酸化物の摩耗

杉 田 忠 彰*

1. はじめに

酸化物をはじめとした種々の無機材料は、もともと窯業材料として古い歴史をもっているが、新しい物性面の開発とともに電子工業および機械工業で急速に用途を拡げつつある。そして、機械工業の中で、構造用部材として他の材料にとって代ろうとしている1つの性質は、そのすぐれた耐摩耗性である。その意味で、 Al_2O_3 を中心として古くから用いられてきたものに切削工具とか研削砥石を挙げることができる。ところが、その一般的な摩耗特性が広く論じられるようになったのは、比較的最近のことである。 Al_2O_3 以外の無機材料の摩耗特性に関する研究はこれから急速に進められることになる。無機材料の中にも、ダイヤモンド、 BN 、 Si_3N_4 、 SiC 、 TiC などのように、非酸化物で強度、硬度にすぐれ、特有の物性の故に将来 Al_2O_3 にとって代り重宝されるものも多くみられる。

加工の分野の中でセラミック工具の摩耗を論ずると、その議論は次第に進展し、やがて一般的な摩耗特性の把握にまで至る。何故ならば、工具と工作物の界面で、工具が摩耗する原因を考えるとそれはまことに多岐にわたるからである。いまそれはさておいて、個々の状態における支配的な摩耗機構を大別すると次のようになる。すなわち、(1)脆性破壊や塑性流動などの力学的作用によって、物質がそのままの形で除去される場合と、(2)酸化などの化学変化、雰囲気とか相手材料との化学反応などの化学的作用によって別の物質に変化して界面から除去される場合が挙げられ、それに、(3)結晶方位による異方性を加えることになる。

硬脆材料の摩耗特性やその機構は、すでにかなり詳細に解説^{(1)~(3)}されてもいるが、本稿では、最近の研究結果も含めて、 Al_2O_3 の摩耗を中心にこれを概説する。

2. 一般的な摩耗特性

金属の場合とは異なり、摩耗の中で脆性破壊の占める割合は大きい。それも摩擦温度との関係で議論する必要がある。摩擦速度の増大は摩擦温度の急激な上昇をもたらせるので、摩耗の速度依存性を検討する中において一般的な摩耗特性を概観できよう。

図1は軟鋼に対するサファイヤ(0001)面の摩耗にみられる速度依存性を示す⁽⁴⁾。低速で摩耗が激しく、高速になるとそれが減ずる。明らかに低速と高速では摩耗の形態を異にする。写真1はその低速と高速における摩耗面である。前者では破砕的な面を呈し、後者では平滑である⁽⁴⁾。摩擦面温度(光高温計による)は20 m/sで200 gの荷重の下で1223 Kに達する⁽⁴⁾⁽⁵⁾。また、10 m/sをすぎると、サファイヤ表面に黒色の鉄酸化物の付着が認められるようになる。これらのことから、この摩耗には、脆性破壊、塑性変形、界面での化学変化ないしは反応などが関与することがわかる。

低速での摩耗には脆性破壊が支配的な要因となる。いわゆる破砕摩耗である。一般に、摩擦温度の低い速度領域では塑性変形しにくいために、このタイプの摩耗を多

図1 サファイヤの摩耗の速度依存性。(中川ら)⁽⁴⁾
($1 \times 10^{-15} \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-1} = 1 \times 10^{-3} \text{ mm}^3/\text{km}$)

* 金沢大学教授；工学部精密工学科
Wear of Oxide Materials ; Tadaaki Sugita (Department
of Precision Engineering, Faculty of Engineering,
Kanazawa University, Kanazawa)
1978年9月4日受理

