

# クラスター変分法によるニッケル超合金の $\gamma'/\gamma$ 平衡計算

榎本 正人\*・原田 広史\*<sup>2</sup>・村上 秀之\*<sup>2</sup>

Calculation of Constitution of Nickel Base Superalloys by Cluster Variation Method

Masato ENOMOTO, Hiroshi HARADA and Hideyuki MURAKAMI

**Synopsis :** High temperature performance of nickel-base superalloys vitally depends on the constitution of alloys, i.e. volume fraction and composition etc. of constituent phases. The development of computer models to predict the effects of multiple alloying additions on the alloy constitution may facilitate the designing of alloys and lead to further improvement of high temperature performance. Some of the present authors have demonstrated that the cluster variation method with tetrahedron approximation which utilizes the Lennard-Jones pair potential can predict satisfactorily various characteristics of  $\gamma'/\gamma$  equilibrium in Ni-Al alloys containing one or two alloying elements without excessively increasing the computational load. In this study, calculations are extended to some practical and experimental multicomponent alloys and the results are compared with experimental data on the volume fraction and composition of  $\gamma'$  and  $\gamma$  phases, lattice misfit and site occupation of alloying elements in the  $\gamma'$  lattice. In the present form the model can be used to calculate the constitution of single crystal superalloys in which no interstitial trace elements such as carbon and boron are added to prevent grain boundary embrittlement.

**Key words :** nickel-base superalloys; computer; alloy design; cluster variation method; alloying element; partition; site occupation; lattice misfit.

## 1. 緒言

ニッケル超合金 (superalloy) は、面心立方晶の固溶体相 (A1) である  $\gamma$  の中に  $L1_2$  規則相である  $\gamma'$  を整合析出させることによって高温における強度やクリープ特性の向上を図っている。このため、多種類の合金元素の添加によって  $\gamma'$  と  $\gamma$  の組成や量比 (体積分率) がどのように変化するかを定量的に予測することの必要性は早くから認識されている。このような情勢から、Ni-Al 系の多元合金の相平衡関係のデータはかなり多く蓄積されており、これらをもとに重回帰分析によってデータの間隙を埋め、合金特性の最適条件を計算機によって探索するいわゆる合金設計の手法が開発されてきた<sup>1)~3)</sup>。

実用的には、この方法は確実であり最も信頼性が高いと言える。しかし、実験データの希薄な組成域や、外挿組成域に入ると、予測精度が次第に低下する。このような場合には、新たな実験により量比や組成のデータを補い、これをもとに回帰式を更新する手続きが必要となる。このような情勢から、確固とした統計熱力学手法に基づいた  $\gamma'/\gamma$  平衡の統一的な記述法の開発が望まれる。

これまで行なわれたニッケル超合金に関する熱力学手法としては Kaufman の正則溶液モデル<sup>4)5)</sup>がある。この方法は簡単な自由エネルギーの表式を用いており、相互作用パラ

メーターさえ整備されれば、極めて簡便に熱力学計算や、相平衡の解析を行なうことができることから、CALPHAD 法として発展し、他の多くの合金系にも適用されている。その後、副格子正則溶液モデル<sup>6)</sup>がとり入れられ<sup>6)</sup>、合金元素の  $\gamma'$  中の置換挙動を考慮した熱力学的解析が行なわれている<sup>7)8)</sup>、正則溶液モデルに基づく限り、副格子内のランダム分布が仮定されており、実際の原子配置とはかなり異なった記述になっていると考えられる。

これに対して、Sanchez らは原子間相互作用にレナード-ジョーンズ (L-J) ポテンシャルを使って、クラスター変分法により Ni-Al 2 元系の  $\gamma'/\gamma$  平衡の解析を行なった<sup>9)</sup>。L-J ポテンシャルは表式に原子間距離を含み、自由エネルギーの原子体積に関する変分をとることによって、平衡相組成と同時に平衡原子間距離 (格子定数) も計算できる点に大きな特色がある。また、このモデルは 2 つの相で共通のポテンシャルパラメーターを使うため、全体としてパラメーターの数が少なく、パラメーター値は単体、あるいは 2 元合金の凝集エネルギー (エンタルピー) と格子定数のデータから推定できる。

著者らはこの方法を 3 元以上の Ni-Al 合金に適用し、 $\gamma'/\gamma$  平衡組成と量比、格子ミスフィット、及び  $\gamma'$  中の合金元素の優先置換サイトなどの計算結果が、実験とよくあっていることを報告してきた<sup>10)11)</sup>。そこで本報では実用あるいは実験

平成 5 年 11 月 15 日受付 平成 6 年 3 月 4 日受理 (Received on Nov. 15, 1993; Accepted on Mar. 4, 1994)

