

## 金属アルコキシドを用いるコーティング膜の 性質に関する研究

山本 雄二・神谷 寛一\*・作花 済夫\*

( セントラル硝子(株) 松阪研究所 )  
(\* 三重大学 工学部 工業化学科 )

金属アルコキシド溶液を用いてガラス基板上に作製したコーティング膜の性状に対するコーティング条件の影響を検討した。SiO<sub>2</sub>, 98 SiO<sub>2</sub>・2 TiO<sub>2</sub>, 95 SiO<sub>2</sub>・5 TiO<sub>2</sub> 及び 78.3 SiO<sub>2</sub>・1.7 TiO<sub>2</sub>・20 CuO の組成になるように調製した溶液をソーダ石灰シリカガラス基板上に浸漬法で塗布し、乾燥後、加熱することによって膜を得た。塗布時期(溶液調製後、塗布までの時間): 1 時間~2 日、及び乾燥時間: 1 分~1 時間の範囲では、どちらも短いほど外観の優れた膜が得られた。この方法で 0.1~0.3 μm の透明で均一な膜を作ることができた。また、増粘剤を添加すると 0.5 μm まで作製が可能であるが、それ以上の膜では、クラック、白い曇り(微細なクラックによる)、はく離の膜などの欠陥が生じた。透明で均一な膜の引っかかり強度は基板ガラスの引っかかり強度以上であり、加熱温度か加熱時間が増すと増加した。透明で均一な SiO<sub>2</sub> 膜の基板ガラスに対する接着力は 100 kg/cm<sup>2</sup> 以上であった。

(1981 年 6 月 1 日受付)

### Study on the Properties of Coating Films Prepared from Metal Alkoxides

Yuji YAMAMOTO, Kan-ichi KAMIYA\* and Sumio SAKKA\*

( Matsuzaka Research Center, Central Glass Co., Ltd.  
Meiwa-cho, Taki-gun, Mie 515-03  
\* Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, Mie University )

Transparent and homogeneous coating films of the compositions SiO<sub>2</sub>, 98 SiO<sub>2</sub>・2 TiO<sub>2</sub>, 95 SiO<sub>2</sub>・5 TiO<sub>2</sub> and 78.3 SiO<sub>2</sub>・1.7 TiO<sub>2</sub>・20 CuO in mol% were prepared by immersing a soda-lime glass substrate into metal alkoxide solutions, pulling it up, drying and heating. Effect of preparation conditions on the properties of films was examined. The time for hydrolysis of the solution, that is, interval between preparation of the solution and its application, and the drying time were varied from 1 h to 2 d and from 1 min to 1 h, respectively. The films of 0.1~0.3 μm in thickness were transparent and homogeneous when the time for hydrolysis of the solution and drying time were short. The thickness of the films could be increased up to 0.5 μm by adding a viscosity-increasing agent to the solution. Defects such as crack, opaqueness or peeling off were observed when the film was thicker than 0.5 μm. Scratch strength of the films was higher than that of the glass substrate and increased with increasing heating temperature and heating time. Adhesive strength of the SiO<sub>2</sub> film was higher than 100 kg/cm<sup>2</sup>.

[Received June 1, 1981]

**Key-words:** Metal alkoxide, Coating film, Viscosity-increasing agent, Scratch strength, Adhesive strength

#### 1. 緒 言

ガラス表面に別のガラスをコーティングすると基板のガラスの化学的耐久性や機械的強度を向上させ、光の反射率や吸収係数を変化させることが可能である。金属ア

ルコキシド溶液を用い、浸漬法によって塗布すると、比較的低い温度でコーティング膜を形成させることができる。

金属アルコキシドを用いるガラス基板へのコーティン

グについてはこれまでも幾つかの研究がなされている。Schröder は  $\text{TiO}_2$  及び  $\text{SiO}_2$  膜の詳細な研究を行い、無反射コーティングなどへの応用を図った<sup>1)</sup>。Dislich は多成分系の膜がこの方法によって作製できることを示した<sup>2)</sup>。新保らは  $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  系の膜の作製条件と得られた膜の性状の関係を調べ、光ファイバーのクラッド用ガラスとしての可能性を検討した<sup>3)</sup>。野上と守屋は  $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$  系及び  $\text{SiO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  系の膜の生成過程を調べ、耐アルカリ性を測定した<sup>4)</sup>。しかし、透明で均一な膜を調製するための条件はまだ十分明らかにされていない。

