ぜい性材料の固体微粒子によるエロージョン (第1報)

——ガス圧焼結 Si_3N_4 の物性とエロージョン摩耗——

和田重孝・渡辺直義

((株)豊田中央研究所)

Solid Particle Erosion of Brittle Materials (Part 1)

—The Relation between Erosive Wear and

Properties of Gas Pressure Sintered Si_3N_4 —

Shigetaka WADA and Naoyoshi WATANABE

(Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.)
(Nagakute, Aichi 480-11)

Erosive wear by solid particle impingement was tested for 16 kinds of Si_3N_4 which were gas-pressure sintered at different temperatures using different raw material powders containing various amounts of additives. Testing conditions were as follows: #30 SiC abrasive grains, abrasive grain speed of 250-300 m/s and an impingement angle of 80°. The volume eroded was great when the target Si_3N_4 had a low density and large grain size. This corresponds to the tendency that the eroded volume increases with decreasing hardness and fracture toughness. The erosion results were tested four equations that relate the erosive wear to the hardness (Young's modulus) and fracture toughness of the target. The equation $V \propto H^{-1/4} K_c^{-4/3}$, which was proposed theoretically by Evans, was found to best describe the experimental results.

[Received March 17, 1986]

Key-words : Solid particle erosion, Gas pressure sintered Si_3N_4 ,

1. 緒 言

1.1 本研究の背景と目的

ぜい性材料の損傷には種々の形態がある。機械的あるいは熱的な静応力や衝撃応力によるぜい性破壊は、著者らが日常生活において身近かに経験している損傷例である。

固体微粒子の衝突によるエロージョン¹⁾は、日常観察されることは少ない。しかし、高速回転体、例えばタービンのブレードは、大気中の浮遊粉塵である SiO_2 微粒子によって摩耗する²⁾。また石炭粉塵による摩耗も、石炭使用プラントでは大きな障害になっている³⁾。エロージョンによる損傷の結果は摩耗と強度の低下である。本報ではエロージョン摩耗を対象とする。

固体微粒子によるエロージョン摩耗(以下、単にエロージョン又は摩耗と略記する)は、非常に多くの因子が関与する現象である⁴⁾。その因子は、例えば、衝突する粒子の大きさ・形状・速度・硬さ、衝突するときの環境温度・雰囲気・角度、標的試料の硬さ・靱性・微構造、衝突粒子と標的試料の硬さや靱性の相対値等である。

エロージョンの素過程は単一粒子の衝突である。したがって、エロージョンは圧子押込による損傷とその結果としての微小はく離と類似する。ぜい性材料のエロー

ジョンに関する全貌は Evans⁵⁾、Ruff と Wiederhorn⁴⁾ の優れた解説に見ることができる。しかし、前述のごとく、エロージョンには多くの因子が関与しているため、現象を統一的に解釈できる段階には到達していない。

また、固体微粒子の衝突による損傷は、摩耗とは別いき裂生成に起因する材料強度の低下をもたらす。このためエロージョンは破壊機構や材料力学に関心を持つ研究者側からの研究が多く、材料開発という立場からのアプローチ、すなわち、エロージョンによる強度低下や摩耗の少ない材料をいかにして開発するか、という目的をもった研究は少ない。

本報は、材料研究者の立場から、耐エロージョン性に優れるセラミックスの開発を目的とする一連の研究において、 Si_3N_4 焼結体の製造条件・物性とエロージョンについて実験し、その結果を既に提案されている理論・実験式で検証し考察した。

1.2 既知の理論・実験式

エロージョンは単一粒子の衝突による標的のはく離が集積したものとみなされる。Evans ら⁶⁾ 及び Ruff と Wiederhorn⁴⁾ は粒子の衝突によってはく離する標的の体積をラテラル・クラックの生成を仮定して導出した。粒子の衝突によって除去される体積 (V) は、生成するラ

テラル・クラックの半径を r 、深さを h とすれば (1) 式となる.

$$V = \pi r^2 h \quad (1)$$

Roesler⁷⁾は、粒子が一定の臨界スピード以上で衝突したときに生成するコーン・クラックの大きさ (C) を (2) 式で与えた.

$$\frac{F}{C^{3/2}} = \beta K_c \quad (2)$$

ここで F は最大衝撃荷重, β は無次元の定数, K_c は標的の破壊靱性値である. この式は Lawn と Fuller⁸⁾によって先端のどがった圧子によるラジアル・クラックに適用できることが知られており, 更に Evans⁶⁾は, 実験的にラジアル・クラックとラテラル・クラックが比例関係にあることを証明した.

