

# 異種材料の界面を有する部材の破壊強度に関する研究

2018年 9月

荒井 雅嗣

# 異種材料の界面を有する部材の破壊強度に関する研究

荒井 雅嗣

システム情報工学研究科

筑波大学

2018年 9月

# 異種材料の界面を有する部材の破壊強度に関する研究

## 目 次

第1章 緒言 .....	1
1.1 研究の背景 .....	1
1.2 研究の目的 .....	5
1.3 本論文の構成 .....	8
第2章 構造部材を対象とした接着接合の強度特性 .....	10
2.1 はじめに .....	10
2.2 実験方法 .....	10
2.3 実験結果と考察 .....	13
2.3.1 接着剤の縦弾性係数と線膨張係数 .....	13
2.3.2 接着強度 .....	13
2.3.3 接着継手の破壊機構 .....	19
2.3.4 界面はく離開始条件 .....	20
2.3.5 応力特異場パラメータを用いた接着界面の残留応力評価 .....	28
2.4 接着界面の強度設計における留意点 .....	33
2.5 結 言 .....	34
第3章 ポリイミド被覆した石英製小径パイプの強度特性 .....	35
3.1 はじめに .....	35
3.2 実験方法 .....	37

3.3 実験結果と考察 .....	42
3.3.1 キャピラリの引張強度 .....	42
3.3.2 ポリイミド被覆の効果 .....	43
3.3.3 ポリイミド被覆表面のき裂進展 .....	44
3.4 樹脂被覆界面の界面強度に関する留意点 .....	52
3.5 結 言 .....	54
第4章 半導体製造装置のセラミックス溶射膜の強度特性 .....	55
4.1 はじめに .....	55
4.2 実験方法 .....	57
4.3 実験結果と考察 .....	63
4.3.1 アルミナ溶射膜の物性 .....	63
4.3.2 アルミナ溶射膜の曲げ強度 .....	63
4.3.3 アルミナ溶射膜の耐熱強度 .....	64
4.3.4 アルミナ溶射膜の残留応力 .....	65
4.4 アルミナ溶射膜界面の強度設計に関する留意点 .....	74
4.5 結 言 .....	76
第5章 腐食層を有するセラミックスの強度特性 .....	77
5.1 はじめに .....	77
5.2 実験方法 .....	78
5.3 実験結果と考察 .....	80
5.3.1 塩酸・水酸化ナトリウム水溶液における $\text{Al}_2\text{O}_3$ と $\text{Si}_3\text{N}_4$ の腐食劣化挙動...	80
5.3.2 塩酸水溶液における組成の異なる $\text{Si}_3\text{N}_4$ の腐食劣化挙動 .....	93
5.4 セラミックス腐食層界面の強度設計に関する留意点 .....	101
5.5 結 言 .....	102
第6章 結 論 .....	103

参考文献 .....	107
関連発表論文 .....	114
謝辞 .....	115

# 第1章 緒 言

## 1.1 研究の背景

一般に界面とは異種材料の接合面で、その接合法を列挙すると、ボルト・ピン・リベット・焼嵌め等による「機械的結合」、有機・無機接着剤を用いた「接着」、ろう付・拡散接合・溶接等による「溶接・化学的接合」等に分類できる<sup>1)</sup>。このような手法で接合した構造部材では、たとえば、接着接合により振動吸収性・絶縁性等の多機能性の点だけでなく、リベットと接着剤の併用により応力集中を低減できる等の利点がある。また、溶接・化学的接合での異種材料の被覆により耐食性・絶縁性・耐摩耗性等の機能性を有することも可能となる。

しかし、異なる材料を接合している界面内は機械的・化学的な特性が界面で不連続になる。そのため、界面の力学的な特徴として、界面端の応力が理論上無限大、残留応力や応力集中の発生等が挙げられる<sup>1)2)</sup>。たとえば、リベット接合を採用した英国の航空機（コメット）では、1954年に機械的結合をした窓コーナー近傍のリベット部での応力集中により疲労破壊が生じ、空中分解に至ったケースがある<sup>3)~5)</sup>。このケースでは、機体の全体構造ではなく輪切りにした胴体を用いて疲労試験を行ったため、窓コーナー近傍に過大な圧力が生じて引張塑性変形が起こり、さらに荷重を除荷した際に窓コーナー周囲の弾性部分の拘束により圧縮残留応力場となった。その結果、疲労寿命が長くなり、試験段階で疲労破壊が生じることを予測できなかった。したがって、界面を有する部材の強度評価では、機械的結合のリベット部のみならず界面を有する部材から構成される構造部材として考え、稼働中の負荷やその変動を把握した上で、界面を含めた構造部材としての破壊機構を解明しておくことが重要である。また、樹脂モールドされた半導体パッケージでは、熱膨張係数の異なる樹脂と半導体チップとの界面のはく離進展により、破損が生じるケースがある<sup>6)~8)</sup>。界面のはく離発生のし易さは樹脂の材質だけでなく、モールドする時の製法等の条件も影響して変化する。そのため、近年では樹脂の流動・硬化・熱・応力を連成させたシミュレーションが開発<sup>9)</sup>され、半導体パッケージの形状・寸法・負荷に基づく視点だけでなく接合

プロセスを反映させた破壊強度の評価も進められている．このように，異種材料の破壊強度を明らかにすることは，構造部材や精密機器における強度信頼性向上のために必要不可欠であり，現在でも異種材料の破壊強度に関して，数多くの研究がなされている．本研究でも，これまでに薄板や薄膜からなる樹脂界面とした接着接合や樹脂被覆と，セラミックス界面であるセラミックス溶射膜やセラミックス腐食層からなる 4 つの界面を対象として破壊強度の評価を進めてきた．

一つ目の界面の対象とした接着接合は，航空機，自動車，鉄道，家電品等の構造物の接合法として適用されている<sup>10)~15)</sup>．接着接合は軽量化や振動吸収などの利点により，航空機では固定翼のアルミニウム外板等の各部に適用され，米国連邦規格 (MM-A-132A) のように接着剤・接合法に関する規則も確立されている．また，自動車分野では地球温暖化防止の点から，剛性・強度と軽量化の両立を図るためにアルミ合金や繊維強化プラスチック等の材料を組み合わせた構造の開発・研究<sup>13)~15)</sup>が進められており，その異種材料の接合法として接着剤が必要不可欠となっている．

二つ目の界面の対象として，ポリイミド被覆を有する石英製小径パイプの破壊強度について検討した．石英製細線や石英製小径パイプの代表製品は，伝送媒体として普及している光ファイバである．光ファイバの製法は母材を炉内で 2000℃ 以上に加熱後に線引きする手法<sup>16)</sup>が一般的である．光ファイバの強度は，不純物が少なく，内部に気泡を含まない母材を高温で線引きすることで，光ファイバの内部と表面は無欠陥となり，ほぼ理論値に近い値 5GPa<sup>17)18)</sup>となる．近年では，石英は光学特性や加工精度が良い点から，精密機器等に石英製の小径パイプとして適用されている．たとえば，DNA (Deoxyribonucleic Acid, デオキシリボ核酸) シーケンサー装置では，ポリイミド被覆した石英製小径パイプ(以下，キャピラリと記述)を分析用サンプルの流路として用いている<sup>19)20)</sup>．DNA は糖鎖に四種の塩基 (A : アデニン, G : グアニン, C : シトシン, T : チミン) が結合したものである．DNA シーケンサー装置では，キャピラリ内を電気泳動させた検体にレーザー光を照査させ，発生した励起光から塩基配列を検出する．DNA シーケンサー装置の検出部は，膨大な長さの DNA 配列の解析時間を短縮するために，キャピラリを数十本～数百本束ねた構造(キャピラリアレイ)としている．したがって，キャピラリアレイを構成するキャピラリの 1 本でも折損してしまう

と、キャピラリアレイそのものが使えなくなってしまうため、キャピラリには高い強度信頼性が必要となっている。

三つ目の界面の対象として、半導体製造装置に適用されているアルミニウムの表面に形成したセラミックス溶射膜の強度について検討した。半熔融状態の素材を高速で塗布して製作するセラミックス溶射膜は、耐熱性・耐摩耗性向上の用途のみならず、機能性膜としても活用<sup>21)</sup>されている。たとえば、半導体製造装置の分野では、アルミナを主成分としたセラミックス溶射膜をウェハ保持用のステージ（以下、静電チャックと記述）の誘電体膜<sup>22)</sup>やプラズマのアース面となる側壁表面の保護膜として適用している。半導体製造装置の代表例であるマイクロ波エッチング装置は、マイクロ波とエッチング処理室の外周部に設けた磁場コイルにより、電子サイクロン共鳴現象（ECR：Electron Cyclotron Resonance）を発生させて高密度プラズマを生成させるもので、エッチング時は、静電チャックに印加された高周波によりプラズマ中のイオンを、静電チャック上のウェハ上に引き込む<sup>23)</sup>。また、プラズマの接地面となるセラミックス溶射膜が形成したアースカバーの表面にも、プラズマ中のイオンが高速で入射する。このような半導体製造装置では、プラズマの入射に伴う熱応力でセラミックス溶射膜に割れ（クラック）が生じると、基材のアルミニウムがプラズマ中に著しく溶出するため、プラズマ特性が変化する。また、プラズマ中に伝導性の材料が溶出すると、エッチングした配線の性能劣化を引き起こす可能性もあるため、セラミックス溶射膜の強度信頼性の向上が必要となっている。これまでに、セラミックス溶射膜の破壊強度に関する研究として、残留応力の影響や基材材質の影響、製法条件の影響等の数多くの研究<sup>21),24)~26)</sup>がなされている。

四つ目の界面の対象として、プラント配管中の流量測定のための流量計のセラミックスパイプ内に腐食層が形成された際の強度劣化特性について評価した。セラミックスは、金属材料に比べて耐熱性、耐摩耗性及び耐食性に優れた材料である。特に非酸化物系の窒化ケイ素（ $\text{Si}_3\text{N}_4$ ）は線膨張係数が低く、熱伝導率も高いため耐熱衝撃性に優れており、自動車のターボチャージャローダやロッカアームチップ、風力発電の軸受け、宇宙機器の構造部材や望遠鏡等の光学部材として適用が図られている<sup>27)</sup>。しかし、窒化ケイ素は、高温水中や酸性・アルカリ性水溶液中で腐食することが報告<sup>28)~32)</sup>されており、腐食環境下での構造材料とし



て適用するためには、使用環境における耐食性及び機械的性質の変化を把握することが有用な課題となっている。

図 1.1 に、本研究で取り組んできた界面の強度設計プロセスと、研究対象とした界面との相関を示す。図に示すように、まず強度設計プロセスでは、異種材料の物性値を把握するために「物性値の測定」を行う。薄膜の場合は製法の影響でバルクの物性値と異なるため、手順として測定方法を新たに確立することも必要となる。次の工程では、「強度のばらつき評価」、「破壊機構の解明」、「残留応力の評価」を行い、最後に全ての工程での結果を踏まえて、「強度評価の指標」を決定する。ここで実環境下での破壊機構を明確にした上で、界面端での強度評価の指標を決めることが重要となる。しかし、本研究で対象とした樹脂界面である接着接合、樹脂被覆、セラミックス界面である溶射膜とセラミックス腐食層等の界面の研究では、破壊機構の解明や残留応力についての知見が充分でなく、そのため異種材料で作られた構造部材に生じる界面の破壊機構と構造部材の強度の関係が不明確であった。

研究	界面	接合方法	物性値測定	強度のばらつき	破壊機構の解明	残留応力の評価	強度評価の指標
①	樹脂界面	接着接合	●	●	○	○	●
②		樹脂被膜	●	●			●
③	セラミックス界面	溶射膜	●	●			●
④		セラミックス腐食層	●	●		●	○

● : 研究例あり    ○ : 研究例少ない

Fig1.1 Strength design process and research object

## 1.2 研究の目的

本研究では、界面の強度設計プロセスを改善することで、破壊強度の高精度な予測を可能とし、これにより構造部材や精密機器等の製品での界面の信頼性をより安全側に向上することを目的とした。具体的には、樹脂やセラミックスからなる薄板や薄膜との界面を有する構造部材の破壊強度を評価<sup>33)~37)</sup>した。

### ①家電品や鉄道車両等を対象とした接着接合の強度特性<sup>33)</sup>

接着接合の分野では強度試験法の規格化、また、接着強度の評価指標として、応力解析により得られる最大応力に基づいた強度則による方法<sup>38)39)</sup>、応力特異場パラメータによる方法<sup>40)~42)</sup>、破壊力学による方法<sup>43)</sup>などが報告されている。たとえば、応力端での応力 $\sigma(x)$ を応力特異点からの距離 $x$ と応力特異性の指数 $\lambda$ 、さらに、応力特異場の強さ $K$ の関係で表す $\sigma(x)=K/x^\lambda$ を用いた強度評価指標が報告<sup>1)40)~42)</sup>されている。また、接着強度の低下要因として、水分劣化等<sup>44)</sup>があり、これらの影響を考慮した設計基準も必要となっている。さらに、熱硬化型接着剤では、硬化時に接着剤が液状からゲル状に変化して固体となる。この時、接着界面には液状から固体へと変化した際の体積収縮による収縮応力が生じる。これらの残留応力は、解析によって推定されることが多く、たとえば小野<sup>45)</sup>や松尾<sup>46)</sup>らは粘弾性モデル、春名<sup>47)</sup>らは接着剤の硬化時の収縮率と縦弾性係数を考慮した区分的線形解析で評価している。しかし、破壊機構と構造部材の強度、残留応力とを関連づけた研究は少なく、鉄道車両等への接着接合の適用拡大のためには、接着界面端での破壊機構や接着層の厚さの相違による残留応力の影響、強度評価指標との相関を明確にする必要があった。

そこで、本研究では規格に準拠した引張せん断継手を用いて、AE(Acoustic Emission)法と破面・断面観察を組合せた手法により破壊機構を評価した。AE法は材料が破壊する際に放出する弾性エネルギー(音波)を検出するもので、同様な事例での破壊現象を補足する手法<sup>48)49)</sup>として用いられており、本研究でもAEにより界面のき裂進展の状況を解析した。

## ②DNA シーケンサー装置に用いられるポリイミド被覆した石英製小径パイプの強度特性<sup>34)</sup>

DNA シーケンサー装置<sup>19)</sup>では、分析用サンプルの流路としてポリイミド被覆した石英製の直径 150 $\mu\text{m}$  の小径パイプ(キャピラリ)を使用していた。しかしキャピラリを任意の長さに短く裁断する工程やハンドリング中にキャピラリが折損する場合があった。石英製ファイバの強度に関しては多くの報告<sup>16)~18)</sup>がある。たとえば、直径 125 $\mu\text{m}$  の光ファイバの強度は理論強度に近い約 5GPa、一方で、石英は材料特性上、破壊靱性値が低く、破壊強度に対する表面欠陥(表面の傷)の感度が高い。そのため、光ファイバの表面に 1 $\mu\text{m}$  の傷が形成されると強度は 0.6GPa と著しく低下すると述べられている<sup>16)17)</sup>。また、光ファイバの強度を保証するための強度スクリーニングの方法や製造工程中に表面欠陥を低減する手法等の強度信頼性向上に関する研究<sup>16)18)</sup>も行われてきた。さらに、石英表面の被覆の効果として、線引き直後の石英表面への異物との接触防止、石英表面への水分付着の防止などの効果があり、膜厚が数十 $\mu\text{m}$  と厚い方がその効果が大きいことが報告<sup>50)51)</sup>されている。しかし、ポリイミド被覆の効果とキャピラリの破壊機構とを関連づけた知見は少なく、かつ石英表面のポリイミド被覆に未貫通のき裂が形成されている場合のき裂進展に関する研究例も少なかった。

そこで、従来の研究例を参考にしながら、キャピラリ折損時の破壊機構の解明、ポリイミド被覆の残留応力とキャピラリの破壊強度との関係、さらにポリイミド被覆に未貫通のき裂が形成されている場合のき裂進展特性について評価した。

## ③半導体製造装置で適用されているセラミックス溶射膜の強度特性<sup>35)</sup>

半導体製造装置では、セラミックス溶射膜に熱応力でクラックが発生すると、性能の低下を引き起こす。これまでにセラミックスや金属系の溶射膜に関し、残留応力<sup>26)</sup>や基材材質・製法条件<sup>21)</sup>の影響等、数多くの研究がなされていた。しかし、セラミックス溶射膜の特性上、耐熱性被膜としての効果を期待しているガスタービン等<sup>52)~54)</sup>を対象とし、ガスタービン高温部材に対する熱遮蔽コーティング技術、皮膜の熱機械的疲労等が報告されているが、半導体製造装置

で多用されているアルミニウムとセラミックス溶射膜とした異種材料での界面の破壊機構と部材の強度に関する研究は少なく，十分な知見が得られていなかった．

そこで，アルミニウム表面に形成したセラミックス溶射膜のクラック発生の破壊機構と残留応力について評価した．セラミックス溶射膜は，高温の半熔融状態のセラミックスを塗布して形成しているため，残留応力の評価では，実際の製品からセラミックス溶射膜を除去した際のひずみ解放に伴った変形を実測し，実測の変形量を基に有限要素法を用いて残留応力を推定する手法を用いた．

#### ④計測器で適用されているセラミックスに腐食層が生じた際の強度特性<sup>36)37)</sup>

セラミックスの耐食性に関する研究は，高温融液，腐食性ガス，酸・アルカリ水溶液，高温水中<sup>29)~32)</sup>等の環境下を対象として数多く行われていた．アルミナ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )セラミックスは耐食性に優れているものの耐熱衝撃性に弱く，一方，窒化ケイ素( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )は耐熱衝撃性に優れているが，腐食環境下にて腐食層が生じることが明らかとなっていた<sup>29)~32)55)</sup>．佐藤<sup>55)</sup>らは 1 規定と 5 規定の塩酸水溶液中における窒化ケイ素の腐食について評価した．その報告によると，粒界の結晶化度が増加すると焼結助剤として含まれる Y と Al が溶出し，さらに腐食液への粒界の溶出量が増えるにともなって，曲げ強度が低下すると述べている．また，岡田<sup>30)</sup>らは 3~12 規定の硫酸水溶液における窒化ケイ素の腐食について評価し，腐食で溶出した粒界がき裂として作用し，強度が低下することを報告している．しかし，セラミックスパイプ内に腐食層が形成された際の破壊機構と強度評価指標の相関が不明確であった．

そこで，腐食層をき裂とし，そのき裂の長さでセラミックの破壊靱性値から破壊強度を予測する強度評価指標について検討した．

薄板・薄膜との界面の強度設計プロセスを改善することで破壊強度を高精度に予測できれば，強度の視点だけではなく，異種材料の組合せで得られる耐摩耗性，絶縁性等の多機能性の点でも大きく信頼性を向上できる．また，精密計測機器や半導体製造装置等に代表される機器では製品寿命も短く，かつ頻繁にメンテナン

スが可能なためカタログ性能としては見えにくいですが、界面を有する部材の破壊強度の解明は、次の開発における手がかりともなり、工業製品の進歩に貢献できる。

### 1.3 本論文の構成

本研究は、1.2節にて述べた目的に基づき、樹脂やセラミックスとした薄板や薄膜の界面を有する構造部材の破壊強度に関して報告するものである。

本章では、本研究の背景と目的について、工学的技術の背景と対象とした製品に関して述べる。

第2章では、汎用の一液加熱硬化型エポキシ接着剤で接着した接着継手の接着界面端での破壊機構や接着層の厚さの相違による残留応力の影響、強度評価指標との相関について評価した結果について述べる。試験片は、炭素鋼の薄板を一液加熱硬化型エポキシ接着剤で重ね合わせて接着した引張せん断継手とした。また、引張せん断継手の表面にはひずみゲージとAEセンサ(Acoustic Emission)を取り付け、引張試験中の機械的な挙動を測定した。AE法と破面観察、断面観察によって破壊機構を検討し、応力特異場パラメータとエネルギー解放率を強度指標に、界面はく離開始条件について検討した。残留応力の推定はエポキシ接着剤の硬化中の熱膨張係数と縦弾性係数の測定結果と、薄板にエポキシ接着剤を塗布して硬化させた後の変形量を基に有限要素法により求める手法とした。

第3章では、石英製小径パイプ(キャピラリ)の折損低減を目的に、折損時の破壊機構を解明し、さらにキャピラリの引張強度とポリイミド被覆の残留応力の関係について評価した結果について述べる。キャピラリは外径150 $\mu\text{m}$ 、内径50 $\mu\text{m}$ の円筒形状で、その表面には厚さ12 $\mu\text{m}$ のポリイミドが被覆されている。引張試験片は3種類のロットから切り出し、さらに、引張強度とポリイミド被覆の残留応力の関係を検討するために、試験片中央部の部分を大気中で加熱・炭化させて、ポリイミド被覆を除去した。これらの試験片を用いて、キャピラリの引張強度のバラツキ、ポリイミド被覆の一部を加熱して除去した場合の強度劣化、さらに、ポリイミド被覆に未貫通のき裂が形成されている場合のき裂進展について検討した。

第4章では、半導体製造装置のアルミニウム表面に形成したセラミックス溶射膜の破壊機構、セラミックス溶射膜の曲げ強度、耐熱強度と残留応力の関係について評価した結果について述べる。試験片はアルミナ溶射膜を施したアルミニウム円板(実機製品)から切り出した曲げ試験片とした。曲げ試験時は接着接合の研究での知見を生かし、アルミナ溶射膜の表面にひずみゲージ、AEセンサを張り付けて、アルミナ溶射膜が破壊する際の荷重を特定した。また、曲げ試験と耐熱試験によりクラック発生強度について評価した。さらに、強度特性に及ぼす残留応力の影響について検討した。

第5章では、窒化ケイ素とアルミナを構造部材として適用を図るために、酸性(塩酸水溶液)及びアルカリ性水溶液中(水酸化ナトリウム)に浸漬後のセラミックスの強度評価について検討した結果を述べる。特に窒化ケイ素を対象に、腐食層をき裂とし、そのき裂の長さでセラミックの破壊靱性値から破壊強度を推定する手法について検討した。

第6章では、本研究で得られた結論をまとめて述べる。始めに各章の結論を述べ、次に界面を有する部材の破壊強度の高精度な予測の高度化に関しての知見を述べる。

## 第2章 構造部材を対象とした接着接合の強度特性

### 2.1 はじめに

一つ目の界面の対象とした接着接合は、汎用の一液加熱硬化型エポキシ接着剤で接着した接着継手の接着界面端での破壊機構や接着層の厚さの相違による残留応力の影響、強度評価指標との相関について評価<sup>33)</sup>した。

試験片は一液加熱硬化型エポキシ接着剤で重ね合わせて接着した引張せん断継手とした。引張せん断継手の表面にはひずみゲージとAEセンサ (Acoustic Emission) を取り付け、引張試験中の機械的な挙動を測定した。また、AE法と破面観察、断面観察によって破壊機構を検討し、応力特異場パラメータとエネルギー解放率を強度指標に、界面はく離開始条件について検討した。残留応力の推定方法は、エポキシ接着剤の硬化中の熱膨張係数と縦弾性係数の測定結果と、薄板にエポキシ接着剤を塗布して硬化させた後の変形量を基に有限要素法により求める手法とした。

### 2.2 実験方法

本研究では、まず予め硬化させた接着剤を用いて縦弾性係数及び線膨張係数を求めた。これらの測定温度範囲は、室温から接着剤の硬化条件である110℃の範囲とした。縦弾性係数の試験片は、長さ40mm、幅6mm、厚さ0.5mmの薄板状のものを用いた。測定機は高分子材料の貯蔵弾性率（弾性成分）と損失弾性率（粘性成分）を測定できる動的粘弾性測定装置（オリエンテック社製 DDV-25FP）とし、加振速度及び荷重をそれぞれ0.5～5Hz及び2Nとして測定した。線膨張係数の測定では、長さ12mm、直径5mmの円柱状の試験片を用いて、レーザの干渉を利用したレーザ熱膨張計（真空理工社製 LIX-1）を使用した。

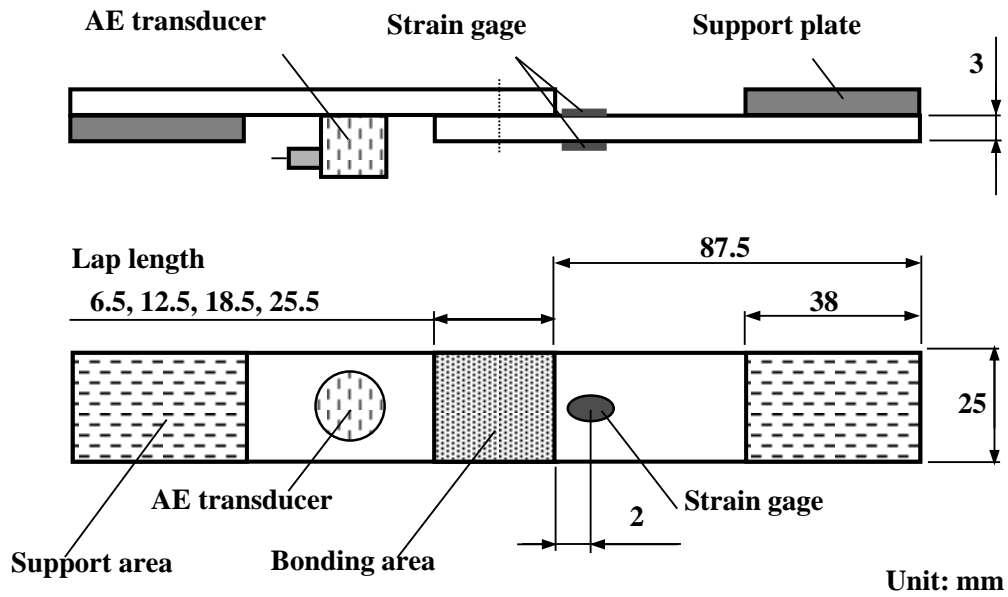
実験に供した引張せん断継手の形状を図2.1に示す。引張せん断継手はJIS K6850に準拠した形状とし、ラップ長さを6.5～25.5mmの範囲で変化させた。被着材は炭素鋼 (S45C) とし、厚さは3mm一定とした。被着材の表面上の接着端より2mm

の位置に、ひずみゲージ(共和製KFG-2-120)を貼った。また、接着端と掴み部の中間に、AEセンサ(NF回路設計ブロック社製 AE-901S)を圧着した。なお、AEのしきい値は試験片毎に、測定時のノイズが最小となるように設定した。

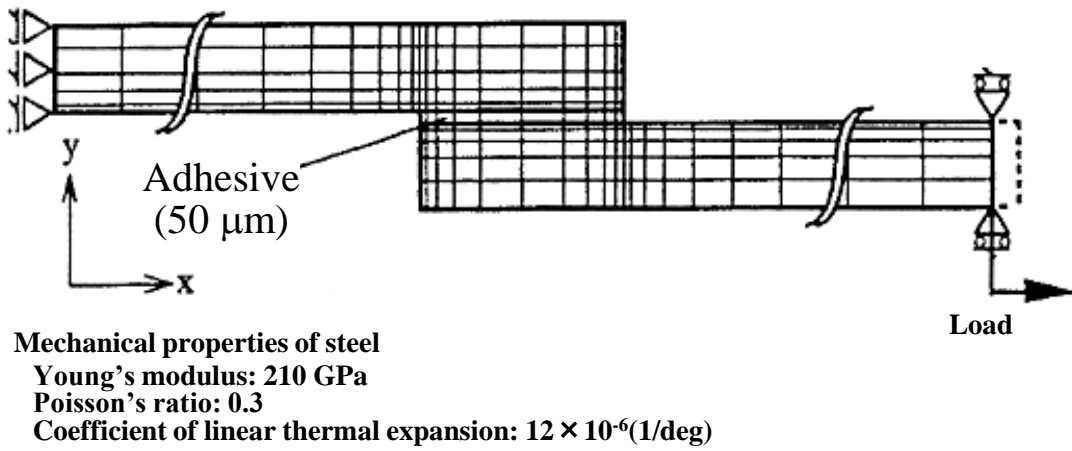
接着剤の塗布と硬化は、次の手順で行った。まず、被着材の表面を研磨(#250)し、アセトン洗浄後、接着剤を塗布した。その後、接着部を治具で加圧しながら110℃の恒温槽内で2時間加熱して、接着剤を硬化させた。引張せん断試験はJIS K 6850に準拠した方式とし、油圧サーボ式試験機(MTS 25tf)を用いてクロスヘッド速度を0.5mm/min一定とし、室温大気中で行った。試験は各条件下で5本実施し、公称せん断応力は荷重を公称の接着面積(ラップ長さ×被着材の幅)で除して求めた。また、一部の試験片については破壊機構を検討するために、表面粗さ計による破面形状の測定と光学顕微鏡、走査型電子顕微鏡(SEM)による破面観察、断面観察を実施した。

有限要素解析(FEM)を用いて、界面はく離開始条件について検討した。解析は2次元平面ひずみモデル(4節点モデル)として、汎用構造解析プログラムMARC 5.2を用いて行った。FEM解析モデルを図2.2に示す。FEM解析モデルは実験に供した引張せん断継手と同一形状とし、接着剤の厚さを50 $\mu$ m一定とした。メッシュ寸法は最小10 $\mu$ mとし、接着端から離れるにしたがい大きくした。境界条件は上部被着体の左端を $x,y$ 方向固定、下部被着体の右端を $y$ 方向固定とした。また、下部被着材の左端が垂直を保ったまま変形するように、 $x$ 方向を互いに拘束した。荷重は下部被着材の右端の一節点に加えた。なお、接着剤の物性は、後述する縦弾性係数及び線膨張係数の測定結果、被着材の物性は図2.2中に示す値とした。





