エロージョンによるセラミックス表面の形態と力学的特性

天田重庚・市村賢司*

群馬大学工学部機械システム工学科, 376 桐生市天神町 1-5-1

*富士通(株)基幹通信事業本部交換機事業部, 211 川崎市中原区上小田中 4-1-1

Surface Topography and Mechanical Characteristics of Ceramics Roughened by Erosion

Shigeyasu AMADA and Kenji ICHIMURA

Department of Mechanical Systems Engineering, Faculty of Engineering, Gunma University, 1-5-1, Tenjin-cho, Kiryu-shi 376

*Fujitsu Co., Ltd., 4-1-1, Kamiodanaka, Nakahara-ku, Kawasaki-shi 211

Surface topography and mechanical characteristics of ceramic substrates is very important for the thermal spraying for solid oxide fuel cells. Usually, surfaces are eroded by blasting before thermal spraying to increase the adhesive strength of coatings. The erosion tests were performed for three kinds of commercial ceramics (Al_2O_3 , machinable ceramics: MACOR, glass) with changing impingement velocity and time. The eroded surfaces were evaluated by average surface roughness (R_a), fractal dimension (F. D.) and wear volume based on Evans' theory. It was concluded that the relations between effective wear rate and eroded surface topography depend on the crack types, and fractal dimension increases with fracture toughness of ceramics.

[Received July 15, 1996; Accepted November 12, 1996]

Key-words : Erosion, Surface topography, Fractal dimension, Surface roughness, Structural ceramics

1. 緒 言

高効率の次世代発電システムとして燃料電池が有望視されている。その中で、固体電解質型燃料電池は最も期待できる^{1),2)}。

固体電解質型の燃料電池では、セラミックス基盤上に電極セラミックスを積層させる必要がある³⁾。プラズマ溶射でこれを形成する過程にて、両者の密着性が問題となってくる。この密着性は両者の界面の粗面形態が重要な役割を演ずる。一般に、金属に対しては、粒子を高速で衝突させ、塑性変形によって表面を粗面化するブラスト加工⁴⁾が行われている。一方、セラミックスのブラスト加工では、粒子衝突による表面層の破壊・はく離によるエロージョン摩耗によって粗面が形成される。それゆえ、エロージョン摩耗と加工された粗面形態との関係は重要である。

一方、エロージョンは Wiederhorn⁵⁾, Evans⁶⁾, Wada⁷⁾, 秋宗⁸⁾らによって単一粒子衝突による問題が研究された。特に、衝突粒子の運動エネルギー、材料物性、標的となる試料の材料物性が摩耗にどのように影響を及ぼすか、あるいは摩耗機構の解明に主眼が置かれた。しかし、多数粒子衝突によって形成された粗面の形態特性の研究はほとんど行われていない。そこで、本研究はエロージョン摩耗によって、セラミックス基盤上に形成される粗面の形態特性を表面粗さ、Mandelbrot によって確立されたフラクタル幾何学⁹⁾、Evans の理論等から評価す

るものである。

2. ブラストによる粗面加工

標的となる試験片材料は Al_2O_3 、パイレックスガラス、ガラスとセラミックスの中間的なマシナブルセラミックス（商品名；MACOR（マコール）： SiO_2 (46%) + MgO (17%) + Al_2O_3 (16%) + K_2O (10%)）を選び、25 mm 角、厚さ 5 mm の板試験片を採用した。それぞれの材料の関係する物性値を図 1 に示す。

ブラスト加工は図 2 に示すようにノズル部より粒子を噴出さ

Fig. 1. Erosion (Blasting) process.

Fig. 2. Material properties of specimens.

Fig. 3. Constituents of grit.

Table 1. Basic Blasting and Pressure Conditions (a) Basic Blasting Conditions, (b) Pressure Conditions.

(a)	Type	Pressure type
	Grit	AZ - 73 (# 20)
	Pressure	0.098 ~ 0.49 (MPa) [1 ~ 5 (kgf / cm ²)]
	Distance	0.15 (m)
	Degree	90 (degree)
	Time	0 ~ 200 (sec)

(b)	Specimen	Pressure	Time (s)
	Al ₂ O ₃	0.49 (MPa)	30, 60, 120, 200
	MACOR	0.196	1, 3, 5, 7
		0.294	0.5, 1, 3, 5
		0.49	0.5, 1, 3, 5, 7
	PYREX	0.098	1, 3, 5, 10
		0.196	1, 3, 5, 7

