原子レベルからの Ni 基超合金の設計および解析

村上秀之*† 原田広史*† 齊藤良行**

*金属材料技術研究所先進耐熱材料研究グループ

**早稲田大学理工学部物質開発工学科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 63, No. 6 (1999), pp. 723-732
Special Issue on Application of Calculated Phase Diagram for Material Design

Design and Analysis of Ni-base Superalloys on an Atomistic Basis

Hideyuki Murakami*†, Hiroshi Harada*† and Yoshiyuki Saito**

*Advanced High-Temperature Materials Research Group, National Research Institute for Metals,
Tsukuba 305-0047

**Department of Materials Science and Engineering, School of Science and Engineering, Waseda University,
Shinjuku 169-8555

This study focused on the application of Monte Carlo Simulation (MCS) in the prediction of atomic locations of alloying elements in some Ni-base single crystal superalloys. MCS based on the direct exchange of nearest neighbouring atoms was conducted by employing the Lennard-Jones pair potential, and a new algorithm optimised for vector computers was developed. For Re-containing Ni-base superalloys TMS-71 and CMSX-4, the γ and γ' phase compositions and the site occupancy of alloying elements in the γ' phase under equilibrium conditions were predicted by MCS, and the predictions were then compared with the estimates obtained by the Cluster Variation Method (CVM) and the experimental results obtained by atom-probe field ion microscopy (APFIM), so as to verify the applicability of MCS. It was found that the MCS estimations were generally in good agreement with both CVM predictions and APFIM results. It was also revealed that the changes in numbers of nearest neighbouring atom pairs as a function of Monte Carlo steps well describe the characteristics of alloying elements, such as partitioning and site occupancy behaviour. In addition, the drastic increase in Mo-Re nearest neighbouring pairs in TMS-71 and Cr-W pairs in CMSX-4 suggested the formation of Mo-Re and Cr-W clusters, respectively. These clusters may be a sign of precipitation of a third phase such as Topologically Close-Packed (TCP) phase. It was thus concluded that MCS is useful not only in predicting the atomic locations of alloying elements in the γ and γ' phases, but also in discussing the possibilities of third phase precipitation and the clustering of elements, etc.

(Received January 18, 1999; In Final Form May 25, 1999)

Keywords: nickel-base superalloy, Monte Carlo simulation, atom-probe field ion microscopy, Lennard-Jones pair potential, γ phase, γ' phase, rhenium, clustering

I. 緒 言

地球環境保護のための主要な対策の1つとして、内燃機関の熱効率を高め、発生するCO₂を削減する努力が進められている。火力発電やジェットエンジンといった内燃機関の熱効率を高めるためには、用いられる材料の耐熱特性を高め、運転温度を向上させなくてはならない。その意味でも、タービン動翼材として用いられるNi基単結晶超合金の耐熱特性を更に向上させることは緊急の課題である。

材料開発を能率良く行うためには、材料のマクロな特性を予測できる材料設計手法を確立するとともに、その機械的

性を得るための材料中の組織を、原子レベルに遡って解析し、予測することが重要である。Ni基超合金はNi固溶体のfcc不規則相(γ 相)を母相として、Ni₃Alを基本形とするL1₂型規則相(γ' 相)が立方体状に整合析出した合金であるため、 γ , γ' 両相、また γ/γ' 相界面における各合金元素の原子配置が合金の特性を決定していると言っても過言ではない。

マクロな特性予測に関して筆者等の研究グループでは、重回帰分析を基本とした合金設計プログラム⁽¹⁾⁽²⁾(Alloy Design Program: ADP)を開発し、既に実用に至っている。ADPを用いると合金組成の入力で各温度における γ , γ' 両相の組成、 γ' 相の体積率、格子定数ミスフィット等の組織予測やクリープ破断時間、耐腐食特性といった機械的特性予測が可能である。

他方、材料の原子配置を予測する手段として、第1にクラスター変分法(Cluster Variation Method: CVM)を多元系

† 現在：金属材料技術研究所新世紀耐熱材料研究プロジェクト
(Present address: "High Temperature Materials 21" project, National Research Institute for Metals)

Ni 基合金に適用することが試みられた⁽³⁾⁻⁽⁵⁾. CVM は四面体クラスター近似に基づく原子間自由エネルギーを計算し、変分法にて平衡状態における γ, γ' 両相の原子配置を決定するもので、合金組成の入力で両相の組成、格子定数ミスマッチ、 γ' 相中の合金元素の置換挙動、 γ 母相中でのショートレンジオーダーリングなどを予測することが可能である. しかしながら CVM は平衡状態を仮定し、いわば γ, γ' 両相の原子配置を個別に予測する手法であり、両相の相互作用や原子配置の時空間的变化を予測することはできない.

