ガラスコーティング皮膜の機械的特性[†]

伊藤 義康* 新藤 尊彦**

Mechanical Properties of Glass Coating

by

Yoshiyasu ITOH* and Takahiko SHINDOH**

In the high frequency electrodes composed of a metal substrate and a dielectric coating layer, it is important to develop a thicker glass coating technique for producing a dielectric coating layer for electric discharge parts.

In this study, a borosilicate glass coating and a 18 Cr stainless steel substrate were selected for the experiments to develop the multi-layered thick glass coating technique. The mechanical properties, such as Young's modulus, Poisson's ratio and cracking strain, of the coating with various glass thickness were measured at room temperature using a newly developed strain gage method. The experimental results suggested that the cracking strength decreased with increasing glass coating thickness due to an increase in residual stress at the glass coating surface.

Key words : Glass coating, Young's modulus, Poisson's ratio, Residual stress, Thermal expansion, Fracture strain

1 緒 言

コーティング技術は一般に、従来の経験に負う場合が多く、膜厚や基材との整合性に関して設計と言えるような合理的手法は確立されていないのが現状である。著者らは、コーティングのはく離、割れ寿命などを定量的に評価し、設計する技術の確立が重要であることを示し、多層コーティング部材の熱応力解析システムの開発を進めてきた。¹⁾ このコーティング設計を行う上で皮膜の機械的特性、熱物性などのデータベースの構築は必要不可欠である。このような観点から、著者らは溶射皮膜について、厚目に形成した皮膜中から切り出した均質試験片を用いて機械的特性の測定を行った。²⁾ また、コーティング試験体の四点曲げ試験時のひずみゲージによる測定結果から梁理論により機械的特性を測定する手法を示している。³⁾ その他、セラミック、ガラスコーティング試験体を用いて皮膜の機械的特性を測定する手法として、圧痕法、⁴⁾ 動的共振法⁵⁾ などが検討され、皮膜データの収集が行われている。しかしながら、皮膜の機械的特性は皮膜材料のみならず、皮膜の形成プロセスによっても大きな影響を受けることから、データベースを構築するには、今後継続的な研究が必要と考えられる。

一方、著者らはレーザーなどで使われる高周波発振源として、低誘電率材料であるガラスを金属基材表面へ数 mm オーダーで厚くコーティングした放電電極材料の開発を進めている。⁶⁾ しかし、ガラスは一般に熱膨張係数が金属基材よりも小さく、コーティング時に皮膜に作用する熱応力、残留応力の評価が、割れやはく離のない厚いガラスコーティングを施す技術を確認するためには重要であると考えられる。

以上より、本研究ではガラスコーティング設計を行うために必要なガラス皮膜の機械的特性（ヤング率、ポアソン比、破壊ひずみ）を明らかにすることを目的とする。特に、著者らが厚膜のガラスコーティングを施すにあたり採用している多層積層法により、皮膜の機械的特性が受ける影響について明らかにすると共に、皮膜に生じるコーティング時の残留応力特性について考察を加える。

2 実 験

実験に供した 18Cr ステンレス鋼（圧延材）基材と、ガラスコーティング材料の化学組成を Table I にまとめて示す。試験体は 50×50mm 角で、厚さ 1.3mm と 2.1mm の 2 種類の 18Cr ステンレス鋼基材の表面をブラスト処理により $R_{\max} = 55 \mu\text{m}$ 程度に粗面化し、その後ガラスコーティングを施して作製した。すなわち、平均粒径 $10 \mu\text{m}$ のガラスフリットと結合剤からなるガラスフリット溶液を基材上にスプレー塗布し、大気中で 423K、1800s の乾燥後、電気炉で 1173K で 1800s の焼き付けを行った。1 回あたりのスプレー塗布・乾燥・焼き付けによるガラスコーティング厚さは、気孔の低減を図るために約 0.2mm とした。したがって、ガラスコーティング厚さは、上述のコーティング作業を繰り返すことにより 0.4mm から 4.5mm まで 5 種類作製し、ファインカッターで幅 6.0mm に切断し試験片に加工した。すなわち、基材厚さ 1.3mm の場合にガラスコーティング厚さ 0.4, 2.2, 3.0, 4.5mm、基材厚さ 2.1mm の場合にガラスコーティング厚さ 1.0mm の試験片を作製し、実験に供した。但し、組織観察には 1.02mm 厚さの基材とガラスコーティング 2.06mm の試験片を供した。