せ、標的となる材料表面を摩耗、粗面化する技術で、衝突粒子として#20（平均粒径：約0.92 mm）のグリットを用いる。成分は図3に示すように Al_2O_3 (75%), ZrO_2 (25%) から主に構成されている。これを表1(a)に示すような基本的の条件と、(b)に示すような圧力と時間にてブラスト加工を行う。 Al_2O_3 は摩耗しにくい材料であること、本装置の最大圧力が 5 kg/cm² 等の理由から一種類の圧力のみの実験となった。

3. SEM による表面観察

これまで知られている粒子衝突によるエロージョン摩耗機構は、(a)リング、コーン（ヘルツ）、ラジアル、メジアン、ラテラルクラックの発生とそれらによるはく離、(b)(a)からの粒界き裂による結晶粒の脱落、(c)引っかき、(d)表面凸部の粒子による衝突圧砕、等である。

図4はガラスの表面走査型電子顕微鏡（SEM）写真である。表面は、結晶粒界が存在しないため、ガラス特有の平滑（ミラー）曲面とその外側に形成される粗な（ミスト）面と、主に衝突によるき裂が分岐してできる凹凸の激しい（Hackle）面

Fig. 4. Eroded surfaces of glass. (a) Pressure: 0.098 MPa, time: 1s. (b) Pressure: 0.098 MPa, time: 10s.

Fig. 5. Eroded surfaces of MACOR. (a) Pressure: 0.196 MPa, time: 1s. (b) Pressure: 0.196 MPa, time: 7s.

から構成されている。摩耗はラテラルクラック等によって進行し、図4(a)と(b)を比較すると、ブラスト時間が増加するにつれて、粒子衝突数が増えることで、細かい破面が形成されている。

MACORの表面を図5に示す。ガラス成分を多量に含む材料であり、はく離は主にラテラルクラック等によるものと推察されるが、一部は粒界き裂によるものが観察される。ブラスト

Fig. 6. Eroded surfaces of Al_2O_3 . (a) Pressure: 0.49 MPa, time: 30s. (b) Pressure: 0.49 MPa, time: 200s.

Fig. 7. Partially melted surface of Al_2O_3 (Pressure: 0.49 MPa, time: 200s).

時間の増加とともに、破面も細くなる。

図6は Al_2O_3 の場合で、前二者に比較して細かい凹凸の破面を呈する。摩耗は最終的に粒界に生じたき裂により結晶が脱落して進行すると推察されるが、一部は衝突粒子の圧砕による部分が見られる。また、図7に見られるように粒子が衝突により一度熔融し、再び固化した部分も観察される。このような現象はRitter¹⁰⁾や他の研究においても報告されている。

4. エロージョン摩耗

単一粒子の衝突によって標的試料面にラテラルクラックが生じ、材料がはく離すると仮定する。Evansら⁶⁾によると、この摩耗量 V_e は

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

のように与えられる。ここで、 R 、 v 、 ρ は衝突粒子の半径、速度、密度である。 H と K_{IC} は標的の硬さと破壊靱性値である。本実験では同一グリットを使用するので、(1)式は次のように書き換えることができる。

$$V_e \propto v^{19/6} H^{-1/4} K_{IC}^{-3/4} \quad (2)$$

それゆえ、(3)式を計算するには図2のデータと衝突粒子の速度 v が必要となる。本実験で使用したブラスト装置では粒子速度の測定が困難なので、流速 V_g の噴流気体中の単一粒子の運動方程式¹¹⁾,

$$\frac{dv}{dt} = \frac{3}{8} \frac{C_D}{R} \left(\frac{\rho_g}{\rho} \right) (V_g - v) |V_g - v| \quad (3)$$

を解いて、粒子の速度を推定した。ただし、 C_D は抗力係数、 ρ_g は気体の密度である。図8にその計算結果を圧力に対して示す。これより、粒子速度は気体の約40%ほどであることが分かる。

図9にブラスト時間に対する摩耗重量の測定結果を示す。摩

Fig. 8. Calculated impact velocity.

Fig. 9. Wear weight with time.

Fig. 10. Eroded volume rate with respect to particle velocity.

Fig. 11. Eroded volume with respect to K_{IC} .

Fig. 13. Change of average roughness with blasting time for glass.

Fig. 12. Eroded volume rate with respect to hardness.

Fig. 14. Change of average roughness with blasting time for MACOR.

