炭化けい素の摩擦摩耗に及ぼす雰囲気
および介在摩耗粉の影響*山 本 雄 二^{*1}, 楊 林^{*2}
橋 本 正 明^{*3}, 門 田 光 央^{*2}Effects of Trapped Wear Particles and Environments on
Friction and Wear of Silicon CarbideYuji YAMAMOTO, Lin YANG,
Masaaki HASIMOTO and Mituo KADOTA

The effects of trapped wear particles and environments on the friction and wear characteristics of pressureless sintered silicon carbide were examined using a 3-pin/disc-type machine. The main wear mechanism was brittle fracture with both argon and oxygen environments. Trapping of wear particles as large as 10 to 20 μm in diameter which were generated in the initial stage of each run brought about high and erratic friction irrespective of the environment. The large wear particles underwent fragmentation as sliding progressed. Trapping of small particles and formation of a transfer surface film resulted in a decrease in friction and wear. The extents of the decrease in friction and wear were considerably greater in oxygen than in argon, since in oxygen the wear particles and transfer films consisted mainly of silicon dioxide which is soft and brittle and forms a transfer film more easily than silicon carbide.

Key Words: Tribology, Friction, Wear, Wear Particles, Environments, Silicon Carbide, Brittle Fracture, Transfer Films

1. 緒 言

炭化けい素は摩擦摺動面材料として高硬度, 耐食性, 耐摩耗性, 高熱伝導率などの優れた特性を持っているため, 無潤滑条件での摩擦摺動材料として期待されて, 多くの研究がなされた。しかし, その摩擦摩耗特性が必ずしも期待どおりではなかった⁽¹⁾⁽²⁾。また, 雰囲気非常に敏感である。例えば, 酸素を含む雰囲気中で摩擦面に酸化により二酸化けい素に変化し, 水分が存在すれば, 摩擦面の酸化が生じるとともに水和物($\text{SiO}_2 + x\text{H}_2\text{O}$)を生成し, これらの表面性状の変化が摩擦摩耗特性を著しく変化させる⁽³⁾⁽⁴⁾。また, 摩擦面間に介在する摩耗粉もまた, 摩擦摩耗特性に大きい影響を与える⁽²⁾⁽⁵⁾。Ajayi ら⁽⁶⁾はセラミックス同士の摩擦においても, 発生した摩耗粉は移着, 再移着を繰返しながら次第に細粒化し, 表面に強固に付着する移着表面膜を形成することを示した。この移着膜形成機構は Rigney⁽⁷⁾により無潤滑の金属間の摩擦の場合に提唱された mechanically mixing と同じと考えられる。また, 摩

耗粒子でなくても, 尾池らは金属同士の摩擦において, 摩擦面間に SiC 粒子を介在させることにより, シビア摩耗からマイルド摩耗への遷移することを示した⁽⁸⁾。

著者らも, 従来より面接触滑り条件で, 各種雰囲気での摩擦摩耗試験を行い, 炭化けい素の摩擦摩耗特性には雰囲気中の酸素や水分が大きく影響していること, さらに生成された摩耗粉もまた影響を与えることを報告してきた⁽²⁾⁽⁹⁾。しかし, 摩擦摩耗特性に摩耗粒子がどのように影響するのかについては不明な点が多い。本研究では, ピン/ディスク形摩擦摩耗試験機⁽¹⁰⁾を用い, 乾燥ガス(酸素, アルゴン)雰囲気での炭化けい素の摩擦摩耗特性を, 摩耗粒子の発生機構・形態・性状, およびそれらの経時変化, 移着表面膜の形成状態との関係を中心に検討した。

2. 実 験 方 法

使用した試験機は3ピン/ディスク形摩擦試験機である⁽¹⁰⁾。試験片の形状を図1に示す。本試験機の特徴は, 試験片は密封容器中に取付けることにより, 試験雰囲気が変更可能なこと, ピン, ディスク試験片を上下試験片のどちらにも使用できるばかりでなく, 回転側, 固定側のいずれの試験片として使用できることである。今回の実験では, 下部試験片を固定側, 上部試験

* 原稿受付 平成6年8月31日。

*¹ 正員, 九州大学工学部 (〒812 福岡市東区箱崎 6-10-1)。*² 学生員, 九州大学大学院。*³ 九州大学工学部。

片を回転側とし、ディスク/ピン(上部回転片/下部固定片)およびピン/ディスクの組合せの試験を行った。ディスク/ピン組合せでは、重力と遠心力によりディスク上に摩耗粉が滞留しにくいため、摩耗粒子が介在しにくく、ピン/ディスク組合せは摩耗粒子が介在しやすいと考えられる。

