

セラミックスの摩擦と摩耗



石 垣 博 行*

Friction and Wear of Ceramics

Hiroyuki ISHIGAKI

1. はじめに

セラミックスは金属に比べ一般に、高硬度で高い高温強度を有し、化学的にも安定であることから、軸受、歯車、メカニカルシールといったトライボロジー部材として使用することが検討され、一部には実用化されている。これらは当然、従来より苛酷な雰囲気環境や、しゅう動条件下での低摩擦、耐摩耗を狙った場合が多いが、必ずしもセラミックスの耐食性、耐熱性等の特性を十分に発揮できているとは言えない。これは、いわゆる材料特性としての耐食性、耐熱性と摩擦や摩耗におけるこれらの特性とはかなり異なっていることにも一因している。

そこで、セラミックスの基本的なトライボロジー特性の把握が必要になるが、現在注目されている窒化けい素、炭化けい素、ジルコニア、アルミナ等のいわゆるファインセラミックスに関してはその焼結方法、焼結助剤の種類、機械加工の方法等が開発段階にあるため、その応用技術であるトライボロジー特性については研究報告も十分ではなく、現在は総括的な見方ができる段階ではないと思われる。一方、単結晶無機質固体を用いたトライボロジーの基礎的研究はかなり以前から積極的に行われており、これらの成果はファインセラミックスのトライボロジー特性の理解に欠かせない重要なものである。そこで、ここではファインセラミックスの摩擦や摩耗特性の中で、凝着特性、雰囲気依存性、温度特性等に話を限定し、上述の基礎的研究の成果をもとに、これらのトライボロジー特性の把握を試みる。

2. セラミックスの凝着

金属の摩擦の場合、摩擦力は一般に真実接触部の凝着のせん断による凝着項と、かたい突起による引つかきに対する変形抵抗に起因する掘り起こし項とに大別できるが、セラミックスの摩擦でも同様の2成分が存在する。その内、まず凝着について考える。

各種セラミックスの中には比較的凝着性の高いイオン

結合性のものから、凝着性の低い共有結合性のものまでさまざまあり、当然、それらの凝着特性も多様である。ただ、しゅう動材料として有望なファインセラミックスには炭化けい素や窒化けい素のように共有結合性の強いものが多い。これらのセラミックスは金属に比べ凝着しにくく、しかも、かたさも大で、凝着に不可欠な塑性変形も小さく、かつ、凝着部を構成する真実接触面積も小である。このため、一般に、凝着にもとづく摩擦力も金属より低くなる。これが、真空中や高温環境下のように油性潤滑剤が適用できない条件下でのしゅう動材料としてセラミックスが期待される根拠の一つとなつている。

しかし、セラミックスでも、その摩擦摩耗を考える上で凝着が依然主因子であること自体は金属の場合と違いはない。たとえば共有結合性の強いセラミックスである炭化けい素でも、超高真空中で加熱クリーニングしてやると摩擦による顕著な凝着が起こることが報告されている²⁾。

