

セラミックスコーティングによる基体の強化*

森山 実**・鎌田喜一郎***

Strengthening of Materials by Ceramic Coatings

Minoru MORIYAMA and Kiichiro KAMATA

One of the methods most frequently used for strengthening ceramics or glass materials (substrates) is to introduce compressive stresses at the surface. We prepared amorphous SiN_xC_y (Si_3N_4 -SiC, SiN_x -SiC $_y$) films at a low temperature of 400°C by the plasma CVD method for application to protecting coating materials. The prepared films showed a strong compressive stress at the vicinity of SiC composition. As an application of the study on the internal stress of these films, we examined the flexural strength of crown glass substrates coated with the films. SiC film (5 μm thick) has been observed to increase greatly the flexural strength of the glass substrate (1.2mm thick) to twice that operating by compressive internal stress in itself.

1. 緒 言

セラミックスやガラス基板(基体)を強化するためにしばしば用いられている手法の一つは、基板の表面に圧縮応力を生じさせることである⁽¹⁾⁻⁽³⁾。このような応力は、熱強化(thermal toughening)⁽⁴⁾、イオン交換⁽⁵⁾⁽⁶⁾、ゆう掛(glazing)⁽⁷⁾、応力誘起変態⁽⁸⁾等により働かせることができる。

筆者らは、先にプラズマCVD法を用いて Si_3N_4 -SiC系の混合膜(SiN_xC_y 膜)を低温(400°C)で合成した⁽⁹⁾が、この合成膜中の内部応力は、膜組成によってはかなり強い圧縮内部応力を示すことがわかった⁽¹⁰⁾。そこで本膜をクラウンガラス基板上にコーティングし、その曲げ強度(抗折強度)を調べた。その結果、1.2mm厚のガラス基板に約5 μm 厚の SiN_xC_y 膜をコーティングすると、圧縮応力が働くSiCに近い組成では、基板を含む全体の曲げ強度が約2倍にも向上することができた。以下、その詳細な結果について報告する。

2. 実 験

2-1 試料の合成

SiN_xC_y 膜は、容量結合型プラズマCVD装置を用いて、10% SiH_4 (Ar希釈)、 NH_3 、 C_2H_4 及び H_2 原料ガスより合成した⁽⁹⁾。表1に、実験で用いたガス流量、エチレンガスの流量比

* 昭和61年5月14日 窯業協会年会にて発表

** 機械工学科 助教授

*** 長岡技術科学大学

原稿受付 平成2年9月1日

Table 1 Gas flow rates (F), gas flow rate ratio of C₂H₄(R_x) and composition for Si₃N₄-SiC and SiC_y films prepared by P-CVD.

System	Spec.	F(SiH ₄ -90%Ar) (ml·min ⁻¹)	F(NH ₃) (ml·min ⁻¹)	F(C ₂ H ₄) (ml·min ⁻¹)	F(H ₂) (ml·min ⁻¹)	R _x *	Composition
Si ₃ N ₄ -SiC	1	91.0	20.0	0.0	30.0	0.0	SiN _{1.42}
	2	91.0	16.0	4.0	30.0	0.20	SiN _{1.23} C _{0.29}
	3	91.0	12.0	6.0	30.0	0.33	SiN _{0.90} C _{0.41}
	4	91.0	8.0	8.0	30.0	0.50	SiN _{0.65} C _{0.62}
	5	91.0	4.0	9.0	30.0	0.69	SiN _{0.40} C _{0.72}
	6	91.0	0.0	10.0	30.0	1.00	SiC _{1.04}
SiC _y	1	101.0	0.0	6.0	30.0	-	SiC _{0.72}
	2	91.0	0.0	10.0	30.0	-	SiC _{1.04}
	3	91.0	0.0	16.0	30.0	-	SiC _{1.28}
	4	87.0	0.0	20.0	30.0	-	SiC _{1.38}

* Gas flow rate ratio of C₂H₄: $R_x = F(C_2H_4) / (F(NH_3) + F(C_2H_4))$

R_x及び合成した(コーティングした)膜の化学組成を示す。合成膜の組成は、Si₃N₄-SiC系と膜中に強い圧縮応力が働いていたSiC_y系とした。基板は、約幅10mm×長さ26mm×厚さ1.2mmの長方形のクラウンガラス基板を用いた。ガラス基板を選定したのは、ガラスの表面粗さは、あらゆるセラミックス基板中で最も小さく、基板表面の影響を無視できるからである。膜の合成方法及び条件は以前の報告⁽⁹⁾と同じであるが、合成(コーティング)に先立ち、基板表面にH⁺イオンを照射し、基板表面の付着物を十分除去した。

