ムライトセラミックスの高温トライボロジー

千田哲也・猿田昌彦*・越智保雄*

運輸省船舶技術研究所材料加工部, 181 東京都三鷹市新川 6-38-1

*電気通信大学機械制御工学科, 182 東京都調布市調布ヶ丘 1-5-1

Tribology of Mullite Ceramics at Elevated Temperatures

Tetsuya SENDA, Masahiko SARUTA* and Yasuo OCHI*

Ship Research Institute, Ministry of Transport, 6-38-1, Shinkawa, Mitaka-shi, Tokyo 181

*The University of Electro-Communications, 1-5-1, Chofugaoka, Chofu-shi, Tokyo 182

[Received November 25, 1993; Accepted March 16, 1994]

Friction and wear tests from room temperature to 1000°C were carried out for two kinds of mullite ceramics, and compared with those of alumina ceramics. Samples prepared from the natural raw materials (M-1) and the sol-gel method (M-2) were used. The former contained considerable amount of impurities and they formed glassy phase in the grain boundaries whereas the latter was highly pure and dense ceramics. No significant change in either coefficient of friction or wear loss was observed against temperature in the M-1 material. In the M-2 material, the coefficient of friction was almost constant up to 600°C but slightly increased above that temperature. The specific wear loss, defined as the wear volume divided by the load and the wear distance, slightly increased from room temperature to 600°C and then significantly decreased above 800°C. A film-like region formed by very fine grains, which was similar to the one previously observed in the alumina wear surface, was observed in the surface worn at 1000°C. The observed microstructure suggests that the surface film may be derived due to the plastic deformation of grains by dynamic recrystallization during sliding under the shear stress field at high temperatures. A certain correlation between the wear loss and the fracture toughness K_{IC} was found although no correlation between the wear loss and hardness was found.

Key-words: Mullite, Tribology, Coefficient of friction, Wear, High temperature, Plastic deformation, Dynamic recrystallization

1. 緒 言

セラミックスは、優れた耐熱性を有する高温構造材料であると同時に、硬度も高いことから耐摩耗性が注目される材料でもある。そのため、高温での耐摩耗材料としての応用が期待されるが、セラミックスの高温トライボロジーに関する研究は少なく、摩擦摩耗の性質は明らかではない。高温大気中で安定な酸化物系セラミックスの一つであるアルミナに関しては、800°C以上の高温で摩擦係数と摩耗量がともに減少するという結果が報告されており^{1)~3)}、それは摩擦面近傍で動的再結晶を伴う塑性変形により摩擦力が緩和され摩耗が抑制されるためであると考えられている⁴⁾。このような現象はアルミナ以外では報告されておら

ず、窒化ケイ素や炭化ケイ素では、高温でむしろ摩耗量は増加するといわれている¹⁾。ホウ化物セラミックスでは高温で摩擦係数が低下することが報告されている^{5)~7)}が、それは酸化物が摩擦面に介在することによって考えられており、高温でも化学的に安定であるアルミナの摩耗とはメカニズムが異なる。本研究では、もう一つの代表的酸化物セラミックスであり、近年、高純度の焼結体が開発され注目されているムライトセラミックス ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) について、室温から1000°Cまでの摩擦摩耗特性を調べた。得られた結果について、アルミナの結果と比較し、また報告されている高温での機械的性質⁸⁾と摩擦摩耗特性との関係を考察した。

2. 実験方法

試料として、製法及び性質が大西ら⁸⁾により報告されている2種類のムライトを用いた。大西らの記号に従い、それらをM-1及びM-2と呼ぶことにし、報告されている性質の一部を表1に示す。M-1は、天然鉱物原料であるカオリンとアルミナ粉末を混合して成形、焼成した焼結体で、過剰の SiO_2 と不純物からなる粒界ガラス相を多量に含み、焼結密度はムライトの理論密度 (3.16 g/cm^3) よりかなり低い。M-2は、 SiO_2 ギャルと Al_2O_3 ギャルを混合してゲル化して得た粉末を焼成したもので、 Al_2O_3 と SiO_2 の理論組成比 (71.8% : 28.2%) に近く、焼結密度も理論値に近い高純度焼結体である。図1に示す形状に加工された試験片の表面を0.5 μm までのダイヤモンドスラリーで

Table 1. Composition and Properties of the Samples⁸⁾

	M-1	M-2
Density (g/cm^3)	2.63	3.15
Composition (wt%)		
Al_2O_3	59.2	71.5
SiO_2	38.3	28.5
Na_2O	0.20	0.05
K_2O	1.05	0.02
MgO	0.10	0.02
Thermal conductivity (400°C) ($\text{W/m}\cdot\text{K}$)	2.1	3.3
Young's modulus (400°C) (GPa)	140	210
Bending strength (400°C) (MPa)	170	280

Fig. 1. Sample geometry: (a) plate specimen, (b) ring specimen.