そこで次の手段としてモンテカルロシミュレーション⁽⁶⁾⁻⁽⁹⁾ (Monte Carlo Simulation: MCS) を用い、Ni 基合金の原子配置の時空間的变化の予測を試みた. MCS ではランダムに配置された原子が計算の進行に連れて規則性を持って配列していく変化を予測する手法であるため、ADP や CVM では予測することができない情報を得ることが可能である.

本研究では、MCS を用いて Ni 基超合金の原子配置予測を行い、合金中の添加元素の原子配置に関して考察した. また、計算予測の妥当性を検証するためアトムプローブ電界イオン顕微鏡 (Atom-Probe Field Ion Microscopy: APFIM) を用い、 γ, γ' 両相の組成、 γ' 相中の合金元素の置換挙動を解析して、MCS 予測と比較した.

II. 計算手法

1. 基本的アルゴリズム

本研究における MCS の手順は以下の通りである.

- (i) 合金を構成している全ての原子は固定された fcc 格子点上にあるとする.
- (ii) 上記 fcc の各格子点に乱数を用いて合金組成に応じた原子数の元素をそれぞれ配置させる. この状態を初期状態とする.
- (iii) 各格子点上の原子を 1 個選択する. 選択された原子の最近接原子は 12 個存在するが、そのうちの 1 つを乱数を用いて選択する.
- (iv) 選択した 2 原子を交換し、交換前後のエネルギー変化 (ΔE) を計算する.
- (v) 交換するかしないかの判定を以下の式で行う.

$$W = \exp(-\Delta E/kT) / \{1 + \exp(-\Delta E/kT)\}$$

W が乱数で与えられた確率より大きければ、原子交換を行う.

- (vi) 全ての格子点で原子交換を行った時点を 1 モンテカルロステップとする.
- (vii) (iii)~(vi) の原子交換を繰り返し合金元素の原子配置の時空間変化を予測する.

原子交換の際のエネルギー変化は、以下の式で表されるレナード-ジョーンズ (Lennard-Jones: L-J) 2 体ポテンシャルを用いて計算した.

$$e_{ij}(r) = e_{ij}^0 \{ (r_{ij}/r)^m - (m/n) (r_{ij}/r)^n \}$$

ここで $e_{ij}(r)$ は原子間距離 r の時の元素 i と j の原子間ポテ

ンシャル, r_{ij} は $e_{ij}(r)$ が最小値 ($= -e_{ij}^0$) をとる時の原子間距離である. また fcc 系においては $m=8, n=4$ が最も適当とされている⁽¹⁰⁾. 本ポテンシャルは二原子間の相互作用のみを考えており、体積弾性率に関して現実ではほとんど観察されない $c_{12}=c_{44}$ が成り立つという問題点を含んでいる⁽¹¹⁾. しかしながら本研究のように多元系の原子の相互作用を考慮するためには L-J ポテンシャルのような簡便なポテンシャルを用いることが計算時間の短縮のためにも重要である. また、前述の CVM 法において L-J ポテンシャルを用いた予測が実験結果と良く一致することが確認されている⁽³⁾⁻⁽⁵⁾. よって本研究においても CVM 法に用いたものと同一の L-J ポテンシャルを用い、原子配置予測を行った. ポテンシャルパラメーターの詳細な導出法⁽³⁾⁽⁴⁾, また具体的な数値⁽⁷⁾ に関しては過去の文献を参照して頂きたい.

計算サイズは主に fcc 単位胞が $32 \times 32 \times 32$ 個 (原子数は 131072 個) の立方体であり、周期境界条件を採用した. 原子交換の際のエネルギー変化は交換される 2 個の原子の最隣接原子からのみの寄与とした. 即ち、Fig. 1 で A と B の原子交換を試みる場合、●で示すような AB 双方にとって最

Fig. 1 Schematic drawing of exchanging nearest neighbouring atoms A and B. Black: atoms neighbouring the atom A only, white: atoms neighbouring the atom B only, gray: atoms neighbouring both A and B.