\* 茨城大学工学部 (Faculty of Engineering, Ibaraki University, 4-12-1 Nakanarusawa-cho Hitachi 316)

\* 2 金属材料技術研究所 (National Research Institute for Metals)

用に開発されたニッケル超合金について、同様な比較を行ない、本計算法が実用超合金の組成と特性の予測に使用できるかどうかを検討したい。また、多重添加の場合の合金元素の置換サイトや $\gamma/\gamma'$ 間の分配挙動、格子ミスフィットへの影響がどのような規則や法則性を有するかを考察したい。

## 2. 計算方法

この計算では第1近接原子間の相互作用のみを考慮し、四面体クラスター近似を用いた。第2近接相互作用まで考慮すると、四面体—八面体クラスターのように大きな原子クラスターが必要になり、計算時間が著しく増加する。また、第2近接相互作用のパラメーターを十分な精度で推定することは困難なこともあり、現状では四面体以上の近似を用いる利点はあまり大きくないと考えられる。

四面体近似によるA1相とL1<sub>2</sub>規則相の自由エネルギーの表式、ラグランジュの未定定数法による自由エネルギー（グランドポテンシャル）の極小化、及び自然逐次近似法による平衡原子配置の計算などについては、すでに多くの論文や解説がある<sup>12)~16)</sup>。本計算で用いたポテンシャルパラメーターの評価についても、以前の論文<sup>9)~11)</sup>ですでに報告してあ

る。従って、ここではFig. 1のフローチャートに沿って、多元系の超合金のバルク組成を通る平衡共役線（tie-line）を求める計算手順を述べる。

はじめに、成分元素の種類と数、合金のバルク組成 ( $x_i^{bik}$ )、及び計算を実行する温度 (T) と圧力 (P) を指定する。次に各成分元素の化学ポテンシャル ( $\mu_i$ ) の初期値を適当に決めて、 $\gamma$ 相の平衡原子配置とグランドポテンシャル ( $\Omega_{L12}$ ) を計算する (ステップ1)。同じT, P,  $\mu_i$ の下で $\gamma$ 相の平衡原子配置とグランドポテンシャル ( $\Omega_{A1}$ ) を計算する (ステップ2)。初期値として適当な $\mu_i$ の値は、合金元素の種類によってほぼ決まっており、成分の数が増えてもあまり変化しない<sup>11)</sup>。平衡原子配置に対応する $\Omega_{L12}$ と $\Omega_{A1}$ の値を比べ、両者がほとんど等しくなるまで化学ポテンシャルの値を変化させて、ステップ1と2を繰り返す。このとき、 $\mu_1$  (=Ni) もしくは $\mu_2$  (=Al) の値を考えるだけで、ほとんどの場合、 $\Omega_{L12}$ と $\Omega_{A1}$ の値は十分近くなる。これによって、 $\mu_i$  (i=3, 4, ...) の初期値に対する共役線が得られたことになる (ステップ3)。

このようにして得た共役線の両端の組成を $x_i^{\gamma}$ 及び $x_i^{\gamma'}$ とすると、全ての合金元素について勾配 $m_i = (x_i^{\gamma'} - x_i^{\gamma}) / (x_2^{\gamma'} - x_2^{\gamma})$ と $m_i' = (x_i^{\gamma'} - x_i^{bik}) / (x_2^{\gamma'} - x_2^{bik})$ を計算する。そして、 $m_i - m_i'$ の符号に応じて、 $\mu_i$ をわずかなずつ増減し、最終的に $m_i$ と $m_i'$ がほぼ一致するようにする (ステップ4)。このようにして得られた共役線はバルク組成を通過しており、この共役線から求める合金の $\gamma'$ と $\gamma$ の平衡組成と量比、及び格子定数などが求められる。

Table 1と2に計算に用いたL-Jポテンシャルパラメーターの値と合金のバルク組成を示した。U-700は比較的初期に開発された超合金であるが、 $\gamma'$ 量が少ないため、高温強度がやや劣る。その後、開発されたMarM200はAl量の増加と、多量のWの添加による $\gamma$ 相の固溶強化により、多結晶合金としては最高の強度を有する。NASAIR100以下の合金は1980年以降に開発された単結晶用合金である。Cr量を低下させるかわりに、Mo, W, Ti, Nb, Taなどを組み合わせて多