機械的特性の評価は、Fig. 1 に示すように四点曲げ方

[†] 原稿受理 平成 8 年 12 月 26 日 Received Dec. 26, 1996

* 正 会 員 (株)東芝重電技術研究所 〒210 川崎市川崎区浮島町, Heavy Apparatus Eng. Lab., Toshiba Co., Kawasaki-ku, Kawasaki, 210

** (株)東芝重電技術研究所 〒210 川崎市川崎区浮島町, Heavy Apparatus Eng. Lab., Toshiba Co., Kawasaki-ku, Kawasaki, 210

Table I. Chemical composition of materials used.

	Chemical compositions (mass%)							
18Cr stainless steel	Fe		Ti		Cr		Others	
	77.5		4		18		0.5	
Borosilicate - glass	SiO ₂	Al ₂ O ₂	B ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Others		
	51.8	13.2	16.0	11.7	4.7	2.6

Fig. 1. Specimen configuration and strain measurement.

式でガラス皮膜に引張応力が作用するよう負荷し、常温で変位速度 0.1mm/min の条件で曲げ試験を行った。また、四点曲げ試験でひずみゲージ法により、ガラスコーティング皮膜の破壊ひずみ、ヤング率、ポアソン比の測定を行った。ただし、ガラス皮膜自体のヤング率 E_c の測定は Fig. 2 に示すように 2 層積層体を仮定した梁理論^{6), 7)}より導かれる式 (1) を用いて行った。すなわち、試験片表裏面の中央部で測定したひずみゲージ出力の比である ϵ_s/ϵ_c から、ガラスコーティング部材の中立軸 e を求めて、基材のヤング率 E_s を既知としてガラス皮膜自体のヤング率 E_c を算定した。ただし、ヤング率の算定には 18Cr ステンレス鋼基材単体の試験片を用い、四点曲げ試験で測定したヤング率 $E_s = 201\text{GPa}$ を用いた。

$$E_c = \frac{1+2e/t}{1-2e/t} E_s \quad (1)$$

$$\text{ただし, } e = \frac{h+t}{2} \cdot \frac{\epsilon_s/\epsilon_c + 1}{\epsilon_s/\epsilon_c - 1}$$

また、ガラス皮膜のポアソン比は、ひずみゲージによる測定ひずみ ϵ_c 、 ϵ_c' から次式により算定した。

$$\nu_c = \epsilon_c'/\epsilon_c \quad (2)$$

18Cr ステンレス鋼基材についても、同様のひずみゲージによる測定ひずみから算定した。

さらに、四点曲げ試験時にガラス皮膜に垂直方向に縦割れが生じた時点の ϵ_c を荷重-ひずみ線図から読み取り、ガラス皮膜の破壊ひずみとした。いずれも実験の繰返し数は各 3 本で、その平均値をデータとした。

一方、ガラスフリットを電気炉で 1173K, 1800s の条件で焼結し $10 \times 10 \times 50\text{mm}$ の試験片を作製して、大気中で 6.1K/min の昇温速度で熱膨張係数の測定を実施した。

Fig. 2. Bi-layered beam analysis.

3 ガラス皮膜の機械的特性

3・1 ガラス皮膜のマクロ組織

Fig. 3 には、一例として 20 層積層により形成した膜厚 2.06mm のガラス皮膜の上部、中部、下部の 3 か所の断面マクロ観察結果を示す。また、図中には画像解析法により測定した気孔率と平均気孔径を示す。このような組織観察結果から、一層あたり約 0.2mm の多層積層による界面は明瞭には観察されないことが分かる。また、多層積層の各層の組織についても、皮膜の上部、中部、下部で明瞭な差は認められない。すなわち、ガラス皮膜は気孔率は約 6% 程度、平均気孔径は 10 数 μm 、最大気孔径は 50 μm から 60 μm 程度であることが分かる。これは、スプレー塗布・乾燥・焼き付けが繰り返される間に、ガラス皮膜間の溶着と均質化が進むためと考えられる。すなわち、多層積層により形成された厚いガラス皮膜ではあるが、ガラス皮膜全体としてはほぼ均質な皮膜であると言える。

一方、Fig. 4 には 18Cr ステンレス鋼基材とガラスコー

Fig. 3. Microphotograph of thicker glass coating.