Fig. 2 Schematic drawing of 8 fcc unit cells. Atoms designated 'a' form a sublattice 'a' for MCS calculation.

近接である 4 個の原子を除いた 14 個の近接原子に関して、交換の際のエネルギー変化を計算すればよい。

ここで、Fig. 2 に示すように 8 個の fcc 単位胞が集合した立方体を考え、その頂点に配置する全ての原子 (Fig. 2 中 a で示す) とその最近接原子とが同時に原子交換を行ったとしても、原子交換に関与する原子とエネルギー変化に関与する近接原子とが重複することはない。そこで、図中 a で示す原子の並びを 1 つの副格子 (副格子 a と呼ぶ) と考え、副格子 a 上にある全ての原子に関して上記(iii)~(v)の手続きを同時に行い、その後例えば副格子 b, 副格子 c に関して同様の手続きを行ってもエネルギー変化の計算に矛盾は生じない。このような副格子は 32 種存在するため、上記(iii)のステップは具体的には以下のようにした。

Table 1 Compositions of alloys investigated (in at%).

Alloy	Ni	Al	Ti	Cr	Co	Mo	Hf	Ta	W	Re
CMSX-2	67.4	12.5	1.2	9	5	0.4	—	2	2.5	—
CMSX-4	63.0	12.6	1.3	7.6	9.8	0.4	0.03	2.2	2.1	1.0
MC2	65.9	11.2	2.5	9.3	5.1	1.3	—	2.0	2.6	—
TMS-63	72.0	12.8	—	7.8	—	4.6	—	2.8	—	—
TMS-71	66.6	12.7	—	6.9	6.2	4.0	—	2.8	—	0.8

(iii-1) fcc 格子を 32 の副格子に分割する。

(iii-2) 原子交換を試みる副格子の順序を乱数により決定する。

(iii-3) 副格子点上にある全ての原子に対し、12 個ある最近接原子のうちどれと交換を試みるかを乱数にて決定する。

以上のような手法 (以後 32 副格子法と呼ぶ) を用い、金材技研所有のベクトルコンピュータ (NEC SX-4) を用いて Table 1 に示す 5 種の多元系 Ni 基超合金の、1373 K における微細組織予測を行った。乱数は疑似データ暗号化規格 (Pseudo data encryption standard, PSDS) に基づいたアルゴリズム⁽¹²⁾を用いて発生させた。ソースプログラムコンパイル時のベクトル化率は 98.5%, 計算速度は 1 モンテカルロステップあたり約 0.12 s であった。これは交換を試みる最近接原子対を系全体から全くランダムに選択する従来法⁽⁶⁾の約 9 倍の計算速度に相当する。

なお、この 5 種の合金のうち、TMS-63⁽²⁾と TMS-71⁽¹³⁾は筆者らの合金設計プログラムを用いて提案したものであり、CMSX-2⁽¹⁴⁾および CMSX-4⁽¹⁵⁾は米国 Cannon-Muskegon 社が開発した商用の合金、そして MC2⁽¹⁶⁾はフランス ONERA の提案合金である。

Fig. 3 The 2-dimensional arrangement of atoms on the 22nd to the 25th layers, normal to the $\langle 100 \rangle$ direction⁽⁶⁾.

Fig. 4 The expected atomic configurations on $\langle 100 \rangle$ layers in the γ' phase⁽⁶⁾.

2. γ , γ' 両相の決定

Fig. 3 に $\langle 100 \rangle$ 方向に垂直に連続する 4 原子層の原子配置を 2 次的に可視化した MCS の結果の一例を示す⁽⁶⁾. 表記の簡便化の為にこの場合のみ fcc 単位胞 $16 \times 16 \times 16$ 個の計算サイズを用い, 20000 モンテカルロステップ時の原子配置である. Ni 基超合金中の γ' 相は Ni_3Al を基本形とする $L1_2$ 規則構造をとるが, Ni_3Al について $\langle 100 \rangle$ 方向に垂直な原子層の原子配置を考えると, Fig. 4 に示すように Ni と Al が 1 対 1 の割合で交互に並んでいる層と, Ni のみで構成される層との積層構造をとることが理解できる. 即ち, Fig. 3 において矢印で示された部分は規則化している γ' 相の領域であり, 原子配列に規則性が見られない部分が γ 相の領域である. このように MCS では, 1 つの計算領域中に規則相と不規則相とを同時に表示することが可能であり, よって両相の界面や γ' 相中の合金元素の置換挙動と言った情報が得られる. 両相の具体的な分離法に関しては他稿にて報告する予定であるが, 基本的にはある原子の最近接から第 3 近接までの原子種を調べることにより抽出された原子が γ 或いは γ' のどちらの相に存在しているかを予想し, 最終的にクラスター解析法⁽¹⁷⁾を用いて γ' 相の領域を決定した. γ' 相の体積分率は γ' 相中に含まれる原子数を計算に使用する全原子数で割って算出した.