本研究では、金属アルコキシドから浸漬法によって透明で均一なコーティング膜を作ることを目的として、 $\text{SiO}_2$ 、 $98\text{SiO}_2 \cdot 2\text{TiO}_2$ 、 $95\text{SiO}_2 \cdot 5\text{TiO}_2$  及び  $78.3\text{SiO}_2 \cdot 1.7\text{TiO}_2 \cdot 20\text{CuO}$  の組成の膜を作製し、外観（透明性、均一性）、膜厚、接着強度及び引っかかり強度に及ぼすコーティング条件の影響を検討した。今回検討した組成についての実験結果は、他の組成の膜を作る際にも適用できるものと考えられる。

## 2. 実験方法

### 2.1 コーティング膜の作製

コーティング膜の作製は、図1に示すように、金属アルコキシド溶液の調製、溶液の塗布及び乾燥、加熱の3段階からなっている。

#### 2.1.1 溶液の調製

表1に実験した組成（揮発物がなくなったときの酸化物組成）と溶液を作るための原料の調合組成を示す。エチルシリケート  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、またはエチルシリケートとチタンイソプロポキシド  $\text{Ti}(\text{O iso C}_3\text{H}_7)_4$ （いずれも和光純薬製）をひょう取し、これにエタノール（表1の量の半分）を加えて混合した。更に水及び塩酸（塩酸は  $\text{SiO}_2$  組成にのみ添加）を残りのエタノールに溶かして加

え混合した。エタノールは  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  と水を混和させるためと、 $\text{Ti}(\text{O iso C}_3\text{H}_7)_4$  を含む溶液に水を添加する時に加水分解が急速に起こって沈殿が生じるのを防ぐために用いた。塩酸を加えたのは  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  の加水分解を促進させるためである。

$\text{Ti}(\text{O iso C}_3\text{H}_7)_4$  の加水分解反応は非常に速いので、これを含む金属アルコキシド溶液の加水分解には塩酸を加える必要はなく、また水のエタノール溶液の添加も少量ずつ時間をかけて行う必要があった。こうすると濁りのない黄色溶液が得られた。

$\text{CuO}$  を含む組成のための溶液（No. 5）は上記の方法で調製した  $98\text{SiO}_2 \cdot 2\text{TiO}_2$  組成のための溶液に  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  を加え、かくはんして完全に溶かして作った。

No. 2 の溶液には  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  に対してモル比で 0.3~0.6 倍のグリセリン、0.7~2.7 倍のエチルエーテル及び 5~20 g のヒドロキシポリプロピレンセルロース溶液（1 wt% エタノール溶液）をそれぞれ加えて溶液粘度を変化させ、溶液粘度の膜厚及び膜の外観に及ぼす影響を調べた。

これらの溶液を混合後1時間かくはんし、ガラス製ビーカーに入れ、アルミはくで覆い室内に静置した。

#### 2.1.2 塗布

溶液の塗布は浸漬法で行った。顕微鏡用スライドガラス（ソーダ石灰シリカガラス製）を基板にして、金属アルコキシド溶液に浸漬し、その後直ちに引き上げた。引き上げ速度は特に指定しないときは 1.5 mm/s とした。浸漬前に基板をエタノールで洗浄した。

#### 2.1.3 乾燥及び加熱

スライドガラスを金属アルコキシド溶液から引き上げた後、温度 26~29°C、湿度 88~92% の大気中で一定時間乾燥し、500°C の電気炉で加熱した。加熱後炉外で放冷した。

### 2.2 膜厚、引っかかり強度及び接着強度の測定

膜厚は小坂研究所製 SE-3 B 型万能表面形状測定器を用いて測定した。このため基板の一部をコーティングし

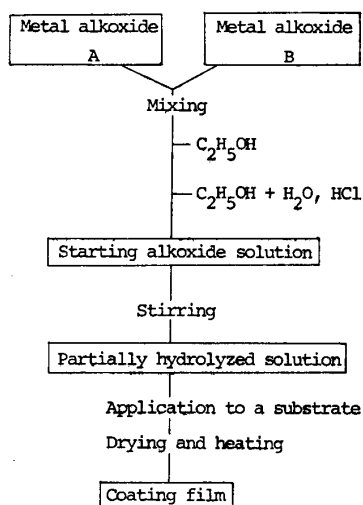


Fig. 1. Schematic diagram showing preparation of a coating film from metal alkoxides.