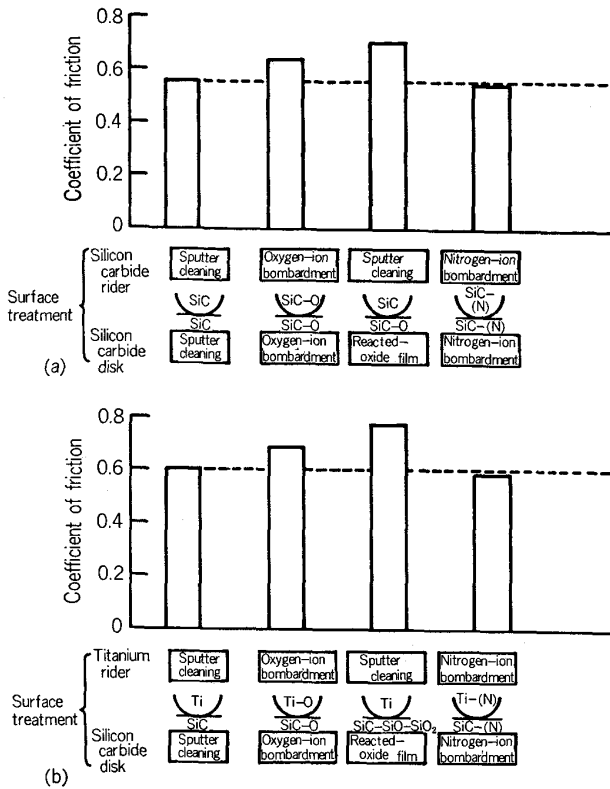
金属の凝着ではその特性が表面状態に左右されるが、セラミックスの摩擦も表面状態に敏感である。MIYOSHI³⁾らはセラミックスの表面の酸化被膜がセラミックス同士の凝着を増加させることを見出している。一般に金属間の接触では、酸化膜が表面保護膜の機能を果たし、凝着や摩擦を低減させるが、セラミックスの場合には、Fig. 1に見られるように酸素被膜が表面を化学的に活性化させ、凝着に起因する摩擦の増加を引き起こす。なお、この酸素被膜の効果は後述するように金属とセラミックス間との摩擦にも顕著に現れる³⁾。

セラミックス間の凝着は超高真空中だけの現象ではなく、大気中の摩擦でも、雰囲気温度が高い場合や摩擦熱による接触面温度上昇が起こる場合には吸着物が離脱することにより凝着は摩擦の主因子になる。

以上はセラミックス同士の摩擦における凝着であつたが、つぎにセラミックスと金属の間の凝着について述べる。セラミックスと金属間の凝着に関してはBUCKLEY⁴⁾やSEAH⁵⁾の解説が参考になる。それによると、各種金属とセラミックスの接触では界面自由エネルギーが低い

昭和 60 年 10 月 18 日受付 (Received Oct. 18, 1985) (依頼解説)

* 大阪府立大学工学部 工博 (College of Engineering, University of Osaka Prefecture, 4-804 Mozu-Umemachi Sakai 591)

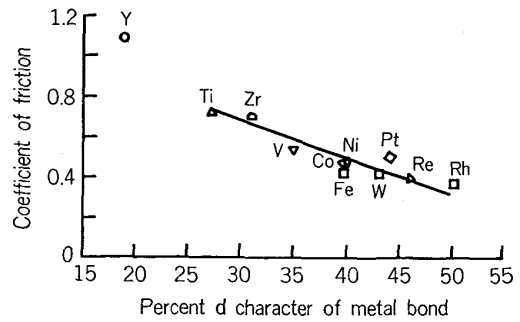


Single-pass sliding on a silicon carbide {0001} surface, Sliding direction: $\langle 10\bar{1}0 \rangle$, Sliding velocity: 3×10^{-3} m/min, Load: 0.3N, Room temperature, Vacuum pressure: 10^{-8} Pa,
 (a) Silicon carbide on silicon carbide (b) Silicon carbide on titanium

Fig. 1. Average coefficients of friction for silicon carbide on silicon carbide and silicon carbide on titanium exposed to oxygen and nitrogen in various forms.

組合せほど凝着は強くなる。また、金属に含まれるわずかの合金元素でも表面偏析が起こるため凝着には大きな影響を与える。たとえば、鉄に5%のクロムが入っているだけでアルミナとの凝着は2倍以上になる。また、金属とセラミックス間の凝着に起因する摩擦についてもBUCKLEYやMIYOSHIらの注目すべき多くの研究成果がある。これによると、サファイヤと各種金属との摩擦では、銅、ニッケル等の安定な酸化物を表面に形成しやすい金属は、金や銀等の金属に比べ高い摩擦係数を有⁶⁾すが、これは、酸化物を作りやすい金属がサファイヤの(0001)面の最上面の酸素と結合しやすいため凝着が強くなり摩擦が増加するものと考えられている。また、非酸化物系のセラミックスの場合でも表面に薄い酸化物層が形成されていると、摩擦が増大する。