III. 計算結果

以下, モンテカルロステップに伴う原子配列の変化によっ

Fig. 5 The change in total energy (E) normalized by the initial stage ($E(0)$) as a function of Monte Carlo steps for the 5 Ni-base superalloys.

て生じる全エネルギー, 最近接原子対, および γ , γ' 両相の組成変化について述べる. モンテカルロステップと時間スケールとの対応付けには慎重な手続きが必要であるが, 定性的な議論は可能である.

Fig. 5 に, モンテカルロステップに伴う各合金系の全エネルギー変化を初期値から規格化したものを示す. 図中, TMS-71. old と表記したものは, 従来法で得られた結果であ

る. 32副格子法を用いた場合のエネルギー変化曲線と従来法の曲線がほぼ一致している事からも, 32副格子法の妥当性が確認された. エネルギーの減少率は100万モンテカルロステップにおいて TMS-71 が最も小さく約3.6%, MC2 が最も大きく4.4%であり, 10万モンテカルロステップ以降では全ての合金で系全体のエネルギー変化率(エネルギー減少曲線を微分したもの)が0.01%未満となった.

各合金元素の合金中の原子配置を理解するための手段として, 最近接原子対の増減を調べることが有効である. Fig. 6, Fig. 7 にそれぞれ TMS-71, CMSX-4 における(a) Ni-X, (b) Al-X 最近接原子対(X は合金中の添加元素)数のモンテカルロステップに伴う変化を初期値から規格化したものを示す.

す. 他の合金系における計算結果も総合して, Ni 基合金中の添加元素は以下の4種に分別できることが判明した.

- (a) Ni-X は余り変化しないが Al-X は増加するもの: Ni, Co
- (b) Ni-X は増加し, Al-X は減少するもの: Al, Ti, Ta, Mo
- (c) Ni-X も Al-X も減少するもの: W
- (d) Al-X は減少するが Ni-X の増減は合金組成によって変化するもの: Cr, Re

第2, 第3 近接原子対も考慮にいれた解析の結果, (a)は γ 相へ濃化し γ' 相では Ni サイトに配置する元素, (b)は γ' 相へ濃化し γ 相中では Al サイトに配置する元素, (c), (d)は γ

Fig. 6 The change in (a) Ni-X and (b) Al-X nearest neighbouring pairs normalized by the initial stage as a function of Monte Carlo steps, in the case of TMS-71.

Fig. 7 The change in (a) Ni-X and (b) Al-X nearest neighbouring pairs normalized by the initial stage as a function of Monte Carlo steps, in the case of CMSX-4.

Fig. 8 The change in (a) γ and (b) γ' composition as a function of Monte Carlo steps in the case of TMS-71.

相へ濃化するが γ' 相中では若干 Al サイトに配置する元素のグループであることが明らかとなった。

Fig. 8 に TMS-71 における γ , γ' 両相の組成のモンテカルロステップに伴う変化について示す。 γ 相中の Al と Cr の濃度に若干の変動はあるものの、5000 モンテカルロステップ以降では両相ともに組成変化は余り認められない。他の 4 合金についても同様の結果が得られた。

IV. 計算結果と実験結果との比較

Fig. 9 に TMS-71 を 1573 K で 14.4 ks 溶体化処理、1373 K で 7.2 ks 時効処理の後空冷した材料の TEM 像を示す。図中長方形の部分が析出 γ' 相である。同様の組織を有する 5 つの Ni 基超合金のうち、第 2 世代合金と呼ばれる Re が 1 at% 程度添加された合金 TMS-71 および CMSX-4 に関して γ , γ' 両相の組成、また γ' 相中の合金元素の置換挙動を APFIM を用いて実験的に求め、MCS による計算結果と比較した。APFIM による合金元素の置換挙動決定法の詳細⁽¹⁸⁾、および他の 3 合金の実験結果と従来法の MCS との比較⁽⁶⁾に関しては過去の文献を参照して頂きたい。