Table 1. Amounts of raw materials for metal alkoxide solutions.

No.	Oxide composition (mole ratio)	$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (gr)	$\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ (gr)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}^*$ (gr)	$\text{H}_2\text{O}$ (gr)	$\text{HCl}^{**}$ (gr)	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (gr)
1	$\text{SiO}_2$	25	-	37.6	23.5	0.3	-
2	$\text{SiO}_2$	15	-	10.1	2.6	1.1	-
3	$98\text{SiO}_2 \cdot 2\text{TiO}_2$	24.3	0.7	37.6	23.5	-	-
4	$95\text{SiO}_2 \cdot 5\text{TiO}_2$	23.3	1.7	37.6	23.5	-	-
5	$78.3\text{SiO}_2 \cdot 1.7\text{TiO}_2 \cdot 20\text{CuO}$	48.6	1.4	75.2	46.8	-	14.4

\* Concentration: 95 wt%

\*\* Concentration: 35 wt%

ないにおいて段差を作り、測定器の触針を膜上から段差の部分を経て基板上まで進行させて段差を測定し、得られた値を膜厚とした。

引っかかり強度は自作の天びん型の引っかかり強度計により測定した。天びん的一端につけた先端径約  $18\ \mu\text{m}$  のダイヤモンド針を  $1\sim 10\ \text{g}$  の範囲の荷重で押しつけながらコーティング膜を約  $5\ \text{mm/s}$  の速さでゆっくり動かし、膜に傷がつかない最大荷重を求め、引っかかり強度の値とした。

膜の基板への接着力は、底面積  $3.1\ \text{mm}^2$  の鉄の棒を瞬間接着剤で膜に接着し、この棒につるしたかごに粒状の鉛を入れる方法で荷重をかえ、鉄の棒が離れるときの荷重を求める方法により測定した。

### 2.3 コーティング膜の外観の判定

コーティング膜の外観の良否を4段階に分けて目視により判定した。透明で濁りのない均一な膜をAランク、白く曇ったり、りん片状に割れたり、はく離したものをDランクとし、それらの中間でAランクに近いものをBランク、Dランクに近いものをCランクとした。

## 3. 結果と考察

### 3.1 コーティング膜の外観

透明・均一で強固なコーティング膜を得るためには、

① 金属アルコキシド溶液の基板ガラスへのぬれが良くて均一な塗布が可能であり、② この塗布膜が乾燥により均一なゲル状の膜となり、③ ゲル状の膜が加熱により、均一で透明な酸化物膜に変わること、が必要である。本研究で使用した金属アルコキシド溶液の基板ガラスに対するぬれは良好で調製時に  $1\sim 2$  時間かくはんして塗布すれば均一な塗布膜を得ることができた。これは金属アルコキシドの加水分解により基板との結合に必要なOH基が生成し、基板との結合が生じるためと思われる。

以下にコーティング膜の外観に対するコーティング条件の影響を記す。

No. 1, 3, 4 及び 5 のコーティング膜の塗布時期（溶液調製後塗布までの時間、すなわち、金属アルコキシドの加水分解時間で、ピーカーをアルミはくで覆ったときから計るものとする）をパラメーターとし、乾燥時間を変化させた時の外観の良否を図2に示す。各組成について塗布時期は1時間、1日、2日とした。なお、図には各塗布時期での溶液の粘度の測定値を記してある。大体において塗布時期が早く粘度が小さいほど外観が優れており、塗布時期が遅く粘度が高くなると加熱時にりん片状のはく離や微細なクラックによる白い曇りが生じる傾向が見られた。これは加水分解、脱水重合が進行して粘度が高くなった溶液では基板ガラスとの結合に必要なOH基の数が減って基板との結合力が弱くなるためと思われ