Evans⁶⁾は, 生成するラテラル・クラックの深さ (h) は, 衝突粒子が標的に侵入する塑性域の深さに比例すると仮定し (3) 式を導いた.

$$\left(\frac{h}{R}\right)^2 \propto v \left(\frac{\rho}{H}\right)^{1/2} \quad (3)$$

ここで R , v , ρ は粒子の半径, 速度, 密度, H は標的の硬さである.

また, 粒子が標的に衝突したときに生ずる衝撃荷重 (F) は (4) 式で与えられると考えた.

$$F \propto v^2 R^2 \rho \quad (4)$$

(4) 式を (2) 式に代入すると (5) 式を得る.

$$C \propto \left[\frac{(vR)^2}{K_c} \right]^{2/3} \rho^{2/3} \quad (5)$$

(3) 式の h と (5) 式の C を (1) 式の h と r に代入して (6) 式を得る.

$$V \propto v^{19/6} R^{11/3} \rho^{19/12} H^{-1/4} K_c^{-4/3} \quad (6)$$

(6) 式は, 粒子の衝突によってはく離する標的の体積を衝突する粒子の状態と標的の物性とで関連付けた式になっている. Evans⁶⁾は, (6) 式を実験によって検証し, $V \propto H^{-1/4} K_c^{-4/3}$ の関係が実験値と比較的良好一致をすると報告している.

一方, Ruff と Wiederhorn⁴⁾は, Evans らの (3) 式に相当する式として, ラテラル・クラックの深さは粒子が標的に侵入する最大深さに比例するという考えに基づいて (7) 式を導いた.

$$h \propto m^{1/3} v^{2/3} H^{-1/3} \quad (7)$$

また, (4) 式に相当する式として, 粒子の運動エネルギーは粒子が標的に衝突したときに生ずる標的の塑性変形に費消されると仮定して (8) 式を導いた.

$$F \propto m^{2/3} v^{4/3} H^{1/3} \quad (8)$$

(7), (8) 式において m は粒子の質量である.

(8) 式を (2) 式に代入すると (9) 式を得る.

$$C \propto m^{4/9} H^{2/9} v^{8/9} K_c^{-2/3} \quad (9)$$

(7) 式の h と (9) 式の C を (1) 式の h と r に

代入し, 質量 $m \propto R^3 \rho$ の関係で m を消去すれば (10) 式を得る.

$$V \propto v^{22/9} R^{1/3} \rho^{11/9} H^{1/9} K_c^{-4/3} \quad (10)$$

Gulden^{9), 10)}は, 粒子として SiC と石英, 標的としてホットプレス Si₃N₄, 常圧焼結 Si₃N₄, 反応焼結 Si₃N₄ などを使って実験し, (6), (10) 式とも比較的に良く実験結果と一致すると報告している.

Wiederhorn と Hockey¹¹⁾は, ソーダガラス, シリカ, サファイア, 焼結アルミナ, ホットプレス・アルミナ, Si₃N₄ などの SiC 粒子によるエロージョン試験結果を両式で吟味し, いずれの式とも良く合うが, どちらかと言えば (6) 式との一致性が優れると報告している. 更に彼らは, 実験データを多変数直線回帰解析法で解析し (11) 式を提案した.

$$V \propto v^{2.8} R^{3.9} \rho^{1.9} H^{0.48} K_c^{-1.9} \quad (11)$$

また, Ritter¹²⁾は, SiC 砥粒による SiC と Al₂O₃ のエロージョン試験を行い, 粒子の衝撃により形成される穴は, 標的焼結体の結晶粒界からの破壊であると観察した. そして, 粒子の運動エネルギー (U) は, 粒界破壊のエネルギー (r) の積算とみなしうると仮定し, (12) 式を提案した.

$$V \propto \frac{dU}{r} \quad (12)$$

ここで, V は穴の体積, d は標的焼結体の平均粒径である. $r \propto K_c^2/E$ の関係を (12) 式に代入すれば (13) 式が得られる.

$$V \propto \frac{dEU}{K_c^2} \quad (13)$$

2. 実験

2.1 標的試料

ガス圧焼結により円盤状 (25 $\phi \times 3$ mm t) の Si₃N₄ 焼結体を作製した. Si₃N₄ 原料として銘柄の異なる 2 種類を用い, 焼結助剤量を 3 水準変化させた. 焼結温度は 1650°~1800°C とした.