Fig. 9 における空冷 TMS-71 の γ' 相の体積率は約 65% と見積もられた。これはモンテカルロ予測においては概ね 5 万～20 万モンテカルロステップ時の体積率に一致する。本稿では 10 万モンテカルロステップ時の MCS 計算結果と実験結果とを比較検討した。

1. γ , γ' 両相の組成

Fig. 10 は、TMS-71 中の (a) γ , (b) γ' 両相における各合金元素の濃度の実験結果を MCS、および同一の L-J ポテンシャルを用いて行った CVM の計算結果⁽¹³⁾と比較したものである。 γ' 相における Re の濃度を除いては実験値と計算値とは基本的に良く一致している。

Fig. 9 Typical transmission electron micrograph of TMS-71 aged at 1373 K for 7.2 ks and air-cooled.

各合金元素の両相への分配挙動は分配係数 $k: k_i = C_{i\gamma}/C_{i\gamma'}$ で整理すれば明確となる。ここで $C_{i\gamma}$, $C_{i\gamma'}$ はそれぞれ合金元素 i の γ および γ' 相中における濃度を示す。Fig. 11 に (a) TMS-71 と (b) CMSX-4 に関する各合金元素の分配係数 k_i に関して MCS, CVM, APFIM で比較したものを示す。MCS ではいずれも γ , γ' 両相で合金元素の顕著な濃度変動が見られず、従って分配挙動が顕著に現れていないが、Mo を除いては APFIM, CVM と定性的に一致している。

2. γ' 相中の合金元素の置換挙動

γ' 相中の合金元素の置換挙動は、 γ/γ' 間の分配比や γ' 相の安定性、強度等と密接な関係があると考えられる。それぞれの元素が γ' 相の Al サイト、Ni サイトのどちらに置換する傾向にあるかは係数 $S: S_i = P_{iAl}/C_{i\gamma'}$ で整理すれば理解しやすい⁽³⁾。ここで P_{iAl} は合金元素 i の Al サイトへの占有率であり、合金元素 i は、 $S_i = 0$ で 100% Ni サイト占有、 $S_i = 1$ で Ni サイトと Al サイトを同じ確率で占有、 $S_i = 2$ で Al

Fig. 10 Comparison of experimental (APFIM) and calculated (MCS and CVM) concentration of alloying elements in (a) γ and (b) γ' phases of TMS-71.

Fig. 11 Partitioning behaviour of alloying elements in (a) TMS-71 and (b) CMSX-4, compared by APFIM results with those derived from MCS and CVM.

サイトと Ni サイトに同数の原子を占有, $S_i=4$ で 100% Al サイトを占有することを示す. 即ち $S_i < 1$ で Ni サイトに置換しやすく, $S_i > 1$ で Al サイトに置換しやすいと判定できる. Fig. 12 に (a) TMS-71 と (b) CMSX-4 の γ' 中での合金元素の置換挙動を APFIM, MCS, CVM で比較したものを示す. Cr における APFIM と MCS や CVM との相違や, APFIM および CVM と比べて MCS では TMS-71 中の Re, CMSX-4 中の W が Al サイトへ置換する傾向が強く現れないこと等の若干の問題点は見られるものの, 総じて良い一致を示している.

V. 考 察

1. 計算結果と実験結果とのずれ

前項でも述べたように, MCS による計算値と APFIM による実験値は, 基本的に良く一致したが, MCS と他の手法で若干のずれが観察される場合もあった. 以下この理由について考察したい.

まず, MCS において合金元素の γ, γ' 両相への分配挙動が他の手法と比べて明確ではない原因としては, (i) 原子が常に固定格子点上にあるために, γ, γ' の格子ミスフィット (具体的には $\pm 0.5\%$ 程度) の影響が無視されていること, (ii) γ, γ'

Fig. 12 The site occupancy behaviour of alloying elements in (a) TMS-71 and (b) CMSX-4, compared by APFIM results with those derived from MCS and CVM.