耗量は時間とともに増加するが、その割合は材料によって著しく異なることが分かる。増加の特性や絶対値自身は、それぞれの材料によって異なっている。摩耗率の算出は、これらの曲線の勾配より求めた。

(2)式を多数粒子の衝突によるエロージョン摩耗に拡張する。この場合、絶対値の正確な評価は難しいが、種々のケースの相対評価は可能であろう。図10は摩耗率に対する粒子速度の関係で、変圧の実験なしの Al_2O_3 を除いて、実線の(2)式に良く一致している。図11は K_{IC} に対する摩耗率の関係で、測定結果の傾向は実線の(2)式に近い。また、図12は摩耗率と硬さとの関係であり、これも両者は近い値を示している。

5. 表面粗さ

表面のトポグラフィ特性として平均表面粗さを、触針式の粗さ計にて測定した。図13、図14、図15に三種類の材料の、ブラスト時間に対して圧力をパラメーターとして平均表面粗さを示す。いずれの材料においても、表面粗さは時間とともに飽和している。この傾向は、金属のブラスト加工の場合と非常に良く一致する。金属の場合が、粒子の衝突の塑性変形による加工硬化に基づくものである。一方、セラミックスの場合は顕著な塑性変形挙動を示さない。粗面は、初期に処女面が時間とともに粒子の衝突によって覆われる面積が増加する、このとき、表面粗さも増加するが、完全に衝突面が表面を覆うと、粗面特性は粒子の衝突による材料のはく離・脱落過程に支配され、時間に関係しなくなる。また、飽和後に表面粗さが若干低下してい

Fig. 15. Change of average roughness with blasting time for Al_2O_3 .

るのは、粗面の突起部が圧碎によって、脱落するものと推察される。金属における“オーバーブラスト”に相当する。

最大の表面粗さはガラスが約 $12.0 \mu m$ 、MACOR が $11.8 \mu m$ 、 Al_2O_3 が $3.3 \mu m$ となる。表面粗さは、一回の粒子衝突によって生じるき裂の大きさに支配されるので、粒界のないガラスではき裂の折れ曲がりがないので、大きな粗面が形成される。一方、 Al_2O_3 では粒界き裂によって主に摩耗が進行するので、図から分かるように、粗さは結晶粒のオーダーとなる。

6. フラクタル解析

非整数次元を有するフラクタル幾何学は、複雑さを表す指標として種々の分野への展開が計られている。そこで、粗面のトポグラフィ特性として、粗面の複雑さをフラクタル次元を用いて評価する。粗面のフラクタル次元は溶射皮膜の密着性と密接に関係¹²⁾することが得られており、最も重要な特性値の一つである。

図16に測定システムを示す。試験片を顕微鏡下に置き、CCDカメラにて画像処理ボードを通して計算機に取り込む。この画像から二値化処理を施して表面プロファイルを決する。フラクタル次元の評価法はいくつかあるが、ここではボックスカウンティング法¹³⁾を用いる。すなわち、さきに決定した表面プロファイルの平面を、図17に示すように一辺が d の正方形で覆う。このとき、プロファイルを含むか、接触している正方形の個数 N を数える。次に正方形の大きさを変え、再度 N を数える。この手順を反復して d と N の関係を求める。フラクタル幾何学は

$$N(d) \propto d^{-D} \quad (4)$$

Fig. 16. System of image analysis.

Fig. 17. Box counting method.

Fig. 18. Log N -Log d plots of sampled surfaces.

なる関係を与える。ここで、 D はフラクタル次元を意味する。比例係数を $\mu(>0)$ とし、両辺の自然対数をとれば、

$$\log N(d) = -D \cdot \log d + \log \mu \quad (5)$$

となる。(5)式は両対数平面上の N - d 関係は直線となり、その勾配がフラクタル次元を与えることを意味している。

図18(a), (b), (c)に三種類の材料のlog N -log d プロットを示す。いずれのプロットも直線関係を示しており、エロージョンによる粗面はフラクタル性を持つことが分かる。これらの直線の勾配がフラクタル次元を表す。どの材料でも1.1前後であり、良く知られた三角形分割から形成されるコッホ曲線の次元: 1.262から比較して低い値となっている。金属材料のプラスト粗面では、最大で1.094¹²⁾の値となるから、セラミックスではいくぶん高い次元を持つ。

試料表面の異なる60個所を選び、これらのデータの平均値を用いて図19にガラスとMACORのプラスト時間～フラクタル次元曲線を、図20に Al_2O_3 の場合を示す。いずれの場合も

Fig. 19. Fractal dimension with blasting time for glass and MACOR.

Fig. 20. Fractal dimension with blasting time for Al_2O_3 .

Fig. 21. Fractal dimension with fracture toughness K_{IC} .