Fig. 4. EPMA analysis at interface between glass coating and metal substrate.

Fig. 5. Effect of the ratio of coating thickness to substrate thickness on Poisson's ratio at 298K measured by strain gage technique.

ティング皮膜の界面の EPMA 線分析結果を示す。分析元素は基材成分の Fe, Cr, ガラス成分の Si, Al, O である。Fe, Si, Al, O に関しては顕著な挙動は認められないが、基材成分の Cr がガラス側において高いピークを示していることが分かる。これは、18Cr ステンレス鋼基材表面に形成された Cr 酸化物がガラス皮膜中に溶解し、 $-\text{Cr}-\text{O}-\text{Si}-$, $-\text{Cr}-\text{O}-\text{Al}-$ のような強固な化学結合を形成し⁸⁾、皮膜の密着強度を強固にしているものと考えられる。しかし、このような元素移動による反応層の厚さは、20 層積層により形成した膜厚 2.06mm の場合においても高々 $1\mu\text{m}$ 程度であり、ガラス皮膜全体の機械的特性に及ぼす影響は無視できる程度と考えられる。

Fig. 6. Effect of the ratio of coating thickness to substrate thickness on Young's modulus of glass coating at 298K measured by strain gage technique.

Fig. 7. Effect of the ratio of coating thickness to substrate thickness on cracking strain of glass coating at 298K measured by strain gage technique.

3・2 ポアソン比, ヤング率, 破壊ひずみ

Fig. 5 にはガラスコーティング皮膜, 18Cr ステンレス鋼基材, それぞれのポアソン比の測定結果を示す。図から明らかなように、ガラス皮膜のポアソン比は実験に供した基材の厚さ、ガラス皮膜の厚さの影響はほとんど認められず、0.26 の一定値を示すことが分かる。また、18Cr ステンレス鋼基材についても測定されたポアソン比は基材の厚さ、皮膜の厚さの影響はほとんど認められず、0.31 の一定値である。また、18Cr ステンレス鋼基材の結果は、基材単独でひずみゲージ法により測定した値と良い一致を示した。

次に、ガラス皮膜のヤング率の測定結果を Fig. 6 に示す。この結果から、ポアソン比の場合と同様に、実験に供した試験片の基材厚さ、ガラス皮膜の厚さの影響はほ

Fig. 8. Residual stress distribution analyzed by inherent strain method.

とんど認められず、ガラス皮膜の常温でのヤング率は63GPaであることが分かる。

以上の結果より、マクロ組織観察からガラスコーティング皮膜は多層積層であるにも拘らず、ほぼ均質な皮膜であることが確認されたが、ポアソン比、ヤング率の機械的特性に関しても皮膜の厚さに関係なく一定の物性値が得られることが明らかとなった。

一方、Fig. 7 には四点曲げ試験において、ガラス皮膜表面に貼付したひずみゲージにより測定した皮膜の破壊ひずみを示す。図から明らかなように、ポアソン比、ヤング率の場合とは異なり、実験に供した試験片の基材厚さに対するガラス皮膜の厚さの比 t/h が小さくなるほど、ガラス皮膜の破壊ひずみは高くなる傾向を示す。逆に、 t/h が大きくなると破壊ひずみは低下する傾向を示すものの、 $t/h > 1.5$ 以上ではほぼ一定値を示すようである。ガラス皮膜組織と機械的特性であるポアソン比、ヤング率に関してガラス皮膜厚さの影響は観察されないことから、この破壊ひずみの皮膜厚さ依存性はガラス皮膜に生じている、コーティング施工による残留応力の影響と考えられる。