両相に関して全く等価な L-J ポテンシャルパラメーターを用いていること等が考えられる。従って両相の境界の判定が曖昧となる領域が生じてしまう。Mo が γ 相に分配されやすくなるという計算結果もこのような相分離の曖昧さに因るところが大きいと考えられる。近接原子対の数の変化から考察すると III.1 で述べたように Mo は Ta, Ti と同様に Ni との最近接原子対が増加し Al との原子対が減少するグループ(b)に属する。しかしながら Ni-Mo の増加率は Ta や Ti と比較すると小さく、グループ(b)とグループ(c)の中間的性質を持つものと考えられ、 γ , γ' 両相の分離があまり明確にならない MCS では γ' に濃化する元素に含まれたものと考えられる。実際、TMS-71 において計算サイズを fcc 単位胞 $64 \times 64 \times 64$ 個にした場合 Mo は γ 相に濃化するという計算結果⁽⁹⁾も得られており、Mo の分配挙動が MCS では微妙に変化することを示唆している。

合金元素の γ' 相中の置換挙動に関する計算と実験との最大の相違は Cr である。Ni-Al-Cr の 3 元系においては Cr は Ni, Al の組成に応じて Ni サイト, Al サイトどちらにも置換する元素であると実験的⁽¹⁹⁾にも計算結果⁽³⁾⁽²⁰⁾でも報告されているが、APFIM によると MC2 に関する解析例⁽²¹⁾を除いた全ての Ni 基合金で Cr は Ni サイトに置換することが報告されている⁽⁶⁾⁽¹⁸⁾⁽²²⁾⁻⁽²⁷⁾。他の元素との競合で全ての Cr が Ni サイトに置換する可能性も否定できないが、多元系 γ' 中の合金元素の置換挙動の解析例は APFIM が唯一であり、解析精度の向上や L-J ポテンシャルの見直しも含め更なる検討が必要であると考えられる。

また、TMS-71 における Re, CMSX-4 における W の置換挙動に関する MCS と他の手法とのずれの原因の一つとして特定の種類の近接原子対が増加することが挙げられる。Fig. 13 に TMS-71 における Cr-Mo-Re 系, Fig. 14 に CMSX-4

における Cr-Mo-W-Re 系の (a) 最近接および (b) 第 2 近接原子対の数のモンテカルロステップに伴う変化を初期状態から規格化したものをそれぞれ示す。TMS-71 に関しては Mo-Re 最近接原子対, および Mo-Mo と Re-Re の第 2 近接原子対の増加が著しい。これは Mo と Re が局所的に凝集してクラスターを形成しやすいことを示唆している。Mo や Re は本来 γ 相へ濃化しやすい元素であるが、MCS においてはこのような Mo-Re クラスタが γ' 相近傍に存在する 경우가多く、クラスター解析法⁽¹⁷⁾を適用する段階で γ' 相と見なされてしまう場合がある。

ここで Mo-Re クラスタが γ' 相中に存在すると仮定すると Fig. 7 から明らかなように Re と比べ Ni と最近接原子対を形成しやすい Mo が Al のサイトを占有し、その影響で Re が Ni サイトに押し出される。同様に、CMSX-4 では Cr と W がクラスターを形成し、それが γ' 相中に存在すると仮定すると Fig. 8 から W より Ni と最近接原子対を形成しやすい Cr の方が Al サイトを置換していると見なされ、その影響で W が Ni サイトに押し出された状態となる。以上が TMS-71 の Re, CMSX-4 の W に関して MCS と APFIM 解析結果、或いは CVM 予測との相違が生じた理由と考えられる。

以上のように、Cr の γ' 相中での置換挙動を除いては MCS による γ , γ' 両相の分離の難しさが MCS と APFIM 或いは CVM とのずれの大きな理由の 1 つである。現時点でも MCS を用い多元系合金の原子配置を良い精度で記述できることは注目すべきであるが、相分離がより明確になるためのアルゴリズムを取り入れることで計算精度は更に向上すると期待できる。

2. 近接原子対からの原子配置変化予測

III.1 で簡単に述べたように、W 含有の合金(CMSX-2,

Fig. 13 The change in normalized (a) first and (b) second nearest neighbouring atom pairs of Cr-Mo-Re system in TMS-71, as a function of Monte Carlo steps.

Fig. 14 The change in normalized (a) first and (b) second nearest neighbouring atom pairs of Cr-Mo-Re system in CMSX-4, as a function of Monte Carlo steps.