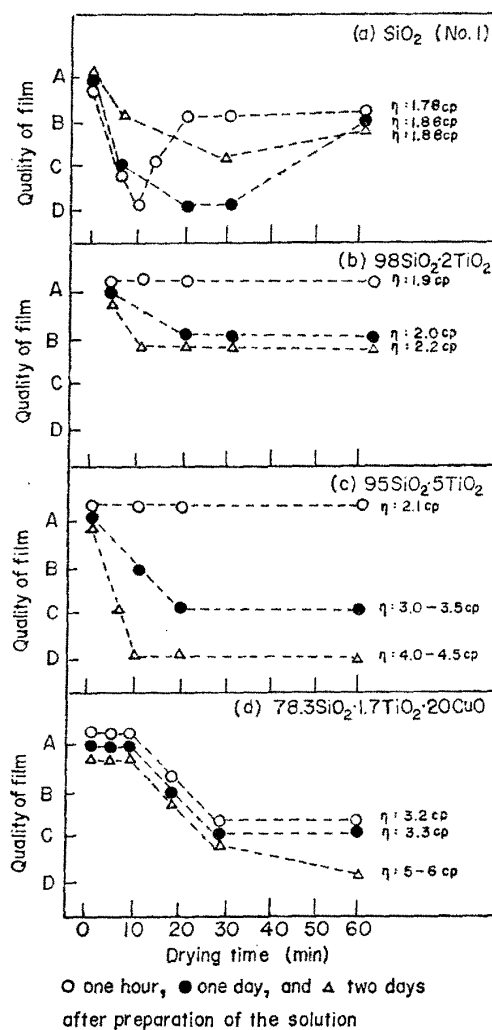


Fig. 2. Change of the quality of film with drying time. The interval between preparation of the solution and its application is taken as a parameter.

- A : Transparent and homogeneous
- B : Intermediate quality (close to A)
- C : Intermediate quality (close to D)
- D : Opaque or with cracks

る。

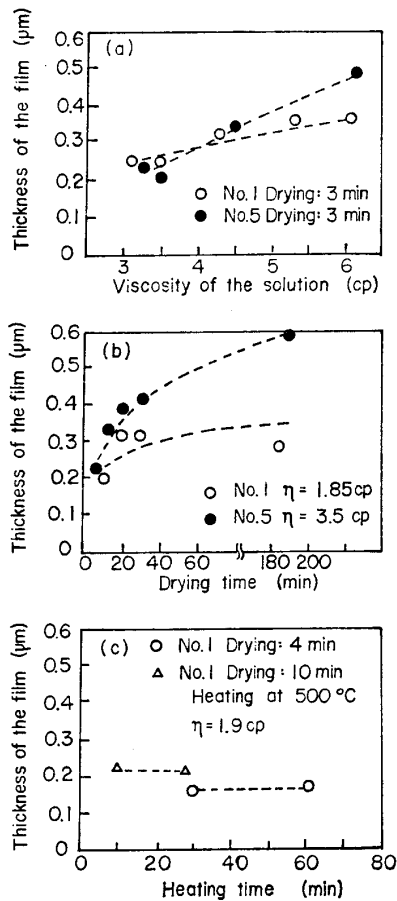
乾燥時間が  $1\sim 2$  分であれば塗布時期が遅くても外観の優れた膜が得られた。乾燥時間が長くなると加熱後の膜に微細なクラックが生じる傾向があった。これは膜の表層部のゲル化が速く進行するため加熱時に内部のエタノールや水が膜外に逃げにくくなり、それが原因で応力が生じるためと思われる。

### 3.2 コーティング膜の膜厚

コーティング条件の中で膜厚に影響する主な因子として、① 溶液の組成・粘度、② 引き上げ速度、③ 乾燥時間、④ 加熱の温度及び時間、が考えられる。これらの影響を以下に記す。

#### (i) 塗布時期、乾燥時間及び加熱時間

図3に膜厚に対する溶液粘度、乾燥時間及び加熱時間の影響を示す。(a)に示すように、塗布時期を遅くして



**Fig. 3.** Change of thickness of  $\text{SiO}_2$  and  $78.3 \text{ SiO}_2 \cdot 1.7 \text{ TiO}_2 \cdot 20 \text{ CuO}$  films with (a) viscosity of solution, (b) drying time and (c) heating time. (a) and (b) : heating at  $500^\circ\text{C}$  for 60 min, (c) : heating at  $500^\circ\text{C}$

