109 Ni 基超合金の耐熱特性向上に関する原子レベル解析

Atomic Scale Analysis for Improving the heat resistance of Ni-base superalloy

佐野 智啓・東北大工

Tomohiro Sano, Nanomechanics Course, School of Engineering, Tohoku Univ.

佐々木 大和・東北大院

鈴木 研・東北大

三浦 英生・東北大

Yamato Sasaki, Graduate school of Engineering,
Tohoku Univ.

Ken Suzuki, Tohoku Univ.

Hideo Miura, Tohoku Univ.

Key Words: Reliability, Micromechanics Molecular Dynamics, Stress-induced Diffusion, Ni-base super-alloy

講演要旨 地球温暖化対策の一環として、火力発電所における二酸化炭素の排出削減を目的に、ガスタービンの燃焼温度向上に耐えるタービン翼材料の開発を推進している。現在使用されているNi基超合金の耐熱特性において高温負荷環境で生じる構成元素の応力起因異方拡散に基づく損傷を抑制する添加元素につき分子動力学シミュレーションで検討した概要を報告する。

1. 結 言

地球温暖化による気候変動の抑制が緊急課題となっている。現在、CO₂をはじめとする温室効果ガスの削減が急務となっている。1997年に採択された京都議定書では温室効果ガスの定量的な削減目標が設定され、日本国はCO₂換算で2008年～2012年の間に1990年比6%の削減を義務づけられている。また、2009年9月に鳩山政権は温室効果ガスを2020年までに1990年比25%削減する目標を表明した。

日本国内のCO₂排出量のうち1/3を発電部門が占め、そのうち98%が火力発電から排出されているため、火力発電の高効率化がCO₂排出量削減へ大きく寄与すると考えられる。現在の主力システムである1100-1300℃級ガスタービン発電の効率は30%後半である。次世代の1700℃級ガスタービンを基盤とした廃熱を再利用する高効率LNG複合発電では60%以上の効率が見込まれていることから、このシステムが実現され、日本国内の全火力発電所の高効率化が達成されれば、国内全排出量の10%以上が削減できるものと期待されている。

ガスタービン動翼材料に使用されるNi基超合金はNiを主成分とするγ相中にNi₃Alを主成分とするγ'相を析出させた微細分散強化機構を形成することで耐熱性向上が図られている。これまではこの合金の損傷は高温のクリープ現象であり、亀裂の進展は結晶粒界に沿って生じるものと考えられ、耐熱性向上のために粒界の削減対策が講じられてきた。しかし、高温クリープ環境下では微細分散されていたはずのγ'相が引張負荷と直行方向に層状化する“raft”化が生じ、結晶粒内で材料の急速破断が生じることが明らかになっている。この高温強度の低下の原因となる“Raft”化の進行状況観察例を図1に示す。使用初期には数100nm単位で微細分散されていた組織が、図の上下方向に引張り応力を作用させると負荷方向と直交方向に組織が層状化し、その層境界に沿って亀裂が急速に発生進展する¹⁾。

伊藤らによる分子動力学(MD)解析により、“Raft”化の一因は、面心立方格子の(100)面からなるγ/γ'相界面において界面平行方向に引張りずみが作用すると、すべり面(111)面内で転位が発生増殖する前に、応力緩和機構としてAl原子が界面と垂直方向へ著しく増速拡散することにより生じることが示唆されている²⁾。この現象は、分解せん断応力がすべり発生臨界値に達する前に生じる、面心立方格子金属が(100)結晶面で結合している場合の特異的な現象と考えられる。

そこで本研究の目的は、この(100)面で接する面心立方格子界面構造における応力起因の異方的な原子拡散挙動を抑制する効果を持つ添加元素を分子動力学解析により探索することを目的とした。

2. 分子動力学解析モデル

Al原子の応力起因異方的拡散を抑制する元素を提案するため、γ/γ'界面をNi/Ni₃Al界面でモデリングし、Ni₃Al中のNi原子あるいはNi中のNi原子を4原子仮想原子により置換することでAl原子の拡散挙動に及ぼす第3元素の影響を検討した。図2に解析モデル例を示す。分子動力学解析は汎用コードMaterials Explorer Ver. 3.0を使用して行い、原子間ポテンシャルはGEAM (Generalized Embedded Atom Method) ポテンシャルを基本的に使用し、異種原子間ポテンシャルは両元素の平均ポテンシャルで近似した。このポテンシャルは、従来の二体項に加えて多体効果効果を考慮したもので、密度汎関数法に基づき、FCC金属、BCC (Body Centered Cubic)金属、dバンドがほぼ完全に占有されている遷移金属等に広く応用されているものである。この関数形は一般に次式で表すことができる。

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \phi(r_{ij}) + \sum_{i=1}^N F(n_i) \quad (1)$$

第一項に現れる ϕ は2原子間の反発ポテンシャルを意味し、第二項に現れる F は原子 i の位置での電子密度 n_i に原子 i を埋め込むのに必要な埋め込みエネルギーである。 n_i は孤立原子の電子密度における局所的電子密度 ρ_j の重ね合わせにより近似される。特に本関数で特徴となる多体効果を表す第二項の関数形態は次式で表される。

Fig. 1 Change of micro texture of Ni-base superalloy caused by “rafting”