**Fig2.1 Shape and sizes of adhesively bonded lap joint**



**Fig2.2 Typical finite-element model**

## 2.3 実験結果と考察

### 2.3.1 接着剤の縦弾性係数と線膨張係数

図2.3に接着剤の縦弾性係数の測定結果を示す．同図には加振速度を0.5～5Hzとした結果を併記している．図2.3より，縦弾性係数は測定周波数の相違による顕著な差は認められず，30℃における縦弾性係数は約4.5GPaであることがわかる．また，図より縦弾性係数は測定温度が高くなるに伴って小さくなる傾向を示し，特に100℃以上になると顕著に低下していることがわかる．これより，110℃近傍は転移温度付近と推測<sup>56)</sup>される．したがって，硬化条件である110℃近傍は転移温度のため縦弾性係数も十分に小さく，そのため硬化に伴う収縮応力は非常に小さいと考えられる．このことから，本実験では予め硬化させた接着剤を用いて縦弾性係数の測定を行ったが，硬化終了後の冷却過程時の物性として取り扱って問題ないとした．図2.4に接着剤の線膨張係数の測定結果を示す．同図より，線膨張係数は温度が高くなるに伴ってほぼ線形的に大きくなり，20℃では $4.6 \times 10^{-5}/\text{deg}$ ，110℃では $5.2 \times 10^{-5}/\text{deg}$ である．

以上の測定結果より，室温から接着剤の硬化条件である110℃までの温度範囲における縦弾性係数及び線熱膨張係数を4段階に分けて整理すると，表2.1に示す結果となる．以下の解析では表2.1の値を用いた．

### 2.3.2 接着強度

試験時に実測した被着材表面（表裏面）のひずみを図2.5に示す．実線はラップ長さが12.5mm，点線は25.5mmのひずみで，A点はチャック時，B点とC点は引張せん断継手の破断点を示している．図2.5より，荷重の増加に伴い被着材の表面と裏面（ゲージ1,2）のひずみはそれぞれ引張方向と圧縮方向に増大し，曲げ変形を伴うことがわかる．また，ラップ長さが25.5mmの引張せん断継手では，破断時のひずみが塑性領域にまで達していることもわかる．

一例として，ラップ長さが12.5mmの引張せん断継手の試験時の荷重と，ひずみ，AE信号の関係を図2.6に示す．同図より，破断荷重のおよそ63%（ $AE_1$ ）と破断時（ $AE_2$ ）で，大きなAEが発生していることがわかる．また， $AE_1$ 発生以後の被着材の荷重-ひずみ関係（実線）は， $AE_1$ 発生以前の荷重-ひずみの直線関係の外挿（点線）

よりも下側に位置する．これは接着界面でのなく離の発生に伴うひずみ解放と考えられる．以上のことから，接着界面では破断荷重よりも低い荷重ではなく離が発生していると判断される．

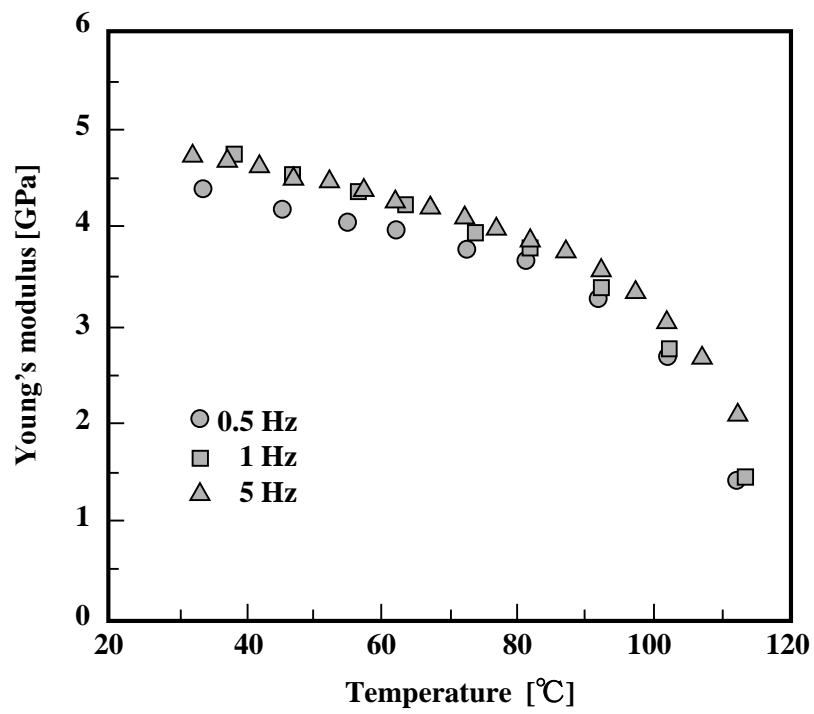
ここで， $AE_1$ 発生時の公称せん断応力を界面はく離開始応力( $\tau_c$ )，破断時の公称せん断応力をせん断強度( $\tau_f$ )と定義する． $\tau_c$ ， $\tau_f$ とラップ長さの関係を図2.7に示す．なお，図には平均値を示しているが，バラツキは小さく，プロット点の大きさの範囲内である．図より， $\tau_c$ と $\tau_f$ はラップ長さの増加に伴い減少する傾向を示している．また， $\tau_c$ と $\tau_f$ を比較すると，ラップ長さによらず $\tau_c / \tau_f = 0.6 \sim 0.7$ であった．このように，ラップ長さに依存してせん断強度が低下するのは，両被着材の荷重軸のずれによって生ずる曲げ変形の影響と考えられる．

接着端の曲げモーメントを解析した結果が報告<sup>57)</sup>されている．本研究では，簡単に荷重軸のずれに基づく2-1式から曲げモーメント $M$ を2.1式と2.2式を用いて計算した．

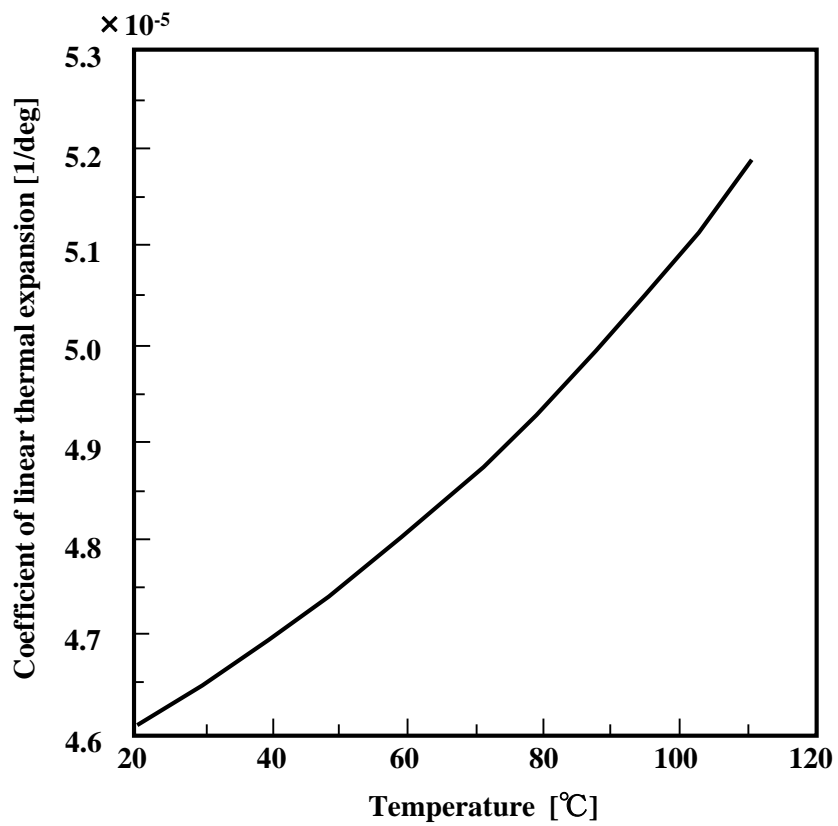
$$\begin{aligned} M &= \frac{F(t+\eta)}{2} && \dots\dots\dots 2-1 \\ F &= \tau LW && \dots\dots\dots 2-2 \end{aligned}$$

ここで， $M$ :曲げモーメント( $N \cdot m$ )， $t$ :被着材の厚さ( $m$ )， $\eta$ :接着剤の厚さ( $m$ )， $F$ :荷重( $N$ )， $\tau$ :接着面積当たりの公称せん断応力( $MPa$ )， $L$ :ラップ長さ( $m$ )， $W$ :被着材の幅( $m$ )である．

2-1式と2.2式より $\tau=40 \text{ MPa}$ として曲げモーメントとラップ長さの関係を求めた結果を図2.8に示す．図より，接着端に生じる曲げモーメントは，接着面積当たりの公称せん断応力が一定であっても，ラップ長さの増加に伴い増大することがわかる．すなわち，図2.7と図2.8の結果から，接着強度はせん断応力支配ではなく，曲げモーメントによる引張応力支配で，曲げモーメントの増大に伴う結果として見かけ上せん断強度は低下すると考えられる．以下では，破壊機構を検討し，曲げモーメントに起因する接着端の応力を詳細に解析する．



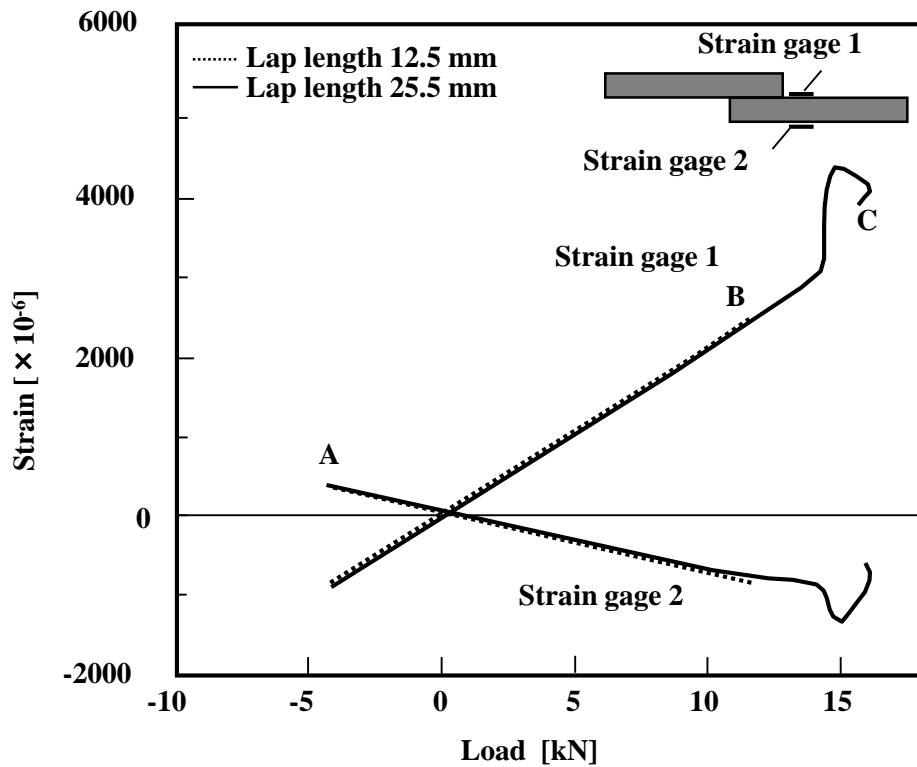
**Fig2.3 Relationship between Young's modulus of adhesive and temperature**



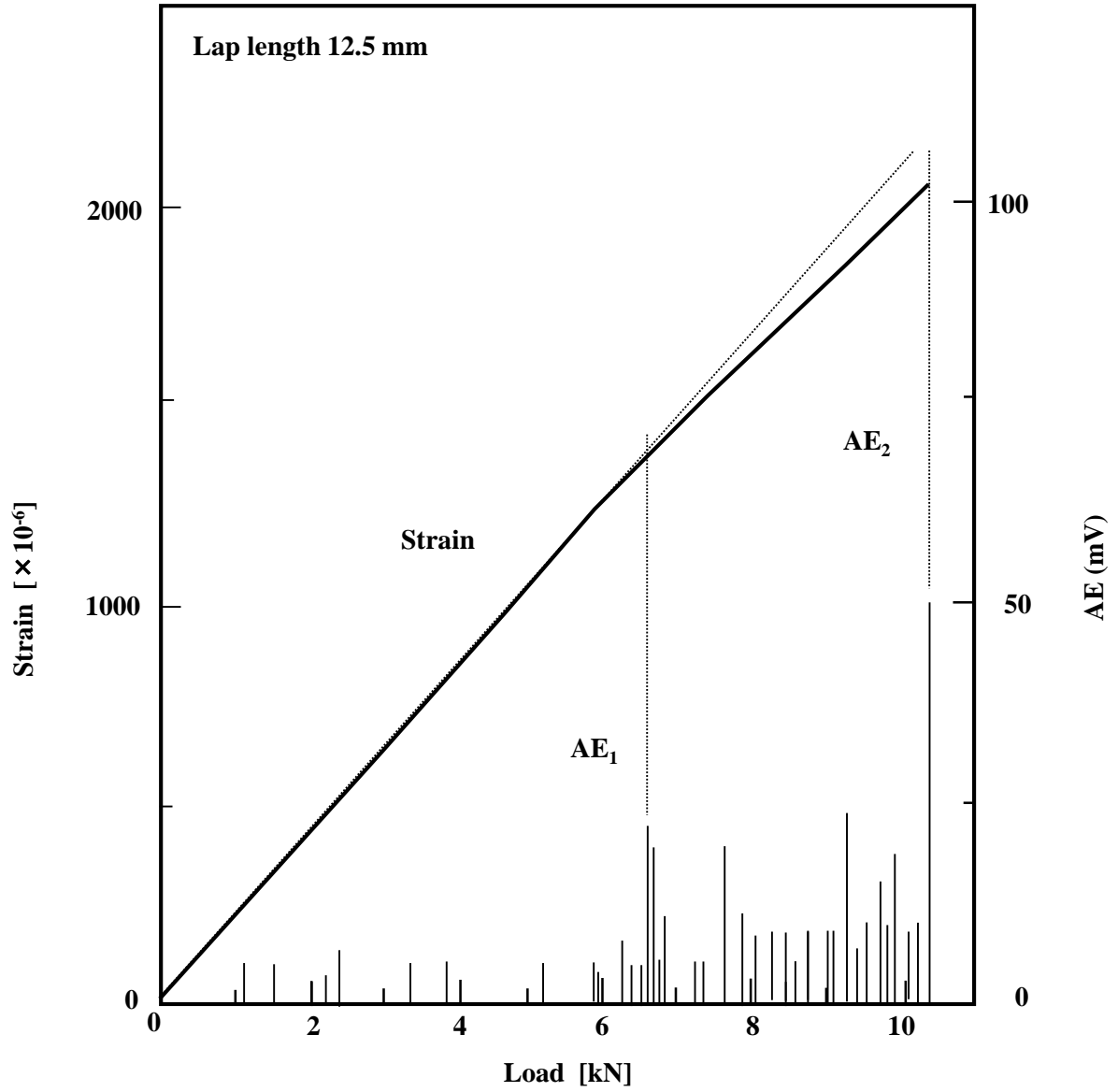
**Fig2.4 Relationship between coefficient of linear thermal expansion of adhesive and temperature**

**Table2.1 Mechanical properties of adhesive**

Temperature (°C)	Young's modulus (GPa)	Coefficient of linear thermal expansion (1/deg)
20~50	4.4	$4.6 \times 10^{-5}$
50~70	3.8	$4.7 \times 10^{-5}$
70~90	3.6	$4.9 \times 10^{-5}$
90~110	2.0	$5.2 \times 10^{-5}$



**Fig2.5 Relationship between load and strain of adhesively bonded lap joint**



**Fig2.6 Relationship between load, strain and intensity of AE signal (lap length 12.5mm)**

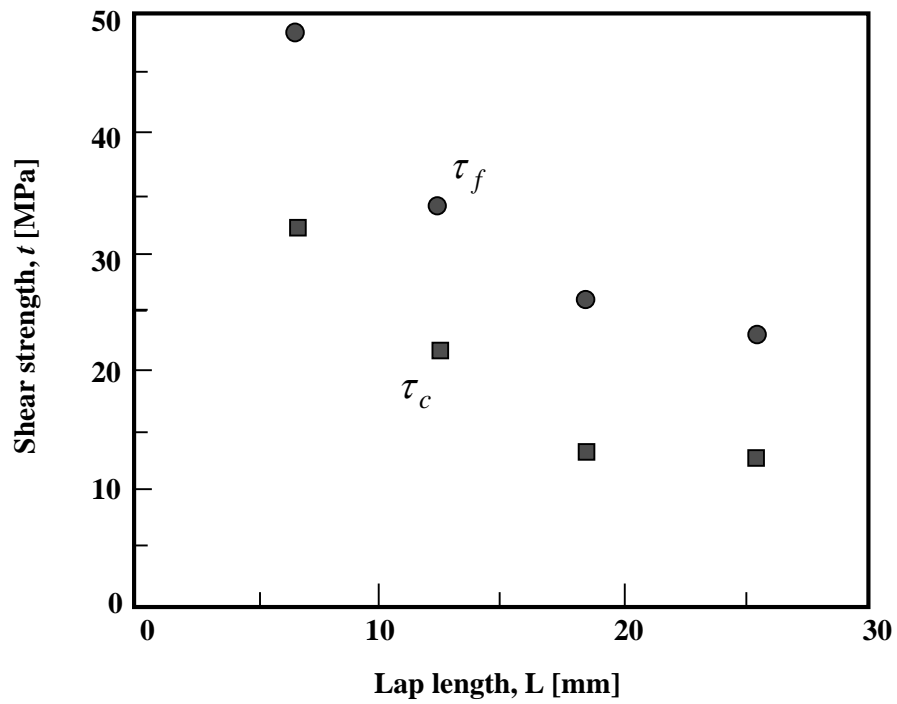


Fig2.7 Effect of lap length on shear strength of adhesively bonded lap joint

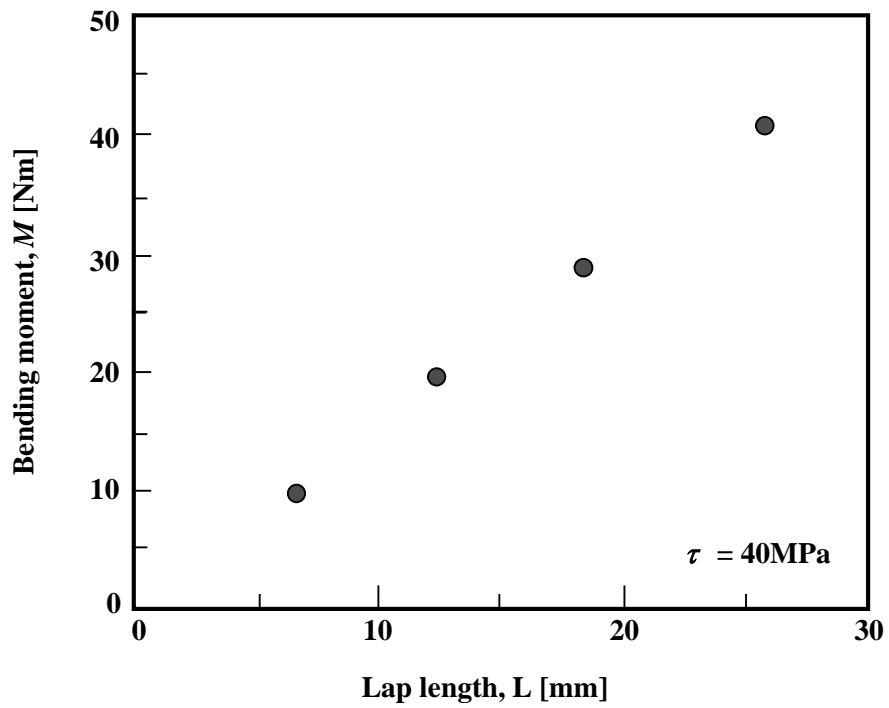


Fig2.8 Relationship between bending moment and lap length

### 2.3.3 接着継手の破壊機構

図2.9にラップ長さが12.5mmの引張せん断継手の破断後の破面（はく離面）を示す．図より，応力特異点となる接着端部（A-A'）破面には，帯状に接着剤が観察される．また，A-A'近傍の破面には局所的に金属表面が露出し，さらにA-A'から1.0～1.9mm離れた箇所には金属表面の研磨痕が転写された接着剤が観察される．なお，このような破面様相はラップ長さによらずほぼ同一であった．

破断後の破面の粗さを表面粗さ計で測定した結果を図2.10に示す．図より，破面は凹凸状の様相を示し，凹凸状の最大高さは接着剤の厚さ（50 $\mu$ m）と一致している．これらの結果から，接着界面の破壊は金属と接着剤のはく離であり，はく離は1つの接着界面で起きるのではなく，2つの接着界面でほぼ同時に起きていると考えられる．一方，図2.8の結果から，接着界面では破断荷重よりも低い荷重ではく離が発生していると考えられる．そこで，ラップ長さが12.5mmの引張せん断継手を用いて，負荷に伴うはく離の発生状況を検討した．実験は引張せん断継手に6.9kN，8kN及び破断荷重（10.5kN）より若干低い荷重9.5kNを負荷し，負荷後に試験片を切断した断面観察によってはく離の状況を評価した．その結果，図2.9に示したA-A'近傍の接着界面は破断荷重以下の荷重ではく離しており，はく離長さ（A-A'からの距離）は荷重の増加に伴い増大し，荷重9.5kNの試験片では約1mmに達していた．

一例として，負荷前と負荷後（荷重9.5kN）の試験片の接着端部の中央部断面の写真を比較して図2.11に示す．図より，接着端部には接着剤のフィレットが観察され，負荷前にD部近傍のフィレットがはく離していることがわかる．これは，接着剤の硬化の際に，この部分が加圧されないためと考えられる．なお，AE<sub>1</sub>発生時の荷重よりも小さな荷重を負荷した試験片の断面を観察したところ，フィレットのはく離は図2.11中のC側に達していた．したがって，フィレット部のはく離はAE<sub>1</sub>発生時の荷重よりも小さな荷重で生じており，フィレットは接着強度に寄与していないと判断される．一方，9.5kN負荷後はC側の界面に達したはく離が，さらに内部側へと進展していることがわかる．中央部断面以外の断面についてはく離の状況を見ると，試験片の幅方向に沿ってはく離長さは一定ではなく，両側面のうちの片側の接着界面のみが顕著にはく離している場合もあった．

以上の観察結果をまとめ，破壊機構をモデル化した結果を図2.12に示す．フィ



レットははく離しており，接着強度に寄与しないので，図に示していない．C側とF側の接着界面のはく離が破壊の起点になると考えられる．破断荷重の約63%の荷重で，C側とF側の接着界面からはく離が成長し，その後，はく離き裂長さが1.0～1.9mmに達すると，き裂は接着層内に屈折し，接着層内をジグザグに進展して最終破壊する．なお，接着界面のはく離の発生は，厳密には同時に発生していないが，強度バラツキが小さいことから，本研究では同時に発生していると仮定した．屈折以前のはく離は，破断直前で除荷した試験片の断面観察によって確認できた．したがって，屈折以前のはく離は安定破壊であり，屈折以後に不安定破壊になると考えられる．また，はく離が屈折しジグザグに進展するのは，接着層内の気泡等の欠陥の影響，接着剤を硬化する際に生じた残留ひずみの影響等によるためと考えている．このような破壊機構は一般性を有するのではなく，接着剤の特性（延性材料で，かつ，接着強度が高い）に依存しているものと考えている．

このように破断荷重より小さな荷重ではく離を伴うような破壊機構は，セラミックスと金属<sup>58)</sup>，繊維強化プラスチックの接着継手<sup>59)</sup>の接合界面の場合と類似している．したがって，はく離（き裂）の発生と発生直後のき裂進展に着目し，界面力学と破壊力学のパラメータを用いた接着強度評価が可能であると考えられる．

#### 2.3.4 界面はく離開始条件

以上の結果に基づき，界面はく離開始条件を評価する．一般に，異種材料の組み合わせの接合界面端は，材料特性と形状が不連続となるために応力特異場の特性を示す．これまでに接着強度評価法として，応力特異場パラメータによる方法<sup>40)～42)</sup>と破壊力学による方法<sup>43)</sup>が検討されている．そこで，本研究では，応力特異場パラメータとエネルギー解放率の2つを用いて，界面はく離開始条件を考察した．

ラップ長さを6.5，12.5及び25.5mmとした引張せん断継手の界面近傍のFEM応力解析結果を両対数表示で図2.13に示す．FEM解析は図2.2のモデルを用い，負荷は $AE_1$ 発生時の荷重（図2.6参照）とし，縦軸はC-E接着界面の応力，横軸は接着界面端からの距離( $x$ )とラップ長さ( $L$ )の比( $x/L$ )である．図2.13より，接着界面端近傍のせん断応力 $\tau_{xy}$ と垂直応力 $\sigma_y$ はいずれもラップ長さによらず一義的に定まり，応力特異場の特性を示している．また，前述したように接着界面端近傍に高い $\sigma_y$ が生ずるのは，曲げモーメントの影響である．

図2.13に示す結果から， $\tau_{xy}$ （モードⅡ）と $\sigma_y$ （モードⅠ）における応力特異場の強さ $K$ について，2-3式から求めた．

$$\sigma(x) = \frac{K}{x^\lambda} \dots\dots\dots 2-3$$

ここで， $K$ は応力特異場の強さ， $x$ は応力特異点からの距離， $\lambda$ は応力特異性の指数である． $x \leq 0.1\text{mm}$ の応力特異性の指数（図2.13の直線関係の勾配）はラップ長さによらず理論解（ $\lambda = 0.27$ ）<sup>1)60)</sup>とほぼ一致していた．したがって， $\lambda = 0.27$ と仮定し， $AE_1$ 発生時の荷重に対応する各試験片の応力特異場の強さ $K_F$ （限界値，はく離開始荷重時の特異場の強さ）を算出した．応力特異場の強さ $K_F$ は $x \leq 0.1\text{mm}$ のFEM解析結果に基づき，最小2乗近似によって決定した．

エネルギー解放率の解析方法は，モード別への分離が可能であるCrack closure integral法<sup>61)62)</sup>とした．図2.14にはく離の進展モデルを示す．同図に示すような長さ $a$ の初期き裂が微小長さ $\Delta a$ だけ進み $a + \Delta a$ になった場合，開放されるエネルギー $\Delta Q$ は，き裂を元の長さ $a$ まで戻すのに必要な仕事 $\Delta W$ と等しく，2-4式に示す関係となる．

$$\Delta W = \frac{1}{2} \int_a^{a+\Delta a} UX ds \dots\dots\dots 2-4$$

ここで， $U=[U_R, V_R, W_R]$ はき裂面上の相対する点 $x, y, z$ 方向の相対変位， $X=[X, Y, Z]$ は，下側のはく離面に作用するき裂を閉じさせておくのに必要な力， $s$ はき裂面上の長さ

さらに， $U_R$ 及び $X$ を節点の相対変位及び節点力とし， $\Delta a$ を有限の値とすると，エネルギー解放率は，FEM解析で得られる節点力に基づき2-5式で求められる．

$$G = \frac{1}{2\Delta a} \{ (u'_x - u_x) F_x + (u'_y - u_y) F_y \} \dots\dots\dots 2-5$$

ここで， $u'$ ， $u$ ははく離進展前後の節点変位， $F$ ははく離進展前の節点力， $\Delta a$ ははく離き裂長さ増分である．FEM解析は，図2.4に示したモデルを用いて，D点

とE点の接着界面のはく離き裂長さを $a=1.0\text{mm}$ とした場合に、さらに、はく離き裂長さが増分 $\Delta a=0.01\text{mm}$ 進んだ条件として行った。

応力特異場の強さ $K_F$ とラップ長さ $L$ の関係を図2.15に示す。図より、ラップ長さ $L$ が長くなるに伴って $\tau_{xy}$ （モードⅡ）の応力特異場の強さ $KF_{\text{Ⅱ}}$ は増加するが、 $\sigma_y$ （モードⅠ）の応力特異場の強さ $KF_{\text{Ⅰ}}$ はほとんど変化せず、一定値を示すことがわかる。さらに、 $AE_1$ 発生時の荷重に対するエネルギー解放率 $G$ （限界値）とラップ長さ $L$ の関係を図2.16に示す。同図より、応力特異場の強さと同様に、モードⅠのエネルギー解放率 $G_{\text{Ⅰ}}$ はラップ長さの増大に伴い若干増加する傾向を示すが、モードⅡのエネルギー解放率 $G_{\text{Ⅱ}}$ はラップ長さに強く依存することがわかる。なお、はく離き裂長さ $a=0.5\sim 2.0\text{mm}$ の範囲では、エネルギー解放率の値は $a$ によらずほぼ一定の値を示すことを確認している。