溶液の粘度を増すと加熱後の膜厚は増す。これはアルコールや水等の蒸発により溶液の濃度が増すため、また、溶液の粘度が増大して基板に付着する溶液の量が増すためと考えられる。しかし、 $\text{SiO}_2$  組成では粘度が約 4 cp 以上になると膜の品質が著しく低下した (C ランク)。また、No. 5 の組成でも約 5.5 cp 以上になると膜の品質が低下した (B ランク)。したがって、この方法では品質の優れた  $0.3 \mu\text{m}$  以上の厚い膜を作ることはできなかった。

(b) に示すように No. 1, No. 5 の組成とも乾燥時間が長くなると膜厚が増す傾向が見られる。これは乾燥中に加水分解及び脱水重合が進み<sup>4)</sup>、乾燥時間が長くなるにつれて加熱時に蒸発する金属アルコキシドが少なくなるためと考えられる。また、No. 1 と No. 5 の組成で乾燥時間の影響が異なるのは、乾燥中の加水分解あるいは脱水重合の進み方が両者で異なるためと考えられる。しかし、膜厚が  $0.5 \mu\text{m}$  以上になった膜には微細なクラックやはく離が生じ、乾燥時間を長くしても優れた厚い膜を作ることはできなかった。

(c) に示すように、加熱時間の影響については  $\text{SiO}_2$  組成の膜を  $500^\circ\text{C}$  で加熱した場合、10 分~1 時間の範

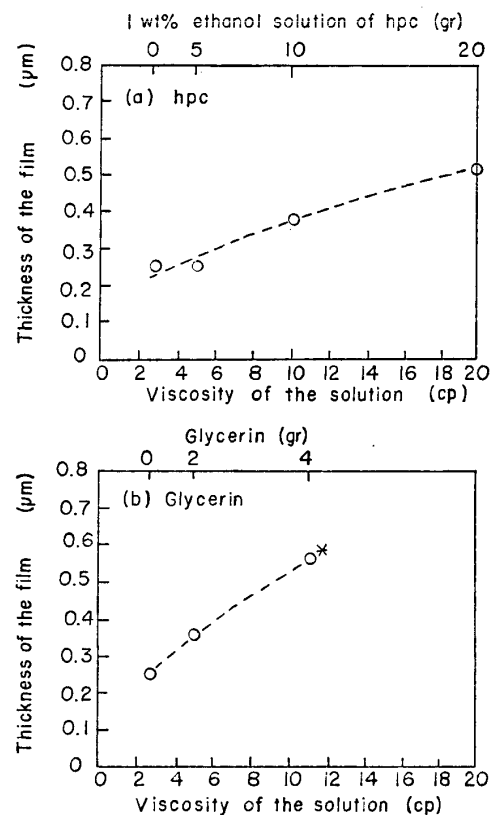
囲で加熱時間を変化しても著しい変化は見られず、10 分の加熱で膜の体積収縮はほぼ完了しているものと思われる。

### (ii) 溶液組成及び添加物の影響

溶液組成を変えるか添加物を加えるかして溶液粘度を変えたときの膜厚及び膜の外観に対する影響を以下に記す。なお、コーティング条件は塗布時期：1~2 時間、乾燥時間：1~3 分、加熱： $500^\circ\text{C}$  で 1 時間、である。

表 1 の No. 2 の調合組成のうちエタノールの量を  $20.0 \text{ g}$  から  $40.0 \text{ g}$  に増すと溶液の粘度は  $2.8 \text{ cp}$  から  $1.9 \text{ cp}$  に低下して、膜厚は約  $0.2 \mu\text{m}$  から約  $0.1 \mu\text{m}$  に減少した。No. 2 の溶液にエチルエーテルを  $3.6 \text{ gr}$ ,  $7.2 \text{ g}$  及び  $14.4 \text{ g}$  加えると粘度は  $2.7 \text{ cp}$ ,  $2.0 \text{ cp}$ ,  $1.6 \text{ cp}$  と低くなり、膜厚はそれぞれ  $0.25 \mu\text{m}$ ,  $0.24 \mu\text{m}$ ,  $0.18 \mu\text{m}$  と少しずつ薄くなった。また、膜の外観は非常に良好になった。

