

反応分子動力学シミュレーションを用いた窒化鋼の摩耗特性の解析

Analysis of Wear Properties of Nitrided Steel Using Reactive Molecular Dynamics Simulation

東北大・金研（学）*横井 瑞穂 東北大・金研（学）川浦 正之 東北大・金研（非）浅野 優太

東北大・金研（正）大谷 優介 東北大・NICHe（正）尾澤 伸樹

東北大・金研（正）久保 百司

Mizuho Yokoi*, Masayuki Kawaura*, Yuta Asano*, Yusuke Ootani*, Nobuki Ozawa**,*,

Momoji Kubo*,**

*Institute for Materials Research, Tohoku University, **New Industry Creation Hatchery Center, Tohoku University

1. 緒言

窒化処理は、鋼表面に鉄窒化物の層を形成することで耐摩耗性や耐焼き付き特性を向上させる表面処理の手法であり、寸法精度が高いことから自動車の歯車部品などに利用されている。窒化処理によって得られる組織は、表面側に形成される化合物層と、母相側に形成される拡散層に分けられる。化合物層は、 ϵ -Fe₂₋₃N や γ' -Fe₄N の多結晶で構成され、処理温度や窒化ポテンシャルによって得られる結晶構造は異なる。拡散層は、鋼中に、窒素原子や微細合金窒化物が母相中に拡散している組織である。この処理で得られる化合物層は酸化層と比べて硬いため、耐摩耗性の向上に大きく寄与するが、酸素と比べて窒素は拡散速度が遅く、厚い化合物層を得ることが困難であるという課題がある。窒化処理の一つであるガス窒化処理はアンモニアガス中で Fe-N 状態図のフェライト温度域に保持することで、アンモニアから分解された窒素を表面から拡散させて得られる。このとき、窒化条件や時間によって化合物層の表面付近にボイドが形成される。このボイドは、粒界で窒素原子が結合して N₂ 分子となり、表面に抜けていくことで形成され、摺動中は油溜まりとして油膜形成に寄与する可能性が提案されている¹⁾。

窒化処理鋼の摩擦摩耗特性については様々な先行研究がある。窒化処理鋼は未処理鋼と比較して耐摩耗性が高く、ある程度高い荷重・摺動速度領域においても、マイルド摩耗が持続することが知られている²⁾。また、摩耗中の化合物層について、ボイドのある領域は摩滅していく一方でボイドの無い領域ではほとんど摩耗しないことが報告されている³⁾。このように化合物層は優れた耐摩耗特性を持つが、摺動中に窒素原子が結合し化合物層中から N₂ 分子が脱離することで、化合物層が失われるという課題がある。窒化処理の材料設計にあたり、薄い化合物層が過酷環境下でどのような化学反応を起こし劣化していくのかを解析していくことが重要である。

本研究では、窒化鉄の摩擦界面に水分子を配置したモデルを作成し、ReaxFF⁴⁾を用いた反応分子動力学シミュレーションを実施し、摺動中の化学反応ダイナミクスや窒化鉄の劣化プロセスを解析した。

2. 計算手法

Figure 1 に今回用いた摩擦シミュレーションモデルを示す。窒化鉄対面の基板には窒化鉄より硬い材料として水素フリーダイヤモンドライクカーボン (Diamond-like carbon: DLC)を採用した。また、DLCの表面は H で終端した。窒化鉄基板には、 ϵ -Fe₃N の多結晶を用いた。基板の表面形状は DLC、窒化鉄ともに正弦曲線状とした。摩擦界面には H₂O 分子を 2100 個配置した。窒化鉄基板の下部を固定して DLC 基板上部に -z 方向に 1 GPa の圧力を加え、温度を 90℃ に保って平衡化計算を行った後、圧力を加えながら x 方向に 100 m/s の速度で 500 ps の間強制移動させ摩擦計算を行った。計算セルの体積は 100 Å × 86 Å × 160 Å であり、摺動開始時における温度は平衡化計算と同様に 90℃ とした。運動方程式の数値積分のタイムステップは 0.25 fs とした。計算には当研究室で開発した分子動力学プログラム Laich⁵⁾を使用した。