写真1 サファイヤの低速と高速における摩耗面。
(中川ら)⁽⁴⁾

くみる。破砕摩耗の直接原因は真実接触点の衝撃的接触である⁽³⁾。極低速(1 m/s 以下)になると、真実接触点での衝撃作用軽減のために再び摩耗を減ずる⁽⁵⁾。

サファイヤは1173 K 以上で底面すべりが、また、2073 K 以上で柱面すべりがあると報告されている⁽⁶⁾⁽⁷⁾。したがって、巨視的にみても図1の20 m/s, 200 g の条件では塑性変形があつてよいことになる。摩擦中のすべりの発生は Steijn⁽⁸⁾ や筆者ら⁽⁹⁾ によつて観察されている。サファイヤの場合、そのすべり系は図2に示すように、底面と柱面でみられる。この塑性変形が摩耗にどのように関与するかについては、次のようにまとめることができよう。低速で、比較的低い摩擦温度のときには、塑性変形によつて転位が移動し、表層部に集積してクラックを発生することが考えられる。このクラックを含んだ部分が、グリフィスの条件を満足すると脆性破壊し、摩耗粉を生成する可能性がある。これは前述の衝撃的な破砕摩耗と若干趣を異にする。10 m/s あたりでこの摩耗が出るように思われる。これに対して、かなり高速になると、その摩擦温度は1473 K 以上にも達し、鋼材表面の酸化が促進される。この時期のサファイヤは、その高温(真実接触点ではもっと高いとみられる)で軟化し、塑性的な破壊(流動)をともなつて摩耗する。

このような塑性変形の容易になる高速(高温)下では、前述のように鋼表面の酸化の進行によつて、サファイヤと鉄酸化物との間で界面反応も予測される。かつて、Wagner⁽¹⁰⁾ や Williams⁽¹¹⁾ らが、研削砥石などの摩耗は加工物との間で化学反応の起きやすい場合に大き

図2 アルミナのすべり系。(Scheuplein and Gibbs)⁽⁷⁾

い、としたのはこのことで、化学摩耗あるいは拡散摩耗として区別して論じられるようになった。したがって、10 m/s をこえる高速では、界面反応の役割にも注目しなければならない。

3. 脆性破壊と疲労の役割

脆性材料の場合に、その破壊を支配するのは、周知のごとく、先在する微小クラックである。このタイプの破壊による摩耗は前述のごとく図1の低速時における機械的な衝撃による破砕摩耗としてみられる。しかしながら、脆性な破壊は、もっと他の原因によつても生ずる。たとえば、熱衝撃による破壊や、すべりに依存した転位反応による破壊がそれである。

摩擦面で、クラックは条件さえ満たせば機械的応力だけで発生しうる⁽¹²⁾。そのとき、NaCl 型の結晶のようにへき開性が顕著であると、破壊は結晶方位に依存することになる⁽¹³⁾。また、Sibley ら⁽¹⁴⁾、Miller⁽¹⁵⁾ は熱衝撃によるクラック発生を観察し、とくに前者は、その摩耗を熱応力抵抗因子との関係で求めようとした。筆者⁽¹⁶⁾ もセラミック工具の摩耗における熱衝撃クラックの役割を検討し、摩耗促進因子であることを報告した。また、Buckley⁽¹⁷⁾ は脆性材料の破砕摩耗のモデルとして、クラックに囲まれた部分の表面からの離脱を提案している。しかしながら、これらの報告はいずれもクラックが直接的に摩耗粉を形成した、という証拠を提出したわけではない。クラックが表面に垂直に発生しただけでは摩耗粉とはならず、内部クラックも同時に発生してはじめて摩耗粉となる条件を満たすことになる。Al₂O₃ ではそこまで触れた報告がない。これに関連したことを最近筆者ら⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾ は MgO について報告した。

内部クラックの発生が前述の Buckley による摩耗機構になるか否かは別にして、筆者ら⁽²⁰⁾ は MgO 単結晶の摩耗損傷を検討した。写真2は(001)面を[100]方向にひっかいたときの内部損傷とすべりを示す。表面には別な特有のクラック発生(シェブロンクラック)があり、表面から内部に向つて垂直なクラックも入る。このとき、摩耗は破砕的に進行し、脆性破壊によつて形成された摩耗粉を、内部クラックより上の部分から排出する。この内部クラックは Cottrell⁽²¹⁾ によつて提唱された転位反応で生ずる。ところが、摩擦条件が軽くなると、塑性流動によつて表面から徐々に摩耗する。

一般にクラックが遠因の摩耗でも、なだれ的な破砕摩耗ばかり出るのではない。上述のように徐々に進行する摩耗もあれば、くり返し摩擦によつて材料が疲労した後、摩耗粉を発生することもある。その代表的な例は衝撃摩耗においてみられる⁽²²⁾。図3に示すように、各条件で摩耗粉を生成するのに、特有の打撃くり返し数を必

写真2 MgO の破碎摩擦による内部損傷とすべり。
(a) すべり方向に平行断面
(b) すべり方向に直角断面

図3 MgO (001) 面のくり返し衝撃による摩擦。
振動数: 50 Hz.

