アルミナセラミックスの高温サンドエロージョン

千田哲也・新井和吉*・安嶋賢哲**†

船舶技術研究所, 181-0004 三鷹市新川 6-38-1

*法政大学工学部, 184-8584 小金井市梶野町 3-7-2

**法政大学大学院, 184-8584 小金井市梶野町 3-7-2

Sand Erosion of Alumina Ceramics at Elevated Temperatures

Tetsuya SENDA, Kazuyoshi ARAI* and Masaaki AJIMA**†

Ship Research Institute, 6-38-1, Shinkawa, Mitaka-shi 181-0004

*Faculty of Engineering, Hosei University, 3-7-2, Kajino-cho, Koganei-shi 184-8584

**Graduate School, Hosei University, 3-7-2, Kajino-cho, Koganei-shi 184-8584

The sand erosion of alumina ceramics by the impingement of alumina abrasives with an average diameter of $363\ \mu\text{m}$ at a velocity of $65\ \text{m/s}$ has been investigated for temperatures ranging between room temperature and 919°C . Erosion rate, defined as the volume of the alumina ceramics removed by the unit mass of the impingement particles, increased both with an increase in temperature, and with the impact angle from 30 to 90° . Scanning electron microscopy (SEM) studies showed that intergranular microfracture was present on all of the eroded surfaces. Plastic cutting features were also observed in the specimens tested at the lower impact angles. At elevated temperatures, flow-like layers were observed together with features showing brittle fracture. From estimation of the ratios of brittle and ductile fracture, the amount of brittle fracture increased with an increase in temperature, while ductile damage was independent of temperature. A relationship between erosion rate and the mechanical properties of the alumina ceramics has been determined. It suggests that the temperature dependence of the erosion rate is related to both the hardness and the fracture toughness up to temperatures around 800°C . Above 800°C , and especially at the highest temperatures studied (919°C), the significant increase in the erosion rate may be due to grain boundary softening.

[Received September 14, 2000; Accepted November 13, 2000]

Key-words: Alumina, Sand erosion, Elevated temperature, Microfracture, Plastic cutting, Grain boundary

1. 緒 言

セラミックスは、化学的に安定であり高温で高硬度、高強度を維持するなどの特徴を有し、熱機関の高温部材に応用することで熱効率や信頼性が向上することが期待されている。ジェットエンジンのタービンブレードやロケットのノーズコーン等の高温・高速のガス環境で使用される部材では、気体中に含まれる固体粒子が材料表面に繰り返し衝突することにより材料が機械的に損傷する現象であるサンドエロージョンの発生が考えられるため、材料の高温におけるエロージョン特性の評価が必要である。

セラミックスのサンドエロージョン特性については、アルミナ、窒化ケイ素等についての研究があり、材料物性の影響や粒子衝突条件との関係の検討とともに、き裂発生 of 理論的考察に基づく損傷則が提案されている。このなかで、高温でのエロージョン試験の報告は極めて少ないが、Hockey ら¹⁾はアルミナを含むいくつかの材料について 1000°C までのエロージョン試験を行い、その損傷機構を検討しており、Wiederhorn と Hockey²⁾ も高温試験結果を報告し、物性値との関係を考察している。また、Ritter ら³⁾はアルミナについて室温と 1000°C の結果を比較し、Zhou と Bahadur⁴⁾はアルミナに SiC 粒子を衝突させる実験を 800°C までの高温で行っている。

これらの研究ではいずれも温度や粒子衝突条件が限られており、体系的なデータに基づくメカニズムの考察は十分ではない。そこで本研究では、代表的な耐摩耗セラミックスである焼

結アルミナについて、その高温環境下におけるサンドエロージョン特性を解明するため、温度及び衝突角度の条件を広く変化させて試験を行い、エロージョン損傷に与えるそれぞれの影響について検討を行った。