Fig. 2. Microstructure of mullite. Thermally etched after polishing: (a) M-1, (b) M-2.

研磨し、アセトンで洗浄した後試験に供した。図2に、研磨後サーマルエッチングした面の走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真を示す。表面の平均粗さ (R_a) は、M-1 で $0.07 \mu\text{m}$, M-2 では $0.01 \mu\text{m}$, また最大粗さ (R_{max}) は、それぞれ $0.92 \mu\text{m}$ と $0.22 \mu\text{m}$ であった。

摩擦摩耗試験は、図3にその主要部を示す装置⁹⁾を用いて、大気中、無潤滑で、板試験片の上をリング試験片が回転する平面对平面の回転すべり形式で行った。ムライト試料は、高周波誘導コイルにより加熱される金属製試料ホルダーからの熱伝導により加熱される。試料ホルダーに溶着した熱電対により試験温度の制御を行った。摩擦面温度は摩擦熱の発生のため上昇するが、摩擦面の温度を測定し制御することは困難である。このため、試験開始前の静的接触時に摩擦面が試験温度になるときのホルダー温度をあらかじめ測定し、試験中もホルダーがその温度を保持するように加熱コイルの高周波電流を制御した。したがって、摩擦面は、試験中は試験温度より高温になっている。試験装置と試験方法の詳細については既報に述べた⁹⁾。

試験温度は、室温及び 200°C から 1000°C まで 200°C おきに設定した。ただし、M-1 については、 1000°C で試験を

Fig. 3. Test section of friction and wear test equipment.

行くと試験片が破壊し試験を所定の時間継続することができなかったため最高温度は 800°C とした。軸方向荷重は 107 N (接触面圧では 0.4 MPa)、すべり速度は 0.2 m/s (220 rpm) で一定とした。摩擦係数は、押し付け荷重と軸トルクから求めた。試験前及び摩擦距離 500 m ごとに最大 2 km まで板状試験片の重量測定を繰り返し行い、表1の密度値を用いて重量減少量を体積に換算して摩耗量を求めた。摩擦面近傍の微構造を調べるため、摩擦面及び試験片を摩擦方向に割った断面の摩擦面近傍について SEM 観察を行った。

3. 実験結果

図4に、ムライトの摩擦係数の温度による変化を示す。図には比較のためにアルミナの結果³⁾を併せて示している。アルミナでは温度の上昇とともに摩擦係数は減少したが、ムライトでは、M-1, M-2 共に 0.8 から 1 の範囲でほぼ一定で明確な温度依存性はなく、M-2 では高温で摩擦係数はむしろ少し増大した。

図5は、摩耗試験における 500 m ごとの板状試験片の摩耗体積を示す。いずれの条件においても、摩擦距離の増加に伴い重量減少量はほぼ直線的に増加しており、この間摩擦係数にも変化はみられず、一定条件下では摩耗機構の変化はないと考えられる。そこで、摩耗体積を荷重と摩擦距離で除した比摩耗量を求め、それらと試験温度との関係を、アルミナの結果³⁾と比較して図6に示す。アルミナでは 800°C 以上でそれ以下の温度と比べ比摩耗量が1けた以

Fig. 4. Temperature dependence of coefficient of friction in the mullite sample. Data of alumina are by Senda et al.³⁾

Fig. 5. Wear volume curves of the mullite samples at various temperatures under the sliding speed of 0.2 m/s and contact pressure of 0.4 MPa: (a) M-1, (b) M-2.