要とする。同様のことは Bayer^{(23)~(25)}, Engel⁽²⁶⁾によっても論じられている。摩擦粉を発生するまでをゼロ摩擦とし、その間にクラックを発生する。疲労過程とみることができよう。ここに、硬脆材料にも、疲労破壊による摩擦の存在することが明らかである。

4. 結晶方位の影響

単結晶の特定の面内で、摩擦の方向が異なるとその摩擦は当然結晶学的な構造に支配される。この摩擦異方性は二つの異なった観点から検討されている。

はじめに、特定面内で摩擦方向が異なる場合として、図4はサファイヤ(0001)面がS15Cと摩擦したときの異方性を示す。摩擦の最大は $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ に一致したときにみられ、結晶の対称性と一致する。この方向はこの面のすべり方向でもあり、塑性変形の難易と摩擦が密接な関係にあることを物語っている。しかし、高速になると摩擦は結晶方位に依存しなくなる、という Duwell⁽²⁷⁾や

図4 サファイヤの摩擦異方性。(中川ら)⁽⁴⁾
($1 \times 10^{-15} \text{ m}^3/(\text{m} \cdot \text{kg}) = 1 \times 10^{-3} \text{ mm}^3/(\text{kg} \cdot \text{km})$)

図5 MgO の摩擦異方性と硬度の関係。
硬度は Brookes らの測定⁽⁴⁰⁾。
摩擦量は筆者の測定。
摩擦面 (001), 速度 1 m/s, 荷重 0.5 kgf,
相手材 Al_2O_3 。

筆者ら⁽²⁸⁾の報告もあり、この点、一考を要する。また結晶方位によるすべりの難易は強度、硬度のちがいをもたらせる。図5はMgOの結晶方位と硬度と摩擦の関係を示す。硬度と摩擦にはよい対応性がみられる。同様のことは(110)面にもあてはまる。

つぎに、特定面、特定方向で、面が若干傾いている場合について、Duwell⁽²⁹⁾は図6に示すように、サファイヤの底面を θ° だけ傾けて鋼と摩擦させ、 $\varphi=90^\circ$ 方向では 270° 方向よりも100倍も摩擦が大きい、という図7の結果を報告している。これは、前にすべるときと後にすべるときで摩擦の仕方が異なる現象である。90°方向では、塑性変形が表面に向い、転位の短距離移動をともなって引張力による底面の破断で摩擦粉を生成し、

図6 サファイヤ底面の傾きと摩擦方向の関係。
(Duwell)⁽²⁹⁾

図7 サファイヤの底面摩擦の結晶方位依存性。(Duwell)⁽²⁹⁾

270° 方向では、塑性変形が低温状態の内部に向うので破壊しにくいと、としている。安永⁽³⁰⁾は、後者の場合に界面反応が支配的な役割を果たすだろう、と推論している。摩耗異方向性は Al_2O_3 多結晶でもみられる場合がある⁽³⁾。

5. 界面化学反応の役割

鋼に対する Al_2O_3 の摩擦において、高速域では、Duwell⁽²⁷⁾も指摘しているように、相手材の酸化物との化学反応が考えられる。たとえば、図8は図1を単位時間当りの摩耗量で示したものである⁽⁴⁾。速度の増加とともに摩耗量を増すことは、温度上昇による反応速度の増大を意味する。安永⁽³⁰⁾は、化学反応による摩耗は単位時間当りの摩耗量で評価すべきだ、としている。すなわち、彼らは Al_2O_3 と SiO_2 の高温・高圧反応の実験から、界面反応物質の脱落によって摩耗が進行するとして、サファイヤの単位時間当り摩耗量 $\dot{w}$ は

$$\dot{w} = d \cdot v / t' = d \cdot W \cdot h / p_m \cdot t'$$

となることを示している。ここで、 d ：サファイヤの密度、 v ：脱落体積、 W ：荷重、 h ：脱落層の厚さ(反応層

図8 サファイヤの単位時間摩耗量(図1よりプロット、中川ら)⁽⁴⁾。
($1 \times 10^{-14} \text{ m}^3/\text{s} = 0.6 \times 10^{-3} \text{ mm}^3/\text{min}$)