4 考 察

ーガラスコーティング皮膜の残留応力特性ー

前章で示したように、ガラス皮膜には 18Cr ステンレス鋼基材との熱膨張係数差に起因した残留応力が作用している可能性が考えられる。そこでガラスコーティング部材に作用する残留応力分布を解析し、その結果を Fig. 8 に示す。残留応力解析には、著者らが開発した多層積層材の熱応力解析システム¹⁾を用いた。すなわち、梁理論とひずみ抑制法を組み合わせた熱弾性解析手法を用いて、ガラスコーティング温度から常温 (293K) まで冷却される過程でガラス皮膜と基材との熱膨張係数差によって発生する熱応力を求め、残留応力とした。解析に用いたガラス皮膜と 18Cr ステンレス鋼基材の材料定数は、前章で求めた常温のポアソン比、ヤング率と Fig. 9 に示した熱膨張係数の測定結果を用いた。また、ガラスコーティングの焼き付け温度は 1173K であるが Fig. 9 から明ら

Fig. 9. Thermal expansion behavior of glass coating and 18 Cr stainless steel.

かなように 800K 程度でガラスが軟化することが分かる。残留応力解析において用いる設定温度としては、ガラス皮膜自体が顕著なクリープ変形を示さない上限温度を用いるべきである。⁹⁾すなわち、応力緩和により残留応力が生じないためである。しかし数値は必ずしも明確ではないので、Fig. 8 の残留応力解析ではこの上限温度から常温 (293K) までの温度差を仮に 250K として解析した結果を示す。得られた残留応力値は、この温度差に関しては弾性相似則が成り立ち、また残留応力の分布形態はこの解析結果で十分議論できると考えられる。

Fig. 8 から明らかなように、基材厚さに対するガラス皮膜の厚さの比 t/h が小さいと、ガラス皮膜には全体に大きな圧縮応力が作用することが分かる。一方、 t/h が大きくなると、ガラス皮膜表面には引張応力が作用するが、ガラス皮膜中で応力の符号が逆転し、ガラス皮膜と基材の界面では圧縮応力となることが分かる。すなわち、ガラス皮膜表面に作用する残留応力に注目すると t/h が小さいと圧縮応力となり、逆に t/h が大きくなると引張応力が作用する。このようなガラス表面に作用する圧縮応力は、外負荷に対するガラス皮膜の破壊抵抗を高める作用を示し、逆に引張応力はガラス皮膜の破壊抵抗を下げると思われる。したがって、Fig. 7 に示したガラス皮膜の破壊ひずみに及ぼすガラス皮膜の厚さ、基材厚さの影響は、ガラス皮膜に作用する残留応力の影響として説明できると考えられる。また、本研究の範囲内では、ガラス皮膜と基材の界面において、ガラス皮膜では全て圧縮残留応力が生じており、その値には各試験片の間で大きな差は認められない。したがって、Fig. 7 に示したガラス皮膜の破壊ひずみの t/h 依存性を、界面からのき裂発生として残留応力の影響で説明することはできない。

Fig. 10 には、ガラス皮膜の表面に作用する残留ひずみに注目して、基材厚さに対するガラス皮膜の厚さの比 t/h によって受ける影響を解析した結果について示す。

Fig. 10. Effect of coating thickness on surface residual stress analyzed by inherent strain method.

ただし、ガラスコーティング温度から常温 (293K) までの温度差を、500K、375K、250K と 3 段階に変えた場合について、Fig. 9 に基づき解析した結果を示す。ただし、500K はガラスの軟化点を考慮して設定した。当然のことであるが、ガラスコーティング温度から常温 (293K) までの温度差の影響については、温度差が大きいほど残留ひずみの絶対値も大きくなる傾向を示す。しかし、 $t/h = 0.9$ 付近を境に $t/h < 0.9$ では圧縮残留ひずみとなり、 $t/h > 0.9$ では引張残留ひずみが生じる傾向には温度差による影響は認められない。Fig. 7 のガラス皮膜表面でひずみゲージにより測定した破壊ひずみと、Fig. 10 のガラス皮膜表面に作用する残留ひずみを加算した結果を Fig. 11 にまとめて示す。ガラス皮膜表面で測定した破壊ひずみが、ガラスコーティング時の残留ひずみの影響を受けていると考え、これらを加算することによりガラス皮膜の真の破壊ひずみが得られる。このようにして得られたガラス皮膜の真の破壊ひずみは、実験に用いたガラス皮膜の厚さや基材厚さの影響を受けない一定の値を示す筈である。このような観点からは、Fig. 11 より明らかなように、ガラスコーティング温度から常温 (293K) までの温度差が 250K の場合に、ガラス皮膜の厚さや基材厚さの影響を受けないひずみ値が得られることが分かる。これより、ガラスコーティング時の残留応力分布は、ガラスコーティング温度から常温 (293K) までの温度差が 250K とした場合の Fig. 8 の結果で表されることが考えられる。また、ガラス皮膜の真の破壊ひずみは 0.07% であると考えられる。