2. 実験方法

試験に用いた高温エロージョン試験装置の概要を図 1 に示す。コンプレッサーからの圧縮空気とホッパーから供給される固体粒子の混相流を上部の管状電気炉によって昇温し、下部の箱形電気炉内に置いた試験片に噴射してエロージョンを発生させる。噴射ノズルの口径は $4\ \text{mm}$ で、先端と試験片中心との距離は $30\ \text{mm}$ とした。

試験温度は試験片温度で定義することにし、空気を流した状態で試験片が試験温度に保たれるよう上記の二つの電気炉の温度を設定した。このために、熱電対を表面に取り付けた試験片で噴射中の温度変化をあらかじめ測定した。 800°C 以上の実験では、 $1\ \text{min}$ の噴射中に最大 40°C の温度降下があり試験片温度を一定に保持することが困難であったため、衝突粒子の噴射開始と終了時の温度の平均値を試験温度と定義することにした。試験温度は室温、 400°C 、 600°C 、 812°C 、 875°C 及び 919°C とした。 1 回のエロージョン試験で約 $25\ \text{g}$ の衝突粒子を $1\ \text{min}$ で噴射し、試験前後の試験片の質量の差を測定して減少量を求めた。同一試験片で $4\sim 5$ 回の噴射試験を繰り返し、各噴射での衝突粒子の噴射量及び試験片の質量減少量を最小目盛が $0.1\ \text{mg}$ の電子天秤で測定して記録した。

試験片には、高純度の焼結アルミナ（ニッカトー製、SSA-S）を使用した。試験片は厚さ $3\ \text{mm}$ 、幅 $30\ \text{mm}$ 、長さ $60\ \text{mm}$ の平板とした。表 1 に試験片として用いたアルミナの組成

† 現在：富士電機(株)，290-8511 市原市八幡海岸通 7
Now with Fuji Electric Co., Ltd., 7, Yawata-Kaigan-Dori, Ichihara-shi 290-8511

Fig. 1. Schematic of high-temperature erosion test apparatus.

Table 1. Chemical Composition and Apparent Density of the Alumina Ceramics

Chemical composition (mass%)	
Al ₂ O ₃	99.6
SiO ₂	0.07
Na ₂ O	0.05
MgO	0.15
Fe ₂ O ₃	0.01
CaO	0.08
Density (kg/m ³)	3.89×10^{-3}

及び密度を示す。また、衝突固体粒子には、白色アルミナ粒子（東洋研磨剤工業製，WA #46，平均粒径：363 μm，形状：不定形）を使用した。固体粒子の衝突速度は，2枚の円盤の間を粒子が通過する時間から速度を求めるダブルディスク法⁵⁾によりあらかじめ求めた。今回の試験では，粒子の衝突速度 V_p は 65 m/s となるように空気圧を設定した。また，固体粒子の衝突角度は試験片を取り付ける試験片台を取り替えることにより変化させた。アルミナ試験片に対する固体粒子の衝突角度は 30°, 45°, 60°, 75°, 90° に変化させた。試験後には，走査型電子顕微鏡（SEM）による損傷面の観察を行った。

3. 結果及び考察

衝突粒子の噴射量と損傷量の関係の一例として，400°Cでの試験の結果を図2に示す。繰り返し噴射により損傷量は増加するが，衝突粒子の噴射量と損傷による質量減少量は原点近くを通る直線関係にあり，エロージョン初期に質量減少を伴う損傷

Fig. 2. Relationship between the mass loss of alumina specimens and the mass of the impact particles at 400°C.

