

反応分子動力学シミュレーションによる 窒化処理鋼の微細組織が摩耗特性に及ぼす影響の解析

Analysis of the Effect of Microstructure on Wear Properties of Nitrided Steel
using Reactive Molecular Dynamics Simulations

東北大・金研（学）*横井 瑞穂 東北大・金研（学）川浦 正之 東北大・NICHe（非）蘇 怡心

東北大・金研（非）福島 省吾 東北大・金研（正）浅野 優太

東北大・金研（正）大谷 優介 東北大・金研（正）久保 百司

Mizuho Yokoi*, Masayuki Kawaura*, Yixin Su**,*, Shogo Fukushima*, Yuta Asano*, Yusuke Ootani*,

Momoji Kubo*,**

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

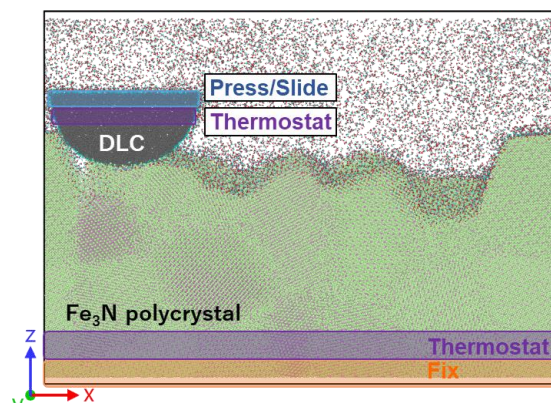
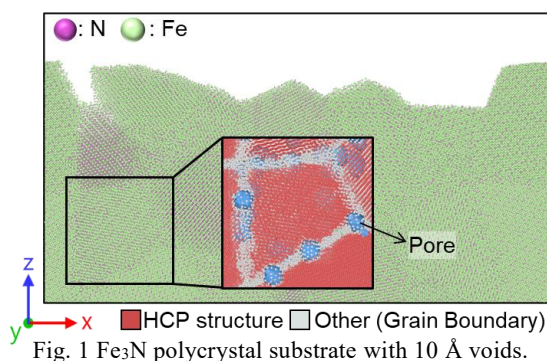
1. 緒言

金属材料の表面硬度は材料の摩耗や疲労といった破壊現象に関与する重大な因子であることから、表面硬化技術の発展が求められている。その中でも、窒化処理は、鋼表面に硬化層を生成することで表面硬度を上昇させ、耐摩耗性や耐焼き付き性を向上させる技術として、自動車の歯車部品などに適用が期待されている。この処理により最表面に形成される、化合物層は ϵ -Fe₂₋₃Nや γ' -Fe₄Nの多結晶から成る10 μm 程度の薄い層である。ガス窒化はNH₃ガス中で行われ、窒化条件に応じて化合物層中にボイドが生じる。このボイドは、粒界で窒素原子が結合してN₂分子となり、N₂分子が集合して気体となって表面に抜けていくことで形成されると考えられている。

このボイドが摩擦摩耗特性に及ぼす影響について、様々な先行研究がある。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。一方で、摩耗中の化合物層について、ボイドのある領域は摩耗していくが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²。また、粒界やボイドといった微細組織は摺動中の過酷環境下におけるトライボ化学反応に影響を及ぼす可能性が考えられる。窒化処理の材料設計にあたり、化合物層に存在する微細組織が過酷環境下でどのようにトライボ化学反応に関与し、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、ボイドや粒界を導入したFe₃N基板の摩擦界面に水分子を配置したモデルを作成し、ReaxFF³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摩耗プロセスを解析した。