使用した炭化けい素試験片は、 Er_2O_3 および Al_2O_3 を焼結助剤とした常圧焼結炭化けい素であり、その物性値を表1に示す。表には炭化けい素の酸化生成物と考えられる二酸化けい素の物性値も併記した。

実験は一定荷重、一定滑り速度条件のもとで実施した。採用した荷重は摩擦 19.6 N(接触面 285 kPa)および 29.4 N(428 kPa)、滑り速度は平均滑り速度で 0.157 m/s および 0.314 m/s である。試験片はヘキサン中で超音波洗浄後、試験機に取付けた。実験に先立ち、まず密封容器内の空気を約 5 分間ロータリ真空ポンプを用いて排除したのちに、所定の気体(乾燥アルゴンまたは乾燥酸素)を容器内に導入した。

摩耗量は試験片の重量の変化、およびディスクにおいては摩擦面の断面曲線の変化によっても求めた。両者による摩耗量の差はほとんど認められなかった。また、採取摩耗粉を孔径 0.45 μm のフィルタでろ過後、光学顕微鏡により観察するとともに、画像解析⁽¹⁰⁾も

実施した。

3. 実験結果

3.1 摩擦特性 図2にディスク/ピンの摩擦特性を示す。アルゴン、酸素両雰囲気中ともに、摩擦係数は実験初期に大きく上昇し、高い値を示すとともに、その変動も大きい。この期間を以下では変動期と呼ぶ。しかし、時間経過とともに、変動が小さくなり、一定の値を示すようになる(安定期)。変動期の平均時間は、アルゴン中で 4 min、酸素中で 1.5 min であり、酸素中のほうが摩擦係数の不安定時間が短かった。しかし、安定期の摩擦係数はアルゴン、酸素両雰囲気中とも約 0.8 であり、雰囲気による差は認められなかった。

摩擦に及ぼす摩耗粉の影響を調べるため、図3に示す実験を行った。すなわち、約 20 min 実験後、摩耗粉を除去することなく、再度同一試験片を用いて行ったのが実験(A)、実験(A)後にピンおよびディスク摩擦面をティッシュでいねいに拭いた後、すなわち遊離摩耗粉、付着力の弱い摩耗粉を除去後に実験を再開したのが実験(B)である。摩耗粉を除去しない場合は初期の摩擦係数の大きな上昇と変動が発生しておらず、摩耗粉の介在があまり期待できないディスク/ピン組合せでも、摩耗粉が摩擦特性に大きく影響することが

図1 ピンとディスク試験片

図2 ディスク/ピン組合せでの摩擦係数の変化(荷重: 19.6 N, 滑り速度: 0.314 m/s)

表1 炭化けい素と二酸化けい素の物性

Material	SiC	SiO ₂
Density, Kg m ⁻³	3100	2200
Vickers hardness	2400	800
Flexural strength, MPa	539	49
Young's modulus, GPa	412	73
Poisson's ratio	0.17	0.17
Fracture toughness, MPa · m ^{1/2}	4.1	0.5
Coefficient of thermal expansion, ×10 ⁻⁶ K ⁻¹	4.3	0.9
Thermal conductivity, W m ⁻¹ K ⁻¹	130	8.4

A: 摩耗粉除去せず, B: 摩耗粉除去

図3 介在摩耗粉の影響 [荷重: (A) 19.6 N, (B): 29.4 N, 滑り速度: 0.314 m/s, ディスク/ピン]

わかる。一方、実験(B)では、新しい試験片組合せと同じく、実験初期に摩擦の著しい上昇と変動が発生している。

摩耗粉が介在しやすいピン/ディスクの実験では、図4に示すように、ディスク/ピンと同様に初期の摩擦係数は不安定かつ高くなる。平均変動期間はアルゴン中で約17 min、酸素中で約6 minとディスク/ピンに比べて長くなっている。また、いったん低い値に落ち着いた後でも、摩擦の急激な上昇が発生する場合も観測された。しかし、安定期の平均摩擦係数はアルゴン中で約0.68、酸素中で約0.51とディスク/ピンに比べて低い値を示した。