のみられない潜伏期（incubation period）⁶⁾はほとんどなかった。通常，摩耗損傷は，失われた体積又は深さで評価されるため，質量減少量を表1に示す密度値を使って体積に換算し，衝突粒子の単位質量当たりの損傷体積を体積損傷速度 R_v [m³/kg] と定義し，エロージョン損傷量の評価に用いた。また，レーザー顕微鏡（レーザーテック製，LE-11）で損傷部の最大深さを測定し，衝突粒子の単位質量当たりの損傷深さ（深さ損傷速度 R_H [m/kg]）を求めた。試験データのばらつきを確認するために，室温試験においては，一条件に対して3～4点の試験片を用いた。この結果，データの標準偏差は低角度側で平均値の15%程度，高角度側では2%以下であり，ばらつきがそれほど大きくなかったため，時間を要する高温試験では，各条件で試験片は1点のみとした。

図3(a)に各衝突角度における体積損傷速度と試験温度の関係を示す。衝突角度にかかわらず，温度の上昇とともに体積損傷速度は増加する傾向を示し，特に800°Cを超えたところで急激な増加がみられた。図3(b)に，深さ損傷速度と試験温度の関係を示す。傾向は体積損傷速度と同じであるが，深さ損傷速度は衝突角度90°の場合に919°Cで非常に増大し，高衝突角度側で損傷速度が大きくなる傾向が体積損傷速度より強かった。

図4に室温及び919°Cにおける $\alpha=90^\circ$ の損傷面のSEM写真を示す。図4(a)に示す室温の損傷面では粒界破面が多く観察され，衝突の衝撃により発生する粒界のミクロき裂が損傷の主な機構であると考えられる。高温では一部に微細粒子の扁平な凝集体が観察され，919°Cの場合を図4(b)に示すように，その領域の数は温度が高くなるほど増加した。これは，すべり摩耗面で観察される摩耗粉の堆積層⁷⁾に似ており，衝突により粉砕された表面領域の物質が一種の摩耗粉として凝集して表面に固着しているものと考えられる。一方で，図4(c)に示すように，高温でも粒界破面は観察され，875°C及び919°Cでは，むしろ大きく深い損傷面が観察された。これは，数個の結晶粒にわたるき裂により材料除去が起きた結果と考えられる。

図5は，衝突角度30°の場合の損傷面で，室温（図5(a））と875°C（図5(b））の場合を示すが，低角度の場合の損傷面は温度によりあまり大きな変化はなかった。金属のエロージョン損傷面で観察される切削痕と似た特徴を示しているが，その周辺には粒界破面も観察され，脆性的なき裂の寄与も大きいと考えられる。

Fig. 3. Temperature dependence of erosion rate of alumina ceramics: (a) volumetric rate and (b) linear (depth) rate.

脆性材料のエロージョン損傷には、粒子衝突の衝撃により弾性的又は弾塑性的に発生するき裂の進展による材料除去と、粒子が表面を摺動する際の表面における塑性変形と切削による除去の二つのメカニズムがあるとされ⁸⁾、前者を脆性的損傷 (brittle damage)、後者を延性的損傷 (ductile damage) とよぶことにする。損傷面の観察では、粒界破面等の脆性的特徴が多くみられる一方で、低角度側で切削型の延性的損傷がみられることから、アルミナのエロージョン損傷の総量はこれら二つの損傷の和と考えられる。体積損傷速度 R_V のなかで、脆性的損傷成分 R_B は粒子の衝突速度の垂直成分 ($V_P \sin \alpha$) のべき乗に比例するとされ、その指数は1.5から3程度までの値が報告されている^{9)~12)}。しかし、これらの速度依存性に関する考察では延性的損傷成分が無視されていることが多く、必ずしも理論的に裏付けられているわけでもない。損傷が粒子のもつ運動エネルギーに比例すると考えると指数は2であり、またこれが平均的に測定される値¹²⁾でもあることから、本研究では、脆性的損傷を

$$R_B = (1/2)M(V_P \sin \alpha)^2 / \varepsilon \quad (1)$$

と表すことにする。ここで、 M は衝突粒子の全質量、 V_P は粒子の衝突速度、 α は衝突角度、 ε は単位体積の材料を取り去る

Fig. 4. SEM observations of the alumina surfaces eroded at the impact angle of 90°: (a) room temperature, (b) flow-like area at 919°C and (c) intergranular microfracture at 919°C.

