

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

Investigation of the Cross-sectional Structure and Isothermal Section at 1150 °C of a Re-Cr-Ni Alloy Fabricated Using a Tetra-arc Furnace

齋藤 繁* 鬼塚祐樹** 堀内 寿晃* 高島 敏行***

Shigeru Saito, Yuuki Onizuka, Toshiaki Horiuchi and Toshiyuki Takashima

Abstract

Ternary Re-Cr-Ni alloy samples were melted and pulled simultaneously in a tetra-arc furnace and rapidly water-quenched after heat treatment at 1150 °C for 2400 h. The microstructures of the samples that had been water-quenched after heat treatment were observed and the Re, Cr and Ni concentration in the constituent phases were measured using an electron probe microanalyzer (EPMA). In the cross-sectional structure of the obtained alloy samples, the upper portion consists of γ , σ and δ phases. By contrast, the middle and lower portions consists of γ and σ phases. It was found that the amount of Cr in the σ phase coexisting with the γ phase ranges from 27.7 to 29.0 at%, while the amount of Cr in the σ phase coexisting with the γ and δ phases is 25.2 at%. The amount of Cr in the σ phase decreases with increasing Ni concentration in the pulled part.

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、さらに金属系ボンドコートとセラミックス系トップコートからなる遮熱コーティング (TBC; Thermal Barrier Coating) が施されるとともに、基材の内部冷却を施すことにより基材の温度上昇を抑制している⁽¹⁾。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、遮熱コーティングや冷却構造を採用しても、熱効率の向上はNi基単結晶超合金の融点 (1350 °C前後) によって制限される⁽²⁾。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が懸念される⁽³⁾。

成田らは基材とボンドコート間の相互拡散を抑制するため、Ni 基合金と Al リザーバ層間に Re-Cr-Ni 系の Ni を含む σ -Re₃Cr₂ 相 (以下、 σ 相

とする) を拡散バリア層として挿入した拡散バリアコーティングの開発を進めている⁽⁴⁾。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。拡散バリア層がその優れた拡散バリア特性を発揮・維持するためには、高温環境で長時間にわたり、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拡散バリア層として Re-Cr-Ni 系 σ 相に注目し、基材および Al 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。特に、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 を含有する状態図に関する一連の実験的検討を行っており⁽⁵⁻⁶⁾、いずれもアルゴンアーク溶解炉を用いて合金鑄塊を出発合金試料としてきた。しかしながら、アルゴンアーク溶解炉を用いて作製した合金鑄塊は炉床からの急速な冷却によって凝固が進行し、合金鑄塊の部位によって

* 北海道科学大学寒地先端材料研究所・工学部機械工学科

** 北海道科学大学大学院工学研究科機械工学専攻

*** 北海道科学大学名誉教授

合金組成が異なり微細な組織になる。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、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⁽⁷⁾。

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、従来のアルゴンア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⁽⁸⁾。本論文では、テトラーク引上炉を用いて作製した Re-Cr-Ni 三元系合金試料を 1150 °C で 2400 h 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について報告する。これらの結果から、Re-Cr-Ni 三元系における 1150 °C の等温断面図との比較を行った。

2. 実験方法

実験には Re-40 at%Cr-30 at%Ni の組成（配合時の組成）を有する合金試料を溶製した。この組成は、既報の Re-Cr-Ni 系状態図⁽⁹⁾では γ -Ni 固溶体相（以下、 γ 相とする）と σ 相の二相領域に対応する。合金試料は 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、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アーク溶解炉（日新技研（株）製、NEV-ADR-05）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。

表 1 にテトラーク引上炉の仕様⁽⁸⁾を示す。引上軸に固定した金属試料には、先端部が $\phi 8$ mm に

なるように面取り加工した $\phi 10$ mm の Ni 丸棒（純度 99.9 mass%）を使用した。図 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⁽⁸⁾を示す。図 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、次に図 1(b)に示すように引上軸を下降し、Ni 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 4 mm/h に設定し、合金鑄塊を溶解しながら上昇させた。図 1(c)において、引上初期には Ni 丸棒と合金溶湯の間に引上部が形成され、その後図 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図 2 に示す。Ni 丸棒と合金鑄塊の間には約 10 mm の引上部が得られた。これらを図 2 に示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 °C で 2400 h 保持した後、氷水中で石英カプセルを粉砕し急冷した。なお、熱処理時間 1200 h までの熱処理について検討した予備実験の結果では各相において平衡状態を達成することができなかったため、本実験では 2400 h の熱処理時間を採用した。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 μ m）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、1 μ m 間隔で点分析を行った。