2-2 曲げ強度特性の測定

コーティングした試料の曲げ強度は、3点曲げ法(JIS R 1601)により測定した。図1に示すように、クラウンガラス基板の片面にSiN_xC_y膜をコーティングし、膜面に引張応力がかかるようにコーティングした側と反対側から荷重を加えた。加圧降下速度(クロスヘッド降下速度)は0.5mm min⁻¹、支持棒のスパン長は15.2mmとした。曲げ強度は次式から求めた。

$$\sigma_f = \frac{3Ls}{2wt^2} \quad (1)$$

但し、σ_f:曲げ強度(Pa)、L:荷重(N)、s:スパン長(0.0152m)、w:試料片の幅、t:試料の厚さ(~0.0012m)である。基板表面の粗さは、触針式粗さ計を用いて10点平均粗さR_zを測定した。

3. 結果及び考察

3-1 曲げ強度の膜厚依存性

図2に、プラズマCVD法により合成したSiN_{1.42}(R_x=0.0)(以下Si₃N₄膜と呼ぶ)及びSiC_{1.04}(R_x=1.0)(以下SiC膜と呼ぶ)膜をクラウンガラス基板上にコーティングした場合の曲げ強度の膜厚依存性を示す。SiC膜をコーティングした場合は、膜厚にほぼ比例して曲げ強度が向上した。1.2mm厚のガラス基板に対して、SiC膜を約5μmコーティングした時の

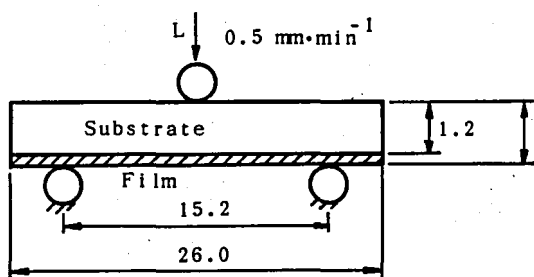


Fig. 1 Schematic diagram of the flexural test. A single (lower) side of the substrate (crown glass) was coated with P-CVD $\text{SiN}_{1.42}$ film. The other (upper) side was loaded at the descending rate of $0.5 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$.

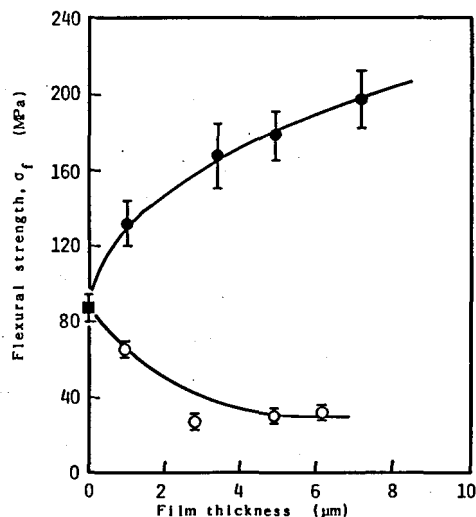


Fig. 2 Relationships between flexural strength (σ_f) and film thickness for the crown glass substrates coated with P-CVD $\text{SiC}_{1.04}$ (●) and $\text{SiN}_{1.42}$ (○) films.

曲げ強度 (約 180MPa) は、何もコーティングしていない時の強度 (約 87Mpa) と比較して約 2 倍以上に向上した。これは、ガラス基板と膜の厚さの比 240 : 1 に対して、曲げ強度は約 2 倍に強化されたことに対応する。 Si_3N_4 膜の場合は、膜厚が大きくなるほど曲げ強度が減少した。これら曲げ強度の増加あるいは減少の主な原因は、膜中に働く内部応力 (残留応力) に基づくもの⁽²⁾で、SiC 組成膜では圧縮、 Si_3N_4 組成膜では引張の内部応力が働いているためである⁽¹⁰⁾。

3-2 膜表面及び断面の観察

合成したままの (曲げ強度試験前の) SiC (膜厚 $4.9\mu\text{m}$) 及び Si_3N_4 膜 (膜厚 $4.9\mu\text{m}$) の表面を光学顕微鏡により比較した。図 3 の(a)に示すように、SiC 膜の場合は比較的均一な表面であったが、 Si_3N_4 膜の場合は、図 3 の(b)に示すように、膜中の強い引張応力により膜表面に微細なクラックが発生していた。このクラックの単位面積当りに発生した数、即ち、クラック密度は、膜厚が大きくなるほど多くなっていた。膜表面にクラックがあると、曲げ強度試験時に膜部分に引張応力が働き、このクラックを源として、コーティングした基板は容易に破壊する。従って、クラック密度が高い方が、破壊する確率は高くなる。図 2 に示した Si_3N_4 ($\text{SiN}_{1.42}$)膜の場合、膜厚が大きいほど強度が低下したのは、この表面クラック密度の増加に起因しているものと推定される。

