

反応分子動力学を用いた窒化処理鋼化合物層の表面劣化メカニズム解明に向けた破壊シミュレーション

Investigating the Surface Degradation Mechanism of the Compound Layer in Nitrided Steel through Reactive Molecular Dynamics Fracture Simulation

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）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*, Yixin Su**, *, Shogo Fukushima*,

Yusuke Ootani*, Nobuki Ozawa**, *, 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 -Fe₃N や γ' -Fe₄N の多結晶から成る 10 μ m 程度の薄い層であり¹⁾、窒化処理の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。また、工業的には窒化処理の前段階もしくは後段階において酸化処理を施す場合があり、化合物層の上に緻密な酸化被膜を形成することで耐腐食性や耐焼き付き性能を高めることが報告されている²⁾。この処理は鋼材表面だけでなくボイド表面や粒界も酸化させると考えられるため、化合物層の微細構造をより複雑に変化させ、材料特性に影響を与えたと考えられる。

これらの化合物層の微細構造は摩耗特性や疲労特性に影響を及ぼすことが知られている。例えば、 $\epsilon + \gamma'$ 複相と γ' 単相のビッカース硬さを比較すると、 $\epsilon + \gamma'$ 複相 $>$ γ' 単相となることが報告されている³⁾。また、低荷重付加時の摩耗量は硬い $\epsilon + \gamma'$ 複相の方が少ない一方で、高荷重付加時の摩耗量は γ' 単相の方が少なく、荷重によって摩耗量の大小関係が変化することが報告されている。ボイドに関しては摺動中に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⁴⁾一方で、摩耗の起点となることが報告されている⁵⁾。そのため、窒化処理鋼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劣化し、破壊に至るのかを解析していくことが重要である。

本研究では、化合物層中に含まれるボイドに注目し、ボイドが導入された Fe₄N 多結晶で構成される化合物層について、ReaxFF⁶⁾を用いた引張 MD シミュレーションを実施し、窒化処理鋼化合物層の機械的特性と引張中の劣化プロセスにボイドが与える影響を解析した。

2. 計算方法

Figure 1 に本研究で用いたモデルを示す。Fig. 1(a)はボイドを導入したモデルで、Fig. 1(b)はボイド表面のみを可視化している。多結晶構造はオープンソースツール AtomsK⁶⁾ によるボロノイ分割法を用いて作成した。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 5 Å 以内の原子を取り除くことで半径約 5 Å のボイドを形成し、その後 673 K で 12 ps 維持することにより、基板の構造を安定させ、Fig. 1(b)のようなボイド導入モデルを作成した。また、比較のためにボイドを導入しないモデルも作成した。引張シミュレーションは温度 673 K、圧力 1 atm の下、 x 方向にひずみ速度 20 ns⁻¹ で引っ張ることで行った。計算には当研究室で開発した分子動力学プログラム Laich⁷⁾ を、原子間相互作用は ReaxFF⁶⁾を用いた⁵⁾。また、Fe 原子の結晶構造の同定には Polyhedral Template Matching⁸⁾を用いた。

3. 結果および考察

Figure 2 にボイドの無い Fe₄N 多結晶モデルおよびボイドのある Fe₄N 多結晶モデルの引張シミュレーションにおける応力-ひずみ曲線を示す。その結果、ボイドの無いモデルはボイドのあるモデルと比べて高いヤング率（左側の弾性領域の傾き）が得られた。これは、ボイドによって材料の硬度が低下したことを意味する。Fig. 3 (a) (b)はそれぞれボイドの無いモデルおよびボイドのあるモデルの原子せん断ひずみを示している。初期状態では、いずれのモデルでも原子のひずみはほとんど 0 である。引張ひずみが 8% まで増加すると、いずれのモデルでもボイドの無いモデルでは粒界のひずみが大きくなるが、ボイドのあるモデルでは特にボイドのある粒界部分において大きなひずみが見られた。これは、粒界近傍にボイドが集中しているためである。引張ひずみが 10% のとき、ボイドのあるモデルについては粒

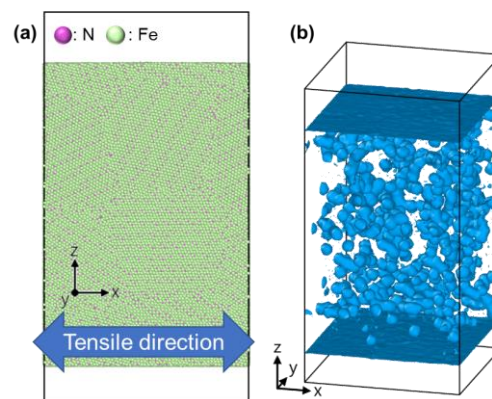


Fig. 1 (a) Fe₄N with voids model. (b) Fe₄N with voids model. The voids and the surface of the model are shown in blue.