の厚さに対応)、 p_m ： SiO_2 の塑性流動圧力、 t' ：接触時間である。この式から計算された摩耗量は $(1210) < 1010 >$ 方位の摩耗量とよく一致するとした。

しかしながら、その界面反応生成物を確認することが容易でなかった。Coffin⁽³¹⁾はサファイヤとNiの摩擦でその界面反応の役割を示唆し、Duwell⁽³²⁾がサファイヤと鋼の間で同様に界面反応を検討したが、その反応生成物はBrownら⁽³³⁾によって確認された。そしてその後、今中を中心としたグループによる系統的かつ精力的な研究によって、摩擦界面での化学反応とその影響がほぼ明らかとなり⁽³⁰⁾、現在では、その界面反応を応用したメカノケミカル加工を提唱している⁽³⁴⁾⁽³⁵⁾。

摩耗粉は摩擦界面の履歴を物語る。今中ら⁽³⁶⁾はサファイヤと軟鋼の摩擦界面から排出された摩耗粉を分析し、図9の結果を得た。図中に示した w は摩耗率である。低速、低荷重では界面に Fe_2O_3 だけを生成し、このとき摩耗が激しい。摩耗粉を排除しながら実験を続けると、サファイヤはほとんど摩耗しないことからみて、摩耗に摩耗粉の役割を無視できないことがわかる。この場合には、 Fe_2O_3 の研摩剤的作用とみられる。速度が上昇するか荷重が増加して界面温度が上ると Fe_3O_4 や FeO を生成し摩耗を減ずる。とくに FeO の出現は摩耗減少に有効である。 FeO は Al_2O_3 との間で FeAl_2O_4 を生成し、摩耗促進の原因になり得るが、この場合、それよりも FeO 自身の潤滑膜の効果が大きい。 Fe_3O_4 はそれ自体では Fe_2O_3 と同様に摩耗を促進し、その生成が支配的な極低速では、 Fe_2O_3 よりも大きな摩耗をもたらせ

ただし、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{ss} = (\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3)$ 固溶体
 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{ss} = (\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{FeAl}_2\text{O}_4)$ 固溶体

図9 サファイヤと鋼の摩擦界面から排出された摩耗粉のX線回折結果。(今中ら)⁽³⁶⁾

る⁽³⁰⁾。このような界面反応生成物は、軟鋼に生成する酸化鉄の種類と量に依存するので、当然雰囲気酸素の影響が大きい。図 10 は種々の酸素分圧の雰囲気から排出された摩耗粉中に含まれる酸化鉄の量と摩耗量を示す。FeO は酸素分圧の低いところで生成し、 Fe_2O_3 はその逆に 0.1 MPa (10^3 Torr) あたりに急増する。 Fe_3O_4 はどの分圧でもほぼ均一に生成する。また、前述の議論を裏付けるように、FeO の減少と Fe_2O_3 の増加にともなって摩耗が増す。

図 10 軟鋼に対するサファイヤの摩耗における摩耗粉中の酸化鉄重量比と摩耗の関係。(今中ら)⁽³⁶⁾
速度: 6 m/s, 荷重: 2 kgf, 摩擦距離: 10 km

一方、摩擦雰囲気もまた界面反応による摩耗に密接な関係がある。図 11 はサファイヤと石英ガラスの摩耗にみられる水蒸気雰囲気の影響を示したものである⁽³⁰⁾。これについて次のように説明されている。水蒸気吸着によるサファイヤの表面エネルギー低下にもとづく強度低下は、摩耗にそれほど影響しない。また、水和物生成の痕跡も検出されなかったため、その影響もない。むしろ