3. 結果及びその考察

Figure 2 に摺動界面のスナップショットを示す。摺動開始時(a)には摩擦界面に H₂O 分子のみが配置されていたが、摺動中(b)では、摩擦界面上に H₂O 分子だけでなく NH₃ 分子が多く観察された。詳細な解析から、これらの NH₃ 原子は窒化鉄基板表面の N 原子と H₂O が反応して形成されたものと分かった。摺動後(c)には窒化鉄基板の凸部付近には O 原子が侵入していた。また、240 ps 時(b)の DLC 基板凸部にはいくつかの Fe 原子が移着した。次に、摺動界面でのトライボ化学反応を調べるために、H₂O と NH₃ 分子の総数、Fe-H、Fe-OH、Fe-O-Fe、Fe-NH、Fe-N-Fe 構造を解析した結果を Fig. 3 に示す。まず、H₂O 分子は摺動前の平衡化過程において窒化鉄基板と反応し、摺動開始(0 ps)時点での数は 1825 個であった。また、摺動開始時点で NH₃ 分子や Fe-OH 終端、Fe-O-Fe 構造が形成された。摺動を開始すると、H₂O 分子はさらに窒化鉄と反応し、摺動終了時(c)には 1141 個となった。また、摺動開始時点では 7982 個あった Fe-N-Fe 構造が摺動終了時には 7474 個に減った。そして、NH₃ 分子や Fe-OH 終端、Fe-O-Fe 構造がさらに増加した。この結果から、式(1)~(2)のような反応が摺動中に起こることで H₂O 分子が Fe-N-Fe 構造と反応し、NH₃ 分子や Fe-OH 終端、Fe-O-Fe 構造が増加すると考えられる。

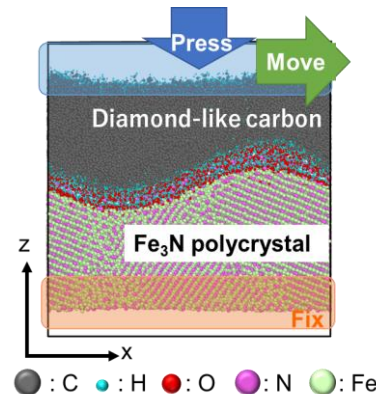


Fig. 1 Simulation model of DLC/Fe₃N.

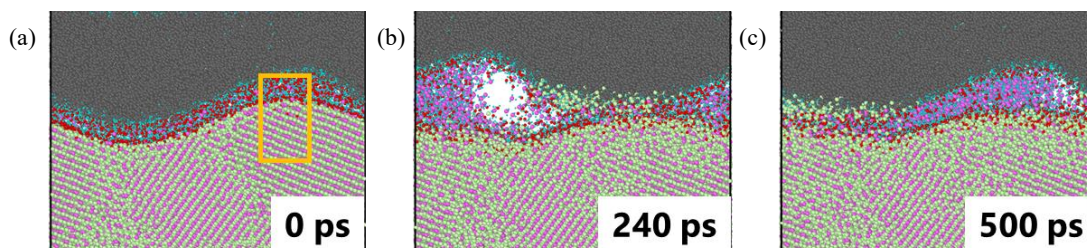
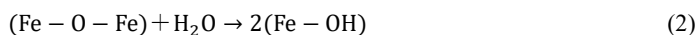
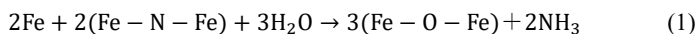


Fig. 2 Snapshots of sliding interface at (a) 0 ps, (b) 240 ps and (c) 500 ps.



次に、どのように窒化鉄の表面が劣化していくのかを調査するために、窒化鉄基板表面付近の凸部 (Fig. 2(a)の黄枠部) における z 方向の結合 (Fe-Fe-Fe , Fe-O-Fe , Fe-OH , Fe-N-Fe) の分布を求めた。Figure 4 に 0 ps, 200 ps, 400 ps 時の分布を示す。摺動開始時 (0 ps) では、すでに窒化鉄最表面に Fe-O-Fe 構造から成る酸化層や Fe-OH 末端が形成されていた。先行研究では DLC/Fe 摩擦界面上の O_2 や H_2O により形成される酸化膜は原子スケールの凝着を抑制することが報告されている⁹⁾。しかし、本研究のモデル中で得られた酸化層の量は凝着摩擦を防ぐのに十分ではなかったため、窒化鉄基板の凸部が削り取られて DLC 表面に移着する凝着摩擦が発生した。摺動中(200 ps, 400 ps) には、 Fe-Fe-Fe が削り取られて無くなり、また O 原子が表面から内部に拡散することで酸化層や Fe-OH 末端がさらに増加した。400 ps では、窒化鉄基板の最表面 ($z = 52 \text{ \AA}$) において Fe-Fe-Fe , Fe-O-Fe , Fe-OH 構造がそれぞれ 26, 20, 16 個あるのに対して Fe-N-Fe は 1 個しか存在しておらず、窒化鉄基板の最表面には N 原子がほとんど存在しなくなることが分かる。

