

## 分子動力学法による合金表面の酸化過程の解析

Analysis of Oxidation Processes on Alloy Surfaces Using Molecular Dynamics Method

兵庫県立大・情報（院）\*柏原 祥人 IHI（正）柴田 愛 IHI（正）義久 順一

兵庫県立大・情報（正）鷺津 仁志

Yoshito Kashihara\*, Ai Shibata\*\*, Junichi Yoshihisa\*\*, Hitoshi Washizu\*

\*University of Hyogo, \*\*IHI

### 1. はじめに

近年、データサイエンスの進展により、機械部品における複雑な現象の解析が飛躍的に進んでいる。しかしながら、高温しゅう動環境下での金属表面の酸化過程といった、原子レベルでの現象を正確に把握することは依然として困難である。特に、タービンブレードや風力発電機主軸受など、高温しゅう動が伴う環境下では、摩擦・摩耗による性能低下が深刻な問題を引き起こす。高温しゅう動での摩擦・摩耗特性に影響を与える因子として、金属表面に生成される酸化膜、特にグレーズ酸化物が注目されている。

グレーズ酸化物は、高温下での金属と酸素の反応により生成される緻密な酸化膜である。この酸化膜は、Ni-Cr合金の場合では高温になる程、生成されやすくなり<sup>1)</sup>、その生成条件や組成によって、摩擦係数を低下させ、しゅう動を円滑にする場合もあれば、逆に摩擦係数を上昇させ、摩耗を促進する場合もある。このメカニズムは、酸化膜の構造や組成、そしてしゅう動条件との複雑な相互作用によって決まる<sup>2)</sup>。

従来、グレーズ酸化物の生成過程とその摩擦特性への影響については、実験的な研究が数多く行われてきた。しかし、詳細なメカニズムを解明するには、実験だけでは不十分である。実験では、直接原子レベルでの現象を観測することが困難であり、得られる情報はマクロな特性に限定されることが多い。そこで、分子動力学シミュレーションを用いることで、原子や分子の運動を直接シミュレーションし、原子レベルでの現象を詳細に解析することが可能となる。この手法を用いれば、ナノスケールで金属表面の酸化過程を調べることができ、グレーズ酸化物の生成メカニズムの解明に繋がる可能性があると考えられる。

本研究では、NiとCrを多く含む合金で、耐熱合金であるInconel718とSUS310Sへの酸素分子の浸透についてモデルを作成し、古典分子動力学法を用いてシミュレーションを行い、金属表面の酸化過程について解析をした。

### 2. シミュレーション手法

本研究では、Inconel718およびSUS310Sの2種類のNi-Cr合金を対象とした。Fig 1にシミュレーションに用いたモデルを示す。Ni-Cr合金のモデルは、Fe, Ni, Crの3種類の原子から構成されている。各合金の化学組成を、Table 1に示す。分子動力学で用いる力場は、結合の生成と開裂を記述することができるReactive Force Field (ReaxFF)とする。Ni-Cr合金と酸素を(x, y, z) = (4, 2, 9.3)[nm]の周期境界のセルの中に配置し、NVTアンサンブルで10ps平衡化した後に、100psの本計算をする。シミュレーション温度を、300K, 473K, 673K, 873K, 1073K, 1273Kの6つとし、各温度で計算を行った。MDシミュレーションには、LAMMPS(Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator)を用いた。

Table 1 Chemical composition of materials used in simulations

	Fe	Ni	Cr
Inconel718	25%	55%	20%
SUS310S	55%	20%	25%

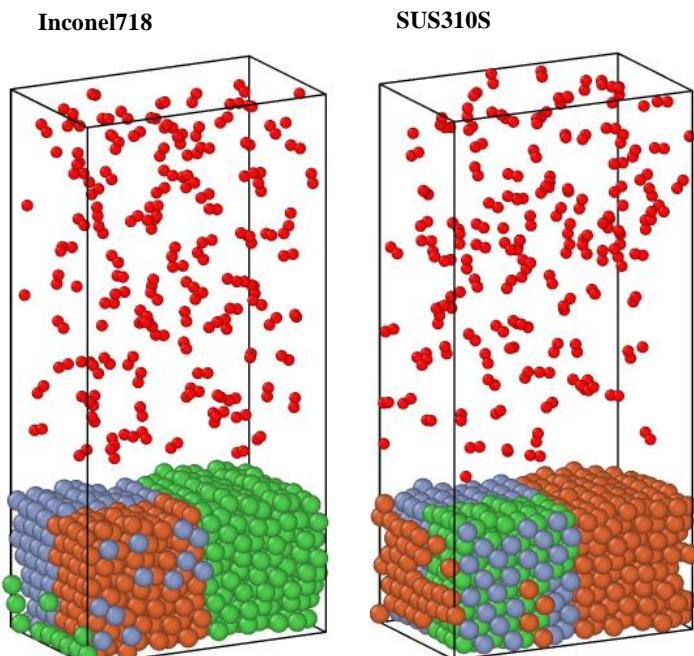


Fig. 1 Initial state of simulation

### 3. 結果と考察

本研究では、吸着過程を化学反応と見なし、反応速度論に基づいてモデルの構築を行う。この反応速度の反応速度定数は、アレニウスの式(式(1))によって計算される<sup>3)</sup>。