のに要するエネルギーである。一方、延性的損傷は面に平行の速度成分が寄与するため、低衝突角度側 ($\alpha = 15 \sim 30^{\circ}$) で最大値を示すといわれている¹³⁾。図3に示す結果は、すべての温度において衝突角度が大きいくほど損傷速度が大きく、脆性的損傷が支配的であることを示している。

衝突角度が90°の場合には面に平行方向の速度成分はないことから、90°における体積損傷速度 R_{90} はすべて脆性的損傷によるものであると仮定すると、各衝突角度における脆性的損傷成分 R_B を推定することができる。この場合、延性的損傷成分 R_D は全損傷速度から脆性的損傷成分を引いた差として求めることができるので、

$$R_B = R_{90} \sin^2 \alpha \quad (2)$$

$$R_D = R_V - R_B \quad (3)$$

と表される。

Fig. 5. SEM observations of the alumina surfaces eroded at the impact angle of 30°: (a) room temperature and (b) 875°C.

室温と919°Cの場合について、実験により得られた体積損傷速度を(2)式及び(3)式により脆性成分と延性成分にわけた結果を図6に示す。室温でも919°Cでも延性成分は低衝突角度側で大きくなったが、脆性成分の寄与は高温の方が大きいという傾向を示した。図7に衝突角度が30°の場合の体積損傷速度とそのなかの延性成分の変化を示す。これによると、延性的損傷は温度によりあまり変化しておらず、図3に示すエロージョン損傷の温度依存性は、おもに脆性的損傷が温度の上昇に伴い増加することによるものと考えられる。

919°Cにおける損傷面では、図4(c)に示すような深い粒界破面が多くみられ、肉眼で観察できるマクロなき裂発生もあった。このような特徴から、衝突角度が大きい場合の高温での損傷量の増大は、室温付近での一結晶粒単位の粒界破壊から、複数の結晶粒が粒界亀裂により脱離するというメカニズムに変化するためと考えられる。

脆性破壊型のエロージョン損傷は、衝突粒子については速度、半径及び密度に、また材料については破壊靱性値及び硬さにそれぞれ依存するとされ、損傷量がこれらのべき乗の積で表される推定式が提案されている^{2),11),14)}。本実験では、衝突粒子側の条件は一定であるため、材料因子である破壊靱性値と硬さの影響を考察する。図8は、脆性損傷が主である衝突角度45°及び90°の場合の体積損傷速度と、アルミナの破壊靱性値 K_{Ic} ¹⁵⁾及びビッカース硬さ H_V (Nikon QM, 荷重10 Nで測定)との関係を示している。プロットされている点は、 H_V 及び K_{Ic} が小さいほど試験温度の高い試験結果に対応している。もっとも左側の点、すなわち919°Cの結果を除いて、両対数プロットで負の勾配をもつ直線関係にある。

この傾きは、損傷量の破壊靱性値及び硬さ依存性を示す指数

Fig. 6. Volumetric erosion rate of the alumina and its brittle and ductile fractions in relation to the impact angle: (a) room temperature and (b) 919°C.

Fig. 7. Ductile damage fraction in the total erosion rate of alumina for the test of impact angle of 30°.

Fig. 8. Relationship between the erosion rate and mechanical properties of alumina: (a) fracture toughness, K_{IC} , and (b) Vickers microhardness.