焼結試料の物性としてかさ密度, ヤング率, 硬さ, 靱性を測定し, 走査型電子顕微鏡 (SEM) により微構造を観察した. かさ密度は水置換アルキメデス法で測定した. ヤング率は JIS R 1601 曲げ試験片形状の試料を用い超音波共振法により測定した. 硬さ, 靱性はピッカーズ圧痕法により, いずれも荷重 20 kg, 30 秒保持で測定し, 靱性は新原のパルムクイスト・クラックの式で算出した. 試料作製の諸条件及び試料の物性値を表 1 に示す.

2.2 実験の方法・条件

粒子としては研磨材用の #30 SiC 砥粒 (公称平均粒径 500 μ m) を用いた.

この砥粒を標的に衝突させる方法としては, 高速の空気流で砥粒に速度を与える方法¹³⁾を採用し, 装置は自製

Table 1. Properties of gas pressure[†] sintered Si_3N_4 .
 B : Bulk density (cm^3),
 Y : Young's modulus (GNm^{-2}),
 H : Hardness (GNm^{-2}), K : $K_c(\text{MNm}^{-3/2})$

Si_3N_4 powder grade	Additives $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-MgAl}_2\text{O}_3$ (wt%)	Property	Sintering temperature ($^{\circ}\text{C}$)			
			1650	1700	1750	1800
NI*	5-5	B	2.86	3.00	3.13	3.16
		Y	221	256	281	294
		H	7.1	8.1	11.0	13.0
		K	6.6	6.6	6.2	6.4
9S [§]	3-3	B	2.94	3.13	3.19	3.21
		Y	240	284	295	309
		H	10.4	11.2	12.6	14.4
		K	7.0	6.8	6.7	6.6
	5-5	B	3.20	3.22	3.23	3.24
		Y	298	305	305	307
		H	13.9	14.9	14.0	14.6
		K	6.8	7.1	7.1	7.0
	8-8	B	3.25	3.25	3.26	3.26
		Y	294	294	295	295
		H	14.4	14.0	13.8	13.8
		K	6.7	6.8	7.0	7.0

* NI, Nippon Denko K.K., § 9S, Denki Kagaku Kogyo K.K., † 0.1 MNm^{-2}

した。空気流中の砥粒の速度を極力空気の流れに近づけるため空気・砥粒の流れる管は長さ 3 m, 内径 10 mm の長い SUS 管とした。管は縦にし上部から下部へ空気・砥粒が流れるように配置した。空気源にはコンプレッサーを用いた。空気の流れは流量計の読みから計算した。砥粒の速度は二重円盤式の粒子速度測定器¹⁴⁾を自製して確認した。本実験では、流量計の読みから計算した空気の流れを 300 m/s とした。このとき粒子速度測定器による実測結果は 250~300 m/s であった。粒子速度に幅があるのは、砥粒の粒径にばらつきがあり、大きい粒子が空気の流れに完全には追従していないためと考えられる¹⁵⁾。

砥粒と標的の衝突角度は直角から 80° 度傾けた (以後 80° と記す)。80° とした理由は、直角の場合、いったん標的に衝突した粒子が反跳し、粒子同士の衝突が生じて、標的の摩耗量と衝突粒子量の正確な関係が求められない恐れがあるためである¹⁶⁾。

砥粒の量は約 1 g/min とした。この量の決定には絶対的根拠はないが、5~10 min の短時間の試験で、重量測定上誤差の少なくなる 100 mg 前後以上の摩耗量が得られる条件として予備実験を行い決定した。

3. 結果と考察

摩耗体積と焼結温度の関係を図 1 に示す。摩耗体積は 1 分間当たりの摩耗重量を表 1 のかさ比重で除して求めた。図 1 で明らかな傾向は次の 3 点である。(1) Si_3N_4 原料の種類によって摩耗体積が大きく異なる。(2) 全

Fig. 1. Relations between eroded volume and sintering temperature for four compositions.

Fig. 2. Relative density versus sintering temperature for four compositions.