ところでガラス皮膜の真の破壊ひずみ 0.07% からは、Fig. 6 で得られたヤング率 63GPa を用いて破壊応力として 44MPa が計算される。このようにして得られたガラス皮膜の破壊強度は、一般に良く知られているほうけい酸ガラスの引張強度 40~70MPa、鉛ガラスの引張強度

Fig. 11. Fracture strain of glass coating obtained by using various thickness coating specimens.

50~70MPa (曲げ強度 60~80MPa)¹¹⁾などと比較して低目あることが分かる。これは、Fig. 3 に示す断面観察で認められる数十 μm の気孔の影響と考えられる。

また、残留応力解析時の温度差 250K に関しては、室温 298K と加算し 548K となるが、ガラスの軟化点 (約 800K) よりもかなり低い結果となった。これはガラスコーティングの冷却段階で、熱伝導率の高い金属基材の冷却が速く、基材温度が皮膜温度に比べて低くなるために、残留応力が低下したことが主原因と考えられる。しかし、ガラス皮膜と基材との密着性など明確でない点もあり、今後明らかにしていく。

5 結 論

18Cr ステンレス鋼基材表面に多層積層法により形成されたガラスコーティング皮膜の機械的特性について、実験測定と、残留応力に関する解析的検討を加え、得られた結果を以下に示す。

(1) 実験に供したガラス皮膜は多層積層法により形成されたにも拘らず、積層界面は明瞭でなく、平均気孔径 10 数 μm の球形気孔を約 6% 有するものの、ほぼ均質であることがマクロ組織観察から確認された。

(2) 2 層積層体を仮定した梁理論に基づき、ひずみゲージ法でガラス皮膜の機械的特性を測定し、常温のポアソン比は 0.26、ヤング率は 63GPa が得られた。得られた結果は、皮膜の厚さ、基材の厚さに依存しないことを確認した。

(3) ガラス皮膜の破壊ひずみは、基材厚さに対するガラス皮膜の厚さの比 t/h が小さくなるほど高くなる傾向を示した。逆に、 t/h が大きくなると低下するが、 $t/h > 1.5$ 以上ではほぼ一定値を示した。

(4) 熱弾性解析により、ガラス皮膜表面に作用する残留応力に注目すると、 $t/h = 0.9$ 付近を境に t/h が小さいと圧縮応力となり、逆に t/h が大きくなると引張応力が

作用し、 $t/h > 1.5$ 以上ではほぼ一定値を示した。すなわち、ガラス皮膜の破壊ひずみの t/h 依存性は、残留応力の影響と考えられる。

(5) ガラス皮膜に作用する残留応力を解析により算定し、試験片寸法に依存しないガラス皮膜の真の破壊ひずみを求めることにより 0.07% が得られた。

参 考 文 献

- 1) 伊藤義康, 溶射, **32**, 1 (1995).
- 2) 伊藤義康, 斉藤正弘, 材料, **43**, 690 (1994).
- 3) 伊藤義康, 斉藤正弘, 原田良夫, 竹内純一, 材料, **44**, 1361 (1995).
- 4) R. B. King, Int. J. Solids Structure, **23**, 1657 (1987).
- 5) C. C. Chiu and E. D. Case, Mat. Sci. and Eng., **A132**, 39 (1991).
- 6) 新藤尊彦, 大熊英夫, 伊藤義康, 溶接学会論文投稿中.
- 7) 寺沢一雄, 松浦義一, “材料力学 (上巻)”, p.161 (1974) 海文堂.
- 8) 高塩治男, “セラミックス接合・接着技術集成”, p.202 (1985) アイピーシ.
- 9) 伊藤義康, 斉藤正弘, 宮崎松生, 日本機械学会論文集, **A-60**, 141 (1994).
- 10) Y. Itoh and H. Kashiwaya, ASME J. of Pressure Vessel Technology, **114**, 422 (1992).
- 11) 上田健次, 小野博之, 中西健治, 中野順次郎, 増田正治, 山中勝三, “ガラス・ほうろう”, p.143 (1973) 実教出版.