炭化けい素と各種金属との超高真空中での摩擦ではFig. 2に見られるように、摩擦係数と金属のポーリングの結合軌道のd性パーセントとの間に顕著な相関が存在⁷⁾する。d性パーセントが小なるほど、すなわち、化学的に活性な金属ほど摩擦が増大する。このような相関は炭化ほう素、Mn-Zn系フェライトやダイヤモンドと



Sliding direction: $\langle 1\bar{1}0 \rangle$, Sliding velocity: 3×10^{-3} m/min, Load: 0.05 to 0.3 N, Room temperature, Vacuum pressure: 10^{-8} Pa.⁷⁾

Fig. 2. Coefficient of friction as function of percent of metal d bond character for single-crystal diamond {111} surface in sliding contact with transition metals in vacuum.

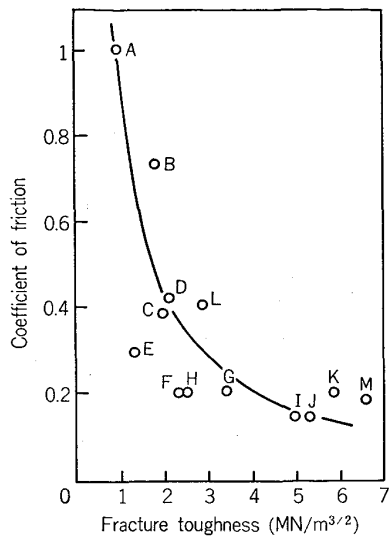
Table 1. Shear coefficients μ of clean metals in contact with clean sapphire. The change in shear coefficient of the contact after the metal was exposed to the different gases is given as $\Delta\mu$ ⁸⁾.

| | Ag | Cu | Ni | Fe |
|--|-------------------|-------------------|-------------|-------------|
| Lowest oxide | Ag ₂ O | Cu ₂ O | NiO | FeO |
| $-\Delta G_0$ (kcal) | 2.65 | 34.6 | 51.4 | 58.3 |
| Clean μ | 0.08 ± 0.03 | 0.22 ± 0.05 | 0.67 ± 0.05 | 1.17 ± 0.12 |
| Exposed to O ₂ , $\Delta\mu$ | +0.23 | +0.43 | +0.48 | +0.54 |
| Exposed to Cl ₂ , $\Delta\mu$ | 0 | -0.07 | -0.52 | -0.97 |
| Exposed to C ₂ H ₄ , $\Delta\mu$ | ... | 0 | -0.09 | +0.55 |

金属の摩擦でも認められている。

これらの実験的研究に対し、セラミックスと金属の凝着を理論的に検討する試みがPEPPERら⁸⁾⁹⁾によつて進められている。これによると、サファイヤ表面の陰イオンと各種金属との間で直接的な共有結合が形成され、これらの結合力の理論値はFe > Ni > Cu > Agの順に強くなる。この理論の妥当性はTable 1に見られるように定性的には超高真空中の実験で確かめられている。また、真空チャンバー内に酸素を導入し、あらかじめ金属表面を酸化させておくと、せん断応力係数(凝着部のせん断強さと垂直荷重の比)は増加する。これは金属酸化物とサファイヤ表面の酸素原子との接触部には複雑な結合の化合物、たとえばスピネル構造が形成され、この凝着力の方が純金属とサファイヤの直接的な凝着力より大であることを意味している。また、Table 1では塩素ガスを導入してやるとせん断応力係数が低下しているが、これは金属表面に吸着した塩素が金属の酸化を阻止することによりサファイヤとの凝着を低下させているためであり⁸⁾、いずれの結果も金属の酸化の有無がサファイヤとの凝着を左右することを意味している。

このように、セラミックスの摩擦において凝着はきわ



Pin : Diamond ($r=0.005$ mm)
 Disk : Silicon Carbides, Silicon nitrides, Aluminum oxide and Zirconium oxide
 Speed : 10 mm/min
 Load : 0.5N

Fig. 3. Relationship between fracture toughness and friction¹⁰⁾.

