

高温環境下における合金表面の酸化過程の分子動力学シミュレーション

Molecular Dynamics Simulation of Oxidation Processes on Alloy Surfaces under High-Temperature Conditions

兵庫県立大・情報（院）*柏原 祥人 IH1（正）柴田 愛 IH1（正）義久 順一

兵庫県立大・情報（正）鷲津 仁志

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

*University of Hyogo, **IH1

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、Fe-Cr-Ni合金の場合では高温になる程、生成されやすくなり¹⁾、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²⁾。

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、耐熱合金である Inconel718 と SUS310S への酸素分子の浸透について、実際の環境に近いモデルを作成し、古典分子動力学法を用いたシミュレーションを行うことで、酸化膜の生成過程を解析した。

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 Fe-Cr-Ni 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。Fe-Cr-Ni 合金のモデルは、Fe, Cr, Ni 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。Inconel718 では、セルのサイズを $(x, y, z) = (40, 16, 75) [\text{\AA}]$ 、SUS310S では、 $(x, y, z) = (30, 24, 75) [\text{\AA}]$ とする。周期境界条件のセル内に Fe-Cr-Ni 合金と酸素を配置し、NVT アンサンブルで 10 ps 平衡化した後に、100 ps の本計算をする。本計算では、空気中の酸素濃度が一定になるように、酸素分子を追加しながらシミュレーションを行った。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	Cr	Ni
Inconel718	25%	20%	55%
SUS310S	55%	25%	20%

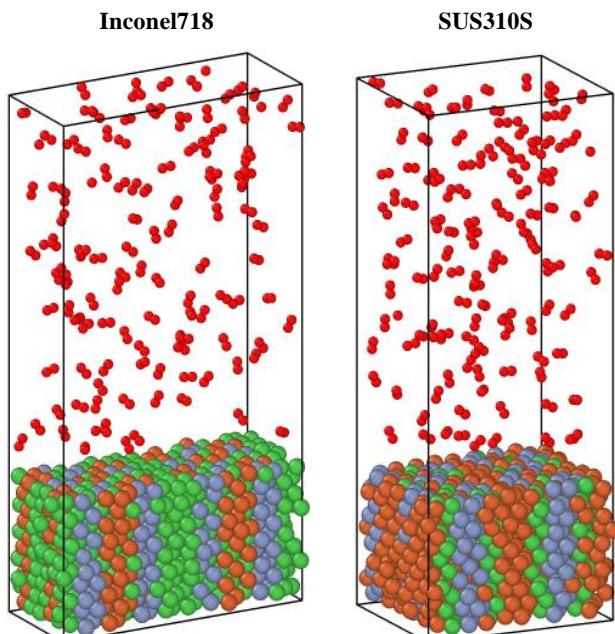


Fig. 1 Initial state of simulation

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³⁾。

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

ここで、Aは頻度因子、Eaは活性化エネルギー、Rは気体定数、Tは温度である。頻度因子Aは、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。以下では、アレニウスの式を用いて反応速度定数の温度依存性を解析し、活性化エネルギーおよび頻度因子を算出する。

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、Fe-Cr-Ni合金に吸着した酸素原子数を示している。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増加し、平衡状態になると酸素の原子数が一定になっている。シミュレーションデータ（破線）をもとに、以下の式(2)を用いてフィッティングを行い、反応速度定数kを算出した。

$$f(x) = a(1 - \exp(bx)) \quad (2)$$

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、SUS310SがInconel 718よりも高い値を示した。これは、活性化エネルギーが大きいほど反応速度が遅くなるため、Inconel718の方が、SUS310Sよりも反応速度が速いことを示している。次に、頻度因子Aの比較を行ったところ、SUS310Sの方がInconel 718よりもわずかに高い値を示したが、大きな差はなかった。この結果は、Inconel718とSUS310Sの2つのモデルで、空気中の酸素濃度を一定にし、同じ温度条件でシミュレーションしたため、圧力や温度に違いが現れず、頻度因子に差が出なかつたのではないかと考える。

アレニウスプロットにより、Inconel718とSUS310Sの活性化エネルギーや頻度因子について解析を行うことができたが、酸化過程をより詳細に解析するためには、酸化膜の密度分布や生成物の成分を分析する必要がある。

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

	Ea	A
Inconel718	2.828	0.0112
SUS310S	4.169	0.0116

4. 結言

本研究では、Inconel718とSUS310Sの酸化過程を、より実際の環境に近いシミュレーション条件で解析し、比較した。アレニウスプロットにより活性化エネルギーと頻度因子を算出し、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、生成された酸化膜成分や構造について解析を行い、実験結果との比較を行う。

文献

- 1) 義久・横山・山崎・大前：1000°C大気中におけるNi-Cr鉄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

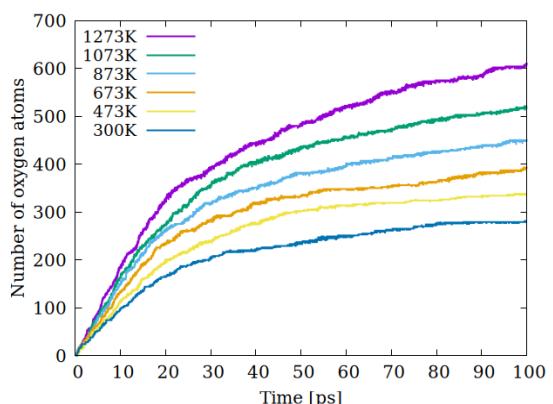


Fig. 2 Temporal changes in the Number of Oxygen Atoms (Inconel718)

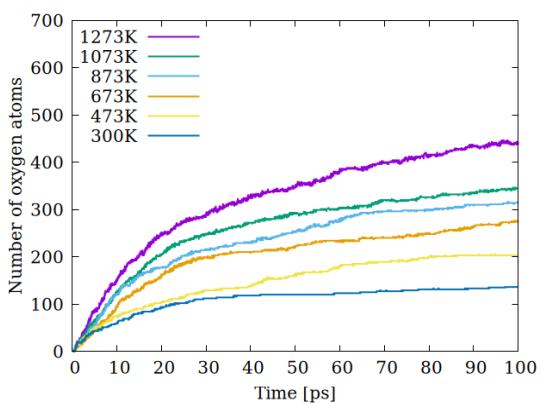


Fig. 3 Temporal changes in the Number of Oxygen Atoms (SUS310S)

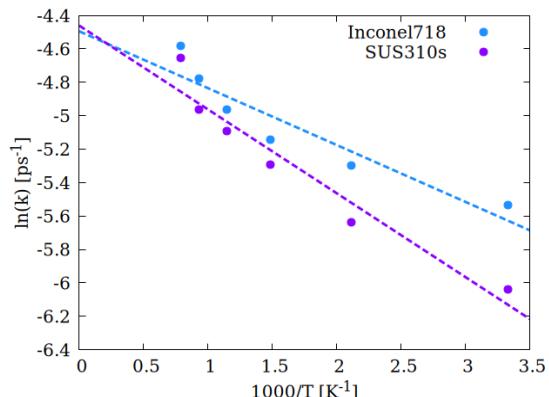


Fig. 4 Arrhenius plots of ln(k) versus 1000/T for Inconel718 and SUS310S