CMSX-4, MC2)ではNi-Cr最近接原子対はモンテカルロステップに伴い減少し、Wを含まないTMS-63やTMS-71では増加する傾向があることが明らかとなった。一方、Ni-Re原子対はCMSX-4では増加するのに対し、TMS-71では減少する。これは元素間で最近接原子対の作り易さが異なるためである。即ち、CrはNiよりもWと最近接原子対を作りやすい為、W含有の合金ではCr-W原子対の増加に連れてNi-Cr原子対が減少する傾向にある。また、CrほどWと引き合わないReは、W添加でNi-Cr原子対の減少に連れてNiと引き合いNi-Re原子対が増加したものと考えられる。このように多元系合金では元素間で原子対形成に競合が起るために、合金元素の種類や添加量によって原子配置が微妙に変化することが理解できる。

また、TMS-71におけるMo-Re最近接原子対や、CMSX-4におけるCr-W最近接原子対がモンテカルロステップとともに増加することは、Ni基超合金中に第3相として現れるTCP (Topologically Close Packed) 相の析出を予測しているとも考えられる。TCP相は一般にNi基合金のクリープ抵抗を弱める有害相であり、 γ 相中、或いは γ/γ' 相界面でCr, Mo, Re, Wの濃度が局所的に高くなる領域から析出すると考えられている⁽¹⁶⁾⁽²⁸⁾。TCP相はfccとは異なる結晶構造を持つため、本手法でTCP相の組成の予測といった詳細な議論を行うことは不可能であるが、析出サイトとなる原子種やその位置の予測をすることは可能であり、MCSの今後の新しい応用範囲として有望である。

最後にReに関して考察する。ReはNi基合金の耐熱特性

向上のために重要な合金元素であり、その合金中の原子配置が注目されている。APFIM 解析によると Re は γ 相中でクラスターを形成するという実験報告例があり⁽²⁴⁾⁽²⁵⁾⁽²⁷⁾, Re を含有する Ni 基単結晶超合金の耐熱特性が向上する理由として、Re のクラスタリングによる γ 相の強化を挙げている。他方、Re は γ 相中にクラスタリングしているのではなく、 γ 相と 1 次 γ' 相、或いは Ni 基合金の時効後冷却時に析出する微細な 2 次 γ' 相との界面近傍に濃化するという報告⁽¹³⁾⁽²⁹⁾もある。MCS によると Re-Re 原子対はモンテカルロステップに伴い単調に減少する。即ち、Re が単体でクラスタリングする可能性は少ないと考えられ、これは後者の解析結果を支持している。また、TMS-71 における Mo-Re クラスタは TCP 相析出を予測していると考えたほうが解析結果⁽¹³⁾との整合性は良い。しかしながら先述したように固定格子点を用いる本手法では結晶構造の異なる相に関して詳細に議論することはできず、今後の更なる検討が必要である。

以上のように、多元系においても最近接、第 2 近接原子対のモンテカルロステップに伴う増減を調べることにより、Ni 基合金における γ, γ' 両相の原子配置のみならず、特定元素のクラスタリングや第 3 相析出の可能性といった情報が得られることがモンテカルロ予測の特徴である。

本法では、固定格子点上に配置された最近接原子交換によるエネルギー変化を簡便な L-J 原子間ポテンシャルを用いて計算した。このような単純な仮定で計算予測と実験結果に整合性が認められたことは特筆すべきである。先述したように相分離がより明確になるためのアルゴリズム、例えば局所緩和の項を要素に含んだ⁽⁸⁾、或いは多体作用による体積弾性率を考慮にいたれたポテンシャルの導入による計算精度の向上、また速度論モデルとの相互対応等によるモンテカルロステップと時間スケールとの対応付けを行うことにより、本法の適用範囲が更に広まるものと期待できる。

VI. 結 言

近接原子の直接交換を基本としたモンテカルロシミュレーションをスーパーコンピュータを用いて行い、多元系 Ni 基合金中の合金元素の原子配置予測に応用した。このプログラムを用いて γ, γ' 両相の平衡組成、 γ' 相における合金元素の置換挙動を予測しアトムプローブ解析による実験結果と照合したところ、比較的良く一致し、本手法による Ni 基合金の原子配置の時空間的变化予測への応用が可能であることを示した。また、近接原子対の数の増減を調べることにより、第 3 相の析出や、特定元素のクラスタリングの可能性といった組織変化をも議論できる事を見出した。