めて重要な因子である。また、一般にセラミックス同士よりセラミックスと金属間の凝着の方が大である。すなわち、摩擦の観点から摺動材料の組合せを考えると、セラミックスと金属の組合せよりセラミックス同士の方が優れている。また、金属を相手材料として使用する場合には金属の材質の選択、および雰囲気気の制御が重要となる。

3. アブレシブな摺動条件下での摩擦や摩耗の特性

セラミックスの表面にさらに硬い物体の一部がくい込み、掘りおこし作用を起こすような摺動条件下では、摩擦や摩耗はセラミックスの硬さや破壊靱性等の機械的特性に依存することが考えられる。

Fig. 3 に先端曲率半径 $5 \mu\text{m}$ のダイヤモンド圧子で各種セラミックスを引つかいた場合の摩擦係数とセラミックスの破壊靱性 K_{IC} の関係¹⁰⁾を示す。なお、試験片 A~D, E~K はそれぞれホットプレスされた炭化けい素と窒化けい素で、L, M はそれぞれ常圧焼結によるアルミナとジルコニアである。この図では材料の K_{IC} が大、すなわちぜい性破壊を起こしにくい材料ほど摩擦係数が小になる傾向を示している。同図の横軸をセラミックスの硬さで整理し直してみても K_{IC} の場合のような摩擦係数との良い相関は見られない。すなわちアブレシブな条件下でのセラミックスの摩擦係数の因子としては破壊靱性の方が硬さより支配的である。アブレシブ摩擦においても破壊靱性 K_{IC} は摩耗率を支配する因子であり、 K_{IC} が大なるほど摩耗率は減少することが報告¹¹⁾されている。しかし、セラミックスのような脆性材料の

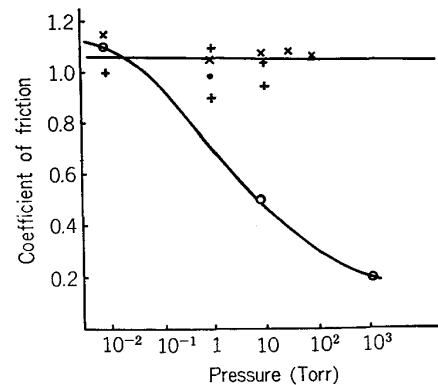


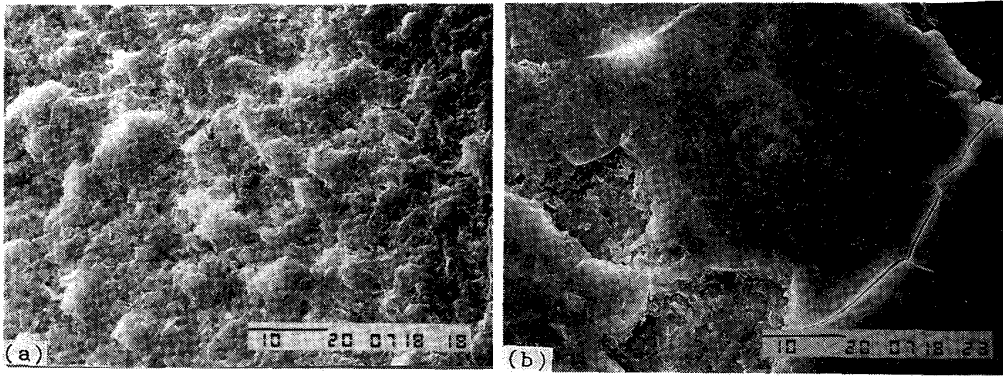
Fig. 4. Variation of friction with ambient pressure. The coefficients plotted are the constant values obtained after repeated traversals. + dry argon, × dry air, ○ damp air¹⁴⁾.