2. 計算方法

本研究で用いた多結晶構造はオープンソースツールAtomsk⁴によるボロノイ分割法を用いて作成した。Figure 1は、ボイドを導入したFe₃N窒化鉄基板モデルである。本モデルではランダムに結晶粒の方位を決定したため、粒界近傍はN-N結合を持つ窒素原子が存在している。これらの窒素原子とその周囲3 Å以内の原子を取り除くことで直径約6 Åのボイドを形成し、その後300 Kで35 ps維持することにより、基板の構造を安定させた。同様の手順で、ボイド径10 Åの窒化鉄基板も作製した。Figure 2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（Diamond-like carbon: DLC）を採用した。DLCは半円筒状に切り出し、表面は水素原子で終端した。摩擦界面にはH₂O分子を15000個配置した。窒化鉄基板が動かないように、Fig. 2中でFixと示した基板最下部の橙色の領域の原子は固定し、Thermostatと示した紫色の領域の原子には温度制御のためにLangevin熱浴を適用した。そして、DLC基板上部のPress/Slideと示した青色の領域に $-z$ 方向に0.75 GPaの圧力を加え、温度を300 K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250 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350 Å×80 Å×255 Åであり、総原子数は約50万原子である。摺動開始時における温度は平衡化計算と同様に300 K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。Fe原子の結晶構造の同定にはPolyhedral Template Matching⁵を、計算には当研究室で開発した分子動力学プログラムLaich⁶を使用した。本研究では、この大規模計算を実現するために、スーパーコンピュータ「富岳」を活用した。



3. 結果及び考察

Figure 3 は摺動中の窒化鉄/DLC 摩擦界面の摺動シミュレーションのスナップショットである。ボイド径によらず、摺動前の平衡化計算によって、ボイド内には新たに N_2 分子が形成された (Fig. 3 (a), (c)). そして、摺動によって N_2 分子数の数はさらに増加した (Fig. 3 (b), (d)). 窒化鉄基板表面では Fe-N-Fe 構造と H_2O 分子がトライボ化学反応を起こすことによって、 NH_3 分子が形成され摩擦界面に排出された。また、摺動によってボイド径が小さくなる様子が見られた。特に、ボイド径が 6 \AA の基板においては、摺動後には基板表面のボイドが消滅した (Fig. 3 (b)). これらのトライボ化学反応とボイドの縮小・消滅は、摺動による基板の温度上昇と荷重によるものだと考えられる。Figure 4 に、摺動中の窒化鉄基板の歪みおよび結晶構造を可視化したスナップショットを示す。摺動が進行するにしたがって、窒化鉄基板の粒界に沿って歪みが進展する様子が見られた (Fig. 4 (a), (b)). また、摺動終期には Fe_3N 基板の表面は激しく変形し削り取られたが、摩擦耗していない基板内部の一部の Fe 原子についても HCP 構造から FCC 構造への変形が見られた (Fig. 4 (c), (d)). 先行研究⁷⁾において、 Fe_4N 粉末の FCC 構造がフライス加工によって HCP 構造に変形した事例が報告されており、今回見られた変形も摩擦中のせん断応力によって引き起こされたことが示唆される。

以上のことから、窒化鉄多結晶基板においては摺動中に N_2 分子が基板内で増加することが明らかになった。また、ボイドの縮小やひずみの進展、基板内部の結晶構造の変形によって Fe_3N 多結晶の構造が変化することがわかった。

4. 結言

MD シミュレーションによって、ボイドや粒界が導入された Fe_3N 基板の摺動計算を行った。摺動によって基板のボイド内に N_2 分子が形成された。また、摺動によって機械的作用と熱エネルギーが基板に加えられたことで、ボイド径が小さくなりひずみが粒内に進展していくことがわかった。発表当日には、粒径やボイド径といった基板の特性が摩擦にどのような影響を及ぼすかについて報告する。