界にクラックが観察されたがボイドの無いモデルでは粒界部分のひずみは増大しても、クラックは発生しなかった。Figure 4 に、シミュレーション中のボイドの形状を可視化した図を示す。黄色楕円部分の箇所は、Fig. 3 のクラックが発生した部分と対応しており、この部分では x 方向の引張歪みが増加すると z 方向に並んでいたボイドが合一する様子が観察された。これは、 x 方向の引張によって z 方向に材料が縮んだために発生する。ボイドの合一が繰り返されることによってより大きな空隙が発生し、これがクラックの起点になると考えられる。

Fe₄N の破壊現象をさらに明らかにするために、Fe 原子の局所構造を詳細に解析した。Fe₄N は FCC 構造を持つ Fe の格子間に N 原子が配置される構造をもつ。また FCC 構造はショックレー部分転位への分解によって FCC 構造から HCP 構造へ変化しやすいことから、ここでは FCC 構造と HCP 構造に着目した。Fig. 5 は 2 つのモデルの中で、FCC 構造をとる Fe 原子の割合と HCP 構造をとる Fe 原子の割合を表している。どちらのモデルでも、降伏する 8% 付近から FCC 構造をとる原子の割合が減少していくが、ボイドのあるモデルに比べて、ボイドの無いモデルでは FCC 構造から HCP 構造になる原子の割合が多かった。これは、ボイドの無いモデルでは粒界割れが発生する前に相転移が起こるのに対して、ボイドがあるモデルではボイドの合一および基板内部でのクラックの発生によって粒内にひずみエネルギーが蓄積されにくくなるため、転位誘起の相転移が起こりにくいことを示している。2 つのモデルの比較から、ボイドの無いモデルでは粒界割れが起こる前に転位誘起による相転移が起こる一方で、ボイドのあるモデルでは引張中に合一して大きくなることで粒界割れが発生するという、異なる破壊現象が起こることが明らかになった。

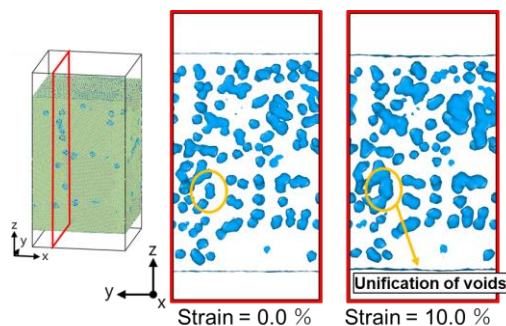


Fig. 4 Visualization of the void at the red-framed area of the model shown on the left.

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 Fe₄N 基板の引張計算を行った。その結果、ボイドの無い場合では粒界割れよりも先に相転移がおこる一方で、ボイドが存在する場合は粒界近傍に存在する複数のボイドが合一することによってクラックが粒界に形成され、相転移が起こらなくなることが明らかになった。発表当日には、鋼材表面の雰囲気やボイド以外の微細組織が破壊現象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) H. Shen, & Wang, L, Journal of Alloys and Compounds, 806 (2019) 1517.
- 3) T. Peng, Y. Chen, X. Liu, M. Wu, Y. Lu, & J. Hu, Surface and Coatings Technology, 403 (2020) 126403.
- 4) G. Straffelini, G. Avi & M. Pellizzari, Wear, 252 (2002) 870.
- 5) A. C. T. van Duin, S. Dasgupta, F. Lorant, & W. A. Goddard III, J. Phys. Chem. A, 105 (2001) 9396.
- 6) P. Hirel: Atomsk, Comput. Phys. Comm., 197 (2015) 212.
- 7) S. Uehara, Y. Wang, Y. Ootani, N. Ozawa & M. Kubo, Macromolecules, 55 (2022) 1946.
- 8) P. M. Larsen, S. Schmidt & J. Schiøtz, Model. Simul. Mater. Sci. Eng., 24 (2016) 55007.

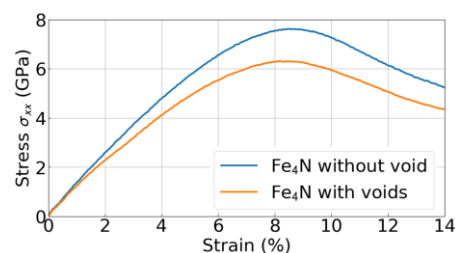


Fig. 2 Stress-strain curve of Fe₄N without void model and Fe₄N with voids model.

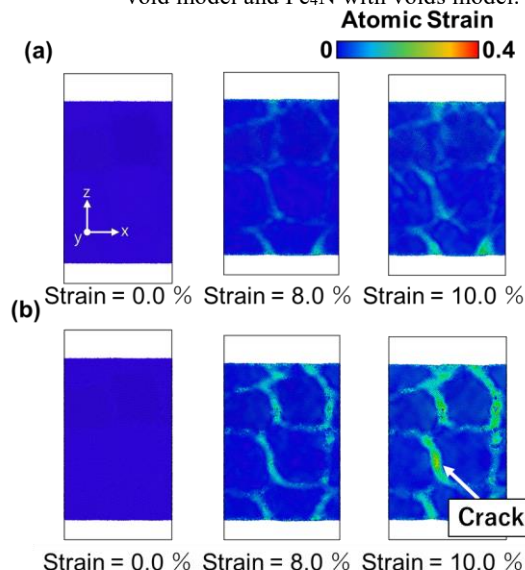


Fig. 3 Atomic shear strain of (a) Fe₄N polycrystal without void model and (b) Fe₄N polycrystal with voids model.

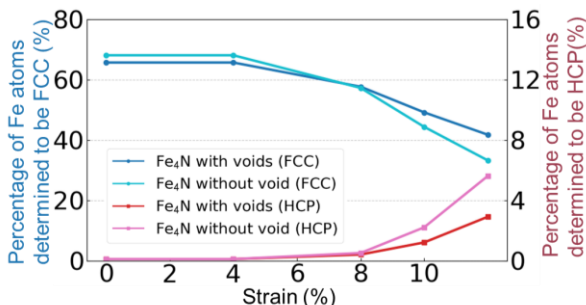


Fig. 5 Comparison of Fe atomic structure percentages.