摩擦でも脆性破壊と同時に塑性変形が発生¹²⁾¹³⁾するし、掘り起こし時の凝着も無視できない。このため、アブレシブな条件下での摩擦摩耗も K_{IC} だけで議論できるほど単純なものではなく、上述の K_{IC} と摩擦係数や摩耗率との関係も摺動条件の成立範囲が定式化されて初めて実際の意味を持つ。

4. 摩擦摩耗の雰囲気依存性

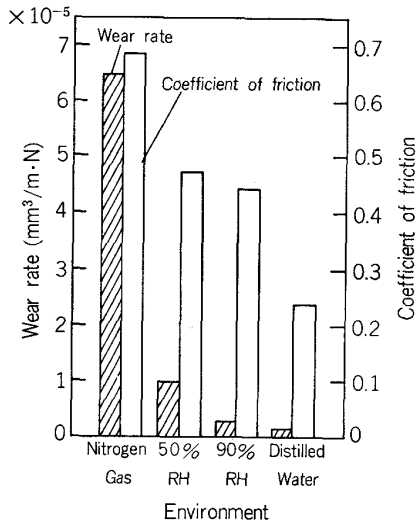
セラミックスはその優れた耐食性の故に、特殊雰囲気下での摺動材料として期待されている。しかし、耐食性の有無と、摩擦摩耗特性の雰囲気依存性とは切り離して考える必要がある。なぜなら、摩擦中の局所的な高温、高圧による表面保護膜の破断やトライボケミカル反応による表面生成物、あるいはケモメカニカル効果によるセラミック表面の機械的特性の変化等の摩擦に特有な現象がいろいろあり、それらが摩擦や摩耗特性に大きな影響を与えるためである。

セラミックスの摩擦や摩耗の雰囲気依存性の内で工学的に重要なものの一つに吸着水分の影響が挙げられる。吸着水分の摩擦に及ぼす影響は BARNES らの実験結果¹⁴⁾に端的に現れている。彼らは真空摩擦実験装置内に各種ガスを導入し、気体の種類とその圧力が炭化チタンの摩擦に及ぼす影響を調べた、その結果、Fig. 4 に示すように、アルゴンガスや乾燥空気は摩擦係数に影響を及ぼさないのに対し、湿気を含むガスの場合、その圧力が増加するに従って急激に摩擦が低下している。すなわち、炭化チタン表面に吸着した水分が何らかの機構で潤滑作用を発揮している。この吸着水分の効果は、窒化けい素の摩擦や摩耗にも認められる。Fig. 5 はピンオンディスク型摩耗試験における比摩耗量と摩擦係数に及ぼす雰囲気の影響を調べた結果¹⁰⁾で、窒素ガス中、相対湿度 50% の大気中、相対湿度 90% の大気中、水中の順、すなわち、水分の表面への供給量が増加するに従って摩擦係数や比摩耗量が低下していくことが分かる。とくに、吸着水分による比摩耗量の減少が著しい。



(a) in dry nitrogen gas (b) in high humid air (90%RH)
Load : 10N Sliding speed : 70 mm/s

Photo. 1. SEM micrographs of disk specimens¹⁰⁾.



Sliding speed : 150 mm/s

Load : 10N

Pin and disk specimens : hot-pressed silicon nitride

Fig. 5. Effect of environment on friction and wear¹⁰⁾.

摩耗面を観察すると、Photo. 1(a)に見られるように、窒素ガス中では摩耗面は荒れており、凝着やぜい性破壊による摩耗が著しいことが分かる。一方、高湿度中の摩耗面は表面に薄い流動層が形成され、Photo. 1(b)に見られるような鏡面を呈する¹⁰⁾。また、その流動層の中にクラックが観察され、これを起点とした表面のきわめて滑らかな薄片状の摩耗粉が発生する。高湿度中の摺動では吸着水分が窒化けい素表面へ後述するような作用を及ぼし、表面の軟化を引き起こす。これが表面の流動を助長し、この軟化流動層が窒化けい素の摩耗に対する保護膜の機能を果たすものと考えられる。なお、吸着水分のセラミックス表面への作用としては、1) トライボケミカル効果による反応生成物、たとえば窒化けい素の水酸化物、が表面に形成されることに起因する表面の機械的、あるいは化学的特性の変化¹⁵⁾¹⁶⁾、2) いわゆるレピンダー効果¹⁷⁾、Westwood 効果¹⁸⁾、Westbrook 効果¹⁹⁾