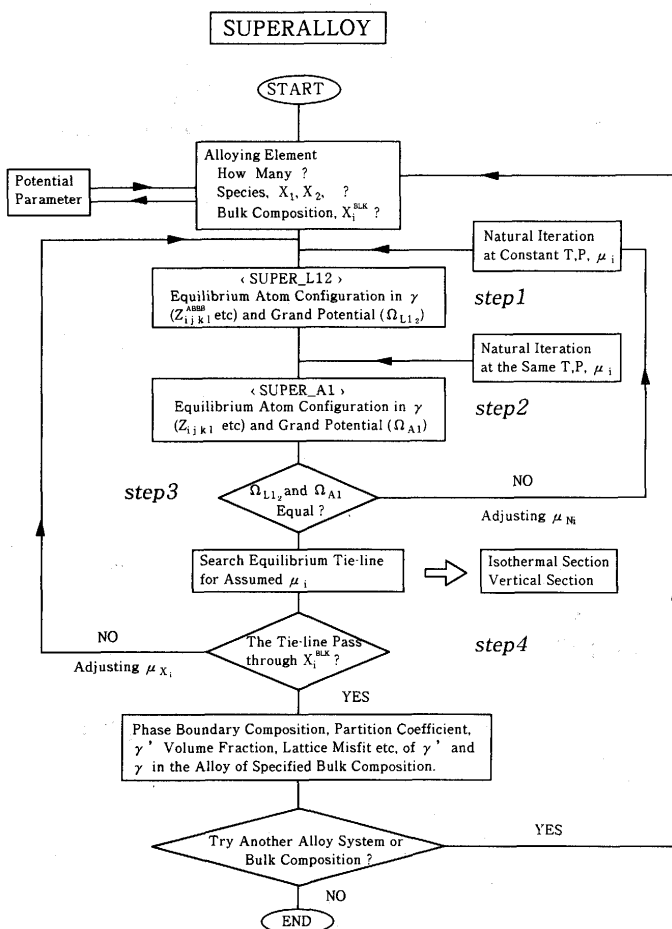


Fig. 1. Flow chart of phase equilibrium calculation of multicomponent superalloys.

Table 1. Lennard-Jones potential parameters used in the calculation.

$e_{ij} = e_{ij}^0 \{ (r_{ij}/r)^8 - m_{ij}/n_{ij} (r_{ij}/r)^4 \}$  a)  $e_{ij}^0/e_{11}^0$  and b)  $r_{ij}/r_{11}$ , where  $N e_{11}^0 = 17.13 \text{ kcal/mol}$  (N: Avogadro number) and  $r_{11} = 2.91 \text{ \AA}$ .

	Ni	Al	Ti	Cr	Co	Nb	Mo	Ta	W
a)	1.000	0.990	1.384	0.982	1.002	1.488	1.275	1.543	1.560
		0.800	0.909	0.760	0.910	1.298	1.035	1.262	1.238
			1.095	1.089	1.248	1.374	1.336	1.095	1.549
b) Ni	1.000			0.900	0.968	1.490	1.200	0.900	1.459
Al	1.053	1.149			0.998	1.805	1.365	1.600	1.509
Ti	1.035	1.122	1.174			1.656	1.685	1.664	1.990
Cr	1.018	1.073	1.080	1.032			1.556	1.787	1.791
Co	1.017	1.031	1.037	1.014	1.006			1.797	1.901
Nb	1.038	1.171	1.169	1.075	1.063	1.181			1.960
Mo	1.028	1.147	1.156	1.070	1.062	1.157	1.095		
Ta	1.049	1.165	1.186	1.073	1.074	1.187	1.137	1.180	
W	1.029	1.150	1.151	1.041	1.030	1.155	1.126	1.155	1.132

Table 2. Composition in at% of practical and experimental nickel-base superalloys studied.

Alloy	Al	Co	Cr	Mo	W	Ti	Nb	Ta	Use
U-700	8.44	14.1	15.5	2.49	—	3.94	—	—	Polycrystal
MarM200	11.04	10.1	10.3	—	4.05	2.49	—	—	"
NASAIR100	12.71	—	10.3	0.62	3.4	1.49	0.64	1.09	Single crystal
CMSX-2	12.2	5.1	9.2	0.3	2.6	1.3	—	2.0	"
CMSX-2'	11.91	5.4	8.6	0.32	2.4	0.25	—	2.58	"
020	10.94	8.0	11.4	—	1.6	2.7	—	2.29	"
211	11.22	8.2	8.2	1.26	1.64	1.14	0.65	2.68	"
221	11.19	8.2	8.1	1.26	1.64	2.27	0.65	2.67	"
210	11.83	6.6	8.7	1.26	1.80	1.51	—	2.67	"
210-Nb	11.58	6.6	8.7	1.25	1.80	1.51	0.65	2.33	"
01	10.76	—	6.7	1.21	—	—	—	2.25	"
01+Al	12.76	—	6.6	1.20	—	—	—	2.22	"
TMS-63	12.8	—	7.8	4.6	—	—	—	2.8	"