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (1)$$

ここで、Aは頻度因子、Eaは活性化エネルギー、Rはボルツマン定数、Tは温度である。式(1)を使用して、活性化エネルギーや頻度因子について調べる。

今回、Inconel718 と SUS310S の酸化の反応速度を、広範囲の温度条件下で調べた。Fig 2 (Inconel718)、Fig 3 (SUS310S) は、設定温度を 300K ～1273K でシミュレーションを行った時の、空気中の酸素原子の数の減少を示している。酸素原子数は、シミュレーション時間とともに指数関数的に減少し、平衡状態になると酸素の原子数が一定になっている。したがって、シミュレーションデータ（破線）を、式(2)でフィッティング（実線）を行った。

$$f(x) = a \exp(bx) + c \quad (2)$$

式(2)で表されるモデルを用いて反応速度を計算し、反応が二次反応であると仮定して、得られた結果から、速度定数 k を算出した。

Fig 4 は、アレニウスプロットにより得られた結果である。横軸に温度の逆数(1/T)、縦軸に反応速度定数の自然対数(ln k)をプロットすることで、式(1)のアレニウス式に基づいた解析を行った。アレニウスプロットに基づき算出した活性化エネルギーEaと頻度因子AをTable 2に示す。活性化エネルギーは、Inconel 718 が SUS310S よりも高い値を示した。この結果は、NVT アンサンブルを用いた本シミュレーションにおいて、酸素原子の吸着数が増加するとセル内の圧力が低下し、結果として吸着過程におけるエネルギー障壁が上昇するためであると考えられる。次に、頻度因子 A の比較を行ったところ、Inconel 718 の方が SUS310S よりも高い値を示す。これは、アレニウス式(1)において、頻度因子 A が反応の頻度を反映しており、その値が大きいほど単位時間当たりの有効衝突回数が増加するため、反応速度が速くなることを意味する。このアレニウスプロットは直線から下に湾曲する傾向を示した。この結果は、単純な反応機構では説明できない複雑な現象が起きている可能性が示唆されるため、より詳細な解析が必要である。

Table 2 Activation energies (Ea) and pre-exponential factors (A) from Arrhenius plots

	Ea	A
Inconel718	9.933	1.244
SUS310S	5.581	0.164

### 4. 結言

本研究では、Inconel718 と SUS310S の酸化過程をシミュレーションにより解析し比較した。アレニウスプロットの結果、Inconel718 は SUS310S に比べて酸化反応速度が大きいことが確認された。

今後は、各酸素原子がどの原子と結合しているのかを原子レベルで詳細に解析し、より現実的な条件下でのシミュレーションを行うことで、より精度の高い解析を目指す。

### 文献

- 1) 義久・横山・山崎・大前：1000°C大気中における Ni-Cr 鋳造合金のトライボロジー特性（グレーズ酸化層のトライボロジー特性への影響），日本機械学会論文集（C 編），77，776 (2011) 1544.
- 2) 山崎・小宮山・福田：高温しゅう動試験中に生じる酸化物の摩擦力への影響，トライボロジー会議 2017 秋 高松予稿集 (2017)
- 3) C. A. Latorre, J. E. Remias, J. D. Moore, H. A. Spikes, D. Dini, and J. P. Ewen: Mechanochemistry of phosphate esters confined between sliding iron surfaces, Communications Chemistry, 4, 1 (2021) 178

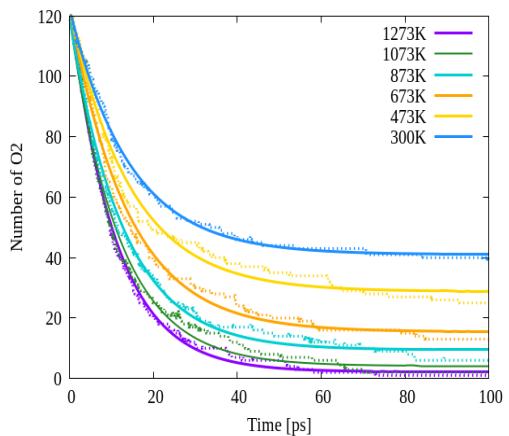


Fig. 2 Temporal changes in the Number of Oxygen Atoms (Inconel718)

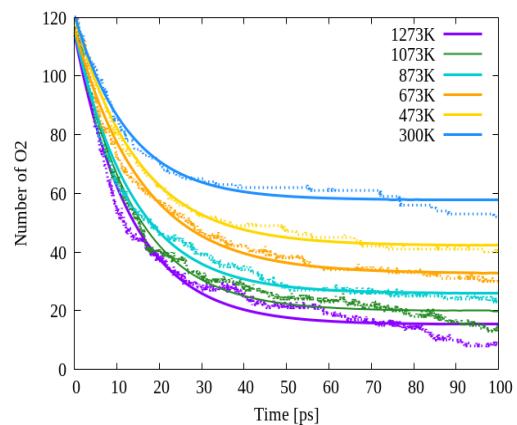


Fig. 3 Temporal changes in the Number of Oxygen Atoms (SUS310S)

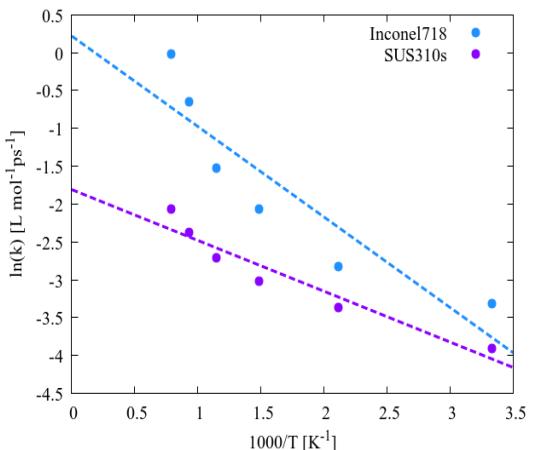


Fig. 4 Arrhenius plots of  $\ln(k)$  versus  $1000/T$  for Inconel718 and SUS310S