3. 結果および考察

図 3 に 1150 °C で 2400 h 保持後に急冷した引上部の上部断面組織を示す。上部の組織は図 3 に示すように白色部と灰色部からなる組織が観察され、

表 1 テトラーク引上炉の仕様⁽⁸⁾

【炉内】	
到達真空度, P / Pa	10^{-4} Pa 以下
アーク電極	タングステン電極 4 本（水冷式）
ゲッター電極	タングステン電極 1 本（水冷式）
アーク電流, I / A	連続使用時 320 A / 最大 800 A
【引上軸】	
引上速度, V / mm \cdot h $^{-1}$	2–20
回転速度, N / rpm	1–10
【ハース部】	
ハース材	無酸素銅（水冷）
回転速度, N / rpm	1–10

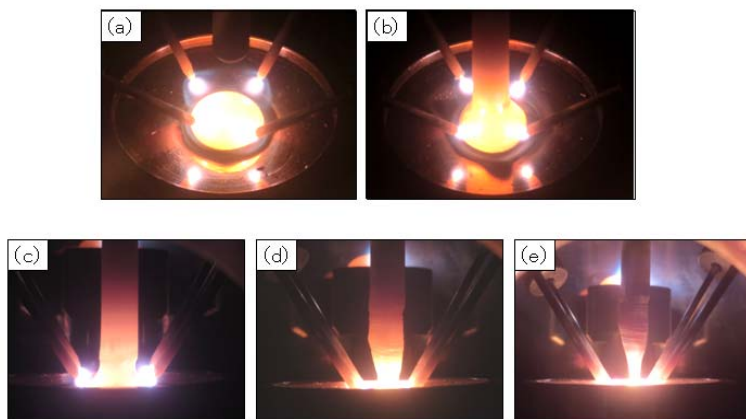


図1 テトラアーク引上炉による溶解および引上プロセス⁽⁸⁾

それらの周囲に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 Re-7.5 at%Cr-25.4 at%Ni の組成を有する δ -Re 相（以下、 δ 相とする）であり、灰色部は Re-25.2 at%Cr-21.4 at%Ni の組成を有する σ 相であった。一方、濃灰色部は Ni-18.3 at%Cr-12.6 at%Re の組成を有する γ 相であった。

図4に1150℃で2400h保持後に急冷した引上部の中間部断面組織を示す。中間部の組織は、図4に示すように白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、白色部は Re-27.7 at%Cr-21.2 at%Ni の組成を有する σ 相であり、濃灰色部は Ni-20.5 at%Cr-11.4 at%Re の組成を有する γ 相であった。

図5に1150℃で2400h保持後に急冷した引上部の下部断面組織を示す。下部の組織は図5に示すように白色部と濃灰色部が観察され、白色部の組織は引上部の中間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。各元素の定量分析結果より、白色部は Re-29.0 at%Cr-19.0 at%Ni の組成を有する σ 相であり、濃灰色部は Ni-17.4 at%Cr-5.6 at%Re の組成を有する γ 相であった。なお、これら各相内の各元素の濃度分布は、相界面の近傍（約2 μ mの範囲）を除くとほぼ一定になっていることがわかる。

図3～図5に示した各部における各元素の定量分析結果をまとめて表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し、これらは使用した 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 ± 2 mm