量に添加し、高温強度向上を主眼にして、合金開発が行なわれて来たといえる。

多結晶用合金のU-700とMarM200は粒界強化の目的で微量のC(0.05~0.15wt%), B(0.015wt%)及びZrなどを添加している。従って正確には炭化物とホウ(素)化物の生成を含めて計算する必要があるが、それらの生成量が余り多くないと考えられるので、ここではそれらを無視して計算した<sup>†</sup>。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 $\gamma'$ , $\gamma$ 組成の実験値との比較

はじめに $\gamma'$ と $\gamma$ の平衡組成の計算結果と測定値との比較を示す。これまでの研究によると、Table 2に示された元素のうち、Ni-Al-X合金ではCoとCrは $\gamma$ に多く入るが、Al, Ti, Nb及びTaは $\gamma'$ に入る傾向が強い。MoとWは添加量が少なく $\gamma'$ に多く入るが、添加量が増すと、 $\gamma$ に濃縮されるようになることが知られている。

Fig. 2と3にCMSX-2とTMS-63合金における結果を示す。測定値はアトムプローブによるものである<sup>17)18)</sup>。これらの合金については、 $\gamma'$ と $\gamma$ の組成、すなわち合金元素の分配比については計算と実験の一致はかなり良いことがわかる。元素別に見ると、3元合金での振舞いから予想されるように、CoとCrは $\gamma$ に、また、TiとTaは $\gamma'$ に濃縮されていることがわかる。MoとWは $\gamma$ に多く分配されている。Ni-Al-X<sub>1</sub>-X<sub>2</sub>4元系における計算で、CrとWが共存すると相互に $\gamma$ への分配傾向が強くなるという結果が得られることを示した<sup>11)</sup>。同様の効果は、CrとMoが共存する場合でも期待できるが、実際、図に示されたこれらの元素の $\gamma$ への分配比は、3元系で観測される値よりもかなり大きくなっている。このような現象は粒界共偏析(co-segregation)と類似しており、あらかじめ $\gamma$ 中にCrとMo(もしくはW)の両方あるいは一方

<sup>†</sup> 炭化物等を含めた計算は、現時点では、重回帰分析による従来型の合金設計プログラム<sup>11)-13)</sup>によって行なうことができる。

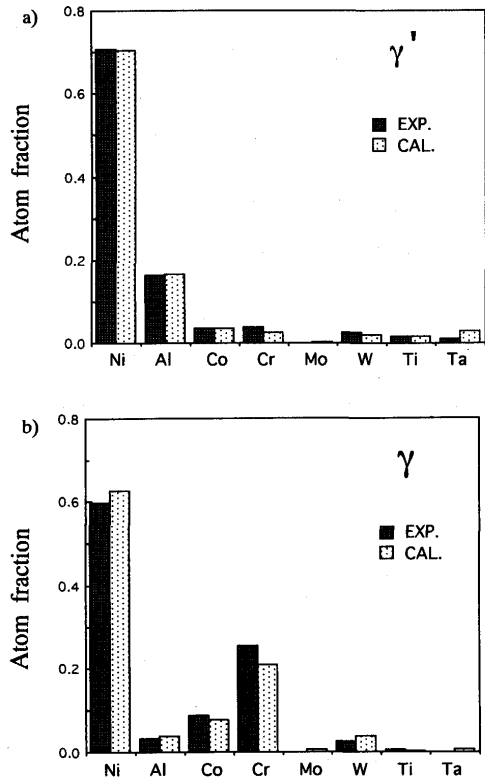


Fig. 2. Comparison of measured<sup>17)</sup> and calculated phase composition of a)  $\gamma'$  and b)  $\gamma$  of a CMSX-2 alloy at 850°C.

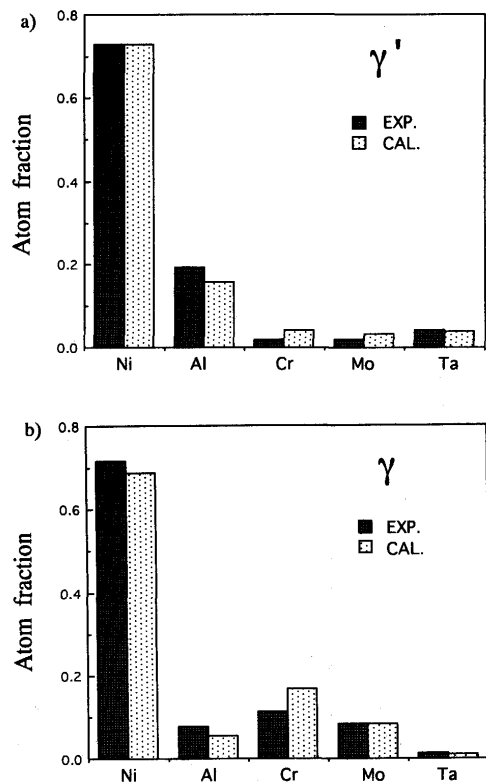


Fig. 3. Same comparison as Fig. 2 for TMS-63 at 1040°C. Experimental data were taken from ref.18).