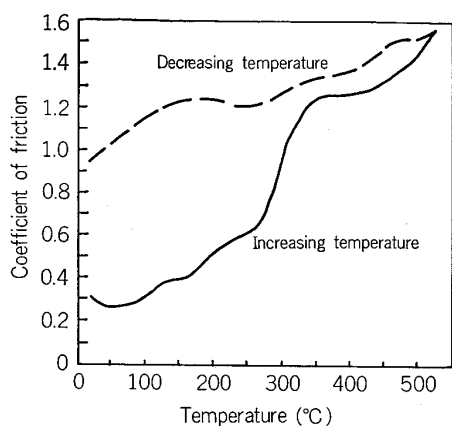
のような表面吸着物による転位のモビリティの変化、すなわちケモメカニカル効果によるかたさの変化²⁰⁾、3) 吸着水分により原子間結合部の破断に起因する材料の破壊強度の低下、等が挙げられる。上述の窒化けい素の摩耗の場合には、この内1)あるいは2)に起因した表面軟化が起こり、これが薄い表面保護膜の形成を促していると思われる。

しかし、この吸着水分の摩耗に及ぼす影響はセラミックスの種類によって大きく異なり、たとえば、アルミナ²¹⁾やジルコニア²²⁾の摺動では吸着水分による摩耗の大幅な増加が観察されている。とくに、アルミナについては前述の窒化けい素の場合と同様に、水分による表面の軟化や摩耗面の平滑化が認められているにもかかわらず、摩耗は窒化けい素の場合とは反対に水分により増加する。この原因としては、アルミナの場合にはケモメカニカルな効果による表面の軟化以外に、じん性の低下も生じているためとも考えられている²¹⁾が、結論はでていない。金属の摩耗に対する表面酸化膜の効果についても摺動条件により摩耗低減に有効に作用する場合と逆の場合があり²³⁾、セラミックスにおける吸着水分の作用の場合も本質的には同じ現象、たとえば酸化物や水酸化物の形成や軟化が生じていても、摺動条件によつてはドライポロジ特性に対して正反対の効果を示すことは十分に考えられる。

5. セラミックスの摩擦の温度特性

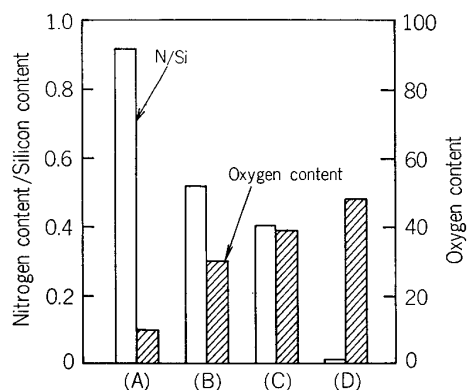
セラミックスは優れた耐熱性、低膨脹係数等を有するため高温環境下の摺動材料として期待されている。しかし、温度が高くなると、かたさや強度等の機械的特性が変化するだけでなく、吸着物の離脱や表面変質が起こるため摺動面間の凝着の強さも変化する。すなわち、セラミックスの摩擦特性は温度に敏感である。

Fig. 6 はホットプレスした窒化けい素同士の軽負荷、低速度での大気中の摩擦係数と温度の関係²⁴⁾である。温度が上昇するにつれて表面の吸着物の離脱が盛んにな



Pin : Silicon nitride ($r=0.1\text{mm}$)
 Plate : Silicon nitride
 Load : 0.25N, Sliding Speed : 10mm/min

Fig. 6. Relationship between temperature and coefficient of friction²⁴⁾.



(A) Powder
 (B) Polished surface of hot-pressed silicon nitride
 (C) Preheated at the temperature of 500°C
 (D) Preheated at the temperature of 1000°C
 Hot-press condition
 Temperature : 1800°C
 Pressure : 3×10^7 Pa
 Sintering aid : MgO (2w%)

Fig. 7. XPS analysis of silicon nitride²⁴⁾.