文献

- 1) L. Dieter, 宮本・石田 訳, 鉄の窒化と軟窒化, Agne Technical Center (2011).
- 2) G. Straffelini, G. Avi & M. Pellizzari: Effect of three nitriding treatments on tribological performance of 42CrAlMo7 steel in boundary lubrication, *Wear*, 252 (2002) 870.
- 3) A. C. T. van Duin, S. Dasgupta, F. Lorient, & W. A. Goddard III: ReaxFF: A Reactive force field for hydrocarbons, *J. Phys. Chem. A*, 105 (2001) 9396.
- 4) P. Hirel: AtomsK: A tool for manipulating and converting atomic data files, *Comput. Phys. Comm.*, 197 (2015) 212.
- 5) P. M. Larsen, S. Schmidt & J. Schiøtz: Robust structural identification via polyhedral template matching, *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.*, 24 (2016) 55007.
- 6) 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 (2022) 1946.
- 7) K. Sumiyama, H. Onodera, K. Suzuki, S. Ono, K.J. Kim, K. Gemma, Y. Nishi: Structure change in Fe_4N powders by mechanical milling: a new aspect and correction of our previous reports, *J. Alloys Compd.*, 282 (1999) 158.

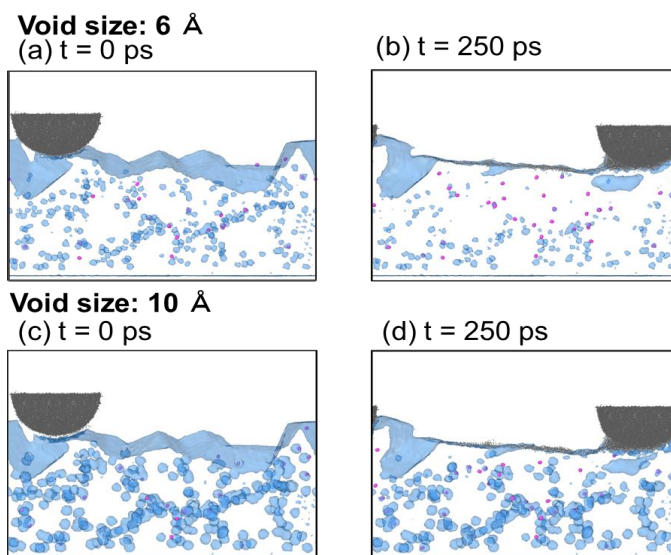


Fig. 3 Snapshots visualizing voids during sliding.

(a) 0 ps and (b) 250 ps for the substrate with 6 \AA voids and (c) 0 ps and (d) 250 ps of the substrate with 10 \AA voids. C atoms in the DLC are shown in gray and N atoms forming nitrogen molecules are shown in pink. The light blue areas represent voids within the substrate as well as the surface.

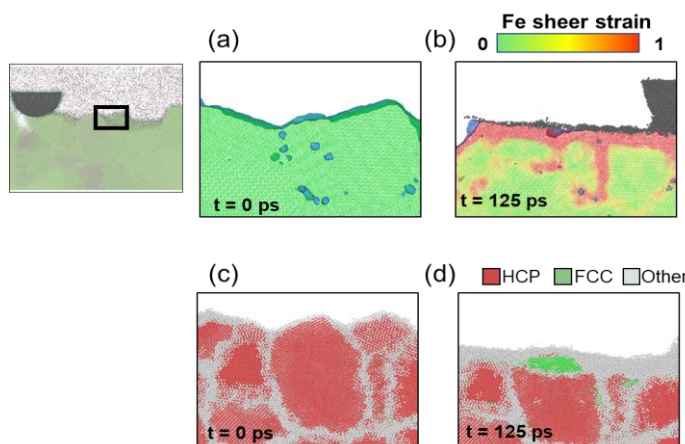


Fig. 4 Enlarged snapshots of the substrate with 6 \AA voids during the simulation. Visualization of atomic strain at (a) 0 ps and (b) 250 ps. Visualization of the crystal structure at (c) 0 ps and (d) 250 ps. Red and green Fe atoms are HCP and FCC structures. White Fe atoms are other structures.