がかなりの量存在していることと、これらの元素間の強い相互作用に原因があると考えられる。 $\gamma'$ 側に多く入っているAl, Ti, 及びTaはAlサイトに置換する傾向が強いため、 $\gamma'$ の格子内で第1近接原子対を作り得ず、 $\gamma$ 中のCrやMoのような効果は期待できない。

### 3.2 合金元素の $\gamma'$ 中の副格子占有率

$\gamma'$ 中の合金元素の副格子占有率は、これまで設計項目には入っていなかったが、 $\gamma/\gamma'$ 間の分配比や $\gamma'$ 相の安定性などと密接な関係があると考えられる。そこで、アトムプローブで測定した<sup>17)18)</sup>副格子中の原子分率を計算と比較した (Fig. 4, 5)。Table 3に $\gamma'$ の“バルク”組成を数値で示した。3元合金における合金元素の置換挙動についてもこれまで多くの報告がある<sup>19)~24)</sup>。Table 2の合金元素のうちではCoが最もNiサイトに入る傾向が強いことが知られている。CrはNiとAlサイトの両方に置換するがその他の合金元素はAlサイトに入る傾向が強い<sup>20)</sup>。

2つの合金に共通する実験と計算のずれとして、1)測定ではAlサイトにかなりの量のNi原子が入っている、2)Alと置換する傾向が強いと考えられるMo, Ti及びTaといった元素がNiサイトでも観測される、3)Crが計算よりも多くNiサイトに入っている、といった点があげられる。

多元合金における合金元素の置換挙動を単純に以下のように考えて見る。まず、Alと置換する元素 (Crを含める) とAl自身の添加量の総和がL<sub>2</sub>化合物の化学量論組成 (25

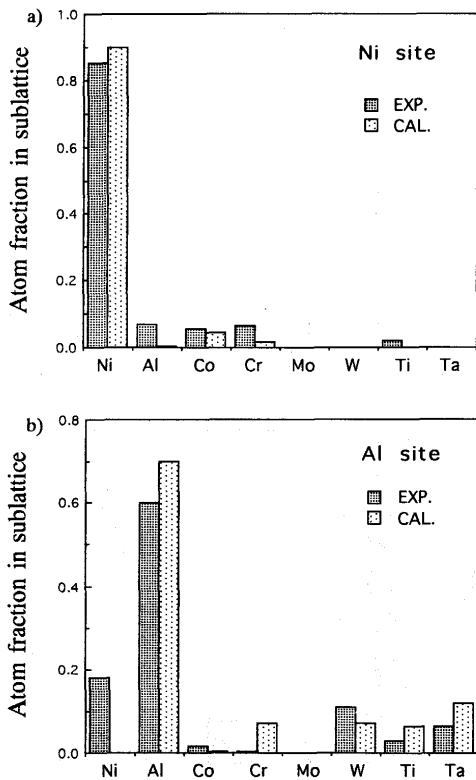


Fig. 4. Comparison of measured<sup>17)</sup> and calculated concentrations of alloying elements in a) the Ni- and b) the Al-sublattices of a CMSX-2 alloy.

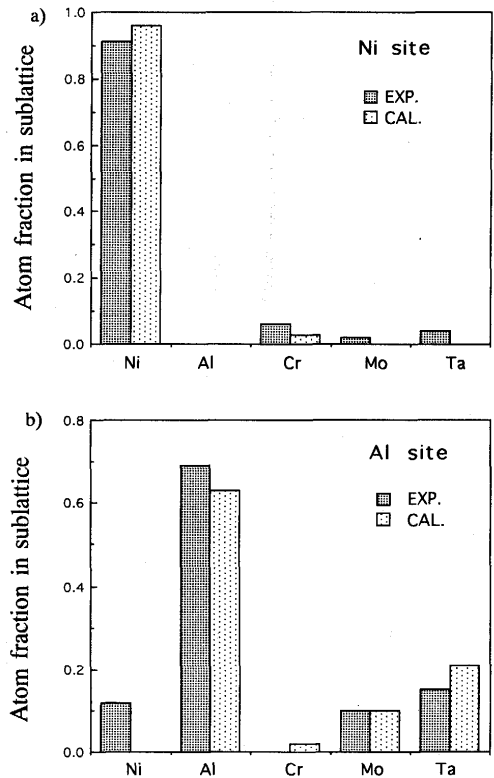


Fig. 5. Same comparison as Fig.4 for TMS-63. Experimental data were taken from ref.18).

Table 3. Chemical composition in at% of  $\gamma'$  phase in CMSX-2 and TMS-63 alloys.