り、セラミックス間の直接接触が起こり、凝着部が増え、その結果、摩擦係数が増大する。ところで、大気中で昇温した窒化けい素表面をX線光電子分析で観察²⁴⁾すると、Fig. 7に見られるように500°C程度の温度でも表面の酸化が進行していることが分かる。Fig. 6の摩擦の温度特性の不可逆性は窒化けい素表面の酸化に起因するもので、昇温過程に表面に酸化膜が形成されることにより凝着が増して室温にまで温度を下げても摩擦係数が昇温前の値にまで低下しないものと考えられる。

なお、温度の上昇に伴う摩擦の増加は窒化けい素以外にも、炭化けい素、ジルコニア²⁴⁾、アルミナ²⁵⁾等でも認められる。

以上、温度の影響として吸着物の着脱や酸化を考えたが、このほかにも高温におけるセラミックスの表面状態の変化に伴い摩擦が増減する。たとえば、ダイヤモンド

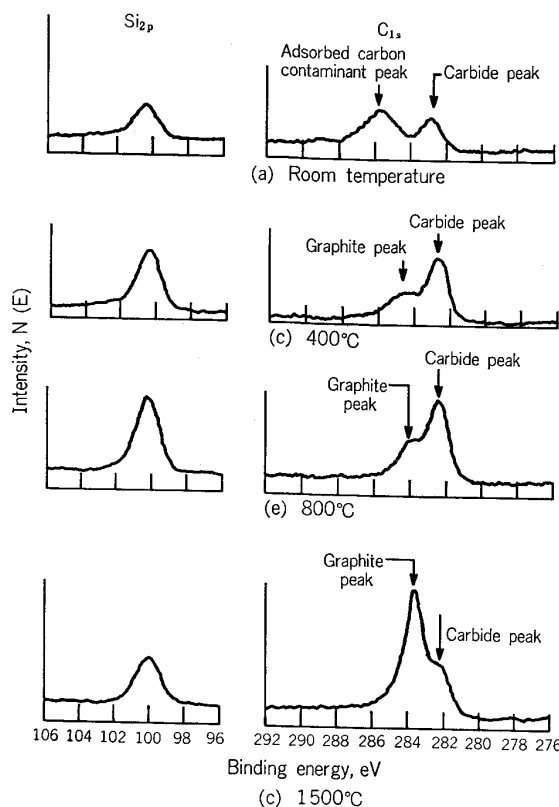


Fig. 8. Representative Si_{2p} and C_{1s} XPS peaks on silicon carbide {0001} surface preheated at various temperatures to 1500°C²⁷⁾.

と銅の超高真空中の摩擦において、ダイヤモンドを一度900°Cまで上げて焼鈍しておいた面は焼鈍前のダイヤモンドに比べ高い摩擦係数を有する。これは焼鈍によりダイヤモンドの表面に表面準位が形成され、銅の自由電子がダイヤモンドの表面準位の電子と相互作用を起こし凝着力が増加する結果、摩擦が大なるものと解釈されている²⁶⁾。また、超高真空中における炭化けい素を加熱すると400°C程度以上からSiが表面から離脱し残留カーボンがグラファイト化し始め、そのグラファイト化は温度上昇に伴って増加する²⁷⁾ (Fig. 8)。そのため、あらかじめ1500°Cにまで加熱した後に冷却しておいた炭化けい素は超高真空中において、鉄との間で低い摩擦係数(0.4以下)を示し、しかもこの値は室温から1200°Cまでの間、増加しないことが確認されている。炭化けい素表面のグラファイト化による潤滑効果は大気中でも400°C程度の加熱で認められるが、この場合、さらに温度を上げるとグラファイトの酸化が起こり潤滑効果が失われる²⁸⁾。

6. おわりに

セラミックスといえども摺動材料として使用する場合には凝着は無視できず、耐熱性や耐食性も摺動条件に依りての注意深い検討を必要とする。また、セラミックス用潤滑剤の開発も今後の重要な研究課題の一つと考えら

れる。しかし、セラミックスはトライボロジー材料として高いポテンシャルを有することには違いがなく、早急な結論づけを慎み、基本的なトライボロジー特性の現象論的把握やそれらの定式化等の地道な研究の積み重ねが実用化のためには不可欠と考えられる。