図 11 サファイヤの摩耗にみられる雰囲気効果。(安永ら)⁽³⁰⁾

SiO_2 の加水分解とか表面エネルギー低下による機械的強度の低下で、摩耗粉が微細化して、有効に研磨剤効果を發揮し摩耗を促進する。湿度が低下するにしたがって溶着を生じやすくなり、サファイヤの摩耗が妨げられる。しかしながら、以上の説明の中で水和物生成の可否については、もう少し検討する必要がある。確かに、アルミナの水和反応は常温・常圧ではほとんど望めない⁽³⁷⁾が、界面での真実接点では、メカノケミカルな反応の条件が満されてもよいと考えられる。

6. 材質・組成の影響

これまで取り扱ってきたのは、主として単結晶、とくにサファイヤについての摩耗特性であった。しかしながら、工業的に構造用部材として用いられるのは、切削工具の例に限らず焼結した多結晶が多い。そしてその場合に材料学的な目的から添加物が加えられることも多い。このようなセラミック材料に関する摩耗特性は、実用的な見地から重要な意味をもっているが、それに関する報告は少ない。

図 12 は Al_2O_3 の単結晶と多結晶、および多結晶の中に TiC の有無による摩耗のちがいを示したものである⁽³⁸⁾。多結晶の摩耗で単結晶との大きなちがいは、素地の強度が大なるために、低速域での摩耗がかなり押えられることである。そして、その多結晶に TiC が 30% 含まれると低速での破砕摩耗はみられなくなる。これは TiC が有効に作用したためであって、そのことは TiC 単体の摩耗特性との比較から明らかである。ただし、TiC は高速域での高温による著しい酸化のために効力を失うが、そのときには Al_2O_3 が有効に作用する。

さらに、多結晶 Al_2O_3 に種々の酸化物を添加した場合の摩耗特性の 1 例を図 13 に示す⁽³⁾。図にみられるよう

図 12 アルミナ材質・組成のちがいによる摩耗特性の特徴。

図 13 焼結アルミナの摩耗におよぼす添加物の影響。
速度：1.67 m/s，相手材：WC-10%Co，
摩擦距離：10 km

に、大まかに分けて 3 つのグループがある。(1) 低荷重から高荷重まで摩耗の多い Al_2O_3 単体に近いもの、(2) 低荷重で摩耗は多いが、高荷重での摩耗に耐える CuO 、 NiO を添加したもの、(3) 低荷重の摩耗は少ないが、高荷重になると急速に摩耗する MgO 、 CoO を添加したもの、がそれである。(1) は基本的に素地強度の不足のために脆性破壊しやすい。(2) のグループは、添加酸化物が高荷重で潤滑効果を発揮する。(3) のグループは素地強度が高いので、低荷重域で高い耐摩耗性を示す。 MgO 添加の場合、 MgAl_2O_4 の存在が相手材 WC-Co との反応を阻止する役割をもつとみられる。 CoO は高荷重で相手材と凝着性を強める傾向にある。材料の固有特性をそこなわない限り、軟質酸化物の添加は Al_2O_3 の耐摩耗性向上に有効である。その意味からすると、 CuO は適当な成分であり、他に、 WO_3 とか ZnO 、 Co_2O_3 、 PbO なども有効であろう⁽³⁹⁾。

7. おわりに

酸化物そのものの工業的利用範囲がこれまで狭かったこともあって、そのトライボロジーの研究は比較的少なかったが、最近はそのようなことはない。ただ、これまでの研究をまとめると、摩耗に関与する多くの因子について系統的に行なわれた研究が少なかったため、自然、内容的に統一を欠いた部分もある。今後、酸化物に限らず、これから有用となる種々の炭化物、窒化物、硼化物の摩耗特性にも注目しなければならないであろう。かかるセラミック材料の摩耗に関する研究は、まだ緒についたばかりである。何らかの御参考になれば幸いである。