3・2 摩耗特性 本実験においては、ピン摩耗量がディスク摩耗量に比べて大きい傾向が認められたが、比摩耗量としては両者の平均値を採用する。図5に実験時間20 minにおける比摩耗量を示す。ディスク/ピンの場合には、荷重が19.6 Nから29.4 Nに増加しても比摩耗量は変化しておらず、両荷重において、酸素中の摩耗の平均比摩耗量は約 $2.4 \times 10^{-8} \text{ mm}^2/\text{N}$ とアルゴン中の $7 \times 10^{-9} \text{ mm}^2/\text{N}$ に比べて3倍程度多くなっている。これは酸素中では炭化けい素の酸化による酸化けい素の生成による結果である⁽²⁾。一方、ピン/ディスクの場合は比摩耗量がディスク/ピンに比べて減少するとともに、酸素中のほうがアルゴン中よりも小さくなっている。すなわち、摩耗粉が介在しやすいほうが摩耗は減少し、酸化によりこの傾向が助長されることがわかる。

ディスク/ピンの場合の比摩耗量の経時変化を図6に示す。比摩耗量は時間の経過とともに少なくなる傾

図4 ピン/ディスク組合せでの摩擦係数の変化
(荷重：29.4 N、滑り速度：0.314 m/s)

向が認められる。

3・3 摩耗粒子 前報⁽¹⁰⁾と同様に、アルゴン中で発生した摩耗粉は褐色で、光の透過率が低い。一方、酸素を含む雰囲気中での摩耗粉は、摩擦係数の変動期にはアルゴン中のそれと同じく褐色で、光の透過率も低い、安定期では白色で透過率の高い摩耗粉が観測された。

ディスク/ピン、酸素中で採取した摩耗粉の粒径分布を図7に示す。摩耗粉は摩擦面上の摩耗粉ばかりでなく摩擦面外の摩耗粉も含んでいる。初期の摩擦変動期には、粒径が50 μm 程度の大きい摩耗粉も認められ、平均粒径も7.2 μm であるのに対して、安定期では2 μm 以下の小さい摩耗粒子がより多くに含まれている。変動期の摩耗粉も一部混在しているにもかかわらず平均粒径も5 μm となり、介在摩耗粉は細粒化していることがわかる。

図8に酸素中で実験において、摩擦面外より採取した摩耗粉の写真を示す。EPMAの結果、摩耗粉の酸素濃度は母材の炭化けい素に比べて増加しており、その主成分は二酸化けい素であると考えられる。0.5 μm 以下の小さい摩耗粉が20 μm 程度の大きい摩耗粉上に付着していることが見える。

3・4 摩擦面の観察 図9は、酸素中、ディスク/ピンの場合の摩擦面の二次電子像である。摩擦面には10~20 μm 程度の環状は半環状に近いき裂が多数発生しており、これらの脱落により摩耗粉が形成されるも

図5 雰囲気およびピンとディスクの組合せの比摩耗量への影響

図6 実験時間と比摩耗量 [荷重：19.6 N、滑り速度：0.314 m/s (*60 minの実験の荷重は29.4 N)]

のと思われる。すなわち、本実験条件での摩耗形態の主機構は脆性破壊によるものと考えられる。摩擦面の一部は移着膜により覆われており、この移着膜は摩擦面に強く固着しており、竹製のへらで強く擦ることによりようやくはぎ取ることができた。したがって、安定期の摩擦は移着膜同士の摩擦に近い形態で行われていたと思われる。また、移着膜の下部にはき裂は存在していないが、これはき裂部に形成された移着膜はき裂部の脱落とともに摩耗粉として脱落するため、摩擦面上に残存する移着膜は、き裂部以外に形成されたもののみとなったためであろう。移着膜の形成は、予期したようにピン/ディスクの場合のほうが促進されている。

(a) 摩擦係数変動期

(b) 摩擦係数安定期

図 7 酸素中摩耗粉の粒径分布(荷重: 19.6 N, 滑り速度: 0.314 m/s, ディスク/ピン)

図 8 酸素中の摩耗粉(荷重: 19.6 N, 滑り速度: 0.314 m/s)

一方、アルゴン中、ピン/ディスクの場合の摩擦面の二次電子像を図 10 に示す。酸素に比べて小さく、5~10 μm 程度のき裂が発生しており、アルゴン中での摩耗機構の主体も、脆性破壊と考えられる。き裂の数は酸素中よりかなり少ない。また、移着膜の形成も認められるが、その形成程度は酸素中に比べて低い。