として、いろいろな値が提案されており、 90° の場合、 K_{IC} の $-3/4$ 乗、 H_V の $-1/4$ 乗に比例するという結果は、Evansら¹⁴⁾の式の指数に一致する。しかし、実験的には、これらの値は材料や衝突条件により変化するとされ¹²⁾、また、本研究でも提案式が仮定しているラテラルき裂による損傷は観察されていないため、数値そのものにはあまり意味がない。しかし、図8の変化は、 800°C 付近までは脆性的損傷は室温と同一の単一粒子の破壊脱落によるが、 900°C 付近で複数の結晶粒の破壊という上述のメカニズムの変化が起きていることを示していると考えられる。

図9に $\alpha=90^\circ$ の体積損傷速度とアルミナの曲げ強さ¹⁶⁾の温度依存性の比較を示すように、曲げ強さの低下と損傷量の増大の間に相関がみられる。焼結アルミナの高温域における曲げ強さの低下は、粒界のガラス相の軟化によるものとされるが¹⁷⁾、 919°C 、 90° の損傷面では、図4のSEM像に示すように粒界き裂範囲が拡大していることが観察される。エロージョンにおいても粒界相の軟化が粒界き裂進展抵抗を小さくし、衝突によるき裂範囲が拡大したために損傷量を増大させたと推測される。

Hockeyら¹⁾及びWiederhornとHockey²⁾は、SiC粒子によ

Fig. 9. Comparison of the erosion rate at the impact angle of 90° and bending strength of alumina.

るアルミナの高温エロージョン損傷量は、室温とあまり変化しなかったとしている。Ritterら³⁾の同じくSiC粒子を用いた結果はむしろ高温で損傷量が減少しており、衝突角度が 90° の場合は温度にかかわらず粒界破壊であるが、 15° 程度の低角度の衝突では、室温では粒界破壊面であったのに対して高温では掘り起こし(ploughing)に変化していたと報告している。いずれも、高温で損傷量が增大し、それがおもに脆性的損傷によると考えられる本研究の結果とは異なっている。

これらの報告には装置に関する詳細な記述がないため明確ではないが、高温の場合に室温と比較して損傷量が大幅に減少するのは、衝突粒子自身の物性変化が関係しているのではないかと推測される。アルミナのような酸化物粒子の場合でも温度が高くなると軟化するが、SiC粒子を用いた場合は表面酸化があると高温での軟化が著しいと考えられる。衝突粒子の軟化があるなら脆性的損傷の低下も理解することができる。本研究では、搬送空気は加熱されているが、衝突粒子は直管部を落下する間には十分に加熱されないために、試験片と比較すると温度が低く、そのため、粒子硬度が試験片硬度に比較して高くなるため、とくに脆性的損傷量が大きく増加した¹⁸⁾のではないかと推測される。

一方、ZhouとBahadur⁴⁾は、アルミナのエロージョン損傷を室温から 800°C の範囲で調べ、衝突角度が高いほど損傷量が增大し、温度の上昇とともに損傷量が緩やかに増加するという、本研究の結果に近い報告をしている。その傾向は本研究の 800°C 付近までの増加傾向とよく一致するが、体積損傷速度の絶対値は図3に示す本実験の結果の $1/3$ 程度であった。報告されている試験は、アルミナの純度及び結晶粒径は本研究の試験片とほぼ同じであったが、衝突粒子(SiC)の粒径が小さく、かつ衝突速度が 50 m/s と低かった。本研究との差は、衝突粒子の運動エネルギーの差から(2)式により推定される体積損傷速度の違いよりは大きい、衝突粒子の粒径が小さくなると脆性的破壊の寄与は小さくなるとされる¹³⁾ことから、損傷量が低くなったものと推測される。

これらの文献の結果と比較すると、高温エロージョンでは、試験条件により損傷量及び損傷機構が大きく異なる可能性が示唆される。本研究では、衝突粒子の材質、大きさ及び衝突速度

を一定としたが、これらの実験パラメーターを変えることで、損傷量及び損傷機構が変化する可能性がある。また、衝突粒子の温度、物性をどのように測定・制御するかは、実機での損傷条件との関係も含め重要な問題と考えられる。