以上、応力特異場の強さ、エネルギー解放率とラップ長さの関係を検討した結果、評価法によらずモードⅠ成分のパラメータがラップ長さによらずほぼ一定値を示す。すなわち、界面はく離開始条件は2-6式で記述できる。

$$KF_{\text{Ⅰ}} = KF_{\text{ⅠC}} \cdots \cdots \cdots 2-6$$

ここで、 $KF_{\text{ⅠC}}$ は界面はく離進展靱性（材料定数、一定値： $43\text{MPa}/\text{mm}^{0.27}$ ）である。また、界面はく離開始後の界面はく離進展条件は2-7式で記述できる。

$$G_{\text{Ⅰ}} = G_{\text{ⅠC}} \cdots \cdots \cdots 2-7$$

2-5式と2-6式の結果として、微小はく離進展を含む界面はく離開始条件が、せん断応力支配ではなく、垂直応力支配になっていると判断される。これは、従来報告<sup>63)</sup>されているように、モードⅠとモードⅡの混合モードの接着強度評価においても、モードⅠで表示した接着強度は一定値を示し、モードⅡ成分の影響が顕著でないことと一致している。

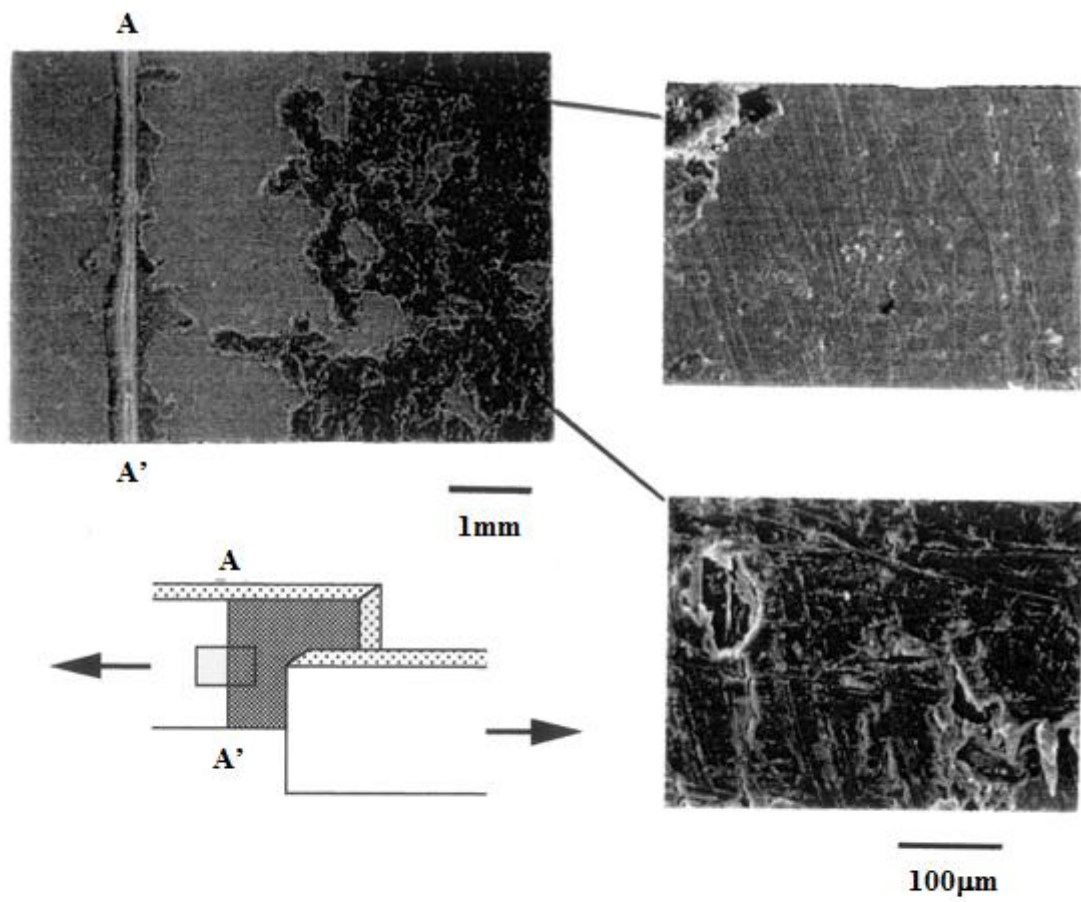


Fig2.9 Photographs of fracture surface

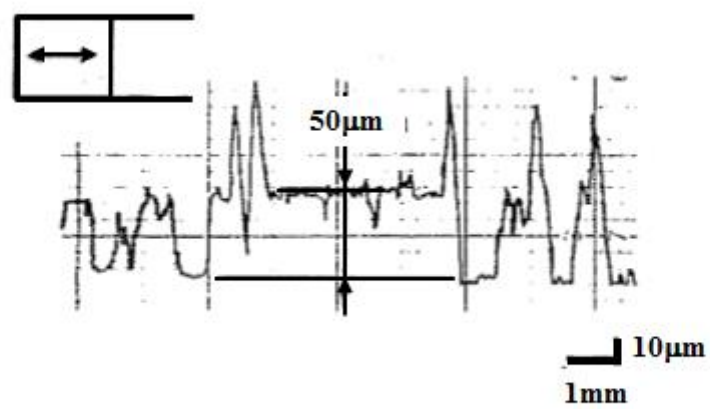


Fig2.10 Roughness of fracture surface

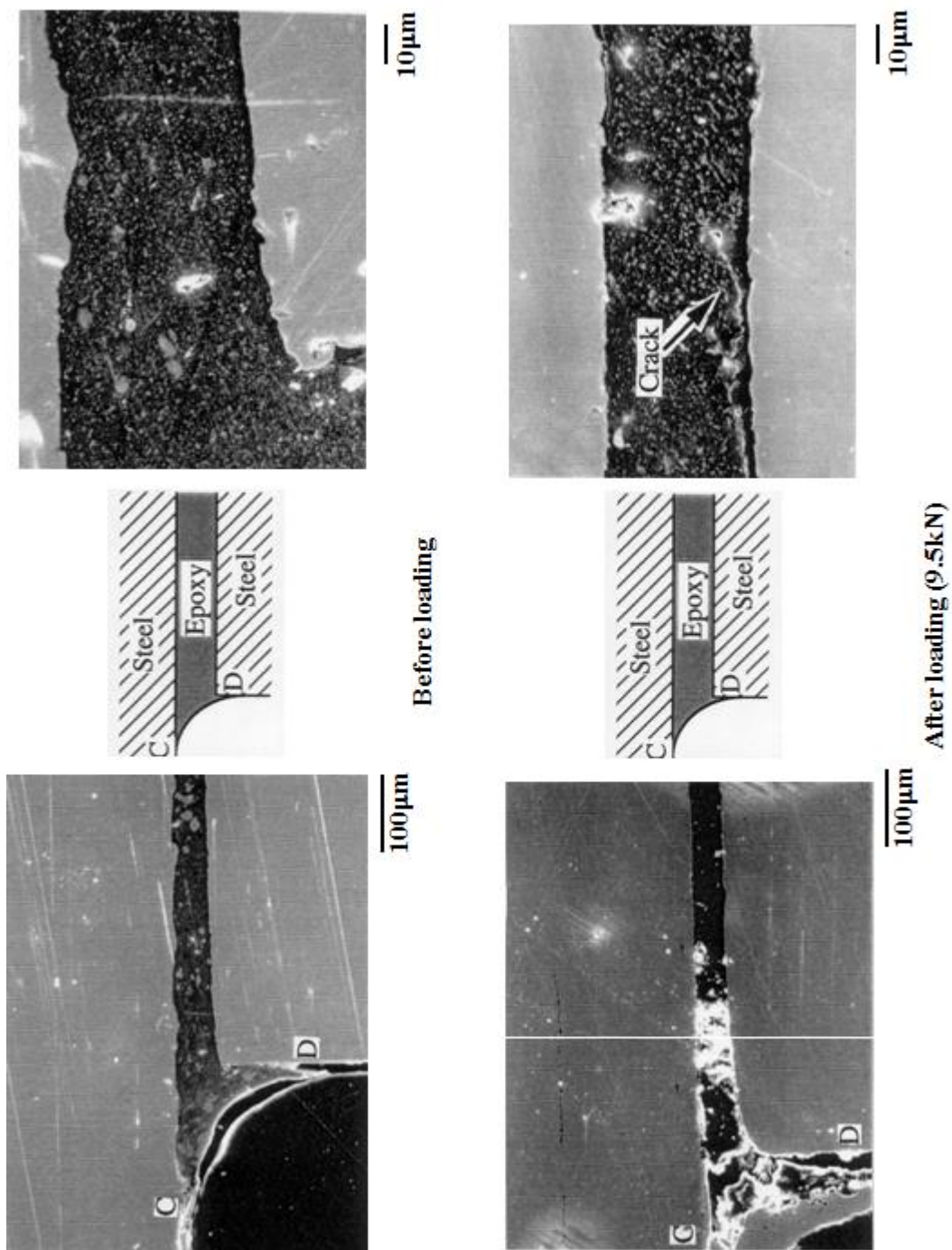


Fig2.11 Photograph showing cross section near bond edge

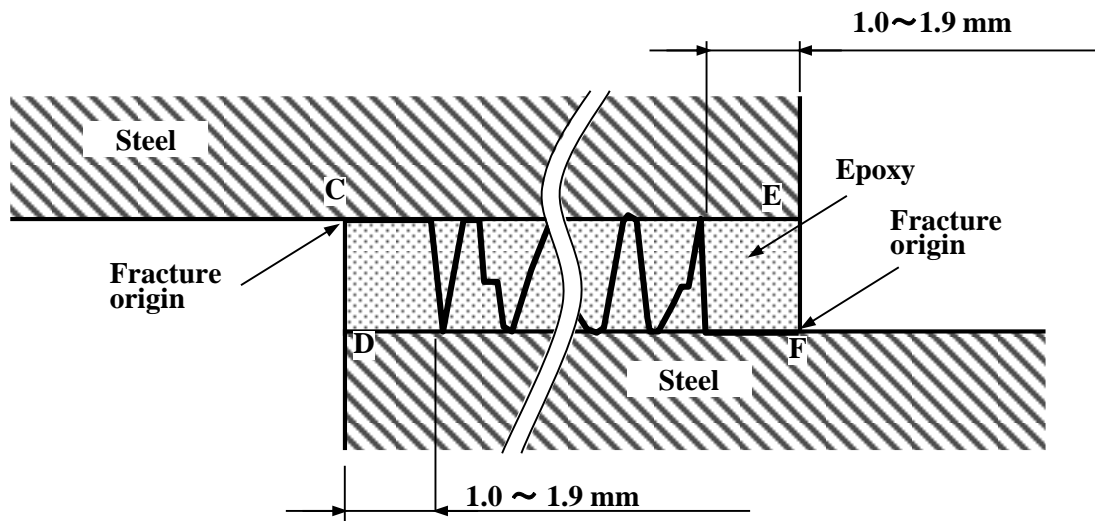


Fig2.12 Fracture mechanism of adhesively bonded lap joint

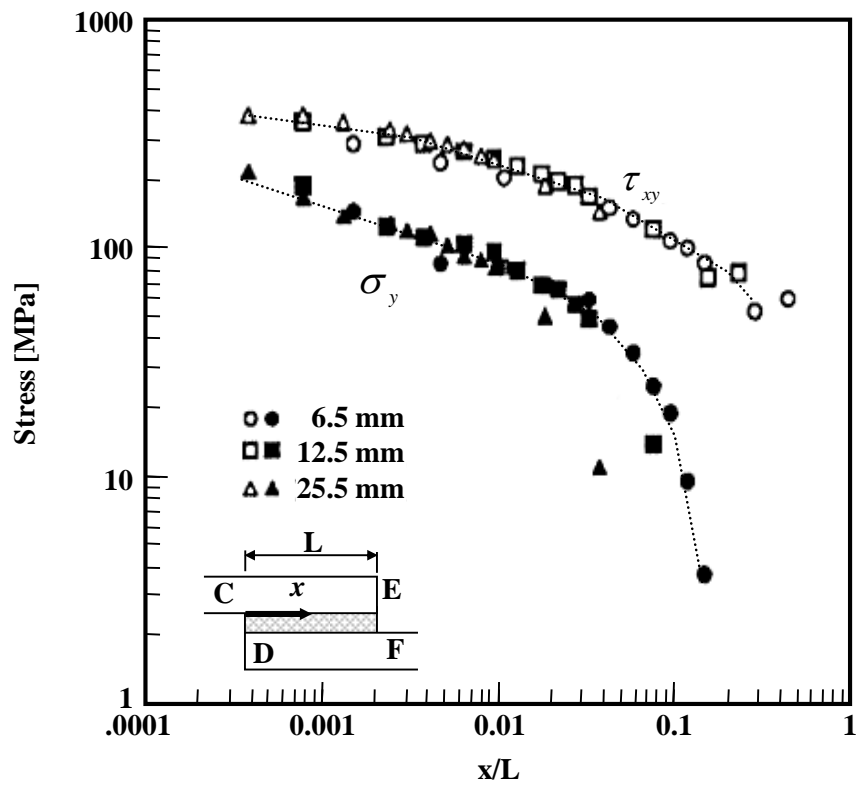
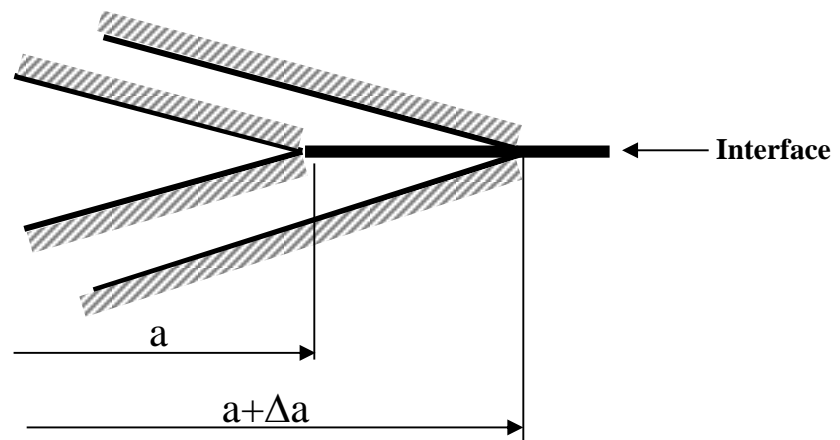
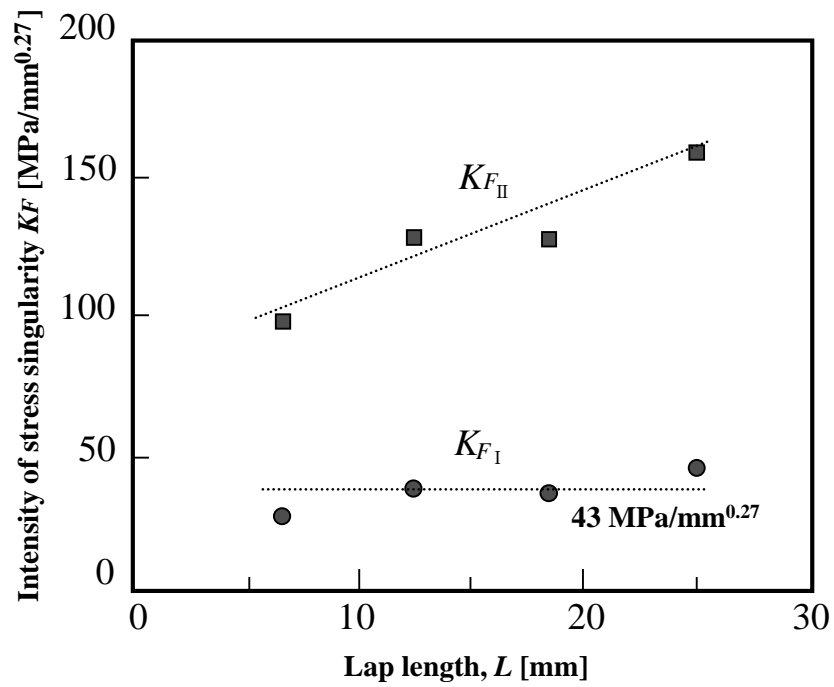


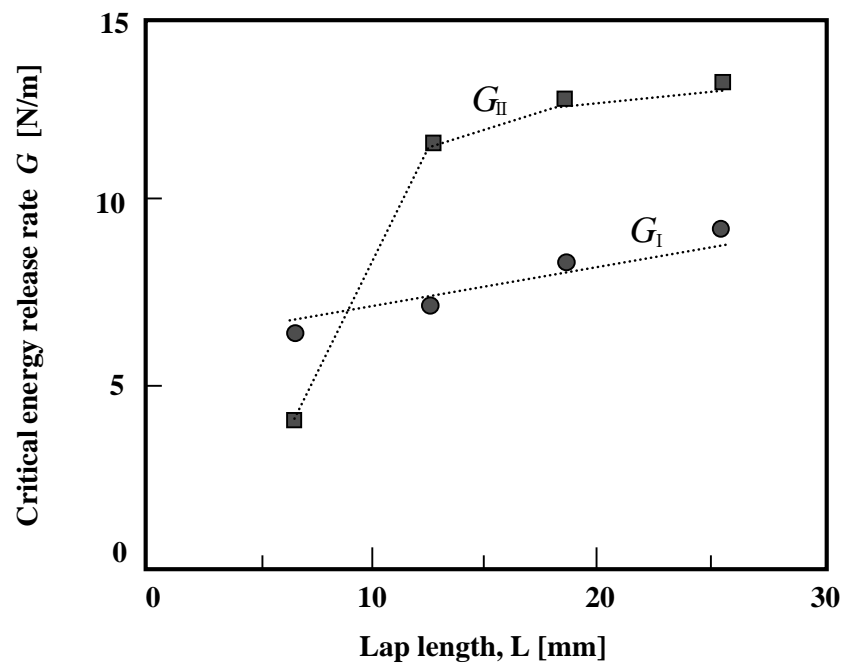
Fig2.13 Stress near edge of interface



**Fig2.14 Model of debonding growth**



**Fig2.15 Relation between  $K$  and Lap length  $L$**



**Fig2.16** Relation between  $G$  and Lap length  $L$



### 2.3.5 応力特異場パラメータを用いた接着界面の残留応力評価

界面はく離開始条件は、モード I の応力特異場の強さ、あるいはエネルギー解放率と良い対応を示すことが明らかとなった。以下では、ラップ長さ及び接着層の厚さを変化させた際の残留応力について検討し、さらに、界面はく離開始条件と比較した。

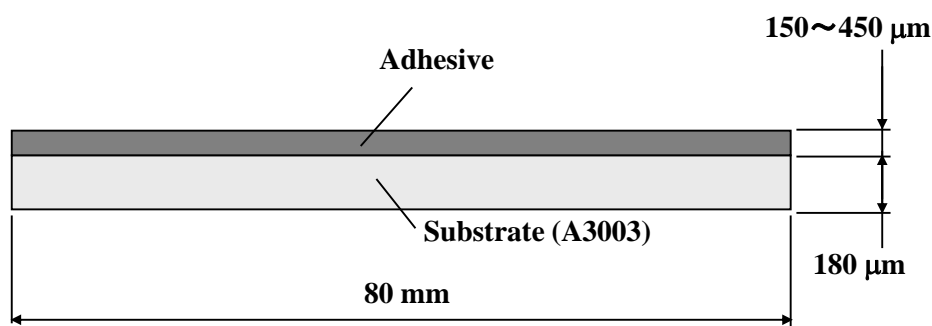
残留応力の解析にあたり、解析の妥当性を確認するために、片面に接着剤を塗布したアルミニウム薄板の反り変形量について実験と解析値とを比較した。図 2.17 に反り変形試験片の形状を示す。試験片は、厚さ  $180\mu\text{m}$ 、長さ  $80\text{mm}$  のアルミニウム薄板に、厚さ  $150\sim 450\mu\text{m}$  の接着剤を塗布し硬化させたもので、バイメタル法<sup>64)</sup>を応用した試験片である。硬化条件は引張せん断継手の試験片と同一の  $110^{\circ}\text{C} \times 2\text{h}$  とした。なお、接着層の厚さ制御は、接着剤を塗布する際に設けたマスキングテープの厚さを変化させる手法を用いた。解析モデルは 2次元の平面ひずみモデルとして、表 2.1 に示した物性値を用いて区分的線形解析を行った。

図 2.18 にアルミニウム薄板に接着剤を塗布した試験片の室温での反り量を示す。同図は、白抜き□が測定結果、黒塗り●が解析結果を示したものである。なお、測定はレーザ変位計を用いて実施し、変形量は試験片面内の 3 点の平均値とした。同図より、測定結果と解析値はほぼ一致することがわかる。また、反り量は接着層が厚くなるに伴って増加するが、接着層が  $400\mu\text{m}$  以上では、反り量が小さくなる。これは、接着層が厚くなると、接着層の剛性がアルミニウム薄板より高くなるためである。このように、実験値と解析値の反り変形量は良く一致しており、妥当な解析が行われていると考えられる。また、本解析では接着剤の硬化に伴う収縮は考慮せず、冷却に伴う熱収縮のみの熱応力を計算したが、実験値と解析値の反り変形量は良く一致していることから、接着界面に生じる残留応力は冷却に伴う熱収縮の影響が高いと言え、従来の報告<sup>46)</sup>との一致する。さらに、これまで報告<sup>46)47)</sup>されている室温硬化型接着剤の残留応力解析では、粘弾性モデルを用いて、硬化中のクリープ等の影響を詳細に評価している。一方、本解析では弾性解析とし、硬化温度から冷却する際の熱応力のみを評価しているが、実験結果と解析結果には良い一致が見られる。これは熱硬化型接着剤のため、硬化条件で十分に反応が進み、硬化中のクリープの影響が少ないためと考えている。

以下では、図 2.2 に示した解析モデルと表 2.1 に示した物性値を用いて接着界

面の残留応力について評価した．

図2.19に接着界面の残留応力分布を示す．同図より，接着端で応力が高くなる傾向を示すことがわかる．この解析結果を基に，特異性指数を0.27として，2-3式より接着剤硬化時の残留応力による特異場の強さ $KT$ を求めた．図2.20に接着層の厚さを $50\mu\text{m}$ とした場合のラップ長さと残留応力の関係を示す．同図より，特異場の強さ $KT$ はラップ長さによらず一定の値を示すことがわかる．さらに，図2.21に接着層の厚さと残留応力による特異場の強さ $KT$ の関係，図2.22に界面はく離開始靱性 $KF_{IC}$ との比( $KT_I/KF_{IC}$ )を示す．図2.22より，接着層が厚くなるに伴って特異場の強さ $KT_I$ は大きくなることがわかる．また，接着層が $50\mu\text{m}$ の界面はく離開始靱性と残留応力による特異場の強さを比較すると， $KT_I/KF_{IC}$ は約7%となる．一方，接着層の厚さが $500\mu\text{m}$ になると，界面はく離開始靱性に対する残留応力による特異場の強さの比( $KT_I/KF_{IC}$ )は約20%にも達することがわかる．したがって，接着層が厚くなる継手では，残留応力も無視できなくなることがわかった．



**Fig2.17 Shape of adhesive-coated specimen**

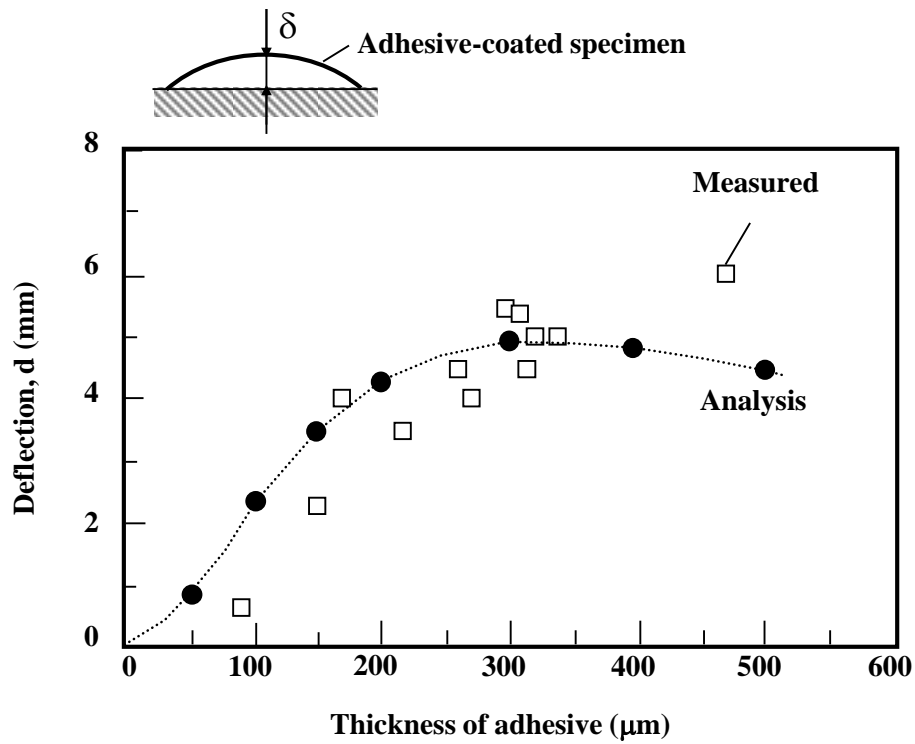


Fig2.18 Relationship between deflection and thickness of adhesive

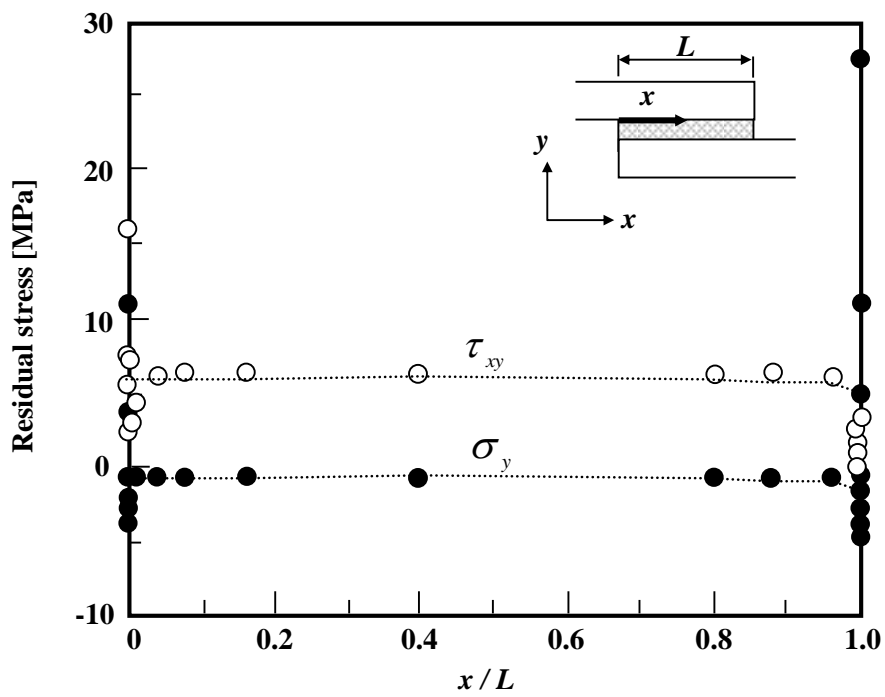


Fig2.19 Relationship between residual stress and  $x/L$

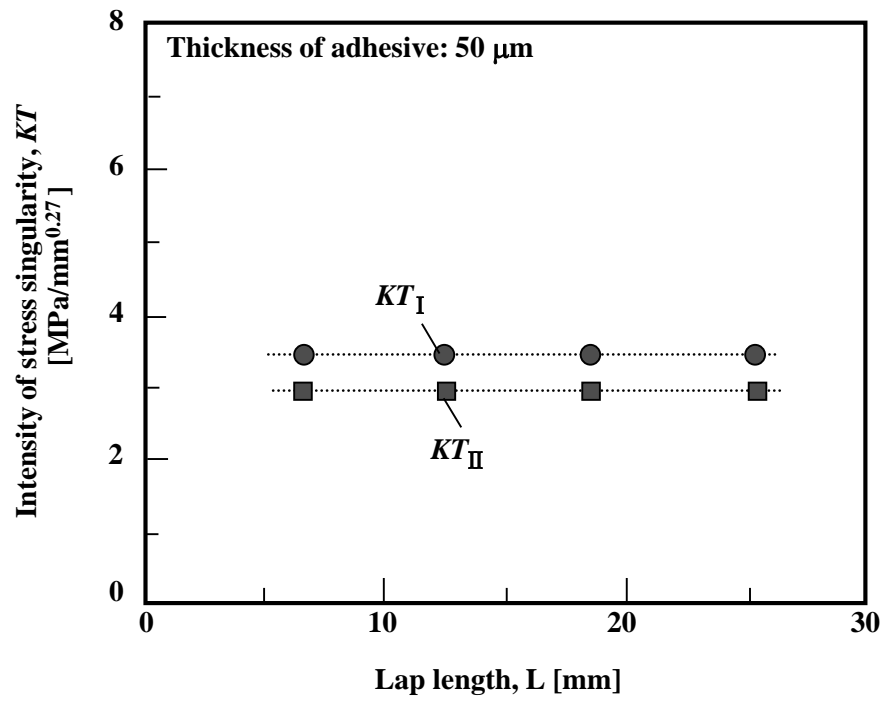


Fig2.20 Relationship between  $KT$  and lap length

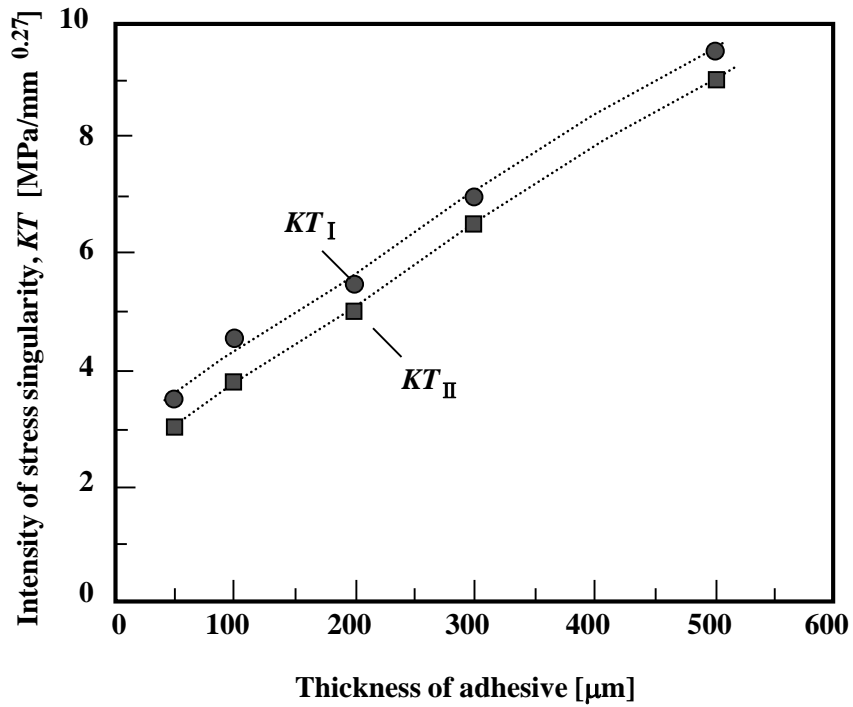
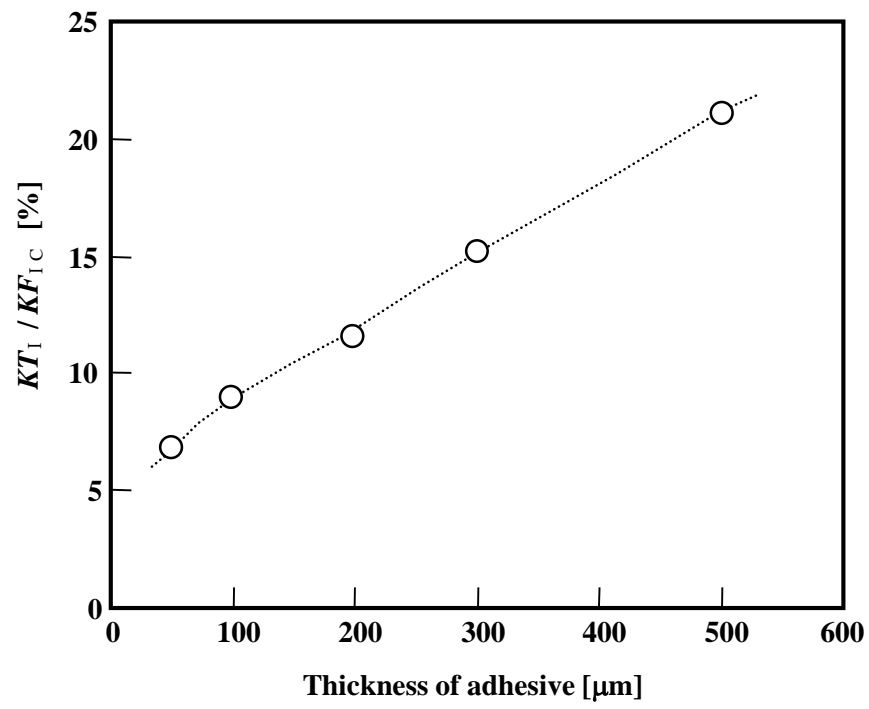