Fig. 6. Relationship between specific wear loss and temperature. Data of alumina are by Senda et al.³⁾

上減少するというのが特徴的であった。M-1では、比摩擦耗量は室温から800°Cまではほぼ一定であった。M-2では、室温から600°Cまで温度とともに比摩擦耗量が少し増加する傾向にあった。これらの比摩擦耗量はおおむね 10^{-7} mm³/(N・mm)のオーダーにあり、アルミナの 10^{-8} mm³/(N・mm)オーダーの比摩擦耗量より1けた高い値である。M-2では800°C以上で比摩擦耗量がほぼ1けた減少した。800°C以上で摩擦耗量が激減するという傾向はアルミナの傾向に一致する。

図7に、M-1の摩擦面のSEM写真を室温と800°Cの場合について示す。写真の左から右に向かって摩擦されたもので、室温ではサブサーフェイス(subsurface)¹⁰⁾状の亀裂がみられる。800°Cでは亀裂はあまり顕著ではなく、むしろ局所的には粒界割れ破面が観察される。

M-2の摩擦面及び破断面の摩擦面近傍のSEM写真を図8から図10に示す。摩擦方向はすべて左から右方向である。図8は室温の場合であり、室温ではM-1と同じよ

うに表面に摩擦方向に凸な弧をもつ亀裂がみられる。断面では表面近傍に巨視的な変形層はほとんどみられず、粒内割れの特徴を示す部分が観察される。図9は600°Cの場合で、室温と同様の構造が見られるが、局所的に塑性流動によるとみられる平滑部分が観察される(図9(a)の左下部分)。その部分の断面(図9(b))には、内部や界面に欠陥を含む表面層が観察された。

図10に1000°CのSEM写真を示す。図10(a)に示すように広い範囲にわたり平滑な表面が観察され、図10(b)に示す断面写真では、もとの結晶に比べ微細な粒子からなる層状の構造が、最大10 μm程度の厚さで観察された。表面層内は極めて緻密で、基材部にみられるような気孔は観察されなかった。図10(c)は、表面層と基材部の界面付近の高倍率写真である。界面にも亀裂や剝離などの欠陥はなく、緻密である。表面層は、粒子がやや丸みを帯びており、ガラス質の粒界層が基材部に比べ多く含まれているようにみえる。表面層の平均粒径は0.05 μm程度であり、アルミナでの約1 μm⁴⁾より更に小さい。表面層は一般に緻密ではあるが、図10(d)にみられるように、表面近傍ではサブサーフェイス亀裂が観察されることがあった。更に、図10(e)にみられるように、表面の一部が剝離した部分も観察された。

4. 考 察

M-2における800°C以上での摩擦耗量の減少は、図10でみられるような表面の微細粒子層の形成と関連するものと考えられる。セラミックスでは、微細粒子からなる表面層(又は表面膜)の形成は室温における摩擦試験でも観察されており、それは、塑性流動^{1),2),4)}又は摩擦粉の再付着^{11),12)}によるものと考えられている。AjayiとLudema¹¹⁾は、室温でのセラミックス同士の摩擦において、表面層に相手材の移着が認められること及び初期摩擦の後、摩擦量の減少とともに表面層の形成がみられることなどから、Van der Waals力などにより摩擦粉が再付着することによ

Fig. 7

Fig. 8

Fig. 9

Fig. 7. Scanning electron micrographs of worn surface of the M-1 mullite : (a) room temperature, (b) 800°C.

Fig. 8. Scanning electron micrographs of the surface region of the M-2 mullite worn at room temperature : (a) worn surface, (b) cross section.

Fig. 9. Scanning electron micrographs of the surface region of the M-2 mullite worn at 600°C : (a) worn surface, (b) cross section.

Fig. 10. Scanning electron micrographs of the surface region of the M-2 mullite worn at 1000°C : (a) worn surface, (b) cross section, (c) interface between surface layer and sample, (d) subsurface crack (arrow) at the surface layer, (e) delamination of worn surface.

り表面層が形成されるとしている。一方、塑性変形により微細粒子層が形成されるメカニズムとしては再結晶が考えられている。Dautzenberg¹³⁾は、銅の摩擦面の構造を分析し動的再結晶化が起きていると考えた。セラミックスにおいても、Toh と McPherson¹⁴⁾は、チタニア (ルチル) の摩擦部分の観察から、脆性材料でも変形のスケールが小さい場合には動的再結晶が起きるとしている。アルミナでは、ムライトと全く同じ条件で表面層の形成が観察されており、Senda ら⁴⁾は表面層直下に極めて転位密度の高い領域が観察されることなどから、表面層は動的再結晶化の結果である可能性が高いとしている。これらの報告は材料や