4. 結 言

アルミナセラミックスのサンドエロージョン損傷挙動に及ぼす試験温度及び衝突角度の影響について検討を行った。その結果、高温又は高衝突角度になるほど損傷速度は増加することが分かった。衝突角度が高角度側で損傷が増大すること及び損傷面では粒界破壊が多く観察されることから、アルミナのサンドエロージョンでは脆性的損傷の寄与が大きいことが分かった。脆性的損傷量が衝突粒子のもつ運動エネルギーの垂直成分に比例するという仮定に基づいて、全損傷量を脆性成分と延性成分にわけて評価すると、延性成分は温度により大きな変化がなく、エロージョン損傷が高温ほど増加するのはおもに脆性的損傷の増大によるものと推測された。800℃付近までは、温度の上昇とともにアルミナの破壊靱性値及び硬さが低下するのに伴って脆性的損傷が増大すると考えられるが、900℃以上では、粒界層の軟化のために、粒子衝突に伴う破壊領域が拡大し、粒界き裂進展による損傷量が大きく増加したと推測された。

(本研究の一部は、1999年10月日本セラミックス協会第12回秋季シンポジウムで発表された)

文 献

- 1) Hockey, B. J., Wiederhorn, S. M. and Johnson, H., "Fracture Mechanics of Ceramics," Vol. 3, Ed. by Bradt, R. C., Hasselman, D. P.H. and Lange, F. F., Plenum Press, New York (1978) pp. 379-402.
- 2) Wiederhorn, S. M. and Hockey, B. J., *J. Mater. Sci.*, **18**, 766-80 (1983).
- 3) Ritter, J. E., Rosenfeld, L. and Jakus, K., *Wear*, **111**, 335-46 (1986).
- 4) Zhou, J. and Bahadur, S., *Wear*, **181-183**, 178-88 (1995).
- 5) Ruff, A. W. and Ives, L. K., *Wear*, **35**, 195-99 (1975).
- 6) Brunton, J. H. and Rochester, M. C., "Treatise on Materials Science and Technology," Vol. 16, Ed. by Preece, C. M., Academic Press, London (1979) pp. 185-248.
- 7) Erdemir, A., Fenske, G. R., Nichols, F. A. and Erck, R. A., *Tribol. Inter.*, **33**, 511-18 (1990).
- 8) Hutchings, I. M., "Erosion of Ceramic Materials," Ed. by Ritter, J. E., Trans Tech Publications, Switzerland (1992) pp. 75-92.
- 9) Morrison, C. T., Routbort, J. L. and Scattergood, R. O., *Wear*, **105**, 19-27 (1985).
- 10) Sheldon, G. L., *Trans. Am. Soc. Mech. Engr., J. Basic. Eng.*, **92**, 619-26 (1970).
- 11) Ruff, A. W. and Wiederhorn, S. M., "Treatise on Materials Science and Technology," Vol. 16, Ed. by Preece, C. M., Academic Press, London (1979) pp. 69-126.
- 12) Wada, S. and Watanabe, N., *J. Ceram. Soc. Japan (Yogyo-Kyokai-Shi)*, **95**, 976-83 (1987) [in Japanese].
- 13) Sheldon, G. L. and Finnie, I., *Trans. Am. Soc. Mech. Engr., J. Eng. Ind.*, **88**, 387-92 (1966).
- 14) Evans, A. G., Gulden, M. E. and Rosenblatt, M., *Proc. Roy. Soc. London*, **A361**, 343-65 (1978).
- 15) Nishida, T., Shiono, T., Nagai, A. and Nishikawa, T., *J. Ceram. Soc. Japan (Seramikusu Ronbunshi)*, **98**, 396-403 (1990) [in Japanese].
- 16) Data by Nikkato Co., Ltd.
- 17) Cannon, R. M., "Structure and Properties of MgO and Al₂O₃ Ceramics," Ed. by Kingery, W. D., Am. Ceram. Soc., Ohio (1984) pp. 818-38.
- 18) Wada, S., "Erosion of Ceramic Materials," Ed. by Ritter, J. E., Trans Tech Publications, Switzerland (1992) pp. 51-74.