Fig2.21 Relationship between  $KT$  and thickness of adhesive



**Fig2.22 Relationship between  $KT_I / KF_{IC}$  and thickness of adhesive**

## 2.4 接着界面の強度設計における留意点

本研究では、汎用の一液加熱硬化型エポキシ接着継手の接着強度と破壊機構及び接着強度に及ぼす残留応力の影響について検討した。その結果、界面はく離開始条件は、せん断応力支配ではなく、垂直応力支配になっていることが分かった。また、界面はく離開始条件は、モードⅠの応力特異場の強さ $KF_I$ あるいはエネルギー解放率 $G_I$ から基準化できることを示した。これは、従来報告<sup>1)63)</sup>されているように、モードⅠとモードⅡの混合モードの接着強度評価においても、モードⅠで表示した接着強度は一定値を示し、モードⅡ成分の影響が顕著でないことと一致している。近年では応力特異場の強さを用いた破壊基準の妥当性を宮崎<sup>65)</sup>らも報告しており、従来の報告<sup>40)~42)</sup>も踏まえると設計に適用できると言える。また、実験に用いた一液加熱硬化型エポキシ接着剤の接着強度は高いため、接着層に不完全・欠陥が生じていても、引張試験時の引張せん断継手の曲げモーメントによる変形挙動は変わらない。そのため、接着端部に不完全・欠陥が無ければ、接着端部の界面はく離開始条件の指標として、応力特異場の強さ等を適用できると考える。これらを踏まえると、接着端の応力特性は形状により異なるため、接着接合の採用に際しては、基本的にモードⅡの変形・破壊になるような継手形状の工夫が必要であると考えられる。さらに、一液加熱硬化型のエポキシ接着剤を用いる場合には、公称の界面はく離開始応力を設計上の目安とすれば、より安全側の設計ができる。

次に、接着強度に及ぼす残留応力の影響については、加熱終了時の冷却過程のみを考慮した区分的線形解析のみでも、残留応力値の値は実験と解析値は良く一致している。したがって、熱硬化型接着剤では、硬化温度が接着剤の転移温度以上ならば、残留応力に及ぼす硬化温度（硬化に伴う収縮）の影響は小さいものの冷却時の熱収縮に伴って残留応力が生じてしまう。加熱硬化型接着の残留応力の特異場の強さ $KT_I$ とはく離開始靱性 $KF_{IC}$ と比較すると、接着層が薄い場合は $KT_I/KF_{IC}=7\%$ と小さいが、接着層の厚さが厚くなると $KT_I/KF_{IC}=20\%$ にも達する。また、接着層の厚さが薄い方が応力特異場の強さも小さくなることが報告<sup>66)</sup>されており、厚さは薄い方が好ましく、接着層の厚さの管理も重要である。実用上は接着部の厚さは、接着時の加圧力と接着剤の粘性、接着面積で定まるため、接着不良も確認しながら製法上の条件を最適化する方法が良いと考える。

## 2.5 結 言

本研究では一液加熱硬化型のエポキシで接着した引張せん断継手を用いて、破壊機構を解明し、接着界面はく離開始条件を応力特異場パラメータとエネルギー解放率によって評価した。また、接着界面の残留応力について評価し、以下の結論を得た。

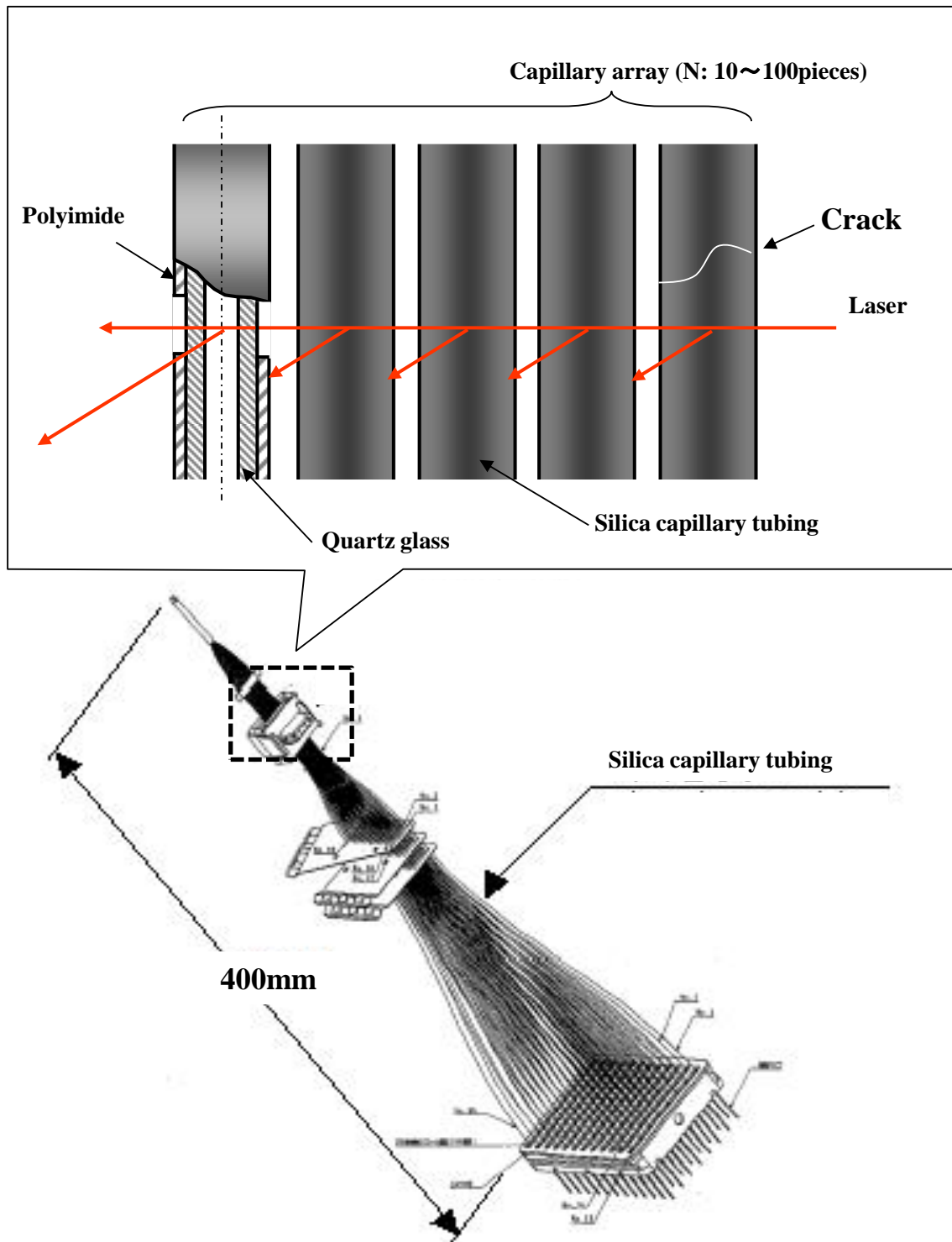
- (1) 引張せん断継手の破壊機構はラップ長さによらず同一で、破断荷重の60～70%の荷重で接着界面端から界面はく離き裂が発生・進展し、接着層内に屈折して最終破壊に至る。
- (2) 一液加熱硬化型のエポキシ接着剤を用いる場合には、公称の界面はく離開始応力を設計上の目安とすれば、より安全側の設計ができる。
- (3) 界面はく離開始条件はモードⅠの応力特異場の強さ $KF_I$ あるいはエネルギー解放率 $G_I$ と良い対応を示す。これは、接着強度はせん断に強く、はく離に弱いことに起因し、モードⅡ成分の影響が顕著でないためである。
- (4) 残留応力の応力強さ $KT_I$ は、接着層が厚くなるに伴って大きくなる。
- (5) 残留応力の特異場の強さ $KT_I$ とはく離開始靱性 $KF_{IC}$ を比較すると、接着層が薄い場合は $KT_I/KF_{IC}=7\%$ と小さいが、接着層の厚さが厚くなると $KT_I/KF_{IC}=20\%$ にも達する。したがって、接着層の厚さの管理が重要である。

## 第3章 ポリイミド被覆した石英製小径パイプの強度特性

### 3.1 はじめに

二つ目の界面の対象として、DNAシーケンサー装置にて用いられているポリイミド被覆を有する石英製小径パイプの破壊強度について検討した。本研究では、石英製小径パイプ(キャピラリ)の折損低減を目的に、これまでの研究事例<sup>16)~18)</sup>を参考に折損時の破壊機構を解明した。さらに、破壊要因として不明確であったキャピラリの引張強度とポリイミド被覆の残留応力の関係について評価<sup>34)</sup>した。キャピラリは外径150 $\mu\text{m}$ 、内径50 $\mu\text{m}$ の円筒形状で、その表面には厚さ12 $\mu\text{m}$ のポリイミドが被覆されている。DNAシーケンサー装置では、図3.1に示すようにキャピラリを数十本~数百本束ねた構造(キャピラリアレイ)としている。本研究では、キャピラリアレイの製作工程と同様な手法で製作したキャピラリを試験片として用いて評価を行った。具体的にはキャピラリの引張強度バラツキと、キャピラリの引張強度とポリイミド被覆の残留応力の関係を検討するために、試験片中央部のポリイミド被覆を加熱・炭化させて除去した際の引張強度を評価した。さらに、ハンドリング中のキャピラリは長尺のため曲げ変形を生じることが多く、そのため、ポリイミド被覆に未貫通のき裂が形成されている場合には未貫通のき裂が曲げ変形によって進展し、石英表面を容易に露出することが懸念された。そこで、ポリイミド被覆に未貫通のき裂が形成されている場合のき裂進展についても検討した。





**Fig3.1 Mechanism of DNA sequencer**

### 3.2 実験方法

図3.2に実験に供したキャピラリの形状及び寸法を示す。キャピラリは、石英製の外径150 $\mu\text{m}$ 、内径50 $\mu\text{m}$ の円筒状で、表面を厚さ12 $\mu\text{m}$ のポリイミドで被覆されたものである。被覆されたポリイミドの比重は1.42、引張強度は100MPa（カタログ値）である。また、このキャピラリは、光ファイバと同様な工程で製作され、引き抜き、ポリイミド被覆後、プルーフテスト（強度スクリーニング）の工程を経たものである。図3.3にプルーフテストの概要<sup>16)</sup>を示す。同図に示すように、プルーフテストには、複数個のプーリを用いてキャピラリに張力を負荷しながら強度スクリーニングを行う方法と小径のプーリを通過させた際に生じる曲げ応力で強度を保証する方法等がある。本供試材は、複数個のプーリを用いた方法を適用している。そのため、製造元より納入された時点では強度スクリーニング値以上の強度を有していた。

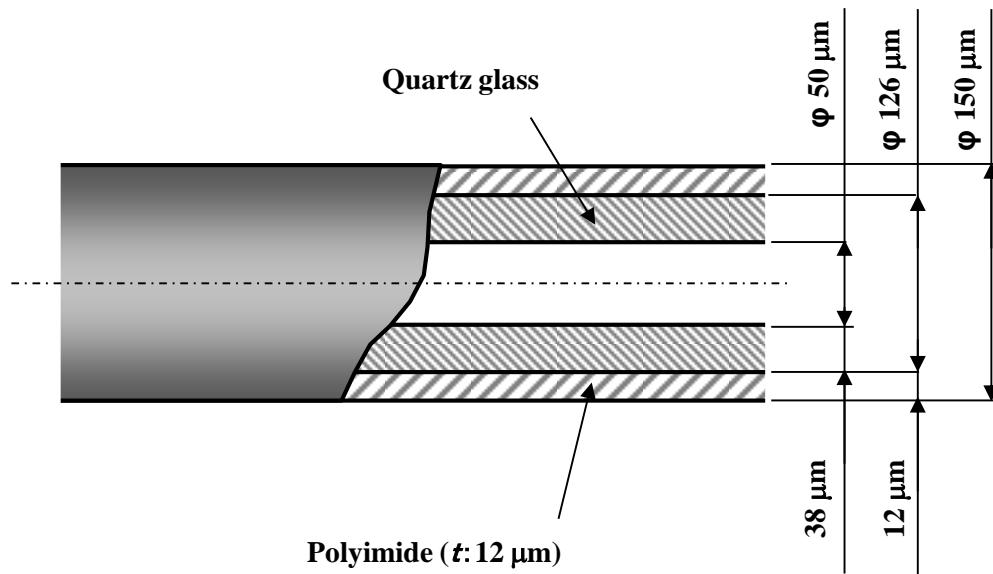
図3.4に引張試験片の形状及び引張試験法を示す。引張試験片は、長さ400mmで、その両端に石英製ガイド（ $\phi 1.8\text{mm} \times 6.5\text{mm}$ ）を接着剤で固定したものである。石英製ガイドはホウケイ酸ガラスを主成分とした光ファイバ用の規格品（日本電気硝子(株)製）で、接着剤は予備検討の結果を踏まえ、光ファイバで実績のある2液混合加熱硬化型のエポキシ接着剤（エポキシテクノロジー社製、エポテック353ND）とした。接着剤の加熱条件はメーカーの推奨条件の80 $^{\circ}\text{C} \times 30\text{min}$ 、110 $^{\circ}\text{C} \times 120\text{min}$ とし、卓上型のホットプレートを用いて加熱した。なお、製造ロットの影響を把握するために、引張試験片を3種類（A,B,C）のロットから各18本ずつ採取し、実験に供した。引張試験治具は、光ファイバでの研究事例<sup>16)</sup>を参考に、キャピラリ両端の石英製ガイドのみが固定できるスリットを設けた構造とした。これにより引張試験治具とキャピラリは直接接触せず、キャピラリに単軸の引張荷重のみを負荷することができる。また、上部には荷重測定用のロードセルを設置した。引張試験は油圧サーボ式試験機を用いてクロスヘッド速度5mm/min一定として、室温大気中で行った。公称の引張応力は荷重を公称の断面積で除して求めた。さらに、3-1式に示す対称ランク法<sup>67)</sup>を用いて、 $i$  番目の引張試験片の累積破壊確率 $F$ を求めた。

$$F = \frac{i-0.5}{n} \dots\dots\dots 3-1$$

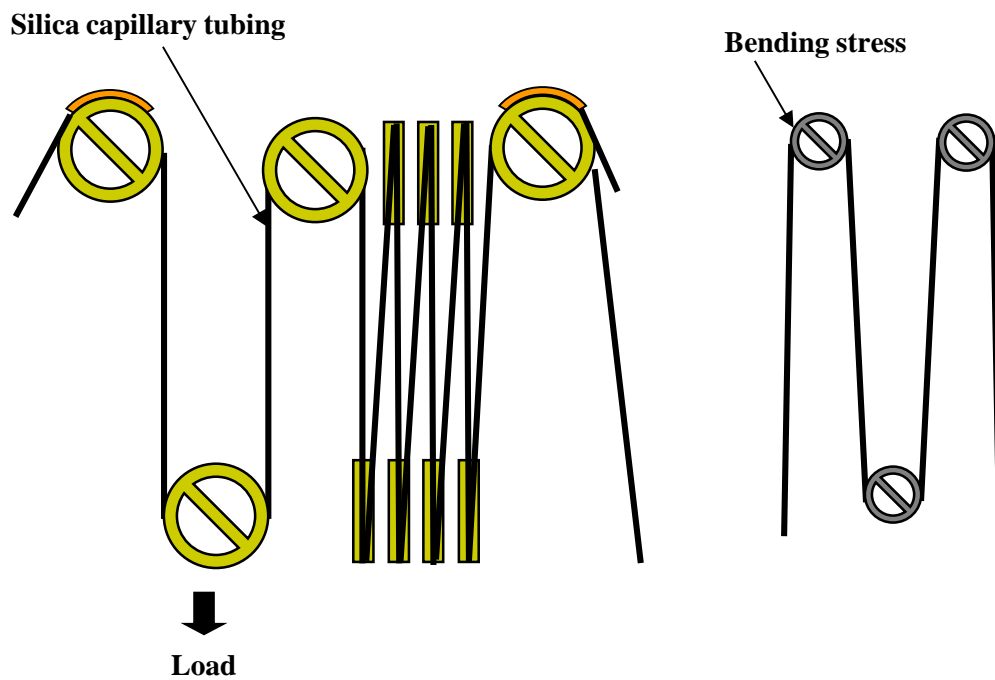
ここで， $n$ ：試料の数

さらに，本研究では破壊起点及び破断面の様相を確認するために，引張試験後の一部の試験片について走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて破面観察を実施した．

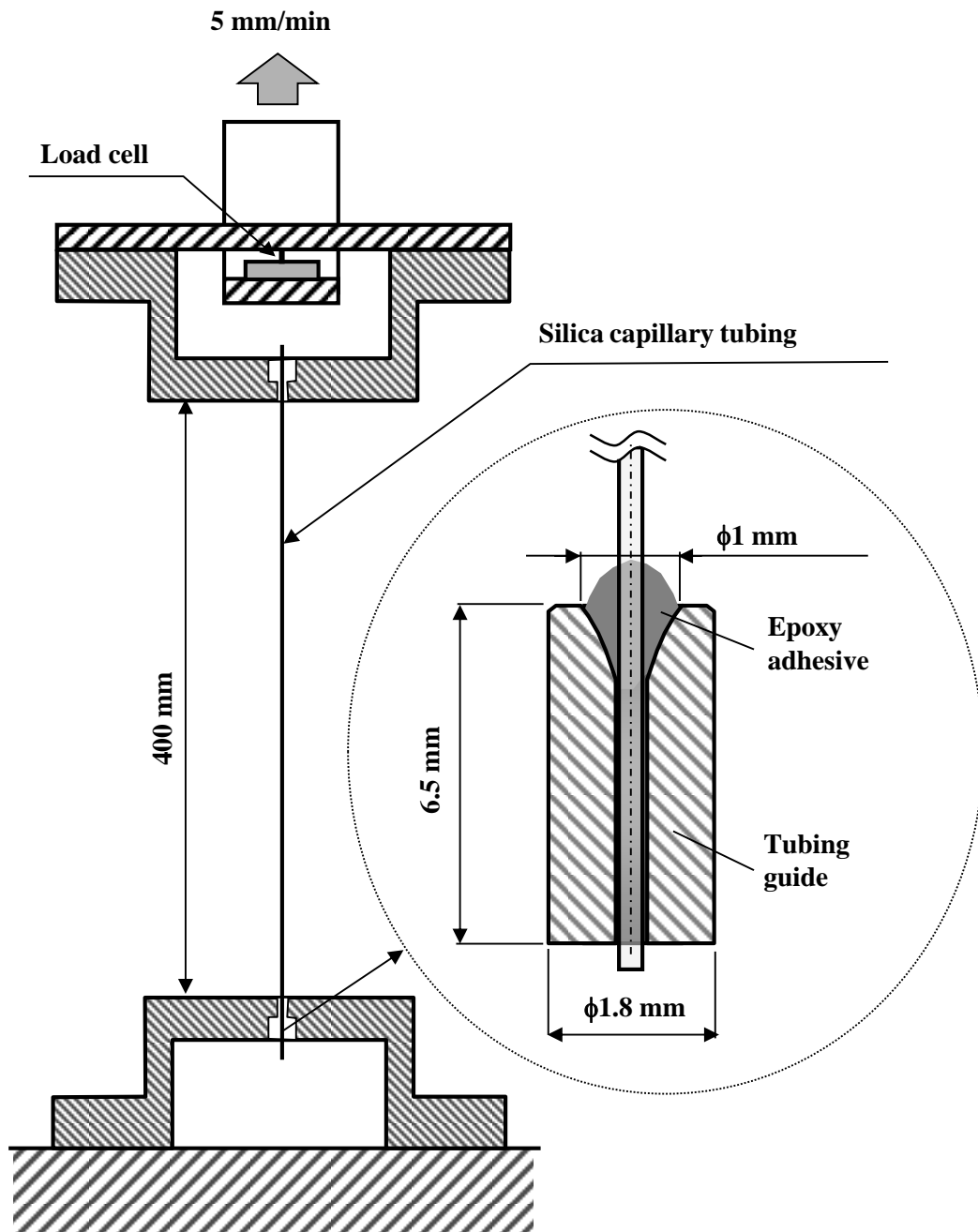
キャピラリのポリイミド被覆にき裂が生じた場合のき裂進展を推測するために，有限要素法 (FEM) による応力拡大係数の解析を行った．解析では，ポリイミド被覆のき裂先端は，キャピラリの円筒状の上面であるので，等価な剛性を有する板の表面に形成されたき裂とほぼ同等な応力場と考えた．図3.5にFEM解析モデル，また，表3.1にFEM解析で用いた物性を示す．FEM解析モデルは，簡略化してキャピラリと同一な断面剛性を有する長さ2mm，厚さ125 $\mu\text{m}$ ，幅150 $\mu\text{m}$ の板と仮定した．また，ポリイミドの縦弾性係数は石英より極めて小さく，キャピラリの変形には影響しないと考えられる．そこで，ポリイミド被覆の厚さは，実形状と同じ厚さである12 $\mu\text{m}$ とした．また，ポリイミド被覆には表面と垂直に未貫通の長さ2～11 $\mu\text{m}$ のき裂が形成していると仮定した．なお，要素寸法は最小0.05 $\mu\text{m}$ とし，荷重 $F$ はき裂長さによらず，一定値を右端のY方向に加えた．ポリイミド被覆の縦弾性係数は2.6GPa，ポアソン比は0.35，石英の縦弾性係数及びポアソン比はそれぞれ70GPa及び0.23とした．



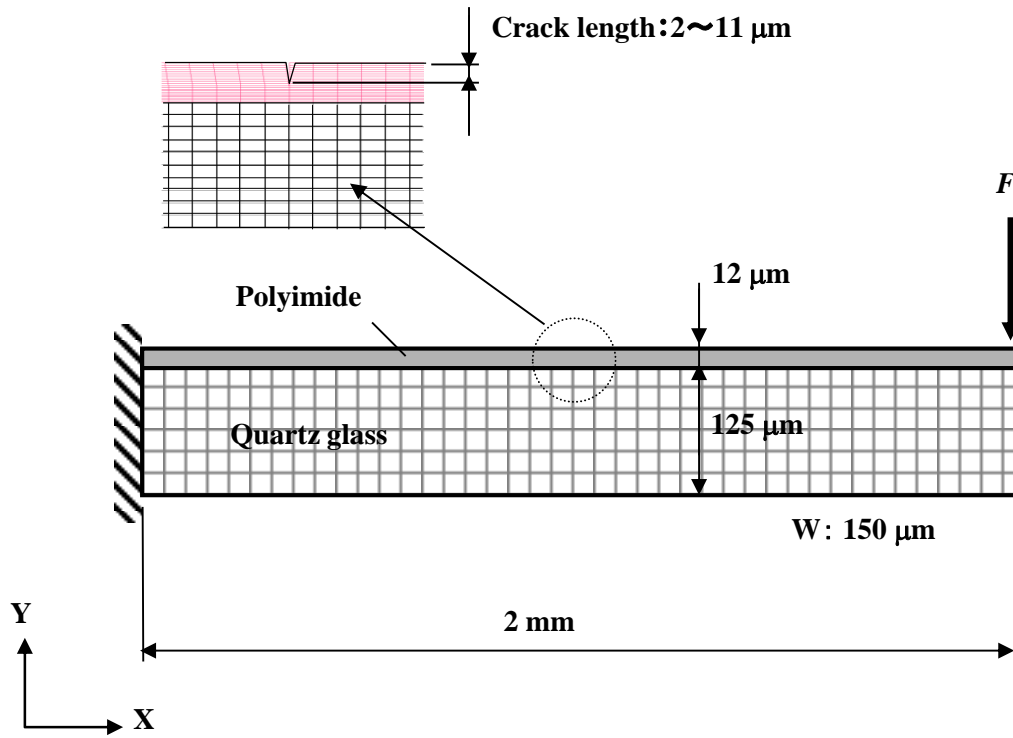
**Fig3.2 Shape of silica capillary tubing**



**Fig3.3 Proof test of silica capillary tubing**



**Fig3.4 Tensile experiment method**



**Fig3.5 Stress analysis model**

**Table3.1 Mechanical properties of silica capillary tubing**

Materials	Mechanical properties	Young's modulus (GPa)	Poisson's ratio
Quartz glass		68	0.23
Polyimide		2.6	0.35

### 3.3 実験結果と考察

#### 3.3.1 キャピラリの引張強度

引張試験を行う前に、キャピラリに負荷する荷重を繰り返し増減させて、引張試験法の妥当性を確認した。図3.6に引張試験時の経過時間とキャピラリに負荷される荷重の関係、図3.7にひずみと応力の関係で再プロットした結果を示す。図3.6及び図3.7に示す結果は、キャピラリに負荷する荷重を増大させた後、途中で減少させ、再び増大する荷重変化を繰り返して測定した場合の結果である図3.6及び図3.7より、ひずみ量の増加に伴い応力は直線的に増加することがわかる。また、荷重を増減する荷重変化を繰り返しても、ひずみと荷重の関係には変化が認められず、再現性が良いことがわかる。したがって、治具や接着部の伸び等の影響がなく、良好な引張試験が行われていると考えられる。以降の試験は、破壊するまで荷重を負荷する一般的な引張試験とした。ところで、ハンドリング中のキャピラリに生じる応力は、長尺のため、曲げ応力であることが多い。そこで、引張強度のデータをまとめるにあたっては、3-2式を用いて曲げ半径と引張応力 $\sigma_b$ の関係を求めて、その値を比較した。

$$\sigma_b = E \frac{D}{2r} \dots\dots\dots 3-2$$

ここで、 $E$ ：縦弾性係数（70GPa）， $D$ ：キャピラリの外径（0.126mm）， $r$ ：曲げ半径（mm）

図3.8にキャピラリの引張強度と破壊確率の関係を示す。同図の横軸には、破断荷重を公称の断面積で除して求めた引張強度と、3-2式を用いて曲げ半径から求めた引張強度を併記している。同図に示すように、ロット間の強度バラツキは認められず、キャピラリの引張強度と破壊確率との関係は、大きく分けて2つのグループ（低強度群G1、高強度群G2）に分布していた。高強度群G2に分布している試験片の強度データは2,500～4,500MPaの範囲に分布するが、一方、低強度群G1の強度データは160～2,500MPaに分布しており強度バラツキが大きかった。また、引張強度と曲げ半径との相関を見ると、低強度の試験片では曲げ半径10～30mmで