とされることから、各相間の界面近傍で



図2 引上後の試料外観

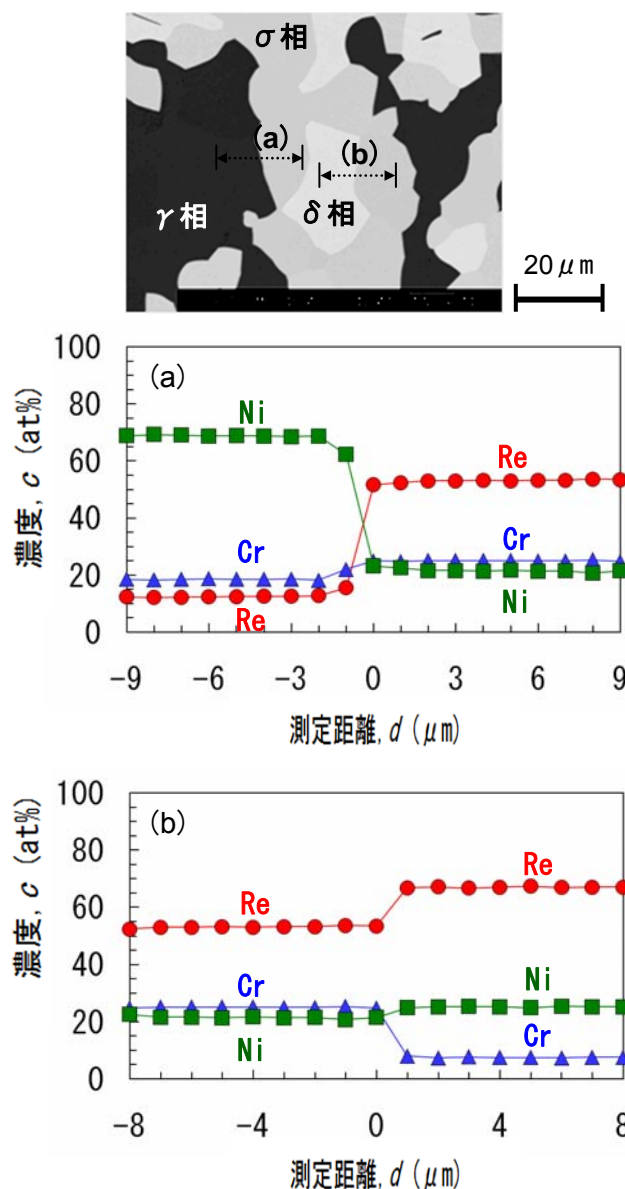


図3 1150℃で2400h保持後に急冷した引上部の上部断面組織および各元素の定量分析結果

本研究および既報の結果より，以下の傾向が見られる．

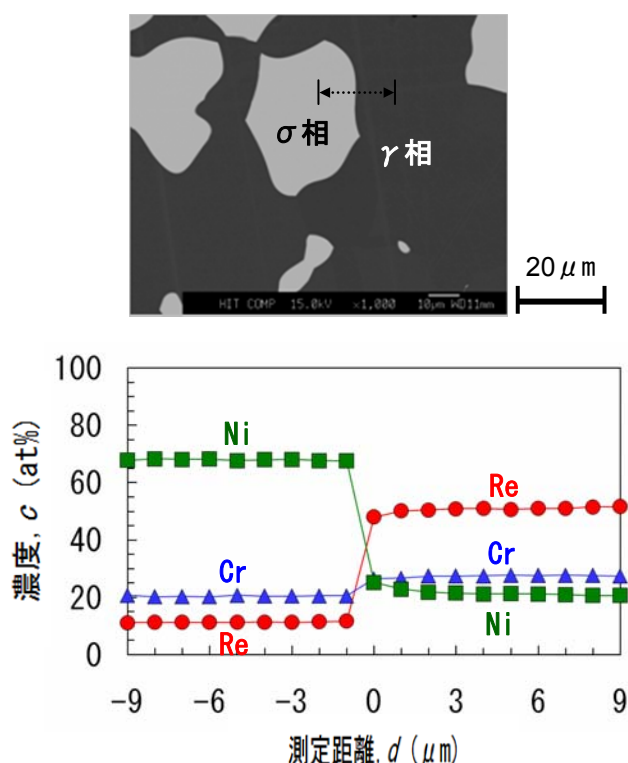


図4 1150 °Cで2400 h保持後に急冷した引上部の中間部断面組織および各元素の定量分析結果

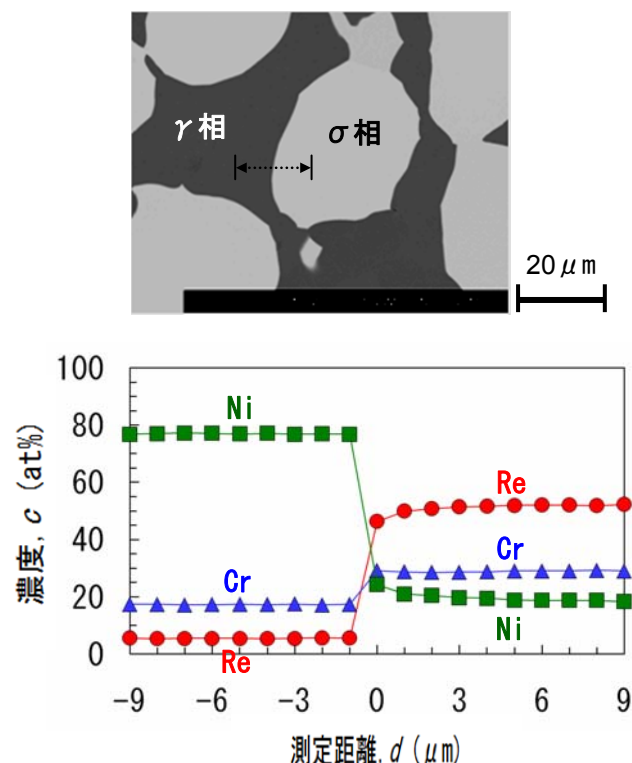


図5 1150 °Cで2400 h保持後に急冷した引上部の下部断面組織および各元素の定量分析結果

表2 各部における各元素の定量分析結果

引上部	γ相			σ相			δ相		
	Re	Cr	Ni	Re	Cr	Ni	Re	Cr	Ni
上部	12.6 (0.3)	18.3 (0.5)	69.1 (0.6)	53.4 (0.3)	25.2 (0.1)	21.4 (0.3)	67.1 (0.9)	7.5 (0.6)	25.4 (0.8)
中間部	11.4 (0.3)	20.5 (0.6)	68.1 (0.6)	51.1 (0.9)	27.7 (0.5)	21.2 (0.8)			
下部	5.6 (0.2)	17.4 (0.5)	77.0 (0.4)	52.0 (0.7)	29.0 (0.5)	19.0 (0.6)			

度勾配が現れたと考えられる．

図6に著者らによるRe-Cr-Ni三元系における1150 °Cの等温断面図⁽⁹⁾を示し，表2に示した各部の組成をプロットした．図中の各白丸印は各相の共役組成であり，これらを結ぶ細い実線は二相タイラインを示す．また，図中の各色三角印は本実験で得られた各相の共役組成であり，これらを結ぶ点線は二相タイラインをそれぞれ示している．

- ①引上部の中間部および下部ではγ相とσ相が共存し，これら二相タイラインは既報の状態図と一致する．
- ②引上部の上部ではγ相，σ相およびδ相が共存し，(γ，σ，δ)の三相三角形は既報の状態図と一致する．
- ③引上部の下部においてγ相と共存するσ相のCr量は29.0 at%，一方，上部においてγ相と共存