ここではトライボロジー特性の内、主として凝着特性、雰囲気依存性、温度特性等について述べてきたが、これらは当然トライボロジー特性のほんの一面にしかすぎない。また、学会でも結論の出していない内容も多いため、できるだけ推論を避け、実験事実のみを記述したつもりではあるが、著者の主観として解釈されるべき箇所もあるかも知れない。このため、この分野に興味をお持ちの読者には他の優れた解説^{29)~33)}にも目を通されることをお薦めしたい。

最後に有益な御助言と資料を賜った NASA Lewis 研究所の Dr. K. MIYOSHI に深甚なる謝意を表します。

文 献

- 1) D. TABOR: Surface Physics of Materials, 2(1975), p. 475 [Academic Press]
- 2) K. MIYOSHI and D. H. BUCKLEY: ASLE Trans., 23 (1979) 3, p. 254
- 3) K. MIYOSHI and D. H. BUCKLEY: Wear, 82 (1982), p. 197
- 4) D. H. BUCKLEY: Surface Effects in Adhesion, Friction, Wear and Lubrication (1981), p. 287 [Elsevier]
- 5) M. P. SEAH: Surface Sci., 80 (1978), p. 8
- 6) D. H. BUCKLEY: ASLE. Trans., 10 (1967), p. 134
- 7) K. MIYOSHI and D. H. BUCKLEY: Wear, 77 (1982), p. 253
- 8) S. V. PEPPER: J. Appl. Phys., 47 (1976) 3, p. 801
- 9) K. H. JOHNSON and S. V. PEPPER: J. Appl. Phys., 53 (1982), p. 6634
- 10) H. ISHIGAKI, I. KAWAGUCHI, M. IWASA and Y. TOIBANA: Wear of Materials, ASME (1985), p. 13
- 11) M. A. MOORE and F. S. KING: Wear, 60 (1980), p. 123
- 12) Y. ENOMOTO: Wear, 89 (1983), p. 19
- 13) T. SUGITA and A. HOSHIKAWA: Wear, 72 (1981), p. 295
- 14) D. J. BARNES and B. D. POWELL: Wear, 32 (1975), p. 195
- 15) T. E. FISCHER and H. TOMIZAWA: Wear of Materials ASME (1985), p. 22
- 16) T. SUGITA, K. UEDA and Y. KANEMURA: Wear, 97 (1984), p. 1
- 17) P. A. REHBINDER and E. D. SHCHUKIN: Prog. Surface Sci., 3 (1973) 2, p. 97
- 18) A. R. C. WESTWOOD: J. Am. Ceram. Soc., 56 (1972), p. 258
- 19) J. H. WESTBROOK and P. J. JORGENSEN: AIME, 233 (1965) 2, p. 425
- 20) H. ISHIGAKI and D. H. BUCKLEY: NASA TP, 2502 (1982)
- 21) N. WALLBRIDGE, D. DOWSON and E. W. ROBERTS: Wear of Materials, ASME (1983), p. 202
- 22) H. G. SCOTT: Wear of Materials, ASME (1985), p. 8
- 23) 潤滑ハンドブック (1974), p. 84
- 24) 石垣博行, 永田 良, 岩佐美喜男: 日本潤滑学会秋田大会研究発表会予稿集 (1985), p. 241
- 25) M. B. PETERSON and S. F. MURRAY: Metals Eng. Quart., 7 (1967) 2, p. 22
- 26) S. V. PEPPER: NASA TM, 82714 (1981)
- 27) K. MIYOSHI and D. H. BUCKLEY: ASLE Preprint 81-LC-5A-1 (1981)
- 28) 志村好男, 水谷嘉之: 日本潤滑学会春期研究発表会予稿集 (1985), p. 173
- 29) D. H. BUCKLEY: Am. Ceram. Soc. Bulletin, 51 (1972) 12, p. 884
- 30) D. H. BUCKLEY and K. MIYOSHI: Wear, 100 (1984), p. 333
- 31) 津谷裕子: セラミックスの機械的性質 (1979), p. 75 [窯業協会]
- 32) 榎本裕嗣: 機械の研究, 37 (1985) 1, p. 31
- 33) 榎本裕嗣: 機械の研究, 37, (1985) 2, p. 42