4. 論 議

炭化けい素は金属に比べて硬いが、焼結過程で残留する気孔や粒界き裂などによって、脆性破壊やき裂が生じやすい⁽¹¹⁾。また、酸素を含む雰囲気中では摩擦面や摩耗粉の性状は、酸化されることにより、炭化けい素に比べて、破壊靱性、硬度、ヤング率が低い二酸化けい素に変化するため、脆性き裂の発生や、摩耗粉の破碎が促進されるが、表面突起間や、摩耗粉を介しての接触圧力は低くなると考えられる。

本実験においても、摩耗の主機構は脆性破壊と考えられる。面接触実験であるので、実験初期には摩擦面間の接触状態は均一ではなく、応力集中部が存在し、その部分より摩耗粉がまず発生する。摩耗粉の大きさは図 9, 10 に示す環状き裂の大きさとほぼ等しく、アルゴン中では 5~10 μm, 酸素中では 10~20 μm と考えられる。摩擦初期には介在摩耗粉粒子の数が少ない

(a) き裂

(b) 移着膜

図 9 酸素中のディスク摩擦面(荷重: 29.4 N, 滑り速度: 0.314 m/s, ディスク/ピン)

上に粒径も大きいため、摩耗粉自体が応力集中、したがってき裂発生の原因となるとともに、摩擦係数が増加するし、その値も変動することになる(図2, 4参照)。発生した摩耗粉は実験中に破碎され、細粒化するとともに、摩擦面外にも排出される。大径の摩耗粉が減少するに従って、摩擦変動は納まり、安定期に移行する。安定期においては、摩耗粉は細粒化するとともに移着膜を形成し⁽⁶⁾⁽¹¹⁾、介在摩耗粉、移着膜は接触面圧を均一にし、応力集中を緩和するため、図9, 10に見られるような大きい脆性き裂の発生を防止する。したがって、介在摩耗粉、移着膜を摩擦面より取り除くと、図3に示したように、摩擦係数は実験初期と同様に再び増加し、変動するようになる。

ディスク/ピンの場合には、初期の大形の介在摩耗粉の摩擦面外への排出が促進されるため、摩擦変動期の継続期間はピン/ディスクの場合に比べて短い。また、二酸化けい素は炭化けい素に比べて破壊靱性、硬度が低いため、摩耗粉の破碎が促進されるので、酸素中のほうがアルゴン中に比べて摩擦変動期が短くなる。一方、大きな粒径の摩耗粉の排出が容易でないピン/ディスクの場合には、摩擦が安定するためには介在摩耗粉の多くが細粒化することが必要であり、その継続時間はかなり長くなる。

図10 アルゴン中のディスク摩擦面(荷重: 29.4 N, 滑り速度: 0.314 m/s, ピン/ディスク)

摩耗粉は細粒化により表面積が増加するので、その表面エネルギーが大きくなるが、そのエネルギーを低下させるため、摩耗粉の摩擦面への付着、摩耗粉同士の合体が促進される⁽⁶⁾。したがって、摩耗粉の細粒化に伴って移着膜が形成しやすくなる。また、イオン結合性の強い酸化けい素のほうが共有結合性の強い炭化けい素よりも凝着性が強いと考えられる⁽¹²⁾⁽¹³⁾。Ajayiもイオン結合材料同士では表面を覆う強固な移着膜を形成し、共有結合材料同士では不連続で個々の摩耗粉の付着は主体になることを報告している⁽⁶⁾。したがって、今回の条件では、破碎しやすいイオン結合性の酸化けい素を形成する酸素雰囲気のほうが移着膜を形成しやすいことがわかる。

これらの移着膜はピン/ディスクの場合に形成しやすく、移着膜間の摩擦が主体となる安定期には、局所的にしか移着膜の形成が期待できないディスク/ピンの場合に比べて、摩擦係数は低下する。素材である炭化けい素に比較した破壊靱性、硬度が低く、移着膜を形成しやすい二酸化けい素が生成される酸素雰囲気のほうがその低下の程度は大きい。

摩耗に関しては、初期の摩擦変動期の摩耗は大きく、しだいに減少していくことを図6に示した。いま、初期の摩擦変動期の比摩耗量を推定するため、初期の変動期のみで打ち切る実験を数回実施した。比摩耗量はアルゴン中で約 $1.1 \times 10^{-7} \text{ mm}^2/\text{N}$ 、酸素中で約 $2.9 \times 10^{-7} \text{ mm}^2/\text{N}$ であった。酸素中では摩擦面、摩耗粉の一部は酸化されるため、局所的に強度が低下した摩擦面間に酸化されていない炭化けい素摩耗粉が介在する結果、かえって摩耗が増加することになる⁽²⁾。この変動期の比摩耗量を基にして安定期の比摩耗量を推定した。すなわち、変動期の比摩耗量は推定値と同じと仮定し、全摩耗量から変動期の摩耗量を引いた残りが安定期の摩耗量と考えて、安定期の比摩耗量を求めた結果を図11に示す。