Alloy	Ni	Al	Co	Cr	Mo	W	Ti	Nb	Ta
CMSX-2	70.8	16.5	3.5	3.8	N.D.	2.6	1.7	—	1.1
TMS-63	72.8	19.3	—	1.8	1.8	—	—	—	4.3

N.D. Not determined.

%)より小さい場合には、これらの元素は皆Al副格子に入り得る。このとき、化学量論組成に対する不足分はNiもしくはCo原子がAlサイトに入ることによって満たされる。一方、これらの元素の総和が25%以上になれば、Al副格子は一杯になり、どれかの元素がNi副格子の方へ押し出されると考えられる。押し出される元素はAlサイトに入っているときの最近接殻内の原子配置 (12ヶともNi) と、Niサイトに入っているときの最近接殻内の原子配置 (8ヶがNi, 4ヶがAl) とで、エネルギー的に得失の小さい元素が選ばれるはずであり、Table 1でAlとの相互作用係数( $e_{ij}$ )の小さいCrである可能性が高い。実際、Ni-Al-Cr 3元合金では、Cr量を一定として計算すると、Ni/Al比が化学量論組成からAl過剰側へいくにつれ、Al副格子中のCr濃度が減少するという計算結果が得られている<sup>10)</sup>。これは直感的には化学量論組成を超過した分のCr原子がNiサイトに押し出されたものと解釈できる。同様の計算結果はFeでも見られるが、これらはNi-Al-Cr及びFe 3元合金での実験結果をよく説明できる<sup>10)22)</sup>。すなわち合金元素の中には置換の優先順位があり、Al副格子が一杯になれば、優先順位の低い元素はNi副格子

に入らざるを得ない。Al自身も例外ではなく、3元系の計算ではAl副格子にとどまろうとする傾向はNbやTaより低い。計算によると、Mo, W, TiなどもNb, Taに比べると、Al副格子にとどまろうとする傾向が弱い<sup>10)</sup>。このような効果は一種のサイト競合 (site competition) と呼べる。

Table 3によると、Al自身とAlに置換する元素の総和はどちらの合金も化学量論組成以上であり、過剰な量はCMSX-2で0.4%、TMS-63で2.2%となっている。後者の合金の $\gamma'$ はCr量が1.8%しかないの、サイト競合の考え方からすれば、全Cr原子がNiサイトに押し出されることになるが測定結果はこの単純な推論通りになっている。しかし、上述の1)–3)のように実験との系統的なずれも見られる。特に、化学量論組成 (75%) 以下でもNiとCoが10~20%もAlサイトに入っているという測定結果は、測定時に原子面が十分に分離されなかったとも考えられる。今後とも、正しい測定と計算結果をできるだけ一致させるようなパラメータ値を探索する必要がある。

3.3  $\gamma'$ の量比

Fig. 6は1050°Cにおける各合金の $\gamma'$ の量比の計算結果を実験と比較したものである。これらのうち合金221, 211, U-700については $\gamma'$ の規則反射でとった暗視映像から $\gamma'$ の体積分率を測定したものであり、それ以外の合金については以前の文献値である<sup>25)</sup>。

図から計算では $\gamma'$ の量比が過小評価される傾向があることがわかる。Ni-Al原子対のポテンシャルパラメータ $e_{ij}$ を変化させると、このずれを減らすことができるが、 $\gamma'$ ,  $\gamma$ の組成や合金元素の置換挙動など他の測定値の再現性も総合的に考慮する必要がある。

これまで、Alといわゆる $\gamma'$ 形成元素のTi, Nb, Taの総和を用いて $\gamma'$ 量比を推定できることが経験的に知られている。Fredholmはこれら4元素の添加量の総和と $\gamma'$ 量比の間により相関があると述べている<sup>25)</sup>。実際、合金U-700と01については4元素の総和は13%以下、その他の合金では15%以上

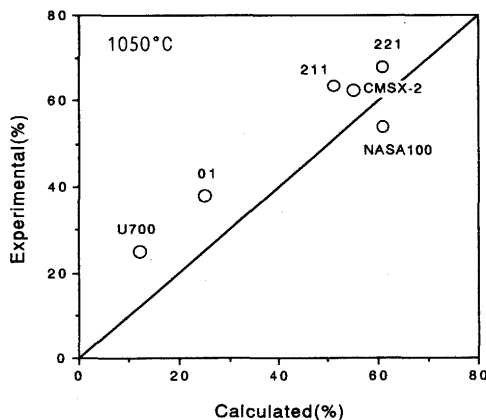


Fig. 6. Comparison of experimental<sup>25)</sup> and calculated  $\gamma'$  volume fraction. Temperature is 1050°C except that it is 950°C for a 01 alloy.