折損することになる．したがって、ハンドリング中の折損が容易に発生することが示唆され、低強度群のキャピラリは製品に適用することができないと考えられる．ここで、本結果と光ファイバでの強度評価事例<sup>16)~18)68)69)</sup>を比較する．従来の事例に示されている光ファイバ（被膜厚さ10 $\mu$ m、長さ200mm）においても、短く切断した光ファイバの引張強度と破壊確率の関係では、高強度群と破壊確率10~20%以下に分布する低強度群に分布している．したがって、これらを考慮すると、光ファイバとは断面形状が異なるが、ポリイミド被覆したキャピラリの強度特性は光ファイバと同様であり、光ファイバでの疲労特性や強度に及ぼす製造法の影響等の知見を参考にできると考える．

次に、破断した試験片の破断面観察を実施した．図3.9に、図3.8中のSEMと記述した低強度群G1に属する試験片のSEM写真を示す．破断面には、破壊起点より破壊が進展した様相が認められる．また、起点近傍のポリイミド被覆の断面は、他のポリイミド被覆の断面とは様相が異なり、起点近傍のみが凹状になり、傷が形成された様相が認められる．一方、引張試験後の高強度群の試験片は、粉々に破壊しており起点を特定することは不可能であった．本試験片は、製造後に強度スクリーニング（プルーフテスト）の工程を通過したキャピラリであることから、試験片の製作中又は引張試験中に強度が低下したと考えられる．また、高強度群の強度が4000MPaと理論強度に近いこと、さらに石英の破壊靱性が非常に小さい（0.8MPa $\cdot$ m<sup>1/2</sup>）<sup>70)</sup>ことを考慮すると、低応力で破断した試験片は、試験片の製作中又は引張試験中にポリイミド被覆を貫いて形成された石英表面の傷（マイクロクラック）を起点として破壊に至ったと判断される．

### 3.3.2 ポリイミド被覆の効果

引張強度に及ぼすポリイミド被覆の影響を検討するために、ポリイミド被膜を炭化させて除去したキャピラリを用いて、引張試験を行った．試験片は、中央部の長さ10mmにわたって、450℃の大気中で30min加熱して炭化させたものである．引張試験は、ポリイミド被覆を除去していないキャピラリと同様に、油圧サーボ式試験機を用いて室温大気中で行った．

図3.10にキャピラリの中央部を炭化させた試験片の外観を示す．同図に示すように、中央部の加熱したポリイミドは黒く変色して分解されていることがわかる．



図3.11に、加熱してポリイミド被覆を除去した試験片の引張強度と破壊確率の関係を示す。同図には、図3.8に示したキャピラリの結果も併記してある。同図に示すように、キャピラリの引張強度は図3.8に示した結果と同じく、大きく分けて2つのグループに分布していることが分かる。この結果より、450℃に加熱したことによるキャピラリの強度低下はなく、ポリイミド被覆は強度部材では無いことが分かった。石英の耐熱強度から考えても妥当な結果である。また、キャピラリの強度低下はないことから、界面の残留応力はキャピラリの強度に影響していない。光ファイバの強度に関する研究事例<sup>16)~18)</sup>によれば、被覆無しの場合は強度が1桁低くなり、かつ被覆が厚いほど強度バラツキも小さくなることが報告されている。したがって、本実験結果と光ファイバでの事例より、ポリイミド被膜は、強度低下の要因となる石英表面のマイクロクラック形成を防止するための保護膜としての効果が大きいと考えられる。

以上の結果より、ポリイミド被覆は強度部材ではなく保護膜であると判断できる。したがって、ポリイミド被覆の表面に形成された未貫通のき裂が進展して、石英が露出すると保護膜としての効果が低下することが懸念される。そこで、ポリイミド被覆に未貫通のき裂が生じている場合のき裂進展について考察した。

### 3.3.3 ポリイミド被覆表面のき裂進展

き裂先端の応力は理論上無限大<sup>1)4)67)</sup>であるので、き裂先端の応力場を3-3式に示す関係式<sup>4)</sup>を用いて評価する。

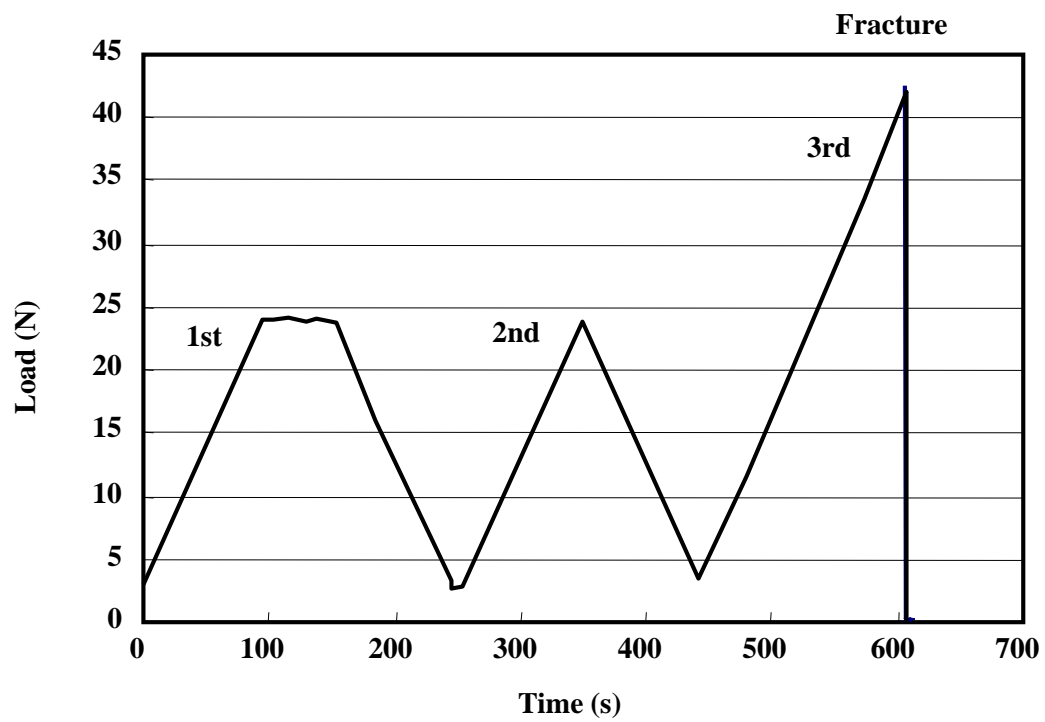
$$\sigma = \frac{K}{(2\pi x)^\lambda} \dots\dots\dots 3-3$$

ここで、 $K$ ：応力拡大係数， $x$ ：応力特異点からの距離， $\lambda$ ：特異性の指数

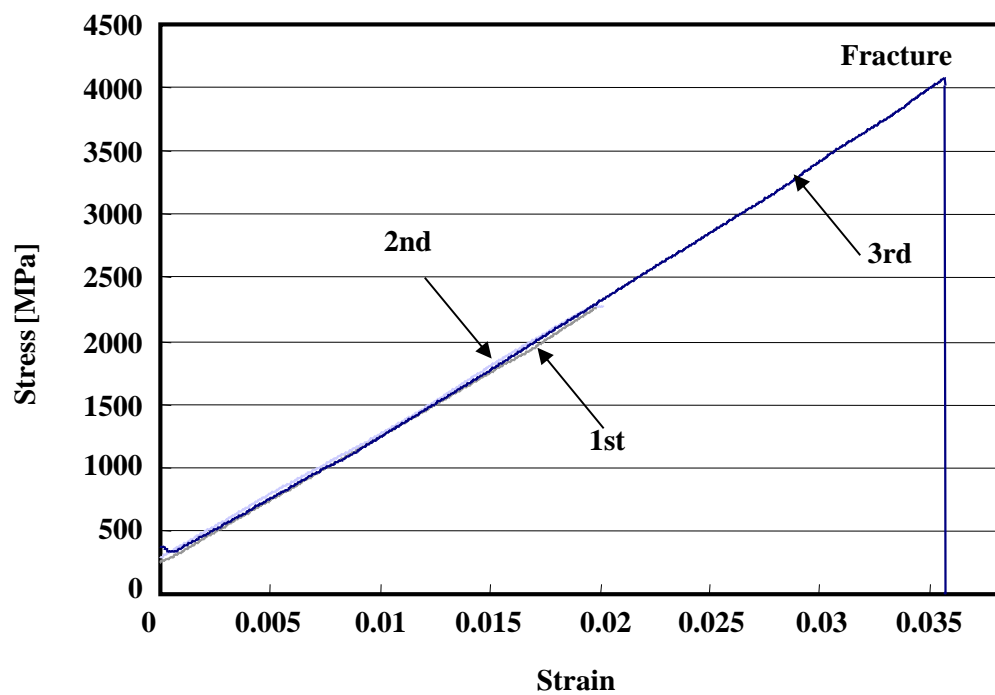
図3.12に解析の一例を示す。同図はポリイミド被覆に長さ3μmのき裂を有している場合の解析例で、横軸にき裂先端からの距離、実線は特異性の指数 $\lambda$ を理論値の0.5とした直線である。図より、き裂先端近傍の応力分布は、特異性の指数 $\lambda$ を0.5とした直線と一致していることがわかる。図3.13に、ポリイミド被覆のき

裂長さと特異性の指数の関係を示す。同図に示す特異性の指数は、解析結果と3-3式を用いて最小2乗近似で求めたものである。同図に示すように、特異性の指数はき裂長さが2~10 $\mu\text{m}$ の範囲では理論値とほぼ等しく $\lambda=0.5$ であるが、き裂長さが11 $\mu\text{m}$ と長い場合は特異性の指数が小さいことが分かる。そこで、以下は、2~10 $\mu\text{m}$ の範囲でき裂が存在していると仮定して、き裂長さと応力拡大係数の関係について考察した。図3.14にポリイミド被覆内のき裂長さと応力拡大係数の関係を示す。同図は3-3式に示した特異性の指数を0.5として解析値より算出した結果を基に、最大の応力拡大係数を1としてプロットしたものである。同図に示すように、き裂が長くなるに伴って応力拡大係数は若干増加するが、き裂長さが10 $\mu\text{m}$ に達すると応力拡大係数は低下することがわかる。き裂長さが10 $\mu\text{m}$ 以上の界面近傍の応力拡大係数については、き裂先端の応力拡大係数とは異なった取り扱いや解析が必要<sup>1)4)67)</sup>である。そこで、文献<sup>1)71)72)</sup>を基に応力拡大係数を推定すると、同図に示す点線のように、界面に近づくに伴って低下すると考えられる。これは、ポリイミドの縦弾性係数が石英に比べ極めて小さく、き裂がポリイミド被覆と石英の界面近傍で拘束されるためで、このような現象はクラックアレスト効果<sup>1)72)</sup>と呼ばれている。したがって、この効果により、ポリイミド被覆に生じたき裂は、ポリイミド被覆と石英との界面近傍で停止、または、進展する方向が変化すると考えられる。

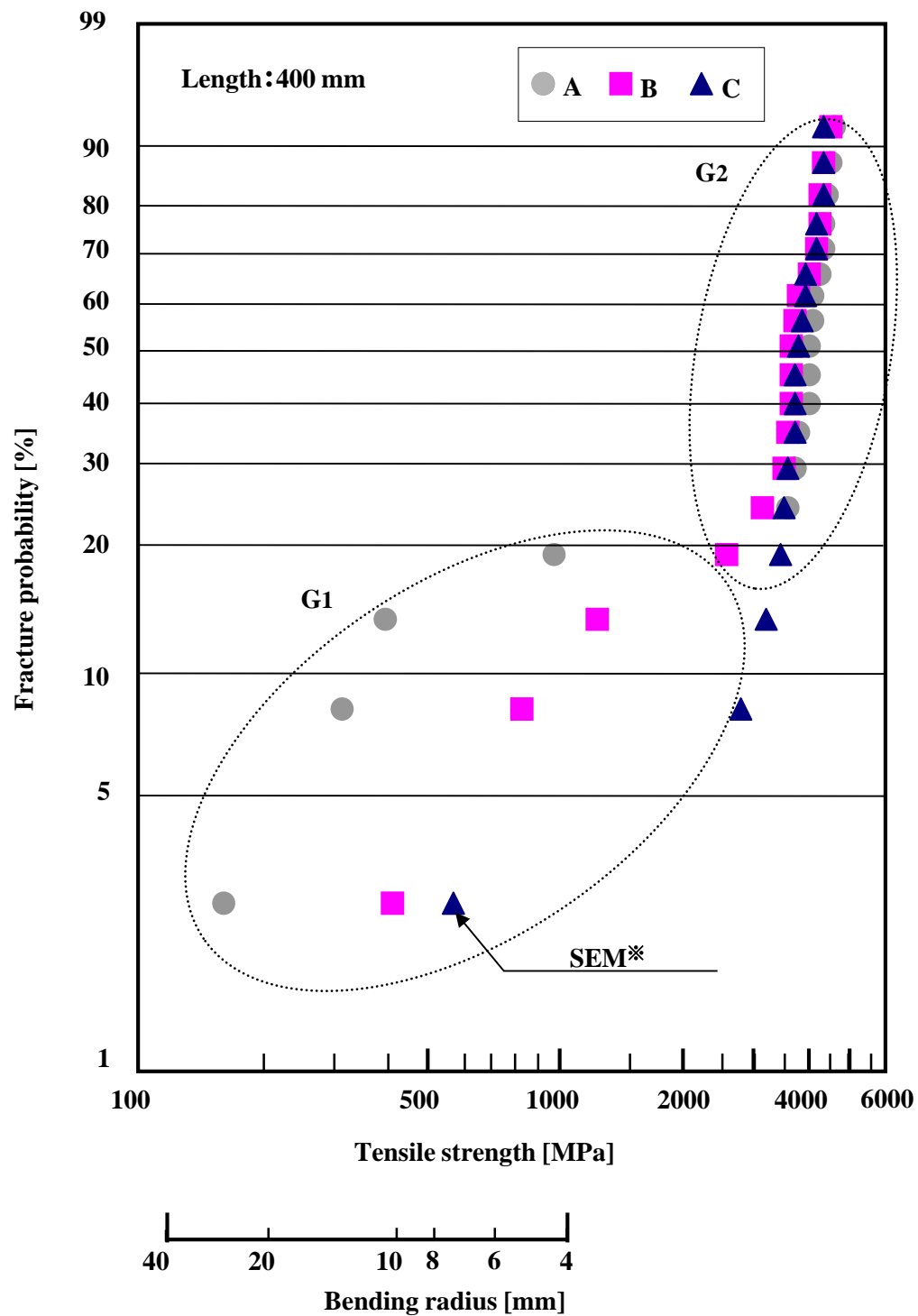
以上より、ポリイミド被覆の未貫通のき裂が、ハンドリング中の曲げ変形の繰り返しによって進展して石英表面に達し、さらに、石英が露出することでマイクロクラックを形成して、強度低下を引き起こすとは考えにくい。



**Fig3.6 Tensile test of silica capillary tubing results**

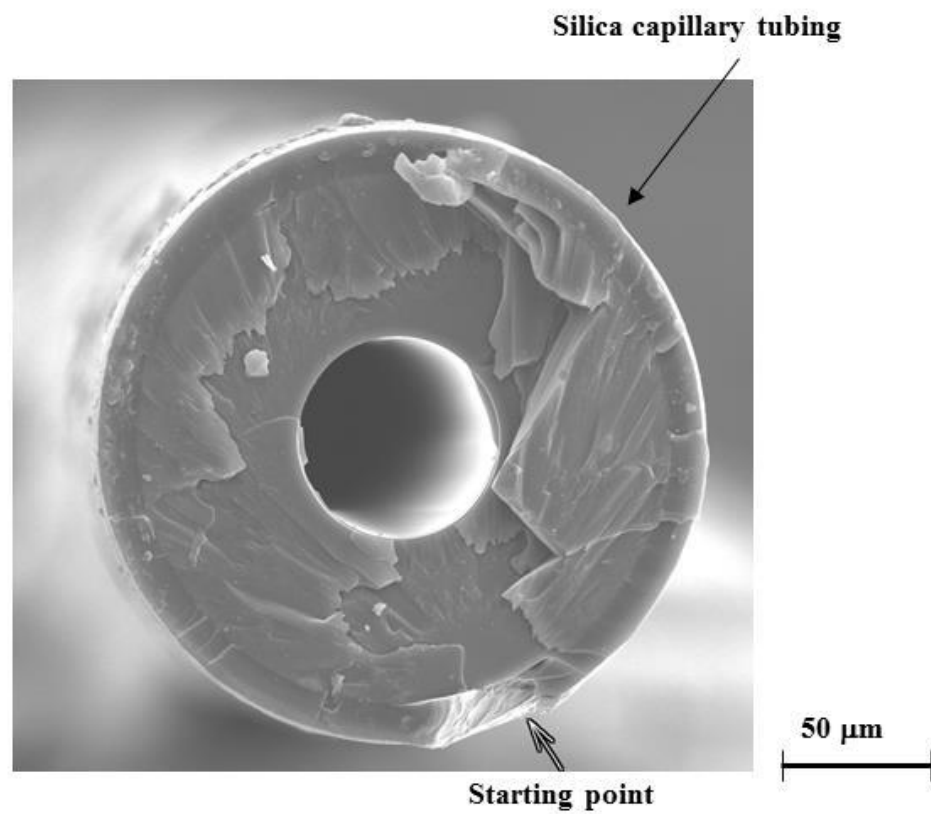


**Fig3.7 Relationship between stress and on silica capillary tubing**

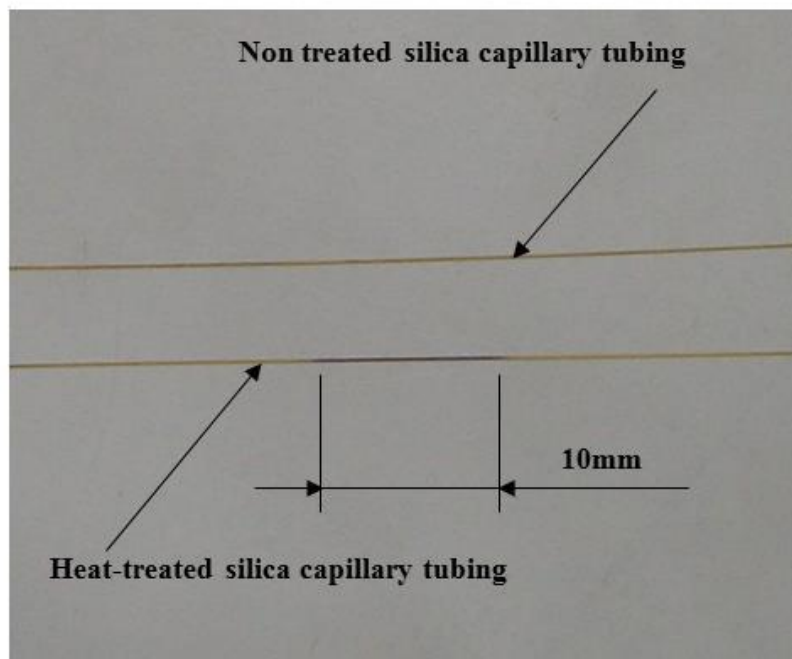


**Fig3.8 Relationship between fracture probability and tensile strength of silica capillary tubing**

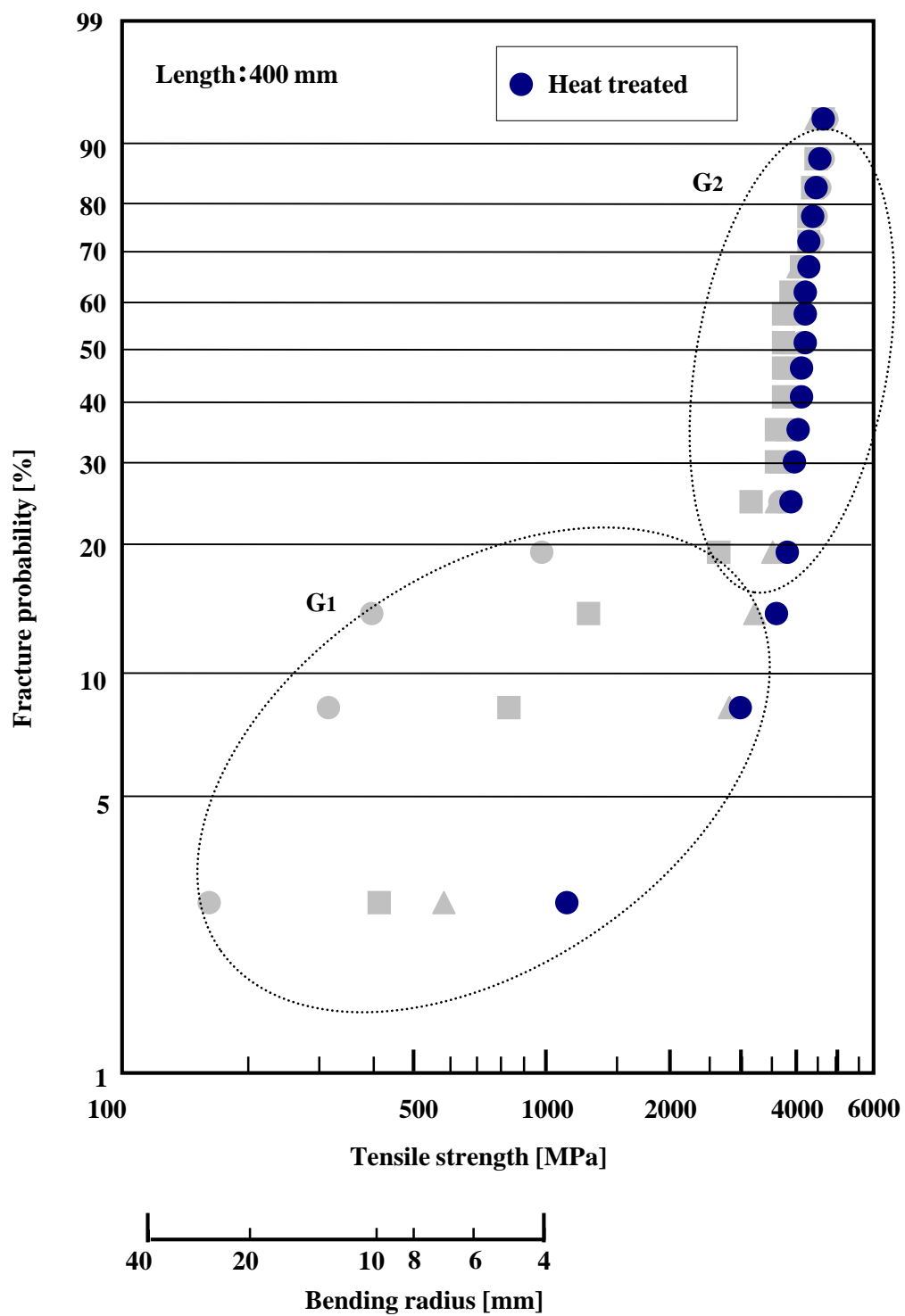
※SEM: Scanning Electron Microscope



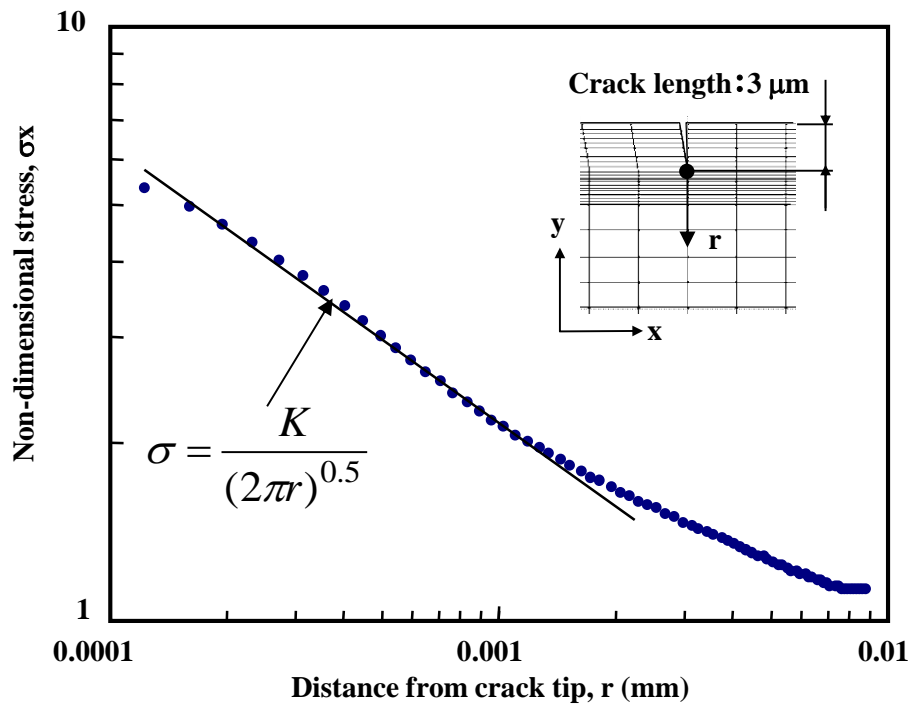
**Fig3.9 SEM fracture surface after tensile experiment**



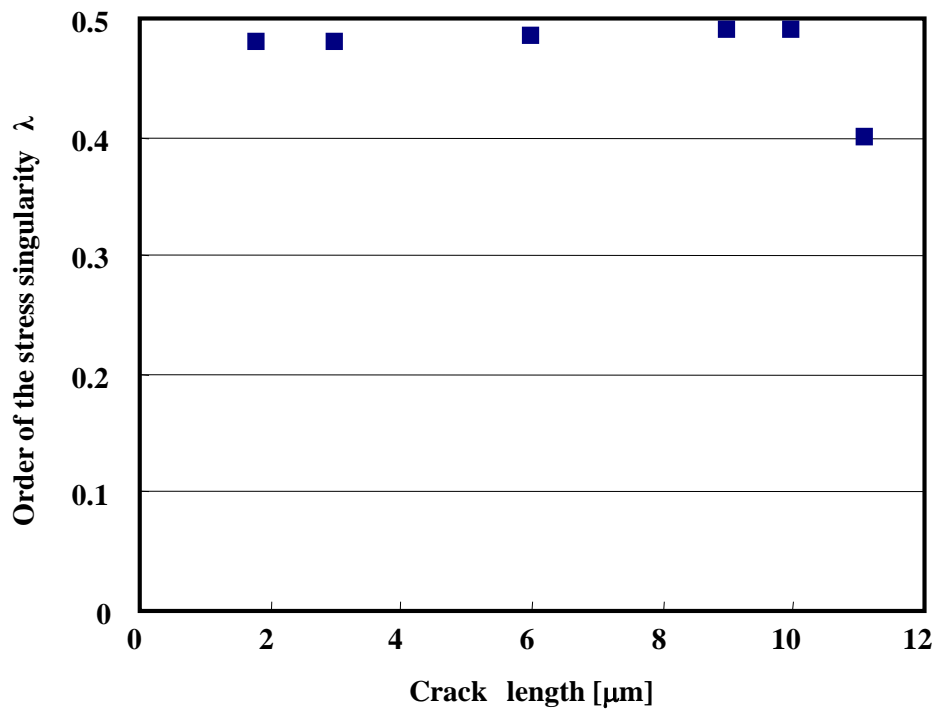
**Fig3.10 Photograph of heat-treated capillary tubing**