ディスク/ピンの場合の安定期の比摩耗量は変動期

図11 ディスク/ピン組合せでの摩擦係数の変動期と安定期の比摩耗量

の $10^{-7} \text{ mm}^2/\text{N}$ から $10^{-9} \text{ mm}^2/\text{N}$ まで低下しており、摩耗粉の介在により、摩耗が著しく低下することがわかる。安定期においても、比摩耗量は酸素中のほうがアルゴン中より高くなっており、炭化けい素の酸化に伴う摩擦面強度低下が摩耗を促進していると思われる。このことは、介在摩耗粉、移着膜により大規模な脆性破壊は防止できたものの、その摩擦面保護作用は十分ではなく、摩擦は移着膜同士や介在摩耗粉を介してのみ生じているのではなく、摩擦面同士での摩擦が生じていることを示唆している。

一方、介在摩耗粉、移着膜の形成が十分に期待できるピン/ディスクの場合には、安定期の比摩耗量は $10^{-10} \text{ mm}^2/\text{N}$ 以下にまで低下しており、また、いったんクラックから脱落した摩耗粉の一部が再び摩擦面に凝着して、推定比摩耗量が負になっている場合もあった。移着膜の下地にはき裂発生が認められないことを考えると、この段階では摩耗は問題にならないほど低いものと考えられる。

5. 結 言

ピン/ディスク試験機により炭化けい素の摩擦摩耗特性に及ぼす雰囲気、介在摩耗粉の影響を調べた結果を以下に示す。

(1) 今回の摩耗形態は、酸素、アルゴン雰囲気ともに、主として脆性破壊であった。脆性クラックの大きさは酸素中では $10 \sim 20 \mu\text{m}$ 、アルゴン中では $5 \sim 10 \mu\text{m}$ であり、酸化により二酸化けい素を形成する酸素中のほうが初期摩耗粉は大きかった。

(2) 実験初期には大形の摩耗粉が介在することに

より、摩擦係数は大きく、かつ変動するとともに、摩耗も大きかった。しかし、初期の大形摩耗粉はしだいに細粒化し、移着膜を形成する。細粒摩耗粉の介在と移着膜の形成により、接触応力の集中が緩和され、脆性き裂の生成、大形摩耗粉の発生が抑えられることにより、摩擦係数の変動は納まり、摩耗が著しく低下した。

(3) 移着膜形成は酸素中のほうがアルゴン中より促進され、とくに摩耗粉の介在しやすいピン/ディスクの組合せでは、摩擦、摩耗の顕著な低下が生じた。

最後に、貴重な助言をいただいた九州大学・杉村丈一助教授、試験機、試験片を提供いただいた日本タングステン株式会社、福岡機器株式会社に謝意を表す。

文 献

- (1) 水谷・志村, 豊田中央研究所 R&D レビュー, **27-2**(1992), 11.
- (2) Yamamoto, Y., *Wear*, **154**(1992), 141.
- (3) Tomizawa, H. and Fischer, T. E., *ASLE Trans.*, **30-1**(1987), 41.
- (4) Sugita, T., Umeda, K. and Kanemura, Y., *Wear*, **97**(1984), 1.
- (5) Godet, M., *Wear*, **100**(1984), 437.
- (6) Ajayi, O. O. and Ludema, K. C., *Wear*, **140**(1990), 191.
- (7) Rigney, D. A., Chan, L. H., Naylor, M. G. S. and Rosenfield, A. R., *Wear*, **100**(1984), 195.
- (8) 尾池・江森・笹田, 潤滑, **28-1**(1983), 39.
- (9) 山本・岡本・園田, 日本潤滑学会第 32 期全国大会(大阪)予稿集, (1987-11), 153.
- (10) Yamamoto, Y., Sugimura, J. and Yang, L., *Acta Tribologica*, **2-2**(1994), 77.
- (11) 上田, トライボロジスト, **34-2**(1989), 82.
- (12) 石垣, 潤滑, **30-9**(1985), 627.
- (13) 岩佐, 機械の研究, **37-12**(1985), 1351.