形成された表面層の厚さや粒径が同一ではなく、本実験とほぼ同じ条件である Senda らの観察を除くといずれも室温での摩擦試験であり、更に接触形態も異なるため直接比較することは困難であるが、ムライトの表面層形成についての示唆が得られる。

一方、接触面間に捕らえられた摩擦粉が、高温下で圧縮され表面に再度焼結することも想像される。しかし、図 10 の微構造で基材部との界面を含む表面層内の緻密さ及び焼結に伴う結晶粒成長の形跡がみられないことから、表面層の形成には動的再結晶化を伴う塑性変形の寄与が大きいと考えられる。すなわち、室温においては主に凸部

(asperity) の脆性的な破壊により摩耗が進行するが、温度の上昇とともに塑性変形の役割が増し、変形中の破壊が抑制される高温において、摩耗量が顕著に低下すると考えられる。いまのところ、ムライトの塑性変形に関する知見は乏しく、またセラミックスの動的再結晶に関する報告もほとんどないため、結論を得るためにはより詳しい分析が必要である。

摩耗は、一般には硬度や破壊靱性値などに関連すると考えられているため、高温での機械的性質が調べられている M-2 について、その関連を考察する。摩擦面近傍は摩擦熱のため試験温度（≡ホルダー温度）より高温になるが、直接計測することは困難である。計測されたトルクと回転数から求められる摩擦仕事すべてに摩擦面全体で熱に変わりホルダーに伝えられるものとして、試験片の背面温度が設定温度に制御されている場合の摩擦面温度を 1 次元熱伝導方程式より推定すると、1000°C の試験の場合 1285°C となった。そこで、表面温度を試験温度より 300°C 高いと仮定して、硬度及び破壊靱性値⁸⁾と 1000°C での比摩耗量の関係をプロットしたものを図 11 に示す。窒化ケイ素や炭化ケイ素では温度の上昇に伴う硬度の低下とともに比摩耗量は増加する¹⁾が、ムライトでは、高温で硬度が低下すると比摩耗量が低下した。一方、比摩耗量の減少は破壊靱性値の増大と相関関係を示した。金ら¹⁵⁾は、各種のセラミックス材料の摩耗量が、表面に存在するき裂の最大深さ（又は $R_{\max}$ ）及び破壊靱性値 (K_{IC}) の関数で表されることを見だし、破壊靱性値についてはその約 5.5 乗に比例すると報告している。そこで、図に $K_{IC}^{-5.5}$ の傾きを表示すると、実験結果とある程度一致することが分かった。

図 11(b) にみられる関係は、M-2 の破壊靱性値が 1100°C 以上で急激に向上することに対応している。大西らはこの破壊靱性値の向上を粒界のガラス相の軟化による塑性変形の効果と考えている⁸⁾。一方、摩耗量の減少が動

的再結晶化の結果とすると、それは結晶自身の変形であり、粒界層の軟化は直接再結晶化プロセスには寄与しないと考えられる。因果関係は明確ではないが、破壊靱性値と比摩耗量の相関関係は興味ある事実であり、他の材料のデータを含めた検討が必要であろう。

M-2 の結果をアルミナの結果と比較すると、800°C 以上で摩耗量が 1 けた低下するという傾向は同じであるが、アルミナより 1 けた摩耗量が大きく、高温でもアルミナの低温の場合と同じ程度の $10^{-8} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{mm})$ のオーダーの摩耗量があった。事実、図 10(a), (e) では、表面にフレーク状の剝離の形跡がみられる。更に、アルミナでは高温で摩擦係数が低下したが、ムライトではむしろ高温で摩擦係数は高くなった。1000°C では表面微細粒子層の変形抵抗は小さく¹⁶⁾、また摩擦面は平滑であるため、摩擦力には摩擦面の凝着の寄与が大きいと考えられる¹⁷⁾。ムライトでは、高純度の M-2 であっても粒界ガラス相をある程度含む⁸⁾が、ガラス質は界面の凝着を促進する可能性が考えられ、その結果摩擦係数が増加したと推測できる。また、ガラス質が局所的な高温により過度に軟化すると粒界強度が低下して摩耗を生じやすくなることが考えられる。

M-1 は、高温で摩耗量が減少せず、また表面に微細粒子層も形成されなかった。M-1 についての破壊靱性値の報告はないが、M-2 が 1400°C まで高い曲げ強度を保つのに対し、M-1 の強度は 1000°C を超えると急激に低下する。この強度低下は、粒界相の過度の軟化（弱化）によるものと考えられている⁸⁾。このことから、多量の粒界ガラス相を含む M-1 では、結晶粒が再結晶化を伴う変形が可能となる高温域での粒界強度の低下が著しく、変形領域がせん断力により容易に除去されることが考えられる。M-1 で 1000°C 試験中に試料が破損したのも、このような強度低下が原因と思われる。

Fig. 11. Relationship between specific wear loss and mechanical properties : (a) specific wear loss vs. hardness, (b) specific wear loss vs. fracture toughness, K_{IC} .