般に焼結温度が高くなると摩耗体積が減少する。(3) Si_3N_4 原料が同じで助剤量を変化させた試料間の摩耗体積は焼結温度が高くなると差がほとんどなくなる。

図 2 は表 1 のかさ比重から計算により求めた相対密度と焼結温度の関係のグラフである。相対密度は、それぞれの助剤量に対して Si_3N_4 原料が 9S, 焼結温度が 1800°C のときのかさ密度を 100% として計算した。図 1, 2 より、原料 Si_3N_4 が NI あるいは焼成温度の低い場合に摩耗量が多いのはかさ密度が低いことと定性的に相関することが理解される。

次に表 1 の H , K_c と図 1 の摩耗体積の関係を (6), (10), (11), (13) 式で整理する。本実験においては、エロージョンの試験条件はすべて一定である。したがって、本実験結果を 1.2 節に紹介した理論・実験式で検証するに当たって、式を標的試料の物性のみを残して以下のように簡略化できる。

$$V \propto H^{-1/4} K_c^{-4/3} \quad (14)$$

$$V \propto H^{1/9} K_c^{-4/3} \quad (15)$$

$$V \propto H^{0.48} K_c^{-1.9} \quad (16)$$

$$V \propto E \cdot K_c^{-2} \quad (17)$$

これら四つの式は H の指数が負から漸次大きな正に、 K_c の指数が負で徐々に大きくなっている。すなわち、(14) 式は硬く、かつ靱性が大きいほど摩耗量が少なくなると予測するのに対し、(15)~(17) 式は、靱性は同じ傾向であるが、硬さは硬い方が摩耗量が多くなると予測する((17) 式では E が H と正相関すると仮定して)。

なお、(13) 式には標的試料の粒径(d)を含むが、(17) 式への簡略化に当たって、この項は省略した。その理由は、図7の粒径からみて、 d を含めても摩耗体積の物性値との相関が(17)式よりよくなる方向にないため、敢えて d を含める必要がないと判断したためである。

図3~6に、表1と図1の数値を(14)~(17)式で整理した結果を示す。図の縦軸は、衝突した砥粒体積当たりの標的試料の摩耗体積である。また、計算に当たって、 H 、 K_c 、 E はそれぞれ 15 G Nm^{-2} 、 $7.0 \text{ MN m}^{-3/2}$ 、 300 G Nm^{-2} で標準化した。図3~6より、本実験の結果は(14)式と良い一致を示す。

ところで、1.2節に記したように(15)、(16)式も、それぞれ実験データと良い対応をすると報告されている

が、本実験の結果とは一致しない。その理由を考えてみる。(15)、(16)式の実験値との対応について言及した報告^{9)~11)}では、標的試料として材質や製法の異なる種々の材料に関するエロージョン結果をまとめて検討しており、標的の物性値の幅が大きい。例えば Gulden^{9),10)}の実験では、標的試料の靱性は最大と最小で5倍、硬さは3.2倍異なる。Wiederhornと Hockey¹¹⁾の報告には、標的の H 、 K_c の値は記載されていないが、やはり靱性の差の方が大きいと推定される。このように、 K_c の差の大きい試料を用いたがために、(15)、(16)式で摩耗量を整理すると、摩耗量が指数の大きい K_c に支配されて H の差が顕著に現れなかったものと考えられる。これに対し、本実験では試料の H と K_c の最大、最少の比が、それぞれ2.10倍と1.15倍と H の変化が大きく、このため H に対する指数の差が顕著に現れたものと言えよう。

図7に代表的な4試料の組織のSEM写真を、図8に図7と同試料のエロージョン面のSEM写真を示す。

図7より、 Si_3N_4 銘柄がN1の試料は、焼結温度によらず粒径が大きい。本実験では、平均粒径数 μm のN1原料をジェットミルで平均 $0.95 \mu\text{m}$ に粉砕して用いた。9S原料の平均粒径は $0.83 \mu\text{m}$ であった。N1-5-5の焼

Fig.3. Eroded volume as a function of target properties from equation $H^{-1/4} K_c^{4/3}$.

Fig.5. Eroded volume as a function of target properties from equation $H^{0.48} K_c^{-1.9}$.

Fig.4. Eroded volume as a function of target properties from equation $H^{1/9} K_c^{-4/3}$.

Fig.6. Eroded volume as a function of target properties from equation $E K_c^{-2}$.

Fig. 7. SEM photograph of fracture surface.