図 4 に、SiC 膜と Si_3N_4 膜をコーティングした基板の曲げ強度試験後の膜破壊横断面比較写真を示す。SiC 膜の場合、膜の破面上には小さな粒の破片が多数観察され、この様子は、風冷強化ガラスの場合と似ていた⁽¹¹⁾。一方、 Si_3N_4 膜の場合は、このような粒状の破片はほとんど見あらず、膜と基板の境界近傍に微細で細いクラックが観察された。

3-3 膜組成による影響

3-3-1 Si_3N_4 -SiC 系

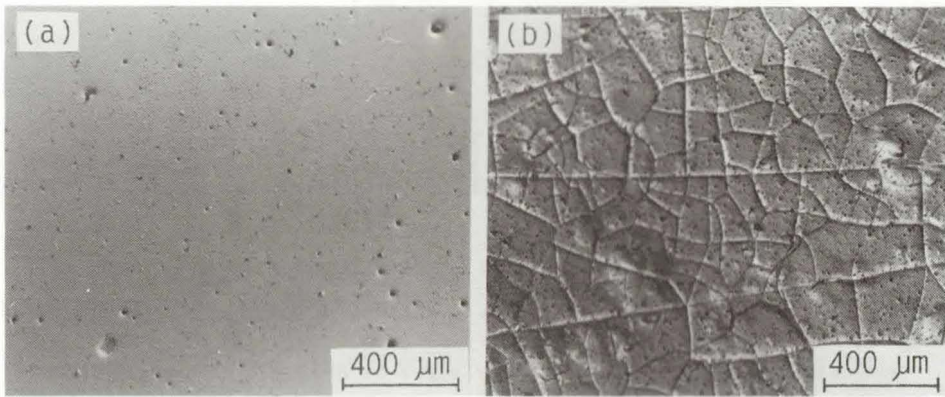


Fig. 3 Optical micrographs for the as-deposited $\text{SiC}_{1.04}$ (a) and $\text{SiN}_{1.42}$ (b) film surfaces. Both films are $4.9 \mu\text{m}$ thick.

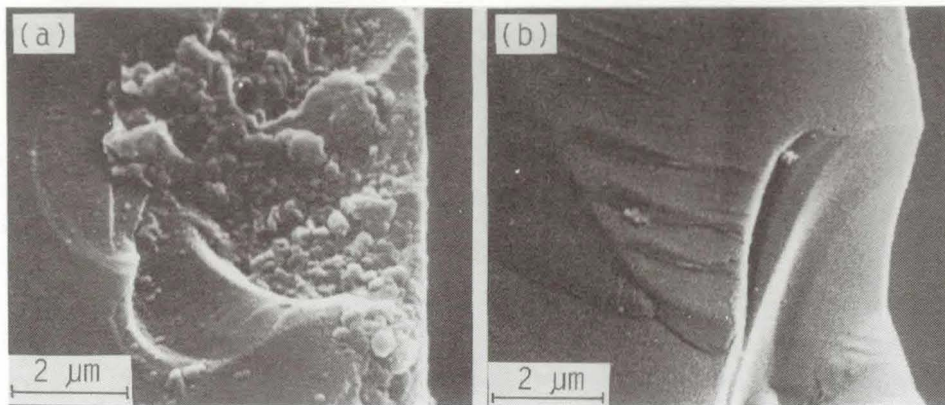


Fig. 4 SEM micrographs for the fractured surfaces across the film in the case of $\text{SiC}_{1.04}$ (a) and $\text{SiN}_{1.42}$ (b) coatings after flexural test.