時間とともに飽和する傾向を持つ。最大の次元は Al_2O_3 で 1.14, 次いでガラス, MACOR の順となった。フラクタル次元が大きいと粗面が複雑度が大きくなるわけだが, これは破壊面のき裂の大きさに支配されると考えられる。 Al_2O_3 の場合はき裂が粒界をジグザグに進むので次元が高く, ガラスや MACOR で低いのはき裂が直進するために破面が単純な曲線になるためと思われる。

図21にフラクタル次元と破壊靱性値との関係を示す。破壊靱性値が大きくなると次元の値も増大する傾向にある。Mecholsky ら¹⁴⁾は数種類のアルミナ, ガラスセラミックスについて破壊試験時の破面のフラクタル解析を行い, フラクタル次元と K_{IC} との間に

$$K_{IC} = A \cdot D^{*1/2} \quad (6)$$

なる関係があることを導いた。ただし, A は定数, D^* はフラクタル次元の少数点以下の値である。 D^* とヤング率や粒径との間にはあまり相関がみられないとしているが, 材料が限られているなどの点で問題を残していた。その後, Mecholsky と Freiman¹⁵⁾は他の研究結果である PZT, ZnS, ZnSe, WC-Co, 等の材料も含めて検討した結果, 近似的に(6)式が成立することを示した。(6)式を図21に点線で示す。本実験結果は, Mecholsky らの結果と比較すると低い値となっている。この差は, 本結果が粒子衝突によるエロージョン破面であることに起因すると推察される。Mecholsky ら¹⁴⁾も述べているように, 破壊靱性値が増加するとき裂パスが直線からはずれ, 曲がりくねった経路をたどることから, 破面の複雑さが増加し, フラクタル次元の増加につながると推論できる。

7. 結 論

ガラス, MACOR, Al_2O_3 の三種類の材料に対し, エロージョン摩耗であるブラスト加工を施し, エロージョン特性, 表面粗さとフラクタル次元を用いて表面トポグラフィ特性を評価し, 次のような結論を得た。

(1) 摩耗量は時間とともに増加するが, その割合は材料の物性に依存する。ラテラルクラック生成に基づく Evans の理論は実験結果と近似的に一致する。

(2) 平均表面粗さは初期に増加するが, ある時間が経過すると飽和する。この特性は, 塑性加工による金属のブラスト加工面の粗さ-時間曲線の傾向と一致する。また, 飽和する時間は摩耗速度に密接に関係する。

(3) フラクタル次元は時間とともに増加するが, その後は飽和する。次元の大きさは材料の破壊靱性値の増加とともに高くなる。これは, 靱性値の高い材料の破面が, ジグザグ状に進むき裂進展によって形成されることによるものと推察される。

謝 辞 本研究は1994年度科学研究費補助金(一般研究(C); 課題番号06650126)「高フラクタル次元界面を持つ溶射皮膜の形成に関する研究」の一部として実施したものである。

(1995年4月日本セラミックス協会年會講演会にて発表)

文 献

- 1) 田川博章, 日本機械学会誌, **94**, 81-85 (1991).
- 2) 岩本啓一, 宮本 均, 吉田行男, 久留長生, 南條房倅, 三菱重工技報, **32**, 31-37 (1995).
- 3) 村上信明, 石橋 勝, 長田 勇, 吉田行男, 内田 聡, 南條房幸, 三菱重工技報, **29**, 182-87 (1992).
- 4) 長坂秀雄, 溶射技術, **30**, 12-19 (1993).
- 5) S. M. Wiederhorn and B. R. Lawn, *J. Am. Ceram. Soc.*, **60**, 458-61 (1977).
- 6) A. G. Evans, M. E. Gulden and M. Rosenblaff, *Proc. Royal Soc. London, Ser. A*, **361**, 343-65 (1978).
- 7) S. Wada, "Erosion of Ceramic Materials", Ed. by J. Ritter, Trans Techno Publ. (1992) pp. 57-74.
- 8) 秋宗淑雄, 穂場 亨, 岡本祐介, 広崎尚登, *J. Ceram. Soc. Japan*, **102**, 653-57 (1994).
- 9) B. B. Mandelbrot, "The Fractal Geometry of Nature", Freeman (1982).
- 10) J. E. Ritter, "Erosion of Ceramic Materials", Ed. by J. E. Ritter, Trans Tech Publ. (1992) pp. 107-20.
- 11) N. El-Kaddah, J. Mckelliget and J. Szekely, *Metallurgical Transaction*, **15B**, 59-70 (1984).
- 12) S. Amada and H. Yamada, *Surface Coatings & Technology*, **78**, 50-55 (1996).
- 13) 高橋秀樹, "フラクタル", 朝倉書店 (1989) pp. 10-13.
- 14) J. J. Mecholsky, D. E. Passoja and K. S. Feinberg-Ringel, *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 60-65 (1989).
- 15) J. J. Mecholsky, Jr. and S. W. Freiman, *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 3136-38 (1991).