図 4 に No. 2 の調合組成の溶液に hpc のエタノール溶液及びグリセリンを加えた時の膜厚に対する効果を示す。hpc の 1 wt% エタノール溶液を  $20 \text{ g}$  加えると溶液の粘度が約  $20 \text{ cp}$  に増し、約  $0.5 \mu\text{m}$  の膜を作ることができた。この膜は良質で透明均一であった。グリセリンを加えると溶液の粘度が増し、膜厚も増す。4 g の添



**Fig. 4.** Thickness of  $\text{SiO}_2$  (No. 2) film as a function of viscosity of the solution to which hydroxypropyl cellulose solution or glycerin was added.

\* Rank of the film quality : C (A little opaque or with some cracks)

加で膜厚は  $0.55 \mu\text{m}$  になったが、膜の質は良くなかった。水の量の影響については、No. 2 の組成のエタノールの量を  $20 \text{ g}$  とした溶液において、水の量を  $1.3\sim 6 \text{ g}$  と変えても粘度は  $2.6\sim 3.0 \text{ cp}$  と余り変化せず、膜厚も約  $0.2 \mu\text{m}$  とほとんど変化しなかった。また、膜の外観もほとんど変わらなかった。しかし、 $12\sim 24 \text{ g}$  に増すと微細なクラックやりん片状のはく離が生じた。

### (iii) 引き上げ速度

No. 2 の溶液組成でエチルエーテルを加えたものについて、引き上げ速度を  $1.5 \text{ mm/s}$  から  $3.0 \text{ mm/s}$  に上げて膜を作ったところ、前記のエチルエーテルの添加量に対して、それぞれ  $0.35 \mu\text{m}$ ,  $0.27 \mu\text{m}$ ,  $0.25 \mu\text{m}$  といくらか厚くて<sup>1)</sup> 非常に良質な膜を作ることができた。

### 3.3 引っかかり強度

図 5 に  $\text{SiO}_2$  組成 (No. 1) について引っかかり強度と加熱温度 (a), 及び加熱時間 (b) の関係を示す。  $150^\circ\sim 500^\circ\text{C}$  の範囲で  $\text{SiO}_2$  膜の引っかかり強度は加熱温度が高くなるにつれて増加した。また、加熱温度  $500^\circ\text{C}$  のとき加熱時間が長くなるにつれて増加した。  $500^\circ\text{C}$  で 30 分加熱した  $\text{SiO}_2$  膜の引っかかり強度は塗布時期が遅くなるにつれて低下し、  $500^\circ\text{C}$  で 1 時間加熱した No. 5 の組成の膜でも同様の結果が得られた。

加熱温度の高いほど、また時間の長いほど、引っかかり強度が高くなるのは、膜の酸化物への変換が加熱によって次第に進むためと考えられる。また、塗布時期が遅くなると引っかかり強度が低くなるのは、溶液の脱水重合が進むと基板ガラスと結合するのに必要な溶液中の OH 基の数が減少し膜と基板ガラスとの結合が弱くなるためと推定される。

引っかかり強度とコーティング膜の組成の関係を調べると、  $500^\circ\text{C}$  で 1 時間加熱した膜について傷のつかない最大荷重は、  $95 \text{ SiO}_2 \cdot 5 \text{ TiO}_2$  ではスライドガラスの  $7.3 \text{ g}$