Fig. 2 MD model of interface structure between γ and γ' phases in Ni-base superalloy

$$F(n) = \sum_{i=0}^3 F_{ni} \left(\frac{\rho}{\rho_n} - 1 \right) \quad (\rho < \rho_n = 0.85\rho_e) \quad (2)$$

$$F(n) = \sum_{i=0}^3 F_i \left(\frac{\rho}{\rho_e} - 1 \right) \quad (\rho_e \leq \rho < \rho_0 = 1.15\rho_e) \quad (3)$$

$$F(n) = F_e \left[1 - \ln \left(\frac{\rho}{\rho_e} \right)^\eta \right] \left(\frac{\rho}{\rho_e} \right)^\eta \quad (\rho_0 \leq \rho) \quad (4)$$

$$n_i = \sum_{j \neq i} \rho_j(r_{ij}) \quad (5)$$

$$\rho(r) = \frac{\rho_c \exp \left[-\beta \left(\frac{r}{r_c} - 1 \right) \right]}{1 + \left(\frac{r}{r_c} - \lambda \right)^{20}} \quad (6)$$

ここで、 $A, B, \alpha, \beta, r_c, \kappa, \lambda, \rho_e, F_{ni}, F_i$ はポテンシャルパラメータである。本研究では熱平衡状態において各材料の格子定数や融点等が実験値と誤差 10% 以内で一致するように各パラメータを最適化し、解析に使用した。

総原子数は 512 とし、三次元の周期境界条件を設定した。解析温度は実機の最高到達温度を想定して 900℃ とし、各接合界面を形成後に緩和計算を実施し、系の自由エネルギーが安定化したことを確認した後、ひずみを負荷した。ひずみはモデル外周に所定の変形を与えることで付与した。

分子動力学法の解析を実行することにより、解析中の温度変化、圧力変化、内部エネルギーの変化、原子位置の変化等の情報が得られる。本研究においては、異種材料界面近傍における原子拡散挙動に着目しており、比較検討には拡散係数を用いる。一般に原子の拡散係数 D は、自己拡散係数 D_0 と活性化エネルギー Q を使用して

$$D = D_0 \exp \left(-\frac{Q}{kT} \right) \quad (7)$$

と記述される。自己拡散係数を求めるには、まず分子動力学法により出力される原子位置座標の変化より平均二乗変位 (Mean Square Displacement, MSD) を算出する。MSD は、

$$MSD = \langle (r' - r)^2 \rangle \quad (8)$$

で表される。ここで記号 $\langle \rangle$ は全系の平均値であることを示しており、 r は各原子の初期の位置座標、 r' は Δt 時間経過後の同一原子の位置座標であり、本質的にはベクトル表現されるものである。この MSD から、アインシュタインの関係式

$$D_0 = \frac{1}{6} \frac{MSD}{\Delta t} \quad (9)$$

を用いて自己拡散係数を算出する。(3-12)式から、系の温度が一定であれば、拡散係数 D は活性化エネルギーおよび自己拡散係数のみに依存する。本研究では、活性化エネルギーのひずみに起因する変動は比較的影響の小さいものと仮定し、 D_0 に着目し拡散挙動を評価した。

3. Al 原子拡散挙動の添加元素依存性

γ/γ' 界面モデルにおいて接合界面と平行 (x 方向) あるいは

Fig. 3 Example trajectories of Ni and Al atoms in Ni(001)/Al(001) interface under uni-axial strain

Fig. 4 Effect of component elements in Ni_3Al on the strain-induced anisotropic diffusion of aluminum atoms

は直交方向 (z 方向) に引張りひずみを作用させた場合の各構成原子の運動軌跡の解析例を図 3 に示す。無ひずみの場合と比較して特に界面と平行に引張りひずみを作用させた場合に界面法線方向の運動が活性化される状況が示されている。特に融点が低く拡散挙動が活発な Al 原子の界面法線方向の拡散定数の添加元素依存性を解析した結果を図 4 にまとめて示す。図の横軸が添加元素、縦軸が拡散定数の相対値を示している。また図中にしめした黒線 (No dopant) が第三元素添加前の Al 原子の拡散定数に相当する。このように Al 原子の拡散挙動は添加元素の種類に依存して著しく変化することが明らかとなった。Ti, Co, Zr, W 等が存在すると Al 原子の拡散挙動は著しく加速される一方で、Mg, Fe, Cu, Mo, Pd, Ta などの添加は Al 原子の拡散を抑制することも明らかとなった。これらの影響を詳細に解析した結果、Pd の添加が Al 原子の拡散抑制には最も効果があることが明らかとなった。さらに、添加位置について詳細に検討した結果、Al 原子の拡散挙動の抑制効果は、Pd を γ 層中に添加する方が、 γ 層中に添加するよりも有効であることも明らかにした。また、Al 原子の拡散挙動に影響する重要な因子として添加元素の原子半径と熱平衡位置における原子間結合ポテンシャルの絶対値が重要となることなども明らかにした。

4. 結 言

ガスタービン動翼材料に使用される Ni 基超合金における高温損傷モードとして懸念される、 γ' 相が引張負荷と直行方向に層状化する "raft" 化現象を抑制することを目的に、"raft" 化を支配する Al 原子のひずみ起因増速拡散挙動を低減させる添加元素を分子動力学解析手法により探索し、Pd の添加が Al 原子の拡散抑制には最も効果があることが明らかにした。

参考文献

- 1) S. Komazaki, T. Shoji, T. Takechi and M. Sato, Trans. JSME, 64, pp. 1997-2002, (1998).
- 2) 伊藤, 鈴木, 三浦, 日本機械学会東北支部第 43 期総会・講演会講演論文集, (2008-1), pp. 15-16, (2008).