終りに多数のデータを引用させていただいた、多くの研究者の方々に厚く御礼を申し上げる次第である。

文 献

- (1) 高沢孝哉，中川多津夫：機械の研究，**22**(1970)，865.
- (2) 安永暢男，今中 治：潤滑，**17**(1972)，67.
- (3) 杉田忠彰：高精度，**4**(1972)，13.
- (4) 中川多津夫，高沢孝哉，西川勝信：金沢大学工学部紀要，**6**(1972)，363.
- (5) 杉田忠彰，鈴木和夫，西川勝信，中川多津夫：粉体および粉末冶金，**22**(1975)，107.
- (6) J.B.Wachtman and L.H.Maxwell：J.Amer.Ceram.Soc.，**37**(1954)，291.
- (7) R.Scheuplein and P.Gibbs：J.Amer.Ceram.Soc.，**43**(1960)，458.
- (8) R.P.Steijn：J.Appl.Phys.，**32**(1961)，1951.
- (9) 原 芳道，古川満彦，杉田忠彰：粉体および粉末冶金，**17**(1971)，355.
- (10) H.W.Wagner：Mech.Engg.，**72**(1950)，225.
- (11) G.J.Goepfert and J.L.Williams：Mech.Engg.，**81**(1959)，69.
- (12) E.Rabinowicz：Friction and Wear of Materials, John Wiley and Sons Inc., N.Y., (1964).
- (13) R.P.Steijn：J.Appl.Phys.，**34**(1963)，419.
- (14) L.B.Sibley and C.M.Allen：Wear，**5**(1962)，312.
- (15) D.R.Miller：Proc.Roy.Soc.，**A269**(1962)，366.
- (16) 杉田忠彰，山田 巖：精密機械，**30**(1964)，779.
- (17) D.H.Buckley：NASA，SP-277，(1971)，34.
- (18) 杉田忠彰，鈴木和夫：粉体および粉末冶金，**23**(1976)，206.
- (19) T.Sugita, K.Suzuki and S.Kinoshita：Wear，**45**(1977)，57.
- (20) T.Sugita and T.Hasegawa：J.Mater.Sci.，**13**(1978)，1471.
- (21) A.H.Cottrell：Trans.Am.Inst.Min.(Metal) Engrs.，**212**(1958)，192.
- (22) 杉田忠彰，鈴木和夫，中田吉保：昭和 51 年度精機学会秋季学術講演会前刷，(1976)，291.
- (23) R.G.Bayer, W.C.Clinton, C.W.Nelson and R.A.Schumacher：Wear，**5**(1962)，378.
- (24) R.G.Bayer：Wear，**11**(1968)，319.
- (25) R.G.Bayer, P.A.Engel and J.L.Sirico：Wear，**19**(1972)，343.
- (26) P.A.Engel：Impact Wear of Materials, Elsevier, Amsterdam, (1976).
- (27) E.J.Duwell：Wear，**9**(1966)，363.
- (28) 杉田忠彰，鈴木和夫，西川勝信，木下繁治：粉体粉末冶金協会昭和 49 年度春季講演会前刷，(1974)，168.
- (29) E.J.Duwell：J.Appl.Phys.，**33**(1962)，308.
- (30) 安永暢男，小原 明，樽見 昇：電子技術総合研究所研究報告，No.776，(1978).
- (31) L.F.Coffin：Friction and Wear, Elsevier, Amsterdam, (1959).
- (32) E.J.Duwell and H.C.Butzke：ASLE Trans.，**7**(1964)，101.
- (33) W.R.Brown, N.S.Eiss and H.T.McAdams：J.Amer.Ceram.Soc.，**47**(1964)，157.
- (34) 安永暢男，今中 治：セラミックス，**9**(1974)，219.
- (35) 杉田忠彰，今中 治：表面，**16**(1978)，201.
- (36) 今中 治，安永暢男：表面，**10**(1972)，713.
- (37) M.Okutomi and O.Imanaka：Bull.Japan Soc.Prec.Engg.，**10**(1976)，156.
- (38) 杉田忠彰：粉体および粉末冶金，**21**(1975)，213.
- (39) M.B.Peterson and R.E.Lee：Wear，**7**(1964)，342.
- (40) C.A.Brookes, J.B.O'Neill and B.A.W.Redfern：Proc.Roy.Soc.，**A-322**(1971)，73.