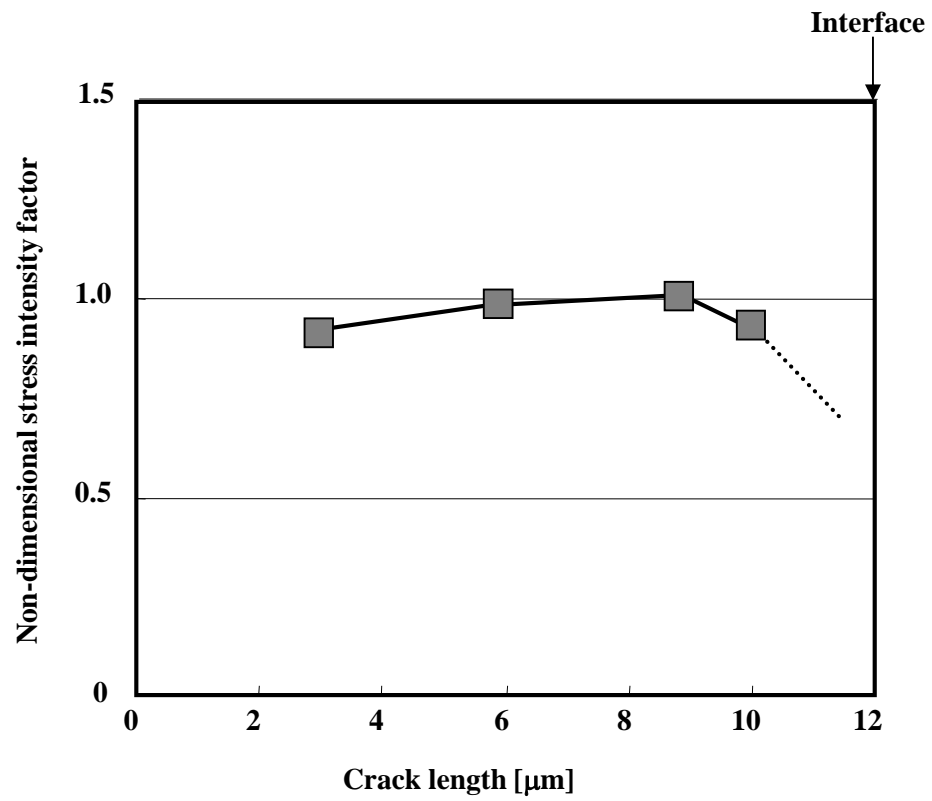
**Fig3.11 Relationship between fracture probability and tensile strength of heat treated silica capillary tubing**



**Fig3.12** Relationship between non-dimensional stress and distance from crack tip (Crack length 3 $\mu\text{m}$ )



**Fig3.13** Relationship between order of the stress singularity and crack length



**Fig3.14 Relationship between non-dimensional stress intensity factor and crack length**

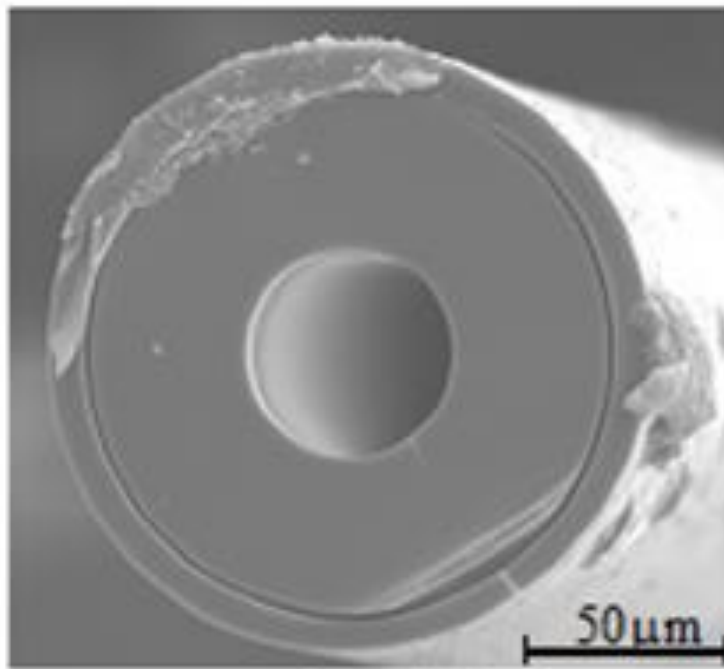


### 3.4 樹脂被覆界面の界面強度に関する留意点

DNA シーケンサー装置等にて用いられているポリイミド被覆を有する石英製小径パイプの破壊強度について検討した。キャピラリの引張強度と破壊確率との関係は、大きく分けてキャピラリの本来の強度を有する高強度群 (2,500～4,000MPa) と低強度群 (600～2,500MPa) に分布していた。これは、キャピラリ自身もつ強度バラツキと、試験片の製作中又は試験中に生じた石英表面のマイクロクラックを起因とした強度低下のためと考えられる。また、ポリイミド被覆は、キャピラリの強度向上には寄与しておらず、石英表面のマイクロクラック形成を防止するための保護膜としての効果が大きく、従来の報告<sup>16)～18)</sup>と同様な結果が得られた。さらに、ポリイミド被覆に生じている未貫通のき裂は、き裂が界面近傍で拘束されるので、き裂が進展して石英表面を露出し、強度低下を引き起こすとは考えにくいことが明らかとなった。すなわち、樹脂被膜のように、基材が樹脂被膜に比べて縦弾性係数や強度が強い場合は、直接的に界面強度は構造部材全体の強度に影響しないことがわかった。

これらを踏まえると、高強度群は理論強度に近い強度であり、一方低強度群はハンドリング中の自重による曲げ変形で容易に折損が生じる強度である。したがって、石英のように破壊靱性が低く、表面のき裂に対して敏感に強度が低下する材料では、高強度群から低強度群までの強度バラツキを加味した強度設計を行うことは非常に困難である。言い換えると、精密機器等の組み立て現場では、ポリイミド被覆の未貫通のき裂進展に配慮（たとえば、ハンドリング時の曲げ変形を抑制すること）するよりも、ポリイミド被覆を貫いて形成する傷をいかに抑制するべきかに配慮し、製造工程中のマイクロクラックの発生源となるキャピラリの裁断破片や、生産現場の異物を減らすことが最も重要である。たとえば、キャピラリを裁断する際には、裁断破片を回収する装置を設ける等の工夫が必要である。

本研究の成果として、上記の結果に基づき、生産現場にて製造工程中のマイクロクラックの発生源となる小径パイプの裁断破片や、生産現場の異物を減らすために、裁断破片を回収する装置や裁断時の異物が少なくなる加工法について検討した。その結果、図 3.15 に示すように、裁断破片が少ない切断面を得られ、生産中のキャピラリ（石英製小径パイプ）の折損を大幅に低減でき、生産性向上に貢献できた。



**Fig3.15** Section of silica capillary tubing using cutting jig

### 3.5 結 言

直径150 $\mu$ m, ポリイミド被覆したキャピラリを長さ400mmに裁断した試験片の引張強度のバラツキ, ポリイミド被覆の一部を加熱して除去した場合の強度劣化, さらにポリイミド被覆に未貫通のき裂が形成されている場合のき裂進展について検討し, 以下の結論を得た.

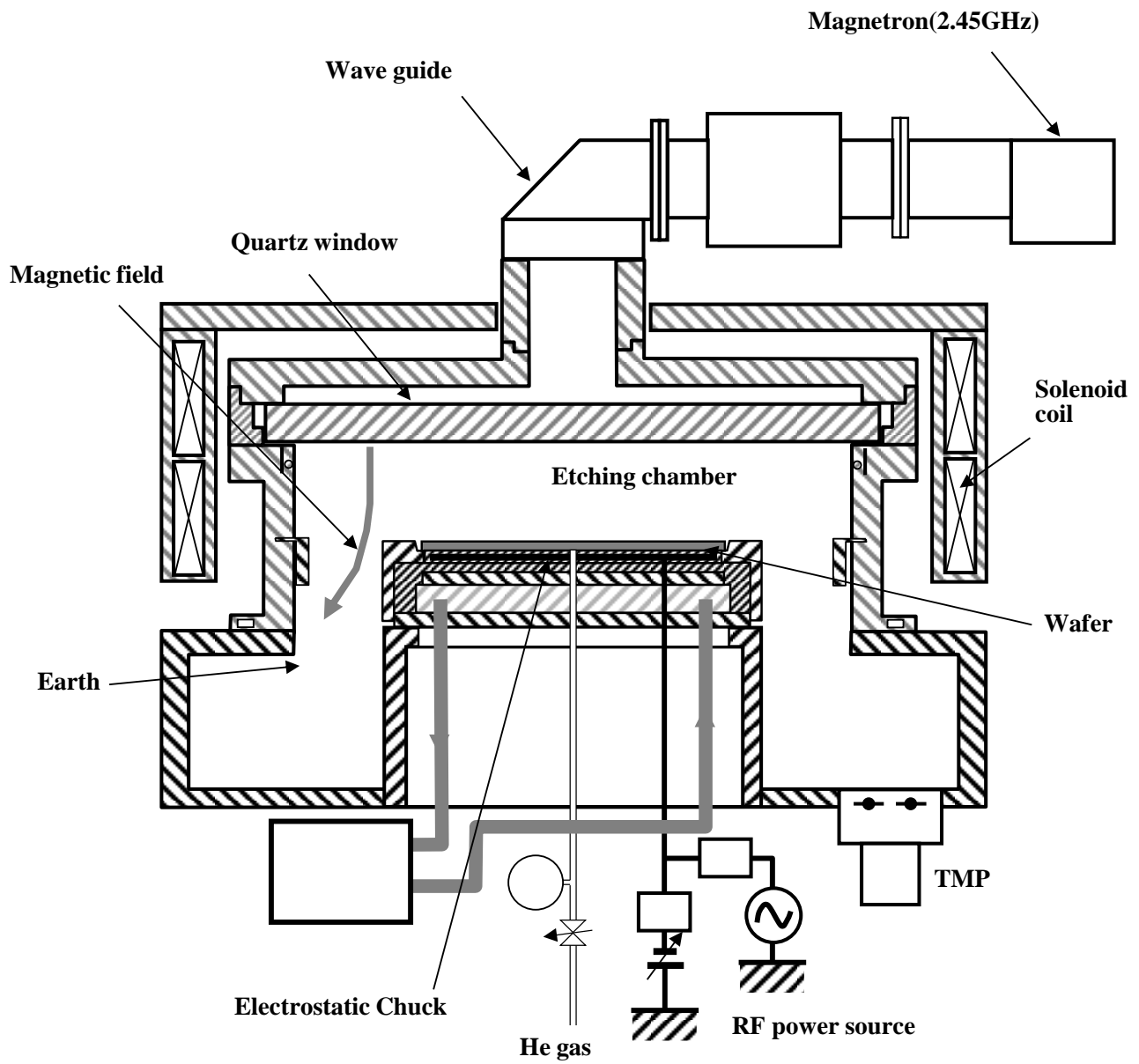
- (1) キャピラリの引張強度は, キャピラリの本来の強度を有する高強度群 (2,500~4,000MPa) と, 試験片を製作する際や試験中に生じた石英表面のマイクロクラックによって強度が低下した低強度群 (600~2,500MPa) に分布している.
- (2) ポリイミド被覆の一部を450℃に加熱してポリイミドを除去しても, 強度低下は認められない.
- (3) ポリイミド被覆は, キャピラリの強度向上に寄与しておらず, 石英表面のマイクロクラックの形成を防止するための保護膜としての効果大きい.
- (4) ポリイミド被覆の未貫通のき裂は, き裂が進展して石英表面を露出させ強度低下を引き起こすとは考えにくいので, キャピラリを様々な製品で適用するにあたっては, ポリイミド被覆のき裂進展に配慮するよりも, 石英のマイクロクラック形成の抑制に留意すべきである.

## 第4章 半導体製造装置のセラミックス溶射膜の強度特性

### 4.1 はじめに

三つ目の界面の対象として、半導体製造装置のアルミニウム表面に形成したセラミックス溶射膜の破壊機構、セラミックス溶射膜の曲げ強度、耐熱強度と残留応力の関係について評価<sup>35)</sup>した。図 4.1 に示すようなマイクロ波と磁場により高密度プラズマを生成する半導体製造装置（以下、エッチング装置と記述）では、セラミックス溶射膜に熱応力でクラックが発生すると、性能の低下を引き起こすため、セラミックス溶射膜のクラックを抑えることが重要である。そのため、本研究では曲げ試験と耐熱試験により、アルミナ溶射膜のクラック発生強度について評価した。

セラミックス溶射膜の製法は減圧プラズマ溶射法（LPPS, Low Pressure Plasma Spray）<sup>25)73)</sup>とし、試験片はアルミナ溶射膜を施した実機製品のアルミニウム円板から切り出した曲げ試験片とした。曲げ試験時は接着接合の研究での知見を生かし、アルミナ溶射膜の表面にひずみゲージ、AE センサを張り付けて、アルミナ溶射膜が破壊する際の荷重を特定した。また、曲げ試験片を一様に加熱して、クラックが発生する耐熱試験を行った。さらに、強度特性に及ぼす残留応力の影響について検討した。



ECR : Electron Cyclotron Resonance

**Fig4.1 Equipment composition of microwave plasma etching system**

## 4.2 実験方法

エッチング装置では、セラミックス溶射膜が多用されているが、本研究ではエッチング装置で最も実績のあるアルミナセラミックス溶射膜 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 以下, ATS膜と記述) を取り上げ, その強度特性について評価した.

溶射膜は半熔融の粒子を高速で付着・積層させて形成するため, 溶射後の膜内には溶射中の不均一温度分布や溶射膜と基材との材料物性の相違に伴う熱応力によって残留応力が生じる<sup>74)~79)</sup>. したがって, セラミックス溶射膜の強度評価にあたっては, 製品と同じ熱履歴を有する供試材を用いて評価することが重要である. そこで, 本研究では, 試験片の製作にあたっては, 実際の製品の大きさと同等な基材にATS膜を被覆し, その後基材から試験片を切り出して実験に供した. 図4.2に試験片形状を示す. 試験片は, ATS膜を形成した $\phi 360\text{mm} \times 35\text{mm}$ のアルミニウム (A1100) から,  $10 \times 10 \times 50\text{mm}$ に切り出した曲げ試験片である. ATS膜の形成法は減圧プラズマ溶射法<sup>25)73)</sup>とした. 減圧プラズマ溶射法では, 溶射中の粒子の酸化が抑えられるので, 電気特性等が安定する. ATS膜の厚さは $0.3\text{mm}$ 及び $0.7\text{mm}$ の2種類とし, 数回に分けて積層して形成させた. 基材の表面は予め粗面化し, 溶射後は表面粗さが $R_a : 0.8\mu\text{m}$ 以下になるように研磨処理を施した. 試験片の切り出し加工は, ワイヤカット放電加工機を用いて行い, 極力試験片に熱を加えないように注意を払った.

ATS膜の強度試験法は, JIS R1604に準拠した4点曲げ試験と耐熱試験の2種類とした. 図4.3に4点曲げ試験法を示す. 4点曲げ試験では, 試験片の表面にひずみゲージを貼り, さらに試験片の端部にAEセンサ (Acoustic Emission) を接着した. AEのしきい値は予備実験にて, 曲げ試験時のノイズが最小となるように設定した. 試験は, 油圧サーボ式試験機を用いてクロスヘッド速度を $0.5\text{mm/min}$ 一定として室温大気中で, 各膜厚で10本ずつ行った. 曲げ強さは, 溶射膜の表面に貼り付けたひずみゲージの値と後述するATS膜の縦弾性係数から求めた. また, 4-1式に示す対称ランク法<sup>67)</sup>を用いて,  $i$  番目の引張試験片の累積破壊確率 $F$ も求めた.

$$F = \frac{i - 0.5}{n} \dots\dots\dots 4-1$$

ここで,  $n$ : 試料の数

本研究では、一部の試験片についてAE信号の波形とATS膜のクラック発生の関係を把握するために、実体顕微鏡を用いて一定荷重を負荷した後のATS膜の表面観察を実施した。

耐熱試験法は、試験片を加熱した際のクラック発生温度を評価する方法とした。このとき、加熱中の試験片を大気中に曝すと、試験片が冷却されて不均一温度分布が生じ、クラックの発生が懸念された。そこで、耐熱試験法は図4.4に示すように、高精度卓上ホットプレートに設置した試験片表面を常に観察する手法とした。試験片は曲げ試験片（各膜厚で5本）と同じ形状・寸法とし、昇温速度を2℃/minとした。実験中は試験片の温度が均一になるように、観察部（幅15mm）を切り抜いたアルミ箔で覆って保温した。なお、試験片の温度分布は最大3℃と小さく、不均一温度分布による熱応力は無視できる。耐熱強度はクラック発生時の温度を基に、ATS膜とアルミニウムの線膨張係数及び縦弾性係数より求めた。

強度評価にはATS膜の物性が不可欠であるので、ATS膜の縦弾性係数、線膨張係数及び厚さ方向の熱伝導率を測定した。縦弾性係数は4点曲げ試験時の試験片の荷重 $P$ と試験片表面に貼り付けたひずみゲージのひずみ量（ $\varepsilon_1$ ,  $\varepsilon_2$ ）から算出した。なお、本試験法では曲げ弾性率が求められるが、材質がアルミニウムとアルミナであるので、本研究では曲げ弾性係数 $\div$ 縦弾性係数とした。図4.5に縦弾性係数の求め方を示す。同図に示すように、ひずみ量の実測値と、4-2～4-6式<sup>80)</sup>を用いてATS膜の縦弾性係数を求めた。

$$M = \frac{P}{4}(\ell_2 - \ell_1) \quad \dots\dots\dots 4-2$$

$$h_0 = \frac{E_1 h_1^2 + E_2 h_2 (2h_1 + h_2)}{2(E_1 h_1 + E_2 h_2)} \quad \dots\dots\dots 4-3$$

$$\rho = \frac{E_1 b [(h_1 - h_0)^3 + h_0^3] + E_2 b [(h_1 + h_2 - h_0)^3 - (h_1 - h_0)^3]}{3M} \quad \dots\dots\dots 4-4$$

$$\varepsilon_1 = \frac{h_0}{\rho} \quad \dots\dots\dots 4-5$$

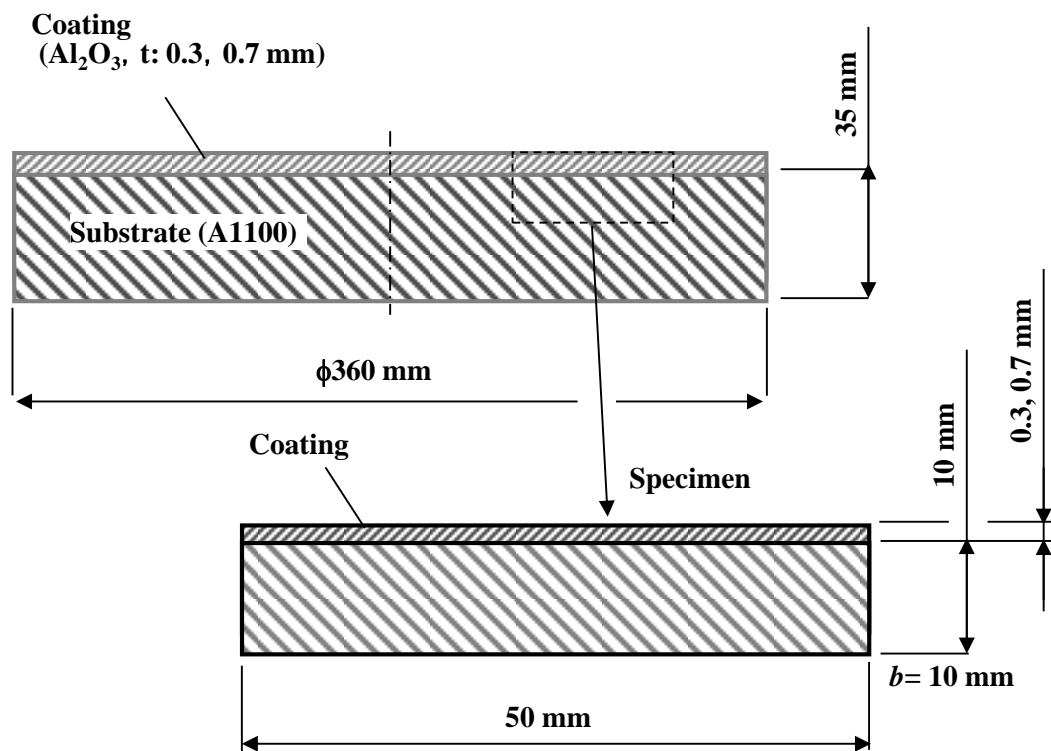
$$\varepsilon_2 = -\frac{h_1 + h_2 - h_0}{\rho} \quad \dots\dots\dots 4-6$$

ここで、 $M$ ：曲げモーメント， $h_0$ ：中立軸からの距離， $\rho$ ：曲げの曲率半径

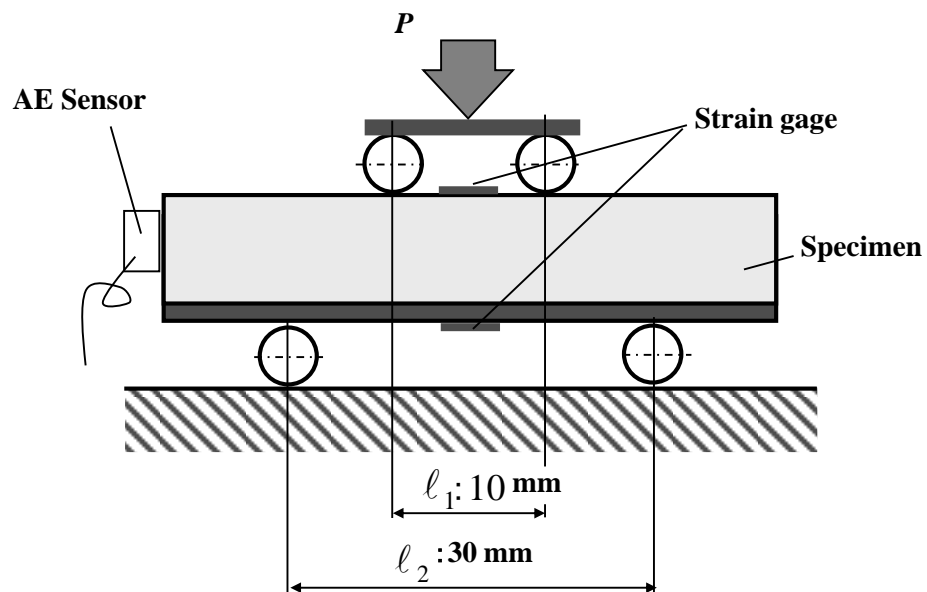
線膨張係数の測定では、曲げ試験片からワイヤカット放電加工で切り出したATS膜を用いた。なお、放電加工後はエメリー紙で研磨し、アルミニウムを全て除去した。測定方法は、ATS膜を昇温・冷却した際に生じる伸び・縮み量をひずみゲージで測定する手法とした。実験は、高精度恒温炉(温度変化率:0.3℃/min)を用い、温度測定範囲を常温～100℃として行った。昇温及び冷却中のひずみゲージの出力は、ひずみゲージの温度ドリフト量とATS膜の伸び量が加算された値となる。そこで、本実験では線膨張係数の明らかなアルミニウムと焼結アルミナを用いて、予めひずみゲージの温度ドリフト量(補正值)を測定した。

熱伝導率の測定法は、レーザーフラッシュ法(JIS R1611)とした。図4.6にレーザーフラッシュ法の測定原理を示す。レーザーフラッシュ法は、レーザー光の照射で生じる試験片裏面の温度・放出熱量とその時間変化から比熱と熱拡散率を求め、さらに、熱伝導率を導き出すものである。なお、測定に用いた試験片は線膨張係数の測定で用いた試験片と同一のものとした。





**Fig4.2 Shape and sizes of specimen**



**Fig4.3 Bending test method**

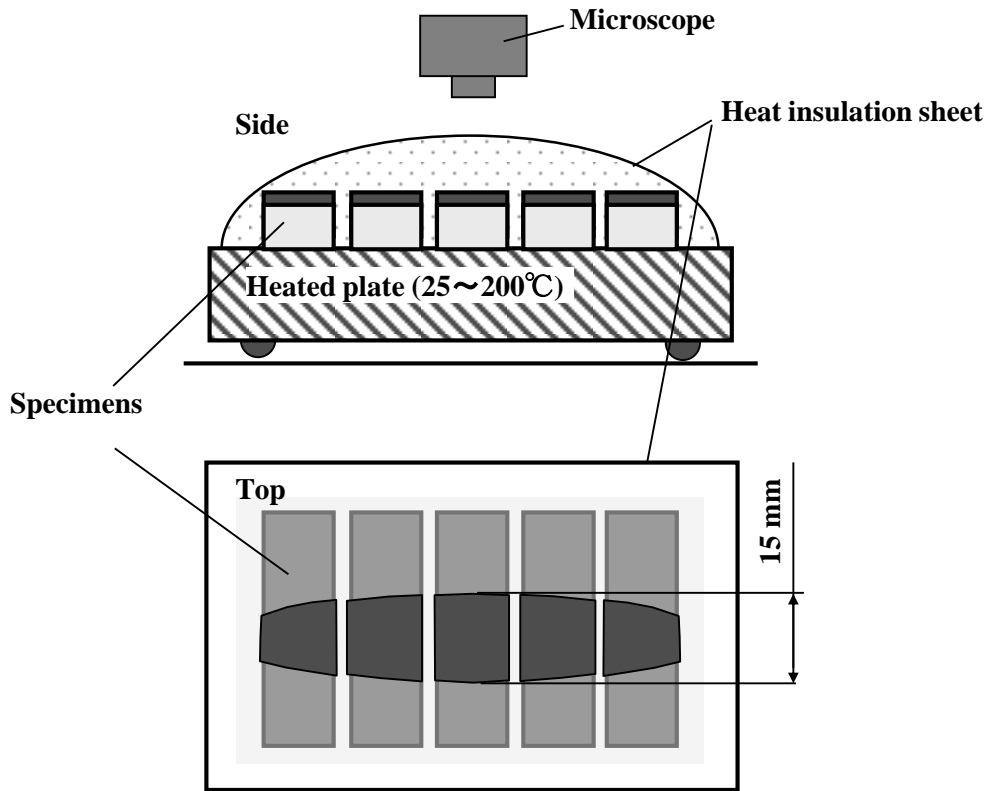


Fig4.4 Heating test method

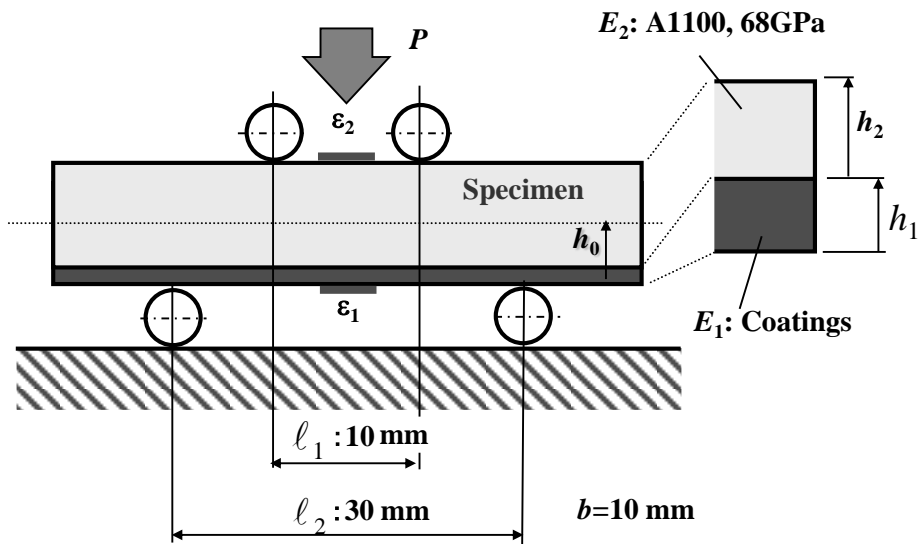
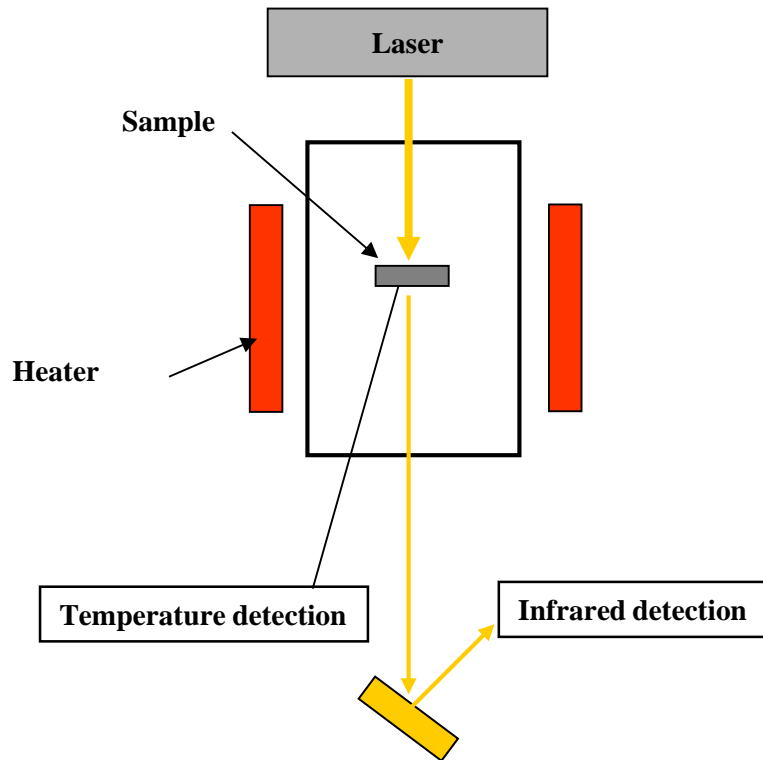