と同程度であったが、他の三つの組成では  $8.5\sim 9.5 \text{ g}$  と若干高かった。

### 3.4 接着力

塗布時期が 1 日または 2 日、加熱温度が  $300^\circ\sim 500^\circ\text{C}$ 、加熱時間が 10 分～1 時間の種々の条件で作製した透明で均一な  $\text{SiO}_2$  膜 (No. 1) について測定した。これらすべての場合に約  $100 \text{ kg/cm}^2$  で治具と接着剤の間がはく離した。それ以上の荷重を加える測定は不可能であったので、コーティング膜の接着力は  $100 \text{ kg/cm}^2$  以上であるとした。自動車の防曇用熱線の電極のはんだ付けの接着強度は  $30 \text{ kg/cm}^2$  であり<sup>5)</sup>、ガラス基板に蒸着した Al 薄膜の接着力は  $4 \text{ kg/cm}^2$  であり<sup>6)</sup>、圧力センサー用 Si 片のホウケイ酸ガラスパイプとの加熱接合部の接着強度は  $50 \text{ kg/cm}^2$  以上である<sup>7)</sup> ことが知られているが、これらと比べると金属アルコキシドから作製したコーティング膜と基板ガラスの接着強度は著しく大きく、接着が強固であることが分る。

## 4. 総 括

金属アルコキシド溶液を用い浸漬法によってガラス基板上に作製した  $\text{SiO}_2$ ,  $98 \text{ SiO}_2 \cdot 2 \text{ TiO}_2$ ,  $95 \text{ SiO}_2 \cdot 5 \text{ TiO}_2$  及び  $78.3 \text{ SiO}_2 \cdot 1.7 \text{ TiO}_2 \cdot 20 \text{ CuO}$  の組成のコーティング膜の性状に対するコーティング条件の影響を検討し以下の結果を得た。

(1) 上記の組成となるように選んだ金属アルコキシドにエタノールと水を加えて溶液を作製した。  $\text{SiO}_2$  組成の場合には加水分解促進のため HCl をエタノールで希釈して加えた。CuO の原料は  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$  を使った。これらの溶液を 1～2 時間かくはん後、浸漬法によってガラス基板に塗布し、1～3 分間大気中で乾燥後加熱することによって透明均一で膜厚が  $0.1\sim 0.3 \mu\text{m}$  のコーティング膜を作ることができた。溶液調製から塗布までの時間が長い、乾燥時間が長すぎるとクラック、白い曇り、はく離等の欠陥が生じる傾向があった。

(2) 金属アルコキシド溶液に hpc のエタノール溶液を加えることによって膜厚を  $0.5 \mu\text{m}$  まで増すことができた。膜厚をそれ以上厚くするために溶液の粘度が高くなるまで放置するか、増粘剤を増すと、加熱時にコーティング膜にクラック、白い曇り、はく離等の欠陥が生じた。

(3)  $500^\circ\text{C}$  で 1 時間加熱した  $\text{SiO}_2$ ,  $98 \text{ SiO}_2 \cdot 2 \text{ TiO}_2$  及び  $78.3 \text{ SiO}_2 \cdot 1.7 \text{ TiO}_2 \cdot 20 \text{ CuO}$  膜の引っかかり強度はスライドガラスより強く、  $95 \text{ SiO}_2 \cdot 5 \text{ TiO}_2$  膜の引っかかり強度はスライドガラスと同程度であった。加熱時間が長いほどまた加熱温度が高いほど引っかかり強度は増加した。

(4) 透明で均一な  $\text{SiO}_2$  膜のガラス基板への接着力

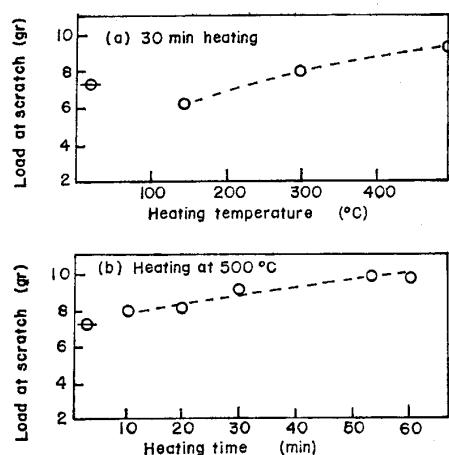


Fig. 5. Scratch test of coating films of  $\text{SiO}_2$  composition (No. 1). Drying: 1～3 min, Interval between preparation of the solution and its application: 2～4 h, ⊗: substrate before coating.