図5に、 Si_3N_4 ($\text{SiN}_{1.42}$)から SiC ($\text{SiC}_{1.04}$)まで組成を変化させた場合の曲げ強度特性の変化を示す。膜厚は約 $5\mu\text{m}$ 及び $1\mu\text{m}$ に統一した。膜中に引張応力が働いている Si_3N_4 側よりも、圧縮応力が働いている SiC 側で大幅な曲げ強度の向上が見られた。Lawnらによると、膜中の内部応力とピッカース圧痕周囲のクラック長さとは比例関係があり、クラック長さの変化から、膜中の内部の内部応力を推定できる⁽¹²⁾。本法により、 Si_3N_4 から SiC まで膜組成を変化させると、膜中の内部応力は、 Si_3N_4 膜側の引張応力から、 SiC 膜側の圧縮応力まで、これらの中間組成の膜では一様に変化することがわかった⁽¹⁰⁾。また、内部応力がゼロとな

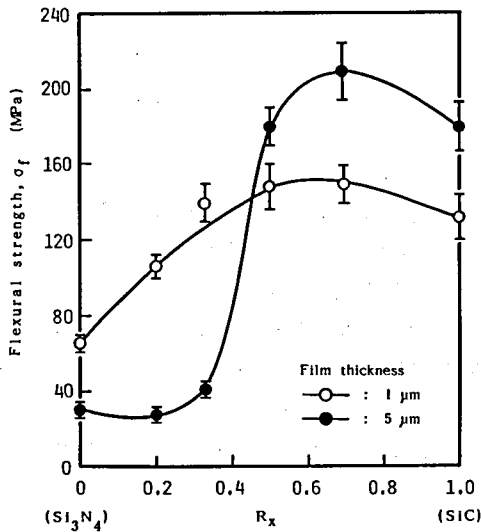


Fig. 5 Relationships between flexural strength (σ_f) and gas flow rate ratio of C_2H_4 (R_x) for the crown glass substrate coated with P-CVD Si_3N_4 -SiC films.

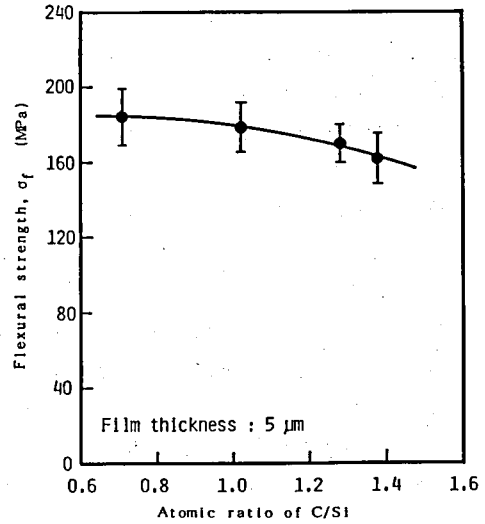


Fig. 6 Flexural strength (σ_f) vs. atomic ratio of C/Si for the crown glass substrate coated with P-CVD SiC_y films.

る点は、 $R_x=0.5$ のところであった。図5において、内部応力と曲げ強度の関係を対比すると、膜中に引張応力が働いている Si_3N_4 側で曲げ強度が減少し、圧縮応力が働いている SiC 側で曲げ強度が増加しているが、膜厚が一定の時、最大曲げ強度の点は、 $R_x=0.6\sim 0.8$ のところであった。しかし $\text{SiC}_{1.04}$ ($R_x=1.0$)と SiN_xC_y ($R_x=0.6\sim 0.8$)の点の強度を比較すると、前者の方が高い圧縮応力が働いているにもかかわらず、やや低い強度となった。このことは、

強化の主因は膜中の圧縮応力としても、この他に別の要因、例えば付着力、膜の表面状態等の影響があるものと推定される。

3-3-2 SiC_y 系

Si_3N_4 -SiC系のSiC側で大きな強化が見られたので、 SiC_y 系についてSiとC原子組成比を変化させた膜をコーティングし、曲げ強度の変化を調べた。その結果を図6に示す。圧縮応力が強く働いているSiリッチな組成ほど、曲げ強度は向上した⁽¹³⁾。

3-4 基板粗さの影響

粗さの異なるクラウンガラス基板上に、5 μm 厚のSiC膜をコーティングした場合(黒丸)とコーティングしない場合(白丸)について、両者の曲げ強度を比較した結果を図7に示す。ガラス基板表面は、種々の粒度のエミリーペーパーを用いて荒した。コーティング

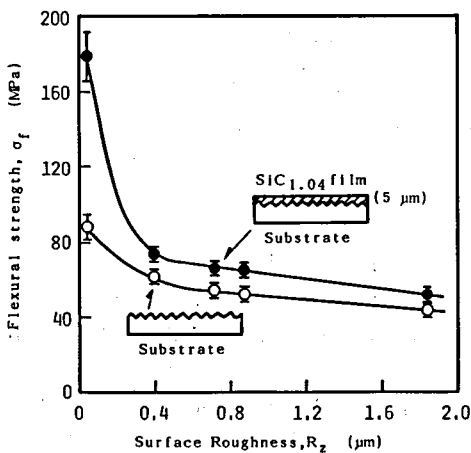


Fig. 7 Variation of the flexural strength (σ_f) as a function of surface roughness (R_z) of the crown glass substrate in both the cases of $\text{SiC}_{1.04}$ coated (\bullet) substrate (5 μm thick) and uncoated (\circ).