文 献

- (1) H. Harada and M. Yamazaki: TETSU-TO-HAGANE, **65**(1979), 1059-1068.
- (2) H. Harada, T. Yamagata, T. Yokokawa, K. Ohno and M. Yamazaki: proc. of the 5th inter. conf. on Creep and Fracture of Engineering Materials and Structures, Swansea, U. K., (1993), 255-264.
- (3) M. Enomoto and H. Harada: Metall. Trans., **20A**(1989), 649-664.
- (4) M. Enomoto, H. Harada and M. Yamazaki: CALPHAD, **15**(1991), 143-158.
- (5) M. Enomoto, H. Harada and H. Murakami: TETSU-TO-HAGANE, **80**(1994), 487-492.
- (6) H. Murakami, Y. Saito and H. Harada: *Superalloys 1996*, Ed. by R. D. Kissinger *et al.*, (1996), 249-257.
- (7) Y. Saito and H. Harada: Mat. Sci. Eng., **A223**(1997), 1-9.
- (8) Y. Saito, H. Murakami and H. Harada: proceedings of the Workshop 'Modelling and Simulation for Materials Design', (1996), 160-165.
- (9) H. Murakami, H. Harada and M. Yamazaki: Report of the 123rd Committee on Heat-Resisting Metals Alloys, Japan society for the Promothion of Science, **37**, No3 (1997), 171-176.
- (10) J. M. Sanchez, J. R. Barefoot, R. N. Farrett and J. K. Tien: Acta metall., **32**(1984), 1519-1525.
- (11) P. D. Bristowe and A. Brokman: Scripta Metall., **14**(1980), 1129-1133.
- (12) W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling and B. P. Flannery: *Numerical Recipes in Fortran, 2nd Edition*, Cambridge University Press, (1992), pp. 290-295.
- (13) H. Murakami, P. J. Warren and H. Harada: Proceedings of the 3rd International Charles Parsons Turbine Conference "Materials Engineering in Turbines and Compressors", New Castle, U.K., (1995), 343-350.
- (14) K. Harris, G. L. Erickson and R. E. Schwer: *Superalloys 1984*, Ed. by M. Gell *et al.*, (1984), 221-230.
- (15) D. J. Frasier, J. R. Whetstone, K. Harris, G. L. Erickson and R. E. Schwer: Proceedings of the conference "High Temperature Materials for Power Engineering 1990", ed. by E. Bachelet *et al.*, (1990), 1281-1300.
- (16) M. Pessah, P. Caron and T. Khan: *Superalloys 1992*, Ed. by S. D. Antolovich *et al.*, (1992), 567-576.
- (17) S. Sakamoto and F. Yonezawa: Kotaibutsuri, **24**(1989), 219-226.
- (18) H. Murakami, H. Harada and H. K. D. H. Bhadeshia: Appl. Surf. Sci., **76/77**(1994), 177-183.
- (19) A. Tayler and R. W. Floyd: J. Inst. Metals, **81**(1952-1953), 451-464.
- (20) Y. Saito: Mat. Sci. Eng., **A223**(1997), 10-16.
- (21) S. Duval, S. Chamberland, P. Caron and D. Blavette: Acta Metall. Mater., **42**(1994), 185-194.
- (22) D. Blavette and A. Bostel: Acta Metall., **32**(1984), 811-817.
- (23) D. Blavette, A. Bostel and J. M. Sarrau: Metall. Trans., **16A**(1985), 1703-1712.
- (24) D. Blavette, P. Caron and T. Khan: Scripta Metall., **20**(1986), 1395-1400.
- (25) D. Blavette, P. Caron and T. Khan: *Superalloys 1988*, Ed. by S. Reichman *et al.*, (1988), 305-314.
- (26) M. K. Miller, R. Jayaram, L. S. Lin, A. D. Cetel: Appl. Surf. Sci., **76/77**(1994), 172-176.
- (27) N. Wanderka and U. Glatzel: Mat. Sci. Eng., **A203**(1995), 69-74.
- (28) S. T. Wlodek, M. Kelly and D. A. Alden: *Superalloys 1996*, Ed. by R. D. Kissinger *et al.*, (1996), 129-136.
- (29) P. J. Warren, A. Cerezo and G. D. W. Smith: Mat. Sci. Eng., **A250**(1998), 88-92.