摺動中の結合数の変化と摩擦界面の層構造から、窒化鉄を水中で摺動させると、窒化鉄の表面から N 原子が抜け摩擦界面に NH_3 分子となって排出され、窒化鉄表面には酸化膜が形成されることが分かった。酸化膜の形成と N 原子の脱離は窒化鉄の特性が失われることを示している。

4. 結言

ReaxFF を用いて H_2O 分子が DLC/窒化鉄摩擦界面に存在している状態の摺動シミュレーションを行い、トライボ化学反応および原子スケール摩擦のメカニズムを解析した。 H_2O 分子は、摺動中に窒化鉄と反応し Fe-O-Fe 構造や Fe-OH 末端が形成された。そして、窒化鉄基板表面から N 原子は脱離して NH_3 分子が摩擦界面に排出され、最表面に N 原子はほとんど存在しなくなった。このシミュレーションによって、水環境下において窒化鉄は摺動中に最表面の窒素が脱離し、代わりに酸化被膜を形成することで窒化鉄の性能が劣化していくことが分かった。窒化鉄の結晶構造や粒径などといった組織の変化が劣化プロセスに及ぼす影響については当日報告する。

文献

- 1) L. Dieter, 宮本・石田 訳, 鉄の窒化と軟窒化, Agne Technical Center (2011).
- 2) H. Kato, T.S. Eyre & B. Ralph: Wear mechanism map of nitrided steel, *Acta Metallurgica et Materialia*, 42, 5 (1994) 1703.
- 3) G. Straffellini, G. Avi & M. Pellizzari: Effect of three nitriding treatments on tribological performance of 42CrAlMo7 steel in boundary lubrication, *Wear*, 252, 11 (2002) 870.
- 4) A. C. T. van Duin, S. Dasgupta, F. Lorant, & W. A. Goddard III: ReaxFF: A Reactive force field for hydrocarbons, *J. Phys. Chem. A*, 105 (2001) 9396.
- 5) S. Uehara, Y. Wang, Y. Ootani, N. Ozawa & M. Kubo: Molecular-level elucidation of a fracture process in slide-ring gels via coarse-grained molecular dynamics simulations, *Macromolecules*, 55, 6 (2022) 1946.
- 6) M. Yokoi, M. Kawaura, Y. Asano, Q. Chen, Y. Ootani, N. Ozawa & M. Kubo: Effect of water and oxygen at sliding interface on friction and wear of diamond-like carbon/steel: reactive molecular dynamics simulations, *J. Comput. Chem., Jpn. Int. Ed.*, 8 (2022) 2022-0009.

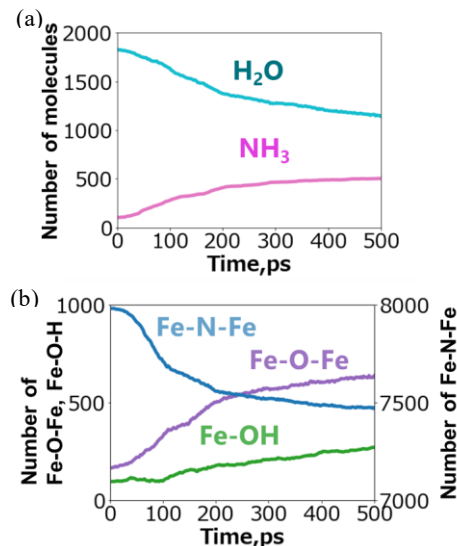


Fig. 3 Time evolutions of the number of (a) H_2O and NH_3 molecules and (b) Fe-N-Fe , Fe-O-Fe , and Fe-OH groups.

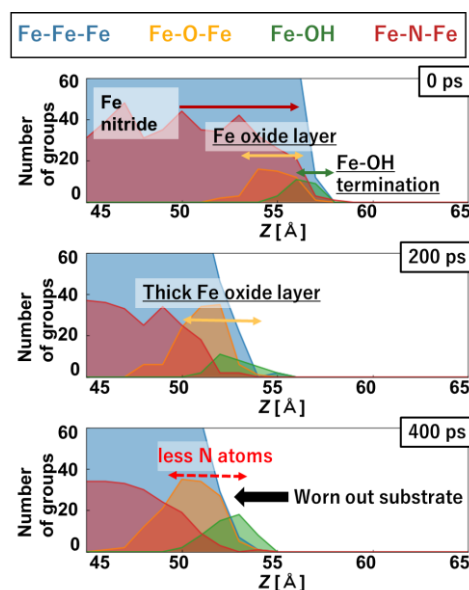


Fig. 4 Bond distributions of sliding interface along z -direction.