結体の粒径が大きくなったのは、N1原料が比較的多くの不純物((Ca, Fe)を含み、焼結中のガラス相の粘性が低下して粒成長しやすかったものと推定される。粒径の大きいこと、密度の小さいことは、一般に靱性が小さく、硬さの低いことと対応づけられる。(14)式の物理的意味は、摩耗体積が硬さと靱性に逆比例するということであり、N1原料の試料で摩耗量の多いのは、 H 、 K_c が小さいこと、その原因は焼結体の粒径が大きく、密度が低いことと言える。それでは、N1原料ではエロージョン摩耗に対して優れた物性の焼結体が得られないか、という疑問が生ずる。本実験では、そのような意図のもとに試料作製を行っていないので実証できないが、試料作製の条件を工夫すれば耐エロージョン性の改良は可能と予想され、今後検討すべき課題と考える。

図8(a)は密度が最も低く、粒径の大きい試料のエロージョン面で、一部に塑性変形した様子がみられるが、全体的には粒界にき裂が入り、粒子がポロポロと取れていくように見受けられる。これに対して、(b)、(c)、(d)では顕著に塑性変形あるいは大きなき裂が認められ、粒

子が個々に取れていくような様子は認められない。(14)式は、粒子の弾性衝突と、試料の塑性変形、そしてラテラル・クラックの生成を仮定しているのに対し、(17)式は、既述のように結晶粒が個々に結晶粒界から破壊していくことを前提としている。(17)式と本実験の結果とが図6のように良い対応をしなかったのは、ガス圧焼結 Si_3N_4 のエロージョン機構が、図8(a)に対応する低密度粗大粒焼結体以外は個々の粒界から破壊する機構によらないためと考えられる。一方、(14)式は、若干破壊機構が異なると思われる結果も含め図3にみられるように、本実験の結果と良い一致を示した。しかし、(14)式が、他材料についても適用できるかについては、今後より多くの材質・製法が異なり、 H 、 K_c の異なる材料について詳細な実験が必要と考える。

5. 総 括

Si_3N_4 原料、焼結助剤の添加量、焼結条件の異なる16種類のガス圧焼結 Si_3N_4 について、#30 SiC 砥粒によるエロージョン試験を行い、次のような知見を得た。

Fig. 8. SEM photograph of eroded surface.

(1) 密度が低く、粒径の大きい微構造の試料は摩耗量が多かった。これは、試料の物性では、硬さが小さく、靱性も小さいことと対応した。

(2) 摩耗量を試料の硬さ(ヤング率)、靱性との関係で整理した四つの式との対応を検証した結果、Evansの提案する次式と良く一致することが確認された。

$$V \propto H^{-1/4} K_c^{-4/3}$$

謝 辞 本研究を行うに当たり、SEM観察については谷俊彦、平岡律子両氏に、ヤング率の測定については工藤成史氏に御協力頂いた。ここに記して謝意を表します。

文 献

- 1) C.M. Preece and N.H. Macmillan, *Ann. Rev. Mater. Sci.*, 7, 95-121 (1977).
- 2) J.C. Napier and J.P. Arnold, *Agard Conf. Proc.*, No. 276, Dec. 1-10 (1980).
- 3) D.K. Shetty et al., *Pap. Int. Corros. Forum*, 82-155 (1982).
- 4) A.W. Ruff and S.W. Wiederhorn, *Treat. on Mater. Sci. and Tech.*, 16, 69-126 (1979).
- 5) A.G. Evans, *ibid.*, 16, 1-68 (1979).
- 6) A.G. Evans, M.E. Gulden and M. Rosenblatt, *Proc. Royal. Soc. London, Sect. A.*, 361, 343-65 (1978).
- 7) F.C. Roesler, *Proc. Phys. Soc. London, Sect. B.*, 69, 981-92 (1956).
- 8) B.R. Lawn and E.R. Full, *J. Mater. Sci.*, 10, 2016-24 (1975).
- 9) M.E. Gulden, *J. Am. Ceram. Soc.*, 64, C59-60 (1981).
- 10) M.E. Gulden, *Wear*, 69, 115-29 (1981).
- 11) S.M. Wiederhorn and B.J. Hockey, *J. Mater. Sci.*, 18, 766-80 (1983).
- 12) J.E. Ritter, *Mater. Sci. and Eng.*, 71, 195-201 (1985).
- 13) S.M. Wiederhorn and D.E. Roberts, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 55, 185-89 (1976).
- 14) A.W. Ruff and L.K. Ives, *Wear*, 35, 195-99 (1975).
- 15) D.B. Marshall and A.G. Evans, *Wear*, 71, 363-73 (1981).
- 16) G.L. Sheldon and I. Finnie, *Trans. ASME*, Nov., 387 (1966).