する σ 相のCr量は25.2 at%であり、引上部中のCr濃度が減少する傾向を示している。

(3)引上部の上部における(γ , σ , δ)の三相三角形は既報の状態図と一致する。

(4) 引上部の下部において γ 相と共存する σ 相の

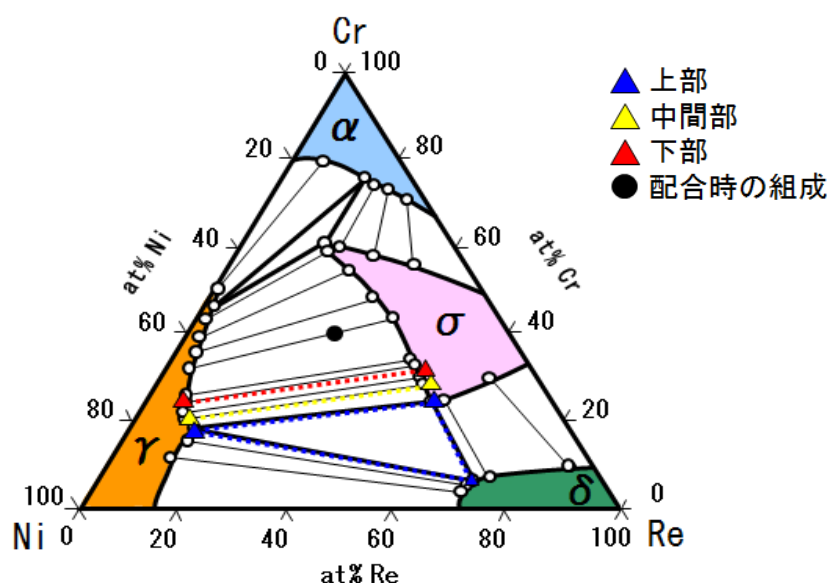


図6 本実験の結果をプロットしたRe-Cr-Ni系における1150 °Cの等温断面図

④配合時における合金組成を図中の黒色丸印で示しているが、Ni丸棒からのNiの溶解によって合金鑄塊中のNi濃度が増加したと考えられる。

本研究の結果より、引上軸としてNi丸棒を用いる場合にはNiの溶解を考慮して配合時の合金試料の組成を決定することが必要である。また、テトラーク引上炉を用いた合金試料の溶解および引上プロセスでは前述のように引上部の部位によって共存する相が異なるため、複数の相平衡の関係を導くことが可能である。

4. 結論

本研究では、テトラーク引上炉を用いて作製したRe-Cr-Ni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Re-Cr-Ni三元系における1150 °C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) 引上部の上部では γ 相、 σ 相および δ 相、一方、中間部および下部では γ 相と σ 相が共存し、引上部の部位によって異なる。
- (2) 引上部の中間部および下部における γ 相と σ 相の二相タイラインは既報の状態図と一致する。

Cr量は29.0 at%、一方、上部において γ 相と共存する σ 相のCr量は25.2 at%であり、引上部中のCr濃度が減少する。

(本研究は、JSPS 科研費 JP17K06865 および JST ALCA JPMJAL1407 の助成を受けて実施されたものである。)

参考文献

- (1)有川秀行，児島慶享：ガスタービン用材料の耐熱コーティング，表面技術，第52巻，pp. 11-15，2001.
- (2)吉岡洋明：発電用大型ガスタービン動翼用Ni基超合金の開発(1)，ふえらむ，第11巻，pp. 625-630，2006.
- (3)佐藤彰洋，青木祥宏，荒井幹也，原田広史：Ni基単結晶超合金のクリープ寿命に及ぼすアルミ拡散コーティングの影響，日本金属学会誌，第71巻，pp. 320-325，2007.
- (4)成田敏夫：耐熱合金の機械的特性と耐酸化性コーティングの両立をめざして，耐熱金属材料第123委員会設立50周年記念シンポジウム，第.

48 巻, pp. 339-348, 2007.

- (5) 齋藤繁, 黒川一哉, 林重成, 高島敏行, 成田敏夫: 1423K における Ni-Al-Re 系の相平衡と共役組成, 日本金属学会誌, 第 71 巻, pp. 793-800, 2007.
- (6) 齋藤繁, 高島敏行, 見山克己, 成田敏夫, 長田泰一, 増田井出夫, 梶原堅一: Re-Cr-Nb 系における 1500 °C の等温断面図の実験的決定, 日本金属学会誌, 第 77 巻, pp. 424-429, 2013.
- (7) 齋藤繁, 黒川一哉, 林重成, 高島敏行, 成田敏夫: 1423K における Re-Cr-Ni 系 γ 相と σ 相の共役組成, 日本金属学会誌, 第 71 巻, pp. 608-614, 2007.
- (8) 齋藤繁, 高島敏行, 堀内寿晃, 三浦誠司, 成田敏夫: テトラア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, 日本金属学会誌, 第 82 巻, pp. 409-414, 2018.
- (9) 齋藤繁, 黒川一哉, 林重成, 高島敏行, 成田敏夫: Re-Cr-Ni 系における 1423 K の等温状態図の実験的決定, 日本金属学会誌, 第 72 巻, pp. 132-137, 2008.