5. 結 言

製法の異なる2種類のムライトセラミックスについて、室温から1000°Cまでの摩擦摩耗特性を調べ、これまでに報告されているアルミナの結果と比較した。天然原料より作製したムライト(M-1)の摩擦係数と比摩耗量は800°Cまではほとんど変化しなかった。ゾル-ゲル法による高純度ムライト(M-2)では、摩擦係数の変化はほとんどなかったが、800°C以上で表面に微細粒子層を形成し、摩耗量は大きく減少した。高温での摩耗量の減少は、アルミナでもみられる現象であり、動的再結晶化を伴う塑性変形により形成される表面層の効果であると考えられた。また、摩耗量の減少は高温でのムライトの破壊靱性値の向上と相関があった。ムライトの摩擦係数が高温で低下しないことや、天然原料のムライトで表面層の形成がみられないことは、粒界に存在するガラス層の影響によると推測された。

謝 辞 高分解能SEM写真の撮影には日本電子(株)応用研究部の協力を頂いた。また、大西宏司氏((株)ニッカトー)に貴重な助言と討論を頂いた。ともに感謝の意を表します。

(本研究の一部は日本潤滑学会トライボロジー会議92春東京で講演した)

文 献

- 1) 志村好男, 水谷嘉之, 日本潤滑学会第29期春季発表会予稿集(1985) pp. 173-76.
- 2) X. Dong, S. Jahanmir and S. M. Hsu, *J. Am. Ceram. Soc.*,

- 74, 1036-44 (1991).
- 3) 千田哲也, 飯野千織, 植松 進, 天田重庚, 日本機械学会論文集C編, 57, 256-61 (1991).
- 4) T. Senda, J. Drennan and R. McPherson, "Ceramics Adding the Value", Vol 2, Ed. by M. J. Bannister, CSIRO Australia (1992) pp. 932-37.
- 5) K. Shobu, T. Watanabe, Y. Enomoto, K. Umeda and Y. Tsuya, *J. Am. Ceram. Soc.*, 70, C103-04 (1987).
- 6) 光井 彰, 万波和夫, 梅田一徳, 榎本祐嗣, 日本セラミックス協会1988年年会講演予稿集(1988) pp. 13-16.
- 7) 千田哲也, 山本陽一, 越智保雄, *J. Ceram. Soc. Japan*, 101, 461-65 (1993).
- 8) 大西宏司, 河波利夫, 中平 敦, 新原皓一, セラミックス論文誌, 98, 541-47 (1990).
- 9) 千田哲也, 高橋千織, 植松 進, 天田重庚, 船舶技術研究所報告, 28, 49-66 (1991).
- 10) N. P. Suh, "Fundamentals of Friction and Wear of Materials", Ed. by D. A. Rigney, American Society for Metals (1981) pp. 43-71.
- 11) O. O. Ajayi and K. C. Ludema, "Wear of Materials 1989", Vol. 1, Ed. by K. C. Ludema, American Society of Mechanical Engineers (1989) pp. 349-59.
- 12) 足立幸志, 加藤康司, 濱崎庫泰, 日本潤滑学会トライボロジー会議91秋福岡予稿集(1991) pp. 493-96.
- 13) J. H. Dautzenberg, *Wear*, 60, 401-11 (1980).
- 14) S. B. Toh and R. McPherson, "Plastic Deformation of Ceramic Materials II", Ed. by R. E. Tressler and R. C. Bradt, Plenum Press (1983) pp. 723-32.
- 15) 金 石三, 加藤康司, 堀切川一男, 日本潤滑学会第32期春季研究発表会予稿集(1988) pp. 293-96.
- 16) 千田哲也, 第11回高温材料基礎討論会講演要旨集, 日本セラミックス協会(1992) pp. 13-16.
- 17) 石垣博行, 機械の研究, 42, 489-96 (1990).