した基板の曲げ強度は、基板粗さが小さい時かなり向上するが、基板粗さが大きくなると急激に低下し、粗さが比較的大きい範囲ではコーティングしていない場合と比較して10~15MPa程度の強化しかできなかった。このことは、基板表面に傷等が付く前にコーティング処理をすると効果が高いことを示している。

3-5 強化膜

前節までに示したように、セラミックスやガラス基板に圧縮の内部応力が働く膜をコーティングすると、内部応力や膜厚に比例して曲げ強度が向上し、膜厚が基板厚に対してかなり薄くても、大幅にコーティングした基板の曲げ強度を増加できることがわかった⁽¹⁴⁾。この技術は、セラミックス基板(基体)の強化法の一つとして極めて重要で、かつ、効果的であるものと思われる。本法は、曲げ強度に対する強化だけでなく、膜が基板よりも硬い材料であれば耐摩耗コーティングとして、膜が基板よりも柔らかい材料であれば緩衝用コーティングとして、着色した膜であれば装飾用コーティングとして、また、化学的に安定な膜であれば耐食性コーティングとして役立つものと思われる。

4. 総 括

プラズマ CVD 法を用いてガラス基板にアモルファス構造の SiN_xC_y 膜をコーティングし、表面圧縮応力による曲げ強度の向上を実験的に検討したところ、次のことがわかった。

- (1) ガラス基板に対しては、圧縮応力が働く SiC 組成域で曲げ強度の向上が計られ、 Si_3N_4 組成域では逆に低下した。
- (2) 1.2mm 厚のガラス基板に約 $5\mu\text{m}$ の SiC 膜をコーティングしたところ、基板全体の曲げ強度は、何もコーティングしていない場合と比較して、約 2 倍に向上した。
- (3) 最大の曲げ強度の強化は $R_x=0.7$ の $\text{SiN}_{0.40}\text{C}_{0.72}$ 組成膜の時に得られ、約 $5\mu\text{m}$ のコーティングより曲げ強度は約 2.4 倍まで高めることができた。
- (4) 曲げ強度は表面の粗い基板(または表面クラックが入った基板)にコーティングしても大きく向上できず、表面粗さの小さい基板に対して効果的であった。

参 考 文 献

- (1) S.I. WARSHAW, Ceram. Bull. 36 (1957) 28.
- (2) D.J. GREEN, J. Mater. Sci. 19 (1984) 2165.
- (3) H.P. KIRCHNER, "Strengthening of Ceramics", Marcel Dekker Inc. (1979), 13.
- (4) A.L. ZIJLSTRA and A.J. BURGGRAAF, J. Non-Cryst. Solids 1 (1968) 49.
- (5) M.E. NORDBERG, E.L. MOCHEL, H.M. GARFINKEL and J.S. OLCOTT, J. Am. Ceram. Soc. 47 (1964) 215.
- (6) H.P. KIRCHNER and R.M. GRUVER, J. Am. Ceram. Soc. 49 (1966) 330.
- (7) D.A. DUKE, J.E. MEGLES, J.F. MACDOWELL and H.F. BOPP, J. Am. Ceram. Soc. 51 (1968) 98.
- (8) M.V. SWAIN, J. Mater. Sci. 15 (1980) 1577.
- (9) K. KAMATA, Y. MAEDA and M. MORIYAMA, J. Mater. Sci. Lett. 5 (1986) 1051. 鎌田喜一郎, 前田祐二, 安井寛治, 森山 実, 窯協, 94 (1986), 12.
- (10) K. KAMATA, N. AIZAWA and M. MORIYAMA, J. Mater. Sci. Lett. 5 (1986) 1055.

- (11) 作花濟夫, 境野照雄, 高橋克明, ガラスハンドブック, 朝倉書店 (1975) 484.
- (12) B.R. LAWN and E.R. FULLER, J. Mater. Sci. 19 (1984) 4061.
- (13) K. KAMATA, N. AIZAWA, Y. MAEDA and M. MORIYAMA, World Congress on Hightech Ceramics (6th CIMTEC) (1987) 2649.
- (14) M.MORIYAMA and K. KAMATA, J. Mater. Sci. Lett. 6 (1987) 1141.