となっている。これは $\gamma'$ 形成元素は $\gamma'/\gamma$ の規則—不規則変態温度を上昇させ、 $\gamma'$ 相を安定化することにより、 $\gamma'$ 域を拡げ、( $\gamma'+\gamma$ ) 2相域をNi側へ倒すためである<sup>10)</sup>。一方、主としてNiサイトに置換するCoは $\gamma'$ 体積分率にあまり影響しない。

VIA族に属するCr, Mo及びWは両者の中間的な性格を持つので、 $\gamma'$ 量への影響を一概に述べることはむずかしい。たとえば、Moは添加量が小さい場合は $\gamma'/\gamma$ の規則—不規則変態温度を上げるが、2%を越えると、逆に変態温度は低下し、 $\gamma'$ の安定性を下げる方向に働く<sup>10)</sup>。従って、Cr, MoやWを量比の指標に加えるかどうかは添加量にも依存すると考えられる。

このように、 $\gamma'$ 量をAlと $\gamma'$ 形成元素の和で表すことは第1近似的には有効であるが、場合によっては大きな誤差を生ずると考えられるので、注意を要する。CVM法による計算はこのような点を総合的に取り入れた結果が得られる。

3.4 格子ミスフィット

Fig. 7に各種の合金について計算した $\gamma'$ と $\gamma$ 格子のミスフィット $\delta=(a_{\gamma'}-a_{\gamma})/a_{\gamma}$ を実験値<sup>25)</sup>と比較した。実験値は $\gamma'/\gamma$ 界面のミスフィット転位の間隔から決めたもので、高温におけるミスフィットが常温に凍結されたものである。従って常温のX線回折で測定したミスフィットと比較するときのような熱膨張の補正はここでは必要ない<sup>11)</sup>。本計算ではポテンシャルパラメータはNi-Ni相互作用係数( $e_{ij}$ )との比で表わされているため (Table 1), あらゆる金属と合金が、ニッケルと同じ熱膨張係数を持つことを仮定することになる。従って、ニッケルとの熱膨張の差を $r_{ij}$ に取り入れる必要があるが、単体金属を除いては、熱膨張係数のデータが乏しいため、すべての $\rho_{ij} \equiv r_{ij}/r_{11}$ を一定として計算した<sup>12)</sup>。

ミスフィットを支配する要因としては、合金元素の $\gamma'/\gamma$ 間の分配比と原子半径が考えられる。3元合金における計

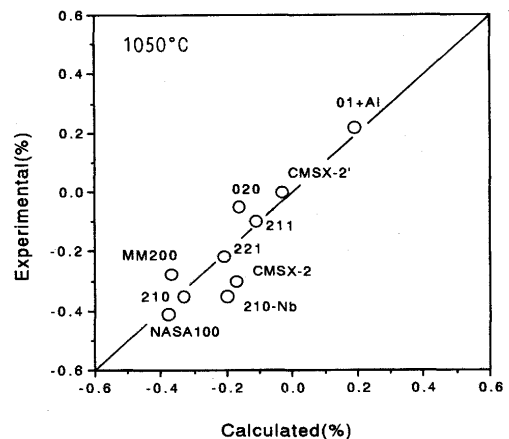


Fig. 7. Comparison of lattice misfit between experiment<sup>25)</sup> and calculation.

<sup>12)</sup>  $\gamma$ と $\gamma'$ の格子定数の絶対値を得るには、計算結果にその温度におけるNiの格子定数をかければよい。

算結果によると、CoとCrは原子半径が比較的小さく、Niとあまり変わらないため、 $\gamma'$ と $\gamma$ の格子定数にあまり大きな影響を及ぼさない<sup>10)</sup>。これに対し、Ti, Nb, TaのようにAlと置換する元素は概して原子半径が大きく、 $\gamma'$ に濃縮して $\delta$ を+側にする効果がある。ただし、合金への添加量が少ない場合はあまり大きな効果を表わさない。Al自身は $\gamma'$ へ濃縮し、 $\delta$ を+側へずらす働きがある。これに対し、Moは多元合金ではCrとの共存により、 $\gamma$ に濃縮する傾向が著しくなることを述べたが、これは $\delta$ を-側に下げる要因となる。WもCrやMoとの共存により、 $\gamma$ へ分配される傾向が強くなり、同様の効果が期待できる。

Fig. 7でミスフィットが+側で最大の(01+Al)合金はAlが多く、Cr添加量は少ない。従って、Moを $\gamma$ に濃縮させる度合もあまり大きくないと考えられる。これに対しミスフィットが-側に最も大きいNASA100合金ではMoとW添加量の和は~4.0%で、同時にCrも10.3%とかなり多く、上の推論と合っている。この他、原子半径が添加元素中最大のTaの効果も無視できないが、MoとWの添加量の和とCr添加量が、ミスフィットを最も大きく左右する因子と推論できる。