Fig4.5 Estimation of Young's modulus of coatings



**Fig4.6 The measurement principle of the laser flash method**

## 4.3 実験結果と考察

### 4.3.1 アルミナ溶射膜の物性

図4.7にATS膜の厚さが0.7mmの試験片の荷重とひずみ量の関係を示す．同図は実線が測定値，点線が2-2～2-6式を用いて求めたフィッティング直線を示している．同図より，試験片表面のひずみ量は荷重の増加に伴い直線的に増加することがわかる．また，フィッティング直線の縦弾性係数は70GPaとなる．なお，厚さ0.3mmのATS膜においても，縦弾性係数は70GPaであった．

表4.1に縦弾性係数，線膨張係数及び熱伝導率の測定結果を併せて示す．同表には，参考としてアルミニウムと焼結アルミナの代表値を併記してある．同表に示すように，ATS膜の縦弾性係数は70GPa，線膨張係数 $8.4 \times 10^{-6}/\text{deg}$ ，熱伝導率3W/mKである．ATS膜の縦弾性係数及び熱伝導率を焼結アルミナと比較すると，縦弾性係数は1/5，熱伝導率では1/10と焼結アルミナより小さい．一方，線膨張係数には差が認められない．脇<sup>74)</sup>らによれば，軟鋼（SS400）に大気プラズマ溶射法で厚さ0.3mmのアルミナ溶射膜を形成した場合の縦弾性係数は40GPa，線膨張係数 $8.5 \times 10^{-6}/\text{deg}$ ，脇<sup>74)</sup>ら，豊田<sup>75)</sup>によれば材質は異なるが真空溶射した溶射膜の縦弾性係数は，大気溶射のものに比べ2倍程度大きいことが報告されている．また宮島<sup>81)</sup>らによればアルミナ溶射膜の熱伝導率は3.64W/mKである．これより，本測定結果はこれまでの報告例の傾向と一致しており，妥当な値であると考えている．これは，溶射膜のマクロ的な組織構造（多孔質・積層形成）に起因するものと考えられる．縦弾性係数及び熱伝導率は溶射膜が多孔質のため見かけ上小さくなり，線膨張係数は，多孔質でも分子間のエネルギーが変わらないのでバルク材と一致するものと考えている．

### 4.3.2 アルミナ溶射膜の曲げ強度

一例として，図4.8に4点曲げ試験時の荷重とATS膜表面のひずみ量及びAE信号の変化を示す．同図はATS膜厚さ0.7mmの測定例であるが，厚さ0.3mmでも同様な結果が得られている．図より，荷重の増加に伴いひずみは引張方向に増大していることがわかる．また，図中にAE<sub>F</sub>と記入した荷重点で大きなAEが発生し，AE<sub>F</sub>発生後の試験片の荷重-ひずみ関係（実線）は，AE<sub>F</sub>発生以前の荷重-ひずみの直線関

係（点線）より大きくなっている．ここで，荷重が3kN，4kN，AEF発生直後のATS膜表面を観察した結果を図4.9に示す．同図には試験前の表面様相も併記している．同図に示すように，AE<sub>F</sub>発生直後にクラックが発生していた．このようなAE信号による破壊荷重の検出は，たとえば秋田<sup>82)</sup>らも報告しており，その有効性が報告されている．したがって，本研究ではAE<sub>F</sub>の荷重を破壊強度（曲げ強度）とした．図4.10に厚さ0.3mmと0.7mmの曲げ強度と破壊確率の関係を示す．同図より，曲げ強度に及ぼす厚さの影響は小さく，曲げ強度は110～128MPa，ワイブル係数は $m_{t0.3}=26$ ， $m_{t:0.7}=37$ であることがわかる．一般的なアルミナセラミックス（JIS規格の曲げ試験片）のワイブル係数は $m=15\sim18$ <sup>86)</sup>とATS膜より小さく，ATS膜の強度バラツキは焼結セラミックスに比べ小さいと言える．この理由としては明確に分からないが，AE<sub>F</sub>発生時のアルミニウムの応力は降伏応力に近く，AE<sub>F</sub>発生後は急激にひずみが上昇しATS膜にクラックが生じてしまい，結果的に強度バラツキが小さくなったと考えている．

図4.11にATS膜内の応力分布を示す．同図はAE<sub>F</sub>の発生時の荷重における曲げ試験片の応力分布の計算結果である．図より，ATS膜内は引張応力場となっており，また膜内の応力変化は薄膜のため小さいこともわかる．さらに，界面上のアルミニウムの応力は，降伏応力（110MPa）程度であることもわかる．以上の結果を踏まえ，曲げ試験時のATS膜は，薄膜のため全断面でほぼ一定の引張の応力場となっており，本研究では曲げ強度（120MPa）≒引張強度と定義する．

### 4.3.3 アルミナ溶射膜の耐熱強度

クラックの発生温度はATS膜の厚さに依存せず160～180℃であった．図4.12に温度と熱応力の関係を示す．同図はアルミニウムとATS膜の線膨張係数より導いた計算値である．同図より，クラック発生温度を160℃とすれば，熱応力は160MPaであり，引張強度より約40MPa高いことがわかる．この原因については残留応力の影響と考えられる．そこで，残留応力について評価した．なお，本報告では，線膨張係数の測定最大温度は110℃であるが，文献値<sup>74)</sup>とほぼ同等な値であったので，計算では測定値を基に20℃～180℃の範囲では $8.5\times10^{-6}/\text{deg}$ 一定とした．

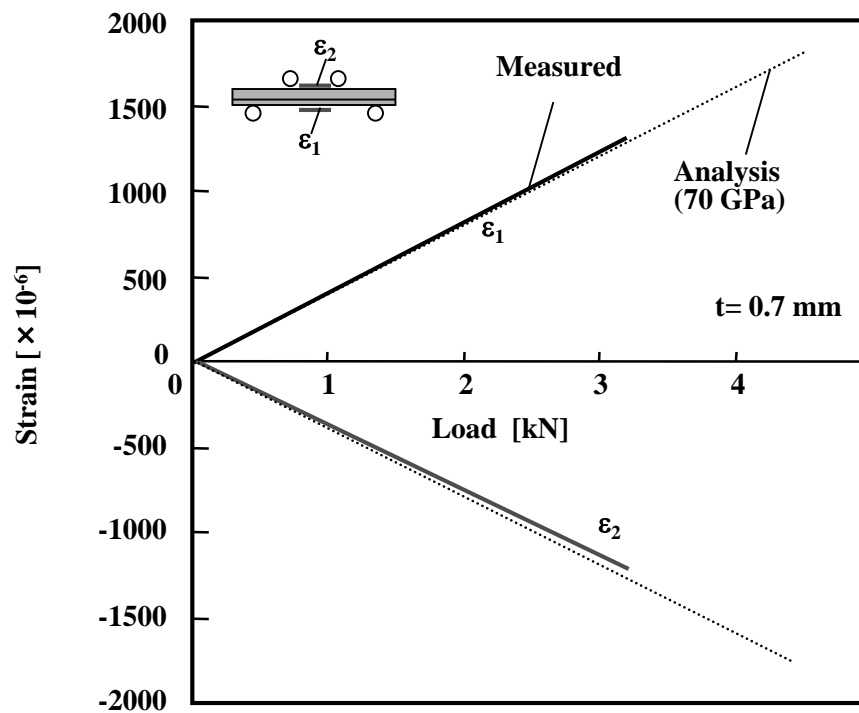
#### 4.3.4 アルミナ溶射膜の残留応力

残留応力測定法は、アルミニウム部を除去した後のATS膜の変形量（反り量）から推定する方法（たわみ法）とした．変形量の測定は、ATS膜の厚さ0.3mm及び0.7mmそれぞれについて各3本ずつ行った．ところで、残留応力は界面で高く、かつ表面にはほとんど存在していないことが報告<sup>75)77)</sup>されている．これは溶射膜の形成時に溶射粒子が急速に冷え、かつ積層していることに起因する．本供試材においても積層して形成しているので、界面近傍に高い残留応力が存在していると考えられる．そこで、変形量を測定するとともに、FEM解析を用いて残留応力が生じている範囲（ひずみ層厚さH）・残留応力と変形量との関係を解析した．図4.13に残留応力の推定方法を示す．Step1でワイヤ放電加工機にてアルミニウムを除去した、次に、Step2でアルミニウム除去による残留応力解放にて生じたATS膜のそり量を測定した．次にStep3にて、平面ひずみモデルとした解析モデルを用いて、厚さH: 0.1mmとH: 0.2mmの厚さの範囲に残留応力（ひずみ層）を与え、Step4でアルミニウムを除去した場合の変形量を計算した．ひずみ層厚さは形成条件（数回に分け積層）を考慮してH: 0.1mm及びH: 0.2mmとし、各物性は表4.1に示す値を用いた．

図4.14に変形量の測定結果と解析結果を併せて示す．同図に示すように、アルミニウム除去後の変形量は、ATS膜の厚さ0.3mmで $\delta$ :0.48mm、0.7mmで $\delta$ :0.26mmである．また、解析結果より変形量と残留応力とは比例関係にあり、ATS膜の厚さ0.3mmの残留応力は、ひずみ層厚さによらず-35MPaの圧縮応力と推定される．一方、厚さ0.7mmの残留応力は、ひずみ層厚さをH: 0.1mmと仮定すれば-67MPa、H: 0.2mmでは-40MPaの圧縮応力と推定される．なお、残留応力は、ひずみ層厚さが厚くなるにともなって高くなり、さらにATS膜の半分以上の厚さになると逆に小さくなる傾向を示す．そのため、ATS膜の厚さが0.3mmの解析結果では、ひずみ層厚さの影響が認められず、残留応力値が同一になった．

本結果のみでは、ひずみ層厚さと残留応力を明確に言及できないが、残留応力は溶射膜の厚さに顕著に依存しないことが報告<sup>75)78)</sup>されており、かつ積層形成しているので、残留応力は0.3～0.7mmの範囲ではATS膜厚に依存せずほぼ同程度であると考えられる．したがって、図4.14より残留ひずみ層の厚さは約0.2mmでその値は-35～-40MPaと推定される．この値は、従来の報告例<sup>78)</sup>と同等であり妥当な値と

考える．また，この残留応力値は，引張強度120MPaと耐熱強度160MPaの差40MPaと一致する．前述したように，曲げ試験時の $AE_F$ 発生時における界面近傍のアルミニウムの応力は，降伏応力に達していた．したがって，伊藤<sup>76)</sup>らも報告しているように，ATS膜にクラックが発生した時の界面近傍では，残留応力が緩和されていると考えられる．このことより，曲げ強度（引張強度）に比べ耐熱強度が高いのは，残留応力のためと考えられる．

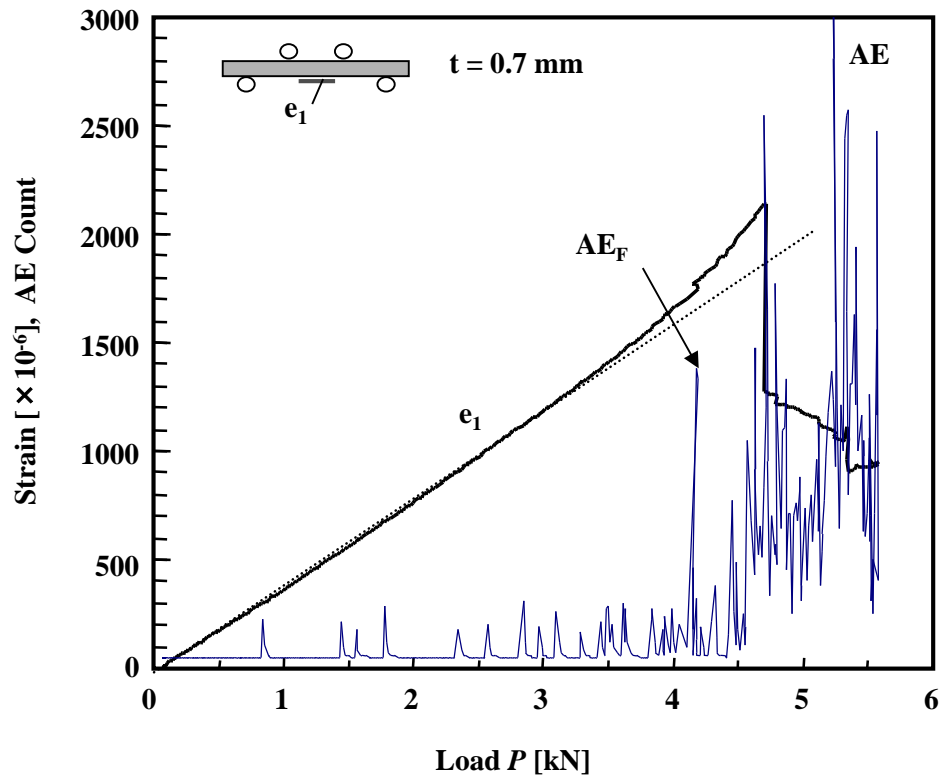


**Fig4.7 Relationship between strain of surface and load  
( $\text{Al}_2\text{O}_3$  Coating  $t:0.7 \text{ mm}$ )**

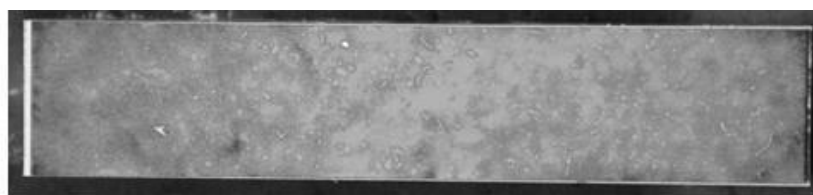
**Table4.1 Characteristics of thermally sprayed  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Al and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ceramics**

	Thermally Sprayed $\text{Al}_2\text{O}_3$	Al (A1100)	$\text{Al}_2\text{O}_3$ Ceramics (Bulk)
Young's modulus [GPa]	70	68	360
Coefficient of linear thermal expansion [ $\times 10^{-6}$ , 1/deg]	8.4	24.3	7.2
Thermal conductivity [W/mK]	3	222	32

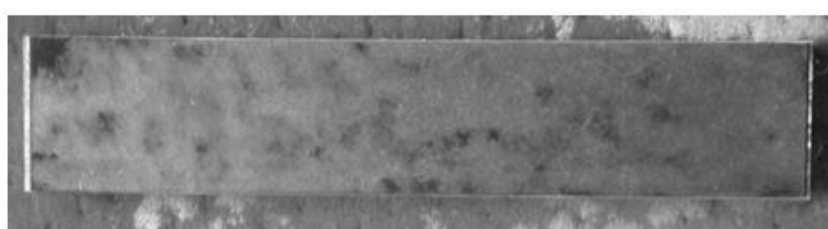




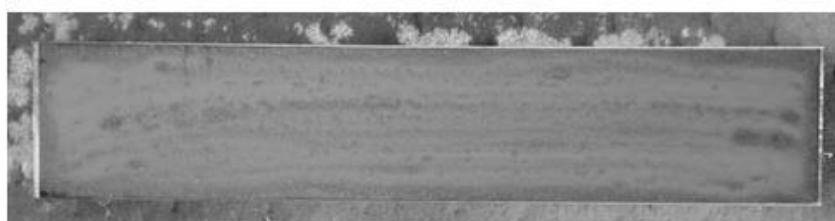
**Fig4.8 Relationship between strain, AE count and load  
( $Al_2O_3$  Coating  $t:0.7$  mm)**



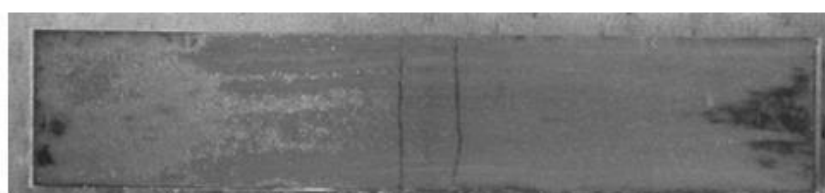
**( 1 ) Before bending test**



**( 2 ) After bending test [Load: 3kN]**

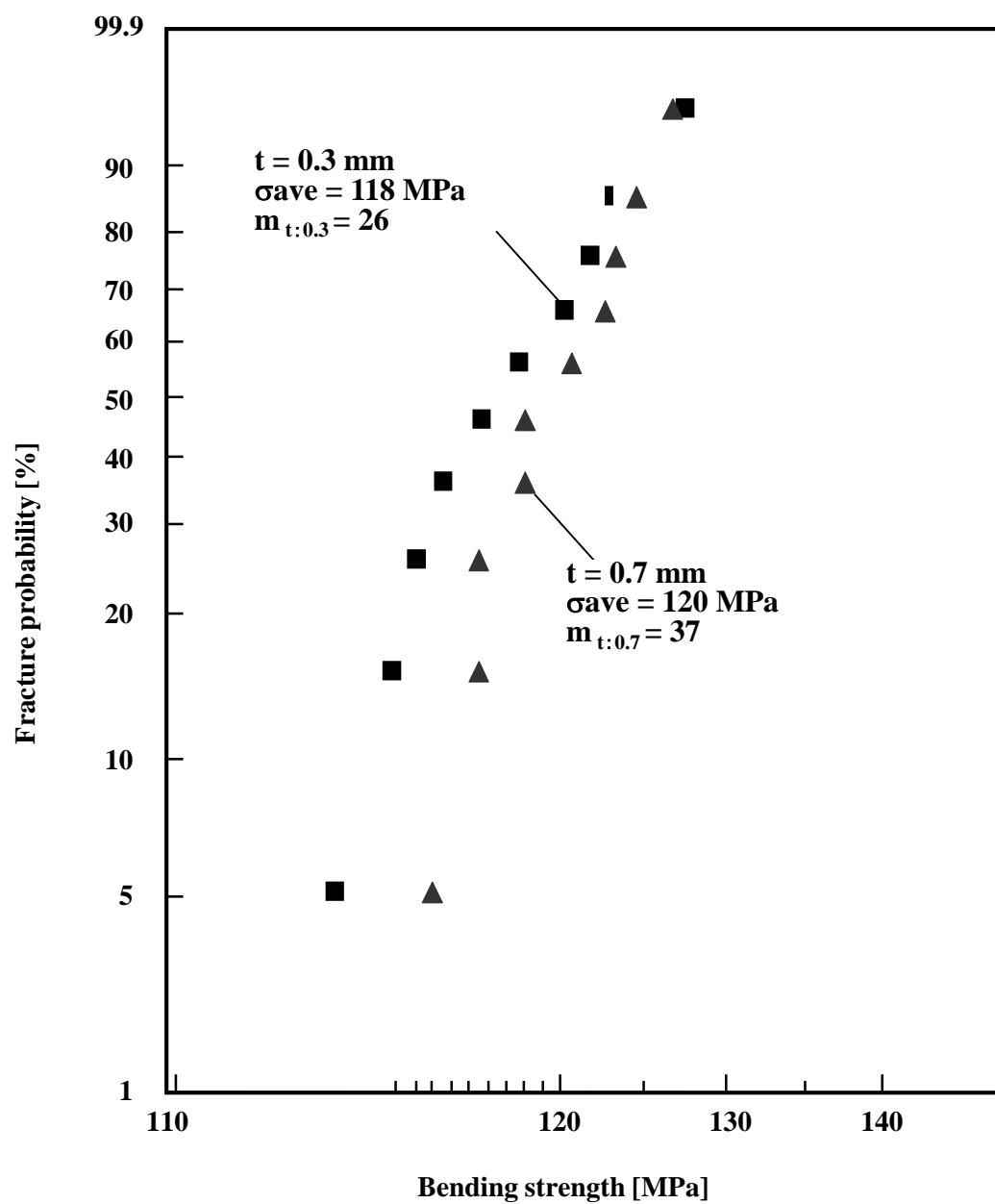


**( 3 ) After bending test [Load: 4kN]**



**( 4 ) After bending test [Load:  $AE_F$  point]**

**Fig4.9 Photograph of bending specimen ( $Al_2O_3$  Coating  $t:0.7$  mm)**



**Fig4.10 Relationship between fracture probability and bending strength of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  coating specimens**

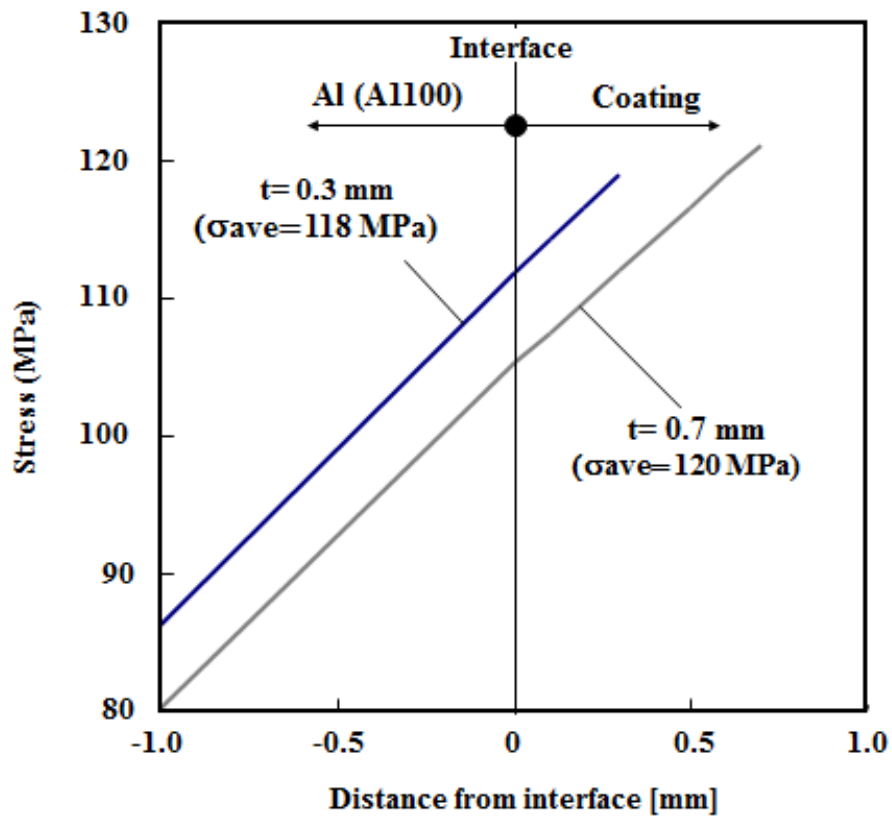


Fig4.11 Stress distributions at fracture of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coating specimens

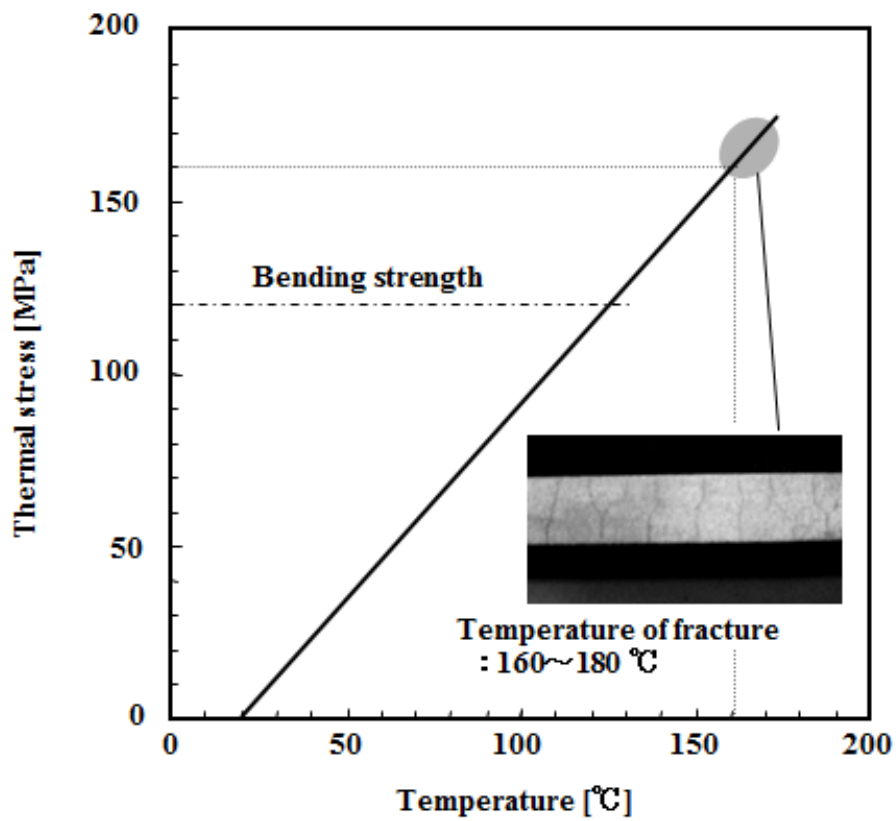
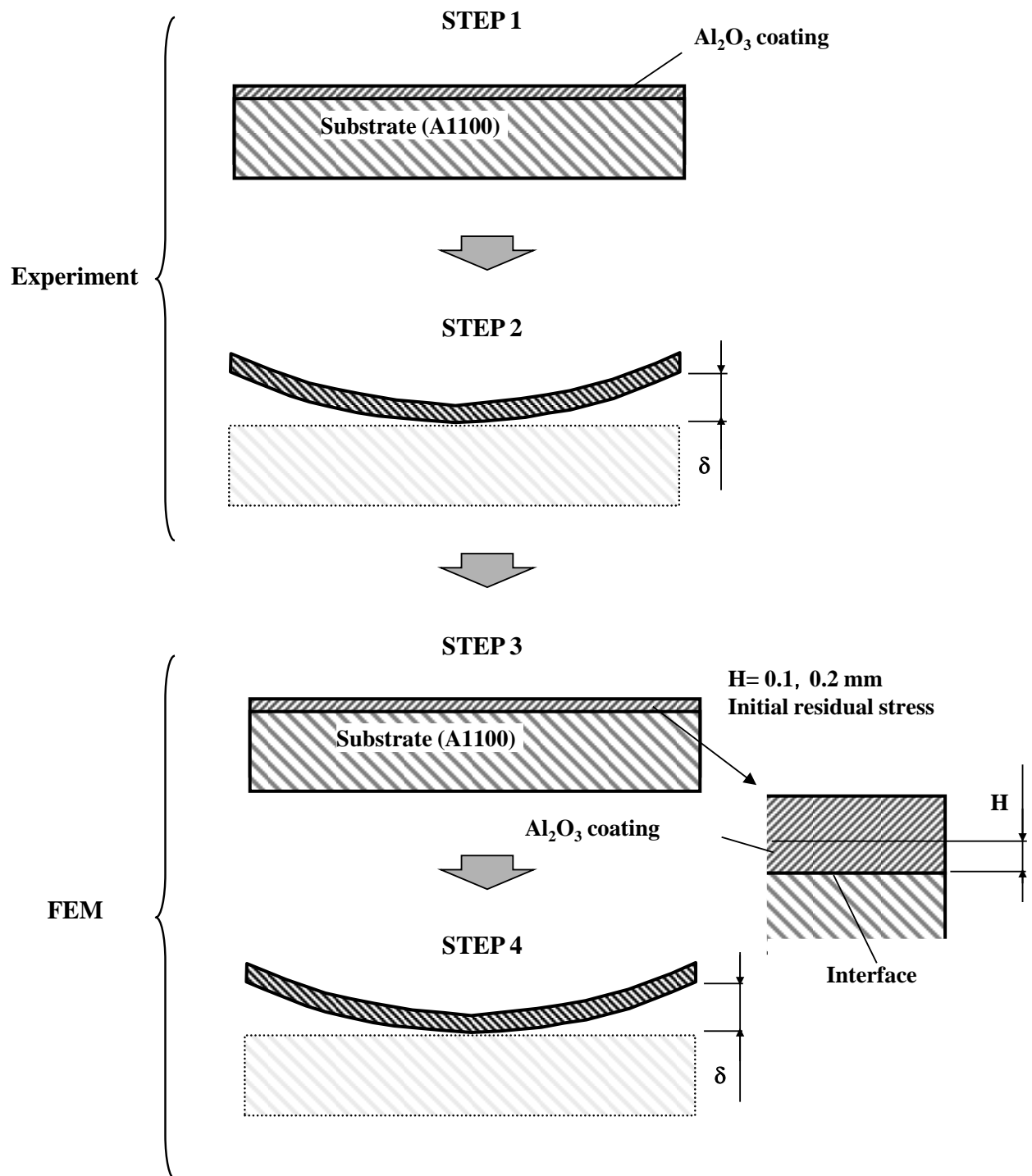
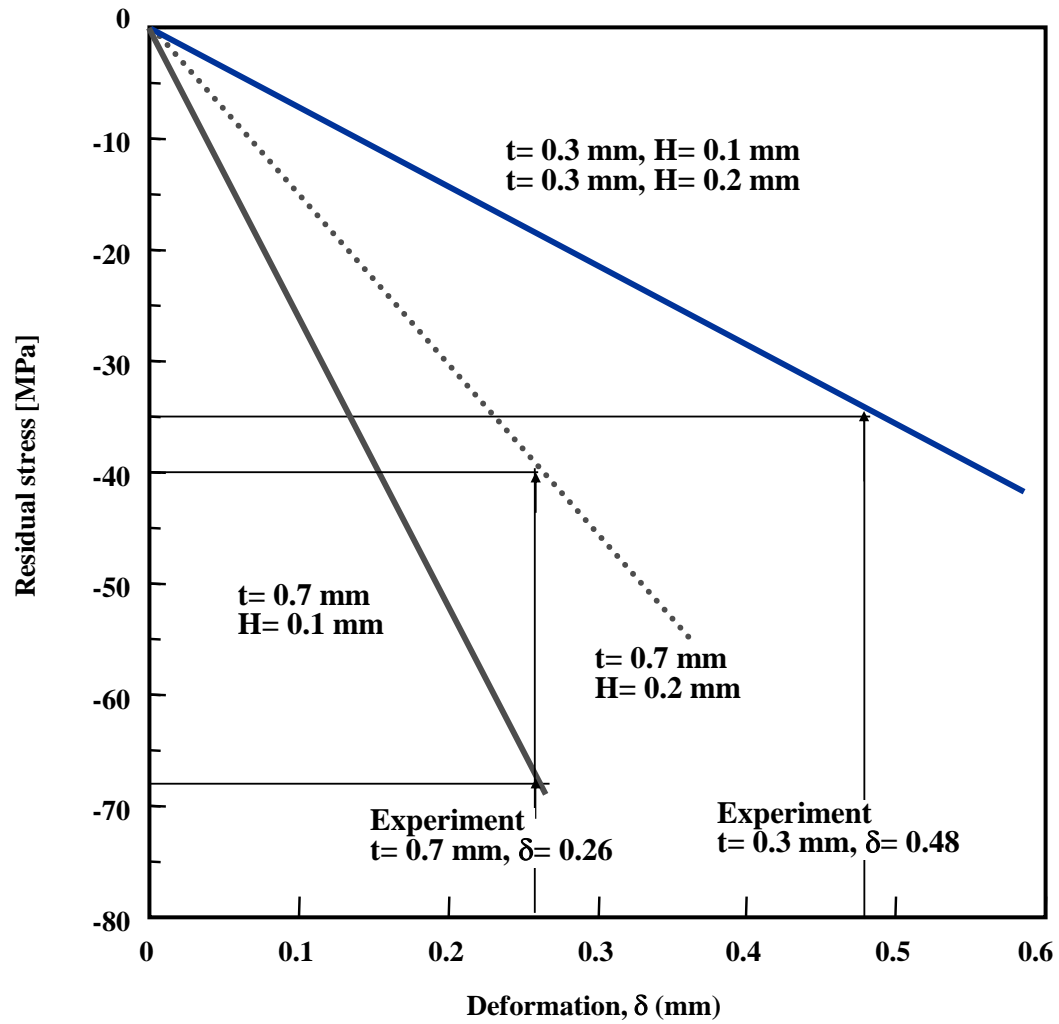


