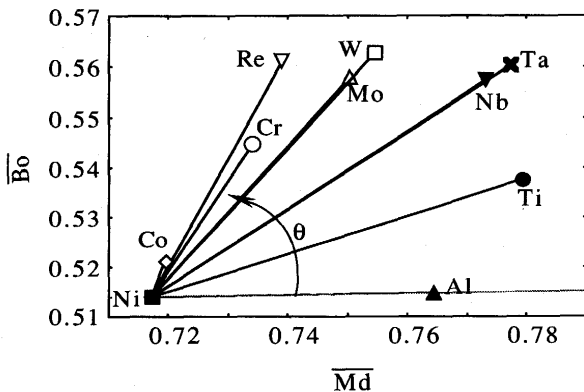


Fig. 11. $\overline{Bo}-\overline{Md}$ diagram showing the alloying vectors. The vectors represent the location of Ni-4 mol% M alloys.

元素, たとえばCo, Re, Mo, W等の合金ベクトルは, 大きな角度(θ)を持つ。これに対し, γ' 相に多く含まれるTi, Nb, Ta等の元素の合金ベクトルは, 比較的角度的小さな方向を持っている。これらのことは, 同じような合金ベクトルの方向を持つ元素は, 合金中の挙動も似ていることを示している。各合金ベクトルのLと θ の値をTable 2に示す。ここで, 合金ベクトル, Lの値は, Ni-Reのベクトルの大きさにより規格化してある。

これら合金ベクトルと, Fig. 8に示したNi-Al-Re三元系に第四元素X(Cr, Mo, W, Ti, Ta, Nb, Co)を添加した際のReの分配比の変化傾向を関連づけてみると, 合金ベクトルの傾きがReのそれに近く, かつベクトルの大きさが大きい元素(たとえばMoやW)ほど, Reの分配比に大きな変化を与えていることが分かる。一方, TaやNbはベクトルの大きさはWやMoより大きい, WやMoほどReの分配比を変化させない。これは, TaやNbとReのなす角($\Delta\theta$)がWやMoとReのなす角より大きく, 合金中のふるまいが異なることによると考えられる。そこで, 各元素のベクトルをReのベクトル方向に投影した値, すなわち内積を求めて, その値からReに対する影響の大きさを検討した。これら内積値(ℓ)をTable 3に示す。すなわち, ここで $\Delta\theta$ はReの合金ベクトルと各合金元素のベクトルとのなす角度である。また, Table 3にはFig. 8における, Ni-Al-Re三元系に各第四元素を4%添加した際のReの分配比の減少量も $\Delta(\gamma'/\gamma)$ として示してある。本実験においては, Coを第四元素として4%添加した合金は存在しないが, 2%および5%Coを添加した合金において, CoはReの分配比を変化させなかったため, 表中Coの $\Delta(\gamma'/\gamma)$ を0とした。表より, 合金ベクトルがReのそれとほぼ同じような方向を持つ元素, た

Table 2. Values of L and θ for various alloying elements.

vector	L	θ
$\overline{Ni-Cr}$	0.692	57
$\overline{Ni-Mo}$	1.138	48
$\overline{Ni-W}$	1.261	48
$\overline{Ni-Re}$	1.000	61
$\overline{Ni-Co}$	0.138	68
$\overline{Ni-Al}$	1.000	0
$\overline{Ni-Ti}$	1.677	33
$\overline{Ni-Nb}$	1.554	17
$\overline{Ni-Ta}$	1.569	33

Table 3. Values of $\Delta\theta$, ℓ and $\Delta(\gamma'/\gamma)$ for various alloying elements.

vector	$\Delta\theta$	$\ell = L \cdot \cos(\Delta\theta)$	$\Delta(\gamma'/\gamma)$
$\overline{Ni-Cr}$	04	0.690	0.41
$\overline{Ni-Mo}$	13	1.109	0.65
$\overline{Ni-W}$	13	1.229	0.70
$\overline{Ni-Co}$	07	0.137	0.00
$\overline{Ni-Ti}$	44	1.118	0.48
$\overline{Ni-Nb}$	28	1.385	0.60
$\overline{Ni-Ta}$	28	1.481	0.65