以上のように、本計算では2体ポテンシャルと最小の4面体の多体相関を考慮するのみで、実用超合金の構成相の量比や組成をよく説明できることが示された。これは1つにはポテンシャルパラメーターを3元及び4元合金のデータと比較し、調整したことにより<sup>11)</sup>、第2近接以遠の原子との相互作用もある程度、パラメーター値に繰り込まれているためと考えられる。また、表2の合金は $e_{ij}$ の大きいMoからTaまでの添加量が少なく、多元系における異種原子との多体相関もあまり大きくないと考えられる。これらが測定データを全般的によく再現できる理由であろう。しかし、Crのように多量に添加される元素はFig. 3と4に見られるように、実験との相違もかなり大きい。また、Ni-Al-Mo系ではMoの分配係数の濃度依存性が本計算法ではうまく再現できない<sup>10)</sup>ことにも注意する必要がある。

#### 4. 結言

2体のレナード・ジョーンズ原子間ポテンシャルを用いた四面体近似のクラスター変分法により、多元ニッケル超合金の組織予測プログラムを作成した。このプログラムにより計算した実用及び実験用合金の $\gamma'/\gamma$ 平衡組成、 $\gamma'$ の量比、格子ミスフィット及び $\gamma'$ における合金元素の副格子占有率な

どは実験データとよく合っており、本プログラムは単結晶用超合金の合金設計に使用できると期待される。置換サイトの競合、共偏析など合金元素の多重添加によって単独添加では現われない効果を生ずる場合があり、本モデルのように原子配列に立ち入った解析を行なうことにより組織と特性の理解が促進される。

本研究の遂行にあたり新技術事業団の国際共同研究「新素材の原子配置設計制御プロジェクト」の援助を受けたので謝意を表す。

#### 文 献

- 1) 原田広史, 山崎道夫: 鉄と鋼, **65** (1979), p.337
- 2) H.Harada, K.Ohno and T.Yamazaki: Superalloys 1988, ed. by S.Reichman, D.N.Duhl, G.Maurer, S.Antolovich and C.Lund,(1988), p.733 [TMS-AIME]
- 3) H.Harada, T.Yamagata, S.Nakazawa, K.Ohno and M.Yamazaki: High Temperature Materials for Power Engineering 1990, Proceedings of a Conference held in Liege, Belgium, (1990), p.1319
- 4) L.Kaufman and H.Nesor: CALPHAD, **2** (1978), p.325
- 5) L.Kaufman and H.Nesor: Metall.Trans., **5** (1974), p.1617, p.1623; **6A** (1975), p.2115, p.2123
- 6) I.Ansara, B.Sundman and P.Willemin: Acta Metall., **36** (1988), p.977
- 7) 賈成廠, 石田清仁, 西沢泰二: 日本金属学会秋期講演概要, (1989), p.579
- 8) 賈成廠, 石田清仁, 西沢泰二: 日本金属学会春期講演概要, (1990), p.68
- 9) J.M.Sanchez, J.R.Barefoot, R.N.Jarett and J.K.Tien: Acta Metall., **32** (1984), p.1519
- 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) 山内尚雄, 菊池良一: 日本金属学会会報, **22** (1983), p.399
- 13) 毛利哲雄: 日本金属学会会報, **28** (1989), p.268
- 14) R.Kikuchi and D.de Fontaine: NBS Special Publications, 496, Gaithersburg, MD, (1977), p.967
- 15) J.M.Sanchez and D.de Fontaine: Phys.Rev.B, **17** (1978), p.2926
- 16) C.Sigli and J.M.Sanchez: CALPHAD, **8** (1984), P.221
- 17) D.Blavette and A.Bostel: Acta Metall., **32** (1984), p.811
- 18) H.Harada, A.Ishida, Y.Murakami, H.K.D.H.Bhadeshia and M.Yamazaki: Appl.Surf.Sci., **67** (1993), p.299
- 19) R.W.Guard and J.H.Westbrook: Trans.TMS-AIME, **215** (1959), p.807
- 20) S.Ochiai, Y.Oya and T.Suzuki: Acta Metall., **32** (1984), p.289
- 21) D.Blavette, A.Bostel and J.M.Sarrau: Metall.Trans., **16A** (1985), p.1703
- 22) D.Shindo, M.Kikuchi, M.Hirabayashi, S.Hanada and O.Izumi: Trans.Jpn.Inst.Met., **29** (1988), p.956
- 23) Y.P.Wu, N.C.Tso, J.M.Sanchez and J.K.Tien: Acta Metall., **37** (1989), p.2835
- 24) K.Hono, A.Chiba, T.Sakurai and S.Hanada: Acta Metall. Mater., **40** (1992), p.419
- 25) A.Fredholm: パリ鉱山大学における学位論文, (1987)