は  $100 \text{ kg/cm}^2$  以上であった。

### 文 献

- 1) H. Schröder, "Physics of Thin Films 5", Academic Press, New York, (1969) p. 87.
- 2) H. Dislich, *Glastechn. Ber.*, **44**, 1 (1971).
- 3) 新保 優, 丹沢勝二郎, 横田良助, 第 15 回窯業協会ガラス部会講演要旨集. (1975) p. 55
- 4) 野上正行, 守屋喜郎, 窯協, **85**, 59 (1977), 野上正行, 守屋喜郎, 窯協, **85**, 448 (1977).
- 5) 中嶋 弘, 牧田研介, 森本 博, 窯協, **89**, 89 (1981).
- 6) L.E. Collins, J.G. Perkins and P.T. Strout, *J. Appl. Phys.*, **36**, 237 (1965).
- 7) 大野克弘, 利田賢二, 第 21 回窯業協会ガラス討論会講演要旨集 (1980) p. 19.

### ノート・Note

## ホットプレス $\text{Si}_3\text{N}_4$ の曲げ破壊におけるき裂進展速度

松末勝利・高原北雄・磯部俊夫・橋本良作

(航空宇宙技術研究所)

(1981 年 9 月 18 日受付)

### On the Crack Velocity at the Bending Fracture of Hot-pressed Silicon Nitride

Katsutoshi MATSUSUE, Kitao TAKAHARA, Toshio ISOBE and Ryosaku HASHIMOTO

(National Aerospace Laboratory  
1880, Jindaiji-machi, Chofu-shi 182)

[Received September 18, 1981]

**Key-words** : Crack velocity, Crack propagation, Bending fracture test, Fracture strength, Hot-pressed  $\text{Si}_3\text{N}_4$

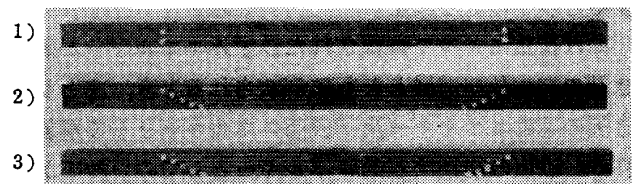
#### 1. 緒 言

ガラスを対象とした高速破壊の研究は以前から行われており<sup>1)</sup>, き裂の進展速度, き裂の分岐とその力学的考察, 更に動的破壊靱性等についても研究が進められている<sup>2)</sup>. また, き裂進展速度の測定法については, ガラス破面に出現するワルナー線を利用する従来の方法, 抵抗グリッド法<sup>3)</sup> 及び高速デジタルプロセッシング技術を応用した新しい方法<sup>4)</sup> 等が開発されている. しかしこれらの方法が高強度セラミックスの高速破壊現象に適用された例は極めて少ない. 本報では, き裂進展速度の測定法として, 市販の水晶振動子及び IC カウンターを利用したデジタル計測法を開発し, これを用いて, 試験片表面に蒸着された多数の導線が曲げ破壊き裂の進展によって順次切断されるとききの時間を計測して, き裂の進展速度を求め, 高強度セラミックスの曲げ破壊時におけるき裂の進展挙動について考察した.

#### 2. 実験及び結果と考察

試験片としてホットプレス  $\text{Si}_3\text{N}_4$  から製作した  $5 \times 5$

$\times 110 \text{ mm}$  の角棒を使用した. 試験片の全表面にクロムを真空蒸着した後ケミカルエッチングにより所定の線を導線として残した. 図 1 に蒸着, エッチング後の試験片の写真を示す. 導線の幅は  $0.1 \text{ mm}$ , 厚さは導線端子間の電気抵抗 (約  $20 \text{ k}\Omega$ ) から推定すると約  $40 \text{ \AA}$  である. 導線の蒸着模様は曲げ破壊モードを参考にして決定した. 破壊試験には支点間距離  $60 \text{ mm}$  及び  $100 \text{ mm}$  の 3 点曲げ試験法を採用した. 試験には島津万能試験機 (RS-2 型) を用い負荷は手動で行った. 破壊時のクロスヘッドスピードは, 約  $0.03 \sim 0.05 \text{ mm/min}$  である.



**Fig. 1.** Chromium vapor deposited grids on the specimen surfaces.

(1) Upper surface, (2) Front surface, (3) Under surface, dimension ;  $5 \times 5 \times 110 \text{ mm}$