たとえばCr, Mo, Wを第四元素として添加した際のReの分配比の減少量は、それぞれの内積の値, l と定量的に一致する。たとえば, Moを添加した際のReの分配比の減少量 $\Delta(\gamma'/\gamma)$ は0.65で, Cr添加合金におけるReの分配比の減少量, 0.41の約1.6倍に相当する。この値は, Moの内積値, l がCrのその1.6倍であることと定量的に一致する。同様に第四元素にWを添加した合金においては, 両者に約1.7倍の関係が存在する。

一方, Reの合金ベクトルと比較的大きな角度を持つ元素であるTi, Nb, Taの場合にもTi, Nb, Taとの間の内積値の比と $\Delta(\gamma'/\gamma)$ の比は定量的によく一致する。しかしながら, Cr, Mo, Wの元素群とTi, Nb, Taの元素群との間には, 定量的な一致がみられない。これは, 元素のふるまいが比較的異なる元素間, 言い換えれば, $\Delta\theta$ の大きく異なる元素間では内積値に何か係数を必要とするのかもしれない。しかしながら, 今後多元系合金においても各合金元素の分配比が合金ベクトルにより推定可能であることを示唆するものである。

5. 結言

Ni基超合金中におけるReのふるまいを明らかにする目的で, Ni-Al-Re三元系合金に第四元素を添加したNi-Al-Re-X(X:Cr, Mo, W, Ti, Ta, Nb, Co)四元系合金におけるReの分配比を調べた。また, これら合金について相安定性の評価を行った。また, これらNi-Al-Re-X四元系におけるReの分配比の変化傾向を, 二つのd電子パラメータ, MdとBoによって表せる合金ベクトルと関連づけた。

(1) Ni-Al-Re-X(X:Cr, Mo, W, Ti, Ta, Nb, Co)四元系合金においては, 第四元素にAl置換型元素(Mo, W, Ti, Ta, Nb), あるいは両置換型元素(Cr)を添加することにより, Reはより γ 相に含まれる傾向を示した。

(2) Ni-Al-Re三元系の γ - γ' 二相領域における第四元素の最大固溶限はMo, W, Ta, Nbが約3~4 mol%, Tiが約5~6 mol%程度であった。

(3) 二つのd電子パラメータ, MdとBoの値を用いて合金ベクトルの概念を導入し, この合金ベクトルを用いることにより, Ni基合金中の各合金元素の分配比の予測が可能であることを示した。このことは, より厳密な合金設計をする上で, 合金ベクトルの重要性を示したものである。

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。

文 献

- 1) A.D. Cetel and D.N. Duhl: Proc. of the 6th Int. Symp. on Superalloys 1988, ed. by D.N. Duhl *et al.*, (1988), p.235
- 2) 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
- 3) N. Yukawa, M. Morinaga, Y. Murata, H. Ezaki and S. Inoue: Proc. of the 6th Int. Symp. on Superalloys 1988, ed. by D.N. Duhl *et al.*, (1988), p.225
- 4) J.J. Jackson, M.J. Donachie, R.J. Henricks and M. Gell: Metall. Trans., **8A** (1977), p.1615
- 5) 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
- 6) 宮崎省吾, 村田純教, 森永正彦: 鉄と鋼, **80** (1994), p.161
- 7) K. Matsugi, Y. Murata, M. Morinaga and N. Yukawa: Proc. Int. Conf. & Exhibition on Computer Applications to Materials Science and Engineering (CAMSE'90), ed. by M. Doyama *et al.*, (1991), p.831
- 8) K. Matsugi, R. Yokoyama, Y. Murata, M. Morinaga and N. Yukawa: Proc. of the Conf. on High Temp. Materials for Power Engineering 1990, ed. by E. Bachelet *et al.*, (1990), p.1251
- 9) A. Taylor and R.W. Floyd: J. Inst. Metals, **81** (1952-53), p.451
- 10) M. Enomoto and H. Harada: Metall. Trans., **20A** (1989), p.649
- 11) M. Enomoto, H. Harada and M. Yamazaki: CALPHAD, **15** (1991), p.143
- 12) K. Matsugi, Y. Murata, M. Morinaga, N. Yukawa: Proc. of the 7th Int. Symp. on Superalloys 1992, ed. by S.D. Antolovich *et al.*, (1992), p.307
- 13) 村田純教, 松木一弘, 宮崎省吾, 森永正彦: 材料とプロセス, **5** (1992), p.1872