書 評

“CHARACTERIZATION IN COMPOUND SEMICONDUCTOR PROCESSING”

Gray E. McGuire & Yale E. Strausser (Eds.)

(1995 年, Butterworth Heinemann, B5 判, 199 ページ)

金属, 半導体から高分子, セラミックまでを対象とする全11巻の Materials Characterization Series の1つで, 化合物半導体の材料やデバイスの開発に携わる研究者のための評価技術の解説書である。内容は評価技術そのものよりもその適用例に重点がある異なる著者による次のレビュー 6 編の本編 (123 ページ) と付録 (63 ページ) からなり, 付録が名目以上に内容分量とも大きな部分を占めている。

- 1) Characterization of III-V thin films for electron devices, 2) III-V compound semiconductor films for optical applications
- 3) Contacts, 4) Dielectric insulating layers

これら 4 章は GaAs, AlGaAs, InP 系についての解説で, 前 2 章ではイオン注入層およびエピタキシャル成長層における組成, ドーピング不純物と電気的性質および発光特性の相関を, あとの 2 章は金属半導体界面と MIS 界面の電気特性を主題としており, 界面特性, 主として界面準位の挙動とプロセスの関係を述べている。

- 5) Other compound semiconductors

赤外線検出器に用いる HgCdTe のエピタキシャル成長試料の評価, とくに活性層となる p-n ヘテロ界面のドーピングおよび組成制御と特性の関係。

- 6) Deep level transient spectroscopy: A case study on GaAs

深い準位の評価の先駆者の一人である N. M. Johnson (Xerox PARC) らによる DLTS 法の簡潔な解説で, その特徴, 解析法, 定量性と感度を説明し, GaAs 中の典型的な深い準位 EL2 の測定例を述べている。

付録は 32 種の解析評価手法の解説で, Auger 分光から始まり XPS 分光までアルファベット順に挙げられている。これらのうち半導体に特有なシート抵抗やキャリア分布の測定, 集束イオンビーム技術, DLTS 法などの方法については, 実際に適用するために十分な説明がある。その他は本シリーズ第 1 巻 Encyclopedia of Materials Characterization からの再録で, 1 ページに原理, 主な応用, 定量性, 深さおよび面内分解能, 試料の要件, 装置の値段と大きさがまとめられており, なかなか有用である。たとえば走査トンネル顕微鏡の価格は 6.5 万~20 万ドル程度で, 走査透過電子顕微鏡に比べ桁安上がりであることが解るなどなかなか興味深い。

最近の化合物半導体の研究は, 青色発光材料 GaN など新しい話題はあるものの, 一般には可能性の探索検証の時期が終わり, 実用化を目指すものに絞られてきているように思われる。したがってデバイス開発のための生産性と信頼性の高いプロセス技術が求められ, その最適化がますます重要になる。デバイスが高度になり構造が複雑化するとプロセス条件とデバイス特性の相関を明らかにするにも, 現象の本質に迫る決定的な方法が限られ, いくつかのものを組み合わせて用いざるをえない。本書は, デバイス要素構造についての様々な評価法の適用例が簡潔にまとめられており, 電気特性, 電子状態に及ぼすプロセスの影響を解明するための評価技術の可能性と限界を概観するには有用である。評価技術そのものの解説ではないので, これを用いて直ちに評価の研究が始められるわけではないが, そのための案内は精粗はあるが備えられており, この分野のプロセス技術の知識経験がある研究者には一読をお勧めできる。評価技術の専門家や大学院生にはやや簡略かもしれない。

(大阪大学 弓場愛彦)