Fig4.12 Relationship between thermal stress and temperature



**Fig4.13 Estimation method of residual stress**



**Fig4.14** Relationship between residual stress and deformation  $\delta$

#### 4.4 アルミナ溶射膜界面の強度設計に関する留意点

本研究では、半導体製造装置（エッチング装置）を対象として、アルミニウム表面に形成したアルミナ溶射膜界面の耐熱強度に関して評価した。アルミナ溶射膜の曲げ強度と耐熱強度は等しく、曲げ強度及び耐熱強度に及ぼす膜厚の影響は認められなかった。また、アルミナ溶射膜を加熱した際のクラック発生温度は、433Kであり、クラック発生時の熱応力は、曲げ強度より 40MPa 高い 160MPa と推定された。これは残留応力の影響によるものと推定された。これより、アルミナ溶射膜の耐熱強度は残留応力の影響で高くなっており、アルミナ溶射膜の形成条件を管理する必要があることがわかった。したがって、製法条件と状態を常に監視することが重要となる。また、セラミックス溶射膜は製法により電氣的、機械的特性<sup>83)</sup>が異なるので、製法そのものを把握することも重要である。セラミックスは、表面・体積が大きいほど欠陥の存在確率も高くなるので、大きな形状ほど強度が低下する<sup>84)85)</sup>。アルミナ溶射膜の強度バラツキは小さく、表面・体積効果の影響は小さいと考えるが、信頼性確保には実機での強度評価が必要不可欠である。

一例として、エッチング装置の静電チャック表面にアルミナ溶射膜を形成した際の強度設計について考える。アルミナ溶射膜はプラズマ中で加熱されるため、たとえば、300mmのウエハステージに2kWの入熱があると仮定すると、単位面積当たりの入熱量は $2.8 \times 10^4 \text{W/m}^2$ となる。アルミナ溶射膜の熱伝導率は実測より3W/mKであるため、定常時のアルミナ溶射膜内の温度分布 $\Delta T$ （入熱量・厚さ / 熱伝導率）は、アルミナ溶射膜の厚さ0.3mmで $\Delta T$ ：2.8℃、朝継差0.7mmで $\Delta T$ ：6.5℃となる。この時の熱応力は縦弾性係数[70GPa]× $\Delta T$ [10℃]×線膨張係数[ $8.2 \times 10^{-6}/\text{deg}$ ]より5.7MPaとなり、前述した強度より小さく問題にならないと考える。これは、一般的なセラミックスの縦弾性係数に比べ、アルミナ溶射膜の縦弾性係数が70GPaと小さいことに起因する。一方、基材との材料物性との相違で生じる熱応力は、図4.14に示した結果を基に、残留応力に留意して許容温度を設定すれば良いと考える。しかし、図4.14に示した結果はアルミナ溶射膜の厚が一定のため、膜厚の影響が認められないが、図4.15に示すように平面内で膜厚が異なる場合は、膜厚が変化する近傍で曲げ変形を生じ、応力が高くなるので留意が必要である。

本研究の成果として、エッチング製品では強度基準として主に耐熱温度を規定

し，セラミックス溶射中の温度管理基準を定めるとともに，使用できる環境温度を定めた．

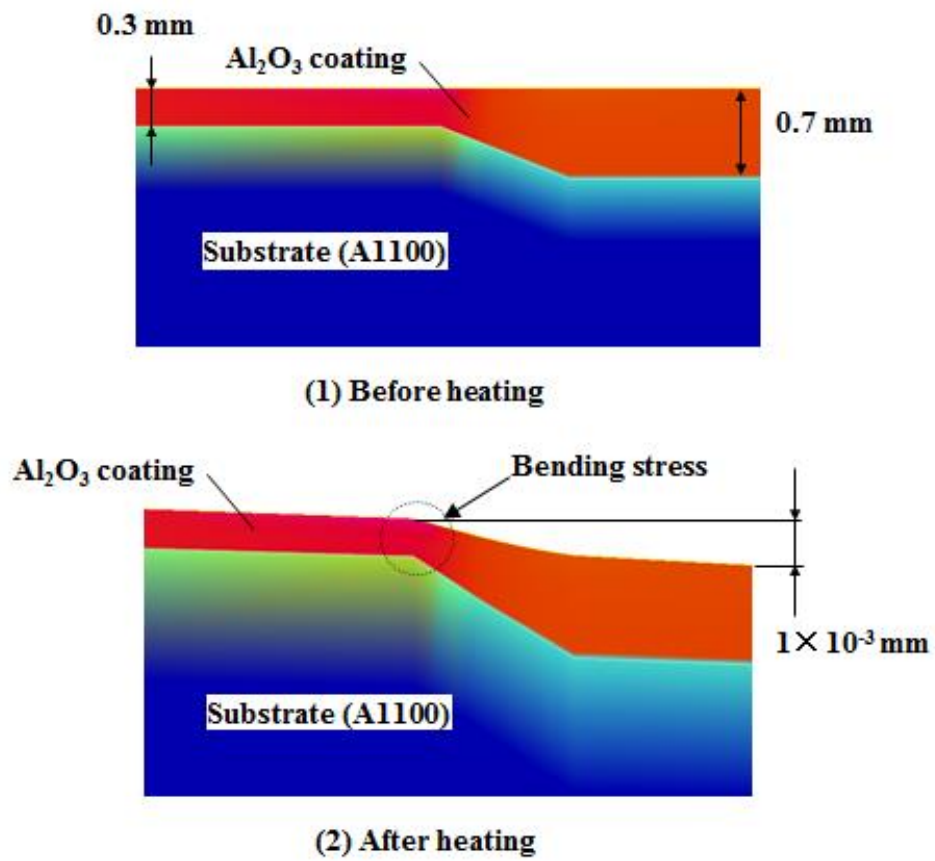


Fig4.15 Thermal deformation of specimen



## 4.5 結 言

減圧プラズマ溶射法を用いてアルミニウム表面に形成した厚さ0.3mm及び0.7mmのアルミナ溶射膜の曲げ強度と耐熱強度を評価した．また，強度に及ぼす残留応力の影響について検討し，以下の結論を得た．

- (1) 厚さ0.3mmと厚さ0.7mmのアルミナ溶射膜の曲げ強度と耐熱強度は等しく，曲げ強度及び耐熱強度に及ぼす膜厚の影響は認められない．
- (2) 曲げ強度は，アルミナ溶射膜の厚さに依存せず120MPaである．
- (3) 曲げ試験時のアルミナ溶射膜の応力分布は，薄膜のため全断面で引張応力場となる．そのため，曲げ強度は，ほぼ引張強度と考えられる．
- (4) アルミナ溶射膜を加熱した際のクラック発生温度も曲げ強度と同様にアルミナ溶射膜の厚さに依存せず433Kである．また，クラック発生時の熱応力は，引張強度より40MPa高い160MPaと推定される．
- (5) 残留応力は界面近傍に高く，その値は-40MPaの圧縮応力であると推定される．また，残留応力は，耐熱強度向上に寄与しているが，一方，曲げ強度においては，曲げ試験時に界面近傍のアルミニウムが降伏し，残留応力が緩和されるため，残留応力による強度向上が認められないと考えられる．
- (6) 耐熱強度は残留応力の影響を受けており，残留応力に留意した強度設計が必要である．

## 第 5 章 腐食層を有するセラミックスの強度特性

### 5.1 はじめに

四つ目の界面の対象として、プラント配管中の流量測定に用いられる流量計のセラミックスパイプ内に腐食層が形成された際の強度劣化特性について評価した。

窒化ケイ素とアルミナを構造部材として適用を図るために、酸性及びアルカリ性水溶液中に浸漬後のセラミックスの強度評価について検討<sup>36)37)</sup>した結果を述べる。特に破壊力学パラメータを用いた強度評価について検討した。セラミックスは金属材料に比べて、耐熱性、耐摩耗性及び耐食性に優れた材料である。特に非酸化物系の窒化ケイ素( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )は線膨張係数が低く、熱伝導率も高いので耐熱衝撃性に優れているが、一方で窒化ケイ素は高温水中や酸性水溶液中で腐食することが報告<sup>29)~31)</sup>されている。

そこで、短期間で窒化ケイ素の耐食性、強度特性を把握するために、塩酸水溶液と水酸化ナトリウム水溶液の煮沸環境下で浸漬して、腐食形態、強度劣化を評価した。また、比較材としてアルミナ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )も同様な腐食試験を行った。次に、市販されている強度が異なる 3 種類の窒化ケイ素を塩酸水溶液と水酸化ナトリウム水溶液中に長時間浸漬して、耐食性、強度特性を評価した。本研究では、腐食機構を明らかにするとともに、強度特性の予測方法として、腐食層をき裂とし、そのき裂の長さとセラミックの破壊靱性値から破壊強度を予測する強度評価指標について検討した。

## 5.2 実験方法

供試材は市販されている高純度の常圧焼結の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  と 3 種類の  $\text{Si}_3\text{N}_4$  とした．表 5.1 及び表 5.2 にそれぞれ供試材の化学組成及び物理的特性を示す． $\text{Al}_2\text{O}_3$  は高純度品のものを選択し， $\text{Si}_3\text{N}_4$  は 3 種類（試験片 A, B, C）の常圧焼結品とした．表 5.1 に示す曲げ強度は 15 本の曲げ試験片の測定値の平均値を示しており，その他の機械的特性値は市販メーカーの参考値である．また，表 5.2 に示す  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の化学組成はメーカーの参考値， $\text{Si}_3\text{N}_4$  の化学組成は，高周波誘導結合プラズマ発光分光分析装置（以下 ICP と記述）を用いて分析した結果で，各検出成分を酸化物として換算したものである．表に示すように， $\text{Al}_2\text{O}_3$  の曲げ強度は 340MPa と一般的な値<sup>86)</sup>である．一方，試験片 A の  $\text{Si}_3\text{N}_4$  の曲げ強度は 570MPa，試験片 B は 665MPa，試験片 C は 615MPa と，試験片 B の曲げ強度が最も高い．これは粒径の成長を制御する焼結助剤の影響<sup>87)88)</sup>によるものと考えられた．また，各  $\text{Si}_3\text{N}_4$  試験片の組成を比較すると，各試験片には焼結助剤として同程度の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  と  $\text{Y}_2\text{O}_3$  を含んでいることが分かる．さらに，試験片 A には試験片 B や試験片 C に比較して  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  が多く，No. B には他の試験片に比べて  $\text{MgO}$  が多く含まれていることもわかる．各材料により，若干焼結助剤や不純物に相違が認められる．

腐食試験片は， $3 \times 4 \times 40\text{mm}$  の JIS R 1601 に準拠した曲げ試験片で，全ての面はラッピング加工を施したものとした．

**Table5.1 Chemical composition of Samples**

[wt%]

Materials	Main (Bal)	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{MgO}$	$\text{CuO}$	$\text{MnO}$	$\text{TiO}_2$	$\text{Y}_2\text{O}_3$
$\text{Si}_3\text{N}_4$ Specimen A	90.73	5.10	0.20	0.23	0.01	0.04	0.01	0.01	3.67
$\text{Si}_3\text{N}_4$ Specimen B	89.59	5.16	0.13	0.02	1.73	0.02	-	-	3.35
$\text{Si}_3\text{N}_4$ Specimen C	90.69	5.05	-	0.02	0.02	0.01	-	-	4.21
$\text{Al}_2\text{O}_3$	99.9	-	-	-	-	-	-	-	-

**Table5.2 Mechanical Characteristics of Samples**

<b>Materials</b>	<b>Bending Strength [MPa]</b>	<b>Young's Modulus of Elasticity [GPa]</b>	<b>Poisson's Ratio</b>	<b>Fracture Toughness <math>K_{IC}</math> [MPa·m<sup>1/2</sup>]</b>
<b>Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Specimen A</b>	<b>570</b>	<b>294</b>	<b>0.28</b>	<b>4~5</b>
<b>Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Specimen B</b>	<b>665</b>	<b>300</b>	<b>0.27</b>	<b>5~6</b>
<b>Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Specimen C</b>	<b>615</b>	<b>290</b>	<b>0.27</b>	<b>4~5</b>
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>340</b>	<b>363</b>	<b>0.23</b>	<b>3~4</b>

腐食試験は腐食溶液中に短時間又は長時間浸漬する二段階の方針で進めた．短時間の腐食評価では，腐食形態の解明と強度劣化の特性を分析することに主眼を置き，さらに，長時間の腐食試験にて，短時間の評価で得た知見の妥当性を確認した．

具体的には，本研究では第一段階の腐食評価として，煮沸した 35wt%塩酸水溶液（11.2mol/L）及び 30wt%水酸化ナトリウム水溶液（10.0mol/L）中に Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> を浸漬する方法とした．腐食性を評価する試験片は，Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と試験片 A の Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> とした．腐食試験では，腐食液の濃度が変化しないように冷却器を取り付けた 0.5L のフラスコに腐食液を 0.25L 入れた後，試験片を静かに浸漬しヒータを用いて穏やかな沸騰状態を保つように加熱した．加熱条件は腐食液を 8 時間煮沸した後，室温まで空冷するサイクルを 1 サイクルとし，本実験では最大 40 回繰り返した．なお，フラスコ中に Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> では 8 本，Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> では 20 本の試験片を入れ，所定の回数で腐食液から取り出す試験片の個数を 4 個とし，煮沸した時間（8 時間）の累積を浸漬時間（最大 320 時間）と定義した．

第二段階の腐食評価として，後述する結果を踏まえ，試験片は Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> のみとし，腐食液を 10wt%塩酸水溶液（3mol/L）とした．実験では 0.2L の塩酸水溶液を入れた蓋付きの容器に，表 5.1 に示した 3 種類の Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>（試験片 A，試験片 B，試験片 C）を試験片の種類毎に浸漬する手法とした．10wt%塩酸水溶液（3mol/L）の温度は，炉内にて保温することで 80℃一定とした．また，浸漬時間は 200, 500, 1000

1500h とし，所定の時間で各 4 本の試験片を取り出して評価した．

耐食性の評価は，腐食液に浸漬後の試験片の重量変化及び曲げ強度とした．曲げ強度は JIS R 1601 に準拠した 4 点曲げ方式として室温大気中で行った．また，一部の試験片については，曲げ強度の評価後に走査型電子顕微鏡（以下 SEM と記述）を用いて表面及び破断面を観察した．さらに，水溶液中に含まれる溶出成分を把握するために，ICP 及び電子線マイクロアナライザー（以下 EPMA と記述）を用いて水溶液中に含まれる溶出成分も分析した．

## 5.3 実験結果と考察

### 5.3.1 塩酸・水酸化ナトリウム水溶液における $\text{Al}_2\text{O}_3$ と $\text{Si}_3\text{N}_4$ の腐食劣化挙動

図 5.1 に 35wt%塩酸水溶液に浸漬後の腐食減量と浸漬時間の関係を示す．同図は各条件下で 4 本の試験片の平均値を示したものであり，腐食減量は試験片ごとのばらつきは±5%と小さかった．同図より，35wt%塩酸水溶液に浸漬後の試験片 A  $\text{Si}_3\text{N}_4$  の腐食減量は浸漬時間とともに増加するが，浸漬時間が 160h 以上ではほぼ一定の腐食減量となる．一方， $\text{Al}_2\text{O}_3$  を 35wt%塩酸水溶液に浸漬した場合は，腐食減量が認められないことがわかる．なお， $\text{Al}_2\text{O}_3$  の腐食減量は検出限界以下であった．図 5.2 に 35wt%塩酸水溶液に浸漬後の曲げ強度に及ぼす浸漬時間の影響を示す．35wt%塩酸水溶液に浸漬した場合，試験片 A の  $\text{Si}_3\text{N}_4$  の曲げ強度は腐食減量と同様の傾向を示し，浸漬時間が長くなるに伴って低下し 240h 以上で約 160MPa とほぼ一定になる．一方， $\text{Al}_2\text{O}_3$  の曲げ強度は浸漬前に比べ幾分上昇し 440MPa となることがわかる．

図 5.3 に 30wt%水酸化ナトリウム水溶液に浸漬後の浸漬時間と腐食減量との関係を示す．同図は塩酸水溶液と同様に各条件下で 4 本の試験片の平均値を示したものであり，塩酸水溶液と同様に腐食減量は試験片ごとのばらつきは±5%と小さかった．なお，同図には 35wt%塩酸水溶液中での  $\text{Si}_3\text{N}_4$  の腐食減量の結果も併記してある．図 5.3 より 30wt%水酸化水溶液に浸漬後の試験片 A の  $\text{Si}_3\text{N}_4$  の腐食減量は，100h 浸漬後に急激に増加していることが分かる．また，340h 浸漬後の重量減少量は 35wt%の塩酸水溶液中に浸漬した場合より 2 倍程度多い．一方，

$\text{Al}_2\text{O}_3$  を 30wt%塩酸水溶液に浸漬した場合は、塩酸水溶液に浸漬した場合と同様に、腐食減量が認められないことがわかる。図 5.4 に 30wt%水酸化ナトリウム水溶液に浸漬後の浸漬時間と曲げ強度との関係を示す。図より試験片 A の  $\text{Si}_3\text{N}_4$  の曲げ強度は浸漬時間とともに低下し浸漬時間が 300h にて約 390MPa とほぼ一定になるが、35wt%塩酸水溶液に浸漬した場合に比べて腐食減量が大きいにもかかわらずその強度低下量は小さい傾向を示すことがわかる。一方、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  を 30wt%水酸化ナトリウム水溶液に浸漬した場合は、塩酸水溶液中に浸漬した場合と同様に、浸漬前に比べ幾分上昇し 440MPa となることがわかる。

図 5.5 に 35wt%塩酸水溶液に浸漬後の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の表面を示す。図より、浸漬前後の表面様相には相違が認められず、平滑な様相を示すことがわかる。図 5.6 に 35wt%塩酸水溶液に浸漬後の試験片 A の  $\text{Si}_3\text{N}_4$  の表面を示す。浸漬後の表面には浸漬時間が長くなるに伴って、長さ 5~7 $\mu\text{m}$  の柱状の窒化ケイ素の粒子が鮮明に観察され、さらに長時間浸漬後では平滑な様相に変化することがわかる。図 5.7 に 35wt%塩酸水溶液に 240h 浸漬後の破断面の外観を示す。破断面では浸漬時間が長くなるに伴って表面から試験片の内部に向かって変色した層（以下腐食層と記述）が 400 $\mu\text{m}$  幅で均一に観察される。この腐食層は 320h 浸漬後には 500 $\mu\text{m}$  にも達した。また、破断面の様相を高倍率で観察すると破壊の起点は明確に判定できなかったが腐食層を境に破面様相が変化しているのが認められた。この腐食層を SEM で観察した結果を図 5.8 に示す。腐食層は浸漬時間が長くなるに伴って柱状の窒化ケイ素粒子がより鮮明に観察され、粒界が浸漬時間とともに顕著に溶出したことがわかる。ここで 320 時間浸漬後の腐食液中には約 0.1 $\mu\text{m}$  の球状の沈殿物が観察された。また、沈殿物を EPMA で分析した結果、Si, Fe, O が検出され、粒界中のガラス成分が沈殿していることがわかった。また 320h 浸漬後の腐食液を ICP で分析した結果、焼結助剤として添加された Al, Y の溶出が認められ、特に Y の溶出量が Al に比べ顕著であった。さらに、240h 浸漬後の試験片を X 線回折装置で分析したところ、同定不可能なピーク ( $\text{Si}_2\text{W}$ , Si,  $\text{LiO}_6\text{Si}_{24}\text{O}_6$  などと同等なピークパターンを有する) が得られた。このことより、240h 以降の表面が平滑になっているのは、腐食生成物が試験片表面に沈着したためと考えている。そのため、この腐食生成物の保護効果の作用で浸漬時間が 160h 以降の曲げ強度に変化が認められなくなったと推測している。このことから、35wt%

塩酸水溶液中に浸漬した場合の腐食挙動は、粒界が選択的に溶出して著しい腐食層を形成することがわかった。

図 5.9 に 30wt%水酸化ナトリウム水溶液に浸漬後の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の表面を示す。図より、塩酸水溶液に浸漬した場合と同様に、浸漬前後の表面様相には相違が認められず、平滑な様相を示すことがわかる。図 5.10 に 30wt%水酸化ナトリウム水溶液に浸漬後の窒化ケイ素表面を示す。表面は浸漬時間が長くなるに伴って窒化ケイ素の粒子がより顕著に観察され、35wt%塩酸水溶液中での長時間浸漬の場合のように平滑な様相は認められない。図 5.11 に 240 時間浸漬後の破断面の外観を示す。破断面には 35wt%塩酸水溶液に浸漬した場合のように表面から試験片の内部にむかって顕著な腐食層は観察されず、その厚さは浸漬時間が 320h で最大 30~50 $\mu\text{m}$  と薄かった。また、破断面の様相を SEM で観察すると破壊の起点が特定でき、その場所は顕著に腐食された表面部であることがわかった。図 5.12 に表面近傍の腐食層部の破断面を示す。図 5.11 で示したマクロ観察では 35wt%塩酸水溶液中ほど顕著な腐食層は認められなかったが、詳細に観察すると図 5.12 に示すように浸漬時間が長くなるに伴って腐食層部の  $\text{Si}_3\text{N}_4$  粒子はより鮮明に観察され、粒界が溶出した様相を示すことがわかった。また、浸漬前の粒子の大きさに比べ小さい粒子が数多く観察され、粒子自体が腐食している様相が認められる。一方、浸漬後の溶液中には多量の沈殿物 ( $\text{Si}_3\text{N}_4$  粒子) が観察された。これらのことから、30wt%水酸化ナトリウム水溶液中の腐食挙動は、粒界が溶出すると共に窒化ケイ素粒子自体が腐食し、順次  $\text{Si}_3\text{N}_4$  の粒子が離脱したものと考えられる。そのため、35wt%塩酸水溶液中に浸漬した場合に比べ腐食層が薄いにもかかわらず、図 5.3 で示したように腐食減量が多いものと考えられる。

図 5.2 と図 5.4 に示したように、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  に比べ  $\text{Si}_3\text{N}_4$  は塩酸および水酸化ナトリウム水溶液に浸漬後、著しく曲げ強度が低下していた。そこで、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  の曲げ強度に及ぼす腐食形態の影響について考察した。

塩酸および水酸化ナトリウム水溶液に浸漬後の  $\text{Si}_3\text{N}_4$  の破断面観察より、粒界が顕著に溶出した腐食層が強度を低下させる欠陥と考える。これを踏まえ、腐食層の厚さと曲げ強度とを対応を試みた。図 5.13 に浸漬時間と腐食層の厚さとの関係を示す。同図より、35wt%塩酸水溶液に浸漬した場合の腐食層の厚さは、腐食減量と同様な傾向を示し、浸漬時間が長くなるに伴って増加するが 160h 以

上ではほぼ一定となることがわかる．一方，30wt%水酸化ナトリウム水溶液に浸漬した場合，35wt%塩酸水溶液に比べ腐食層は 30～50 $\mu\text{m}$  と薄い．そこで，この腐食層を表面欠陥とみなして腐食試験後の曲げ強度と供試材の破壊靱性値から求められる破壊強度とを比較した．図 5.14 に曲げ強度と腐食層を表面き裂とみなして整理した関係を示す．腐食層のモデル化には，(a) 腐食層を表面縁き裂（深さ  $a$ ）と仮定する場合と，(b) 腐食層内の最弱部が強度を支配することを想定<sup>30)</sup>し，最弱部を腐食層厚さと等しい深さをもつ表面半円き裂（直径  $D$ ）を仮定する場合の 2 種類について行った．また，横軸の等価き裂長さ（ $a_e$ ）とは，表面縁き裂，表面半円き裂を破壊力学的に等価な無限板中の貫通き裂に換算した場合の寸法を意味し，3 者の間にはほぼ  $a_e \doteq 1.26a \doteq 0.25D$  の関係が成立する<sup>89)～91)</sup>．同図に示す試験結果は曲げ強度及び腐食層厚さ測定結果の平均値を用い，35wt%塩酸水溶液に浸漬した場合を丸印，30wt%水酸化ナトリウム水溶液に浸漬した場合を四角印で示した．また，腐食層を表面縁き裂として整理した結果を白抜きで，表面半円き裂として整理した結果を黒塗りで示した．なお，図中の実線は破壊靱性値  $K_{IC}$  を  $5\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$  として，下記に示す 5-1 式により求めた本供試材の破壊強度  $\sigma_c$  とき裂寸法  $a_e$  の関係を示している．

$$\sigma_c = \frac{\sqrt{1 + a_e/d}}{1 + a_e/2d} \frac{K_{IC}}{\sqrt{4\pi d}} \quad \dots\dots\dots 5-1$$

ここで， $K_{IC}$ ：破壊靱性値， $d$ ： $\text{Si}_3\text{N}_4$  の粒径(5 $\mu\text{m}$ )

図 5.14 より，35wt%塩酸水溶液に浸漬した場合は腐食層を表面半円き裂の直径，30wt%水酸化ナトリウム水溶液に浸漬した場合は腐食層を表面縁き裂として整理することにより， $\text{Si}_3\text{N}_4$  の母材の破壊強度特性と良く一致することがわかる．塩酸中における窒化ケイ素の腐食に関して岡田<sup>30)</sup>らは，浸漬時間とともに腐食厚さが増大し，腐食層が 100 $\mu\text{m}$  以上ではその腐食層の寸法に相当した直径を有するペニーシェイプ状のき裂が破壊強度を支配すると報告している．本研究においても，35wt%塩酸水溶液に浸漬後の破壊の起点は明確に特定できなかったが，時間とともに厚さが増大する腐食層を表面半円き裂の寸法として整理すれば，岡田らの報告とほぼ同様な結果となった．これは腐食層の粒界が選択的に溶出



することによって生じたポーラスな構造体であることに起因していると考えられる。すなわち、ポーラスな構造体によりき裂は表面から内部に向かって連続的ではなく、腐食層内のあらゆる方向を向いて形成されている。また、腐食層内の最も弱い部分が曲げ強度を支配しているが、この最も弱い部分の近傍には様々な方向のき裂が形成されている。そのため、腐食層内に存在する多数の様々な方向のき裂が半円状の欠陥として振る舞うためと考えている。

一方、30wt%水酸化ナトリウム水溶液の場合は、腐食層を表面半円き裂としてみなすよりも縁き裂とみなす方が窒化ケイ素の破壊強度特性と一致した。これは腐食形態が時間に依存して顕著な腐食層の増大は認められないこと、また、その腐食面の表面粗さは4～6 $\mu\text{m}$ と試験前の0.1 $\mu\text{m}$ 以下に比べ非常に粗くなっていた。さらに、腐食は窒化ケイ素粒子自体及び離脱の形態を示し、試験片の全表面にわたって腐食損傷が激しかったことに起因すると考えている。したがって、腐食層を縁き裂とみなすことでよく整理されたものと推測している。なお、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ の曲げ強度が腐食液に浸漬後、幾分増加したのは浸漬後の表面が平滑な様相を示したことから、表面に形成された僅かな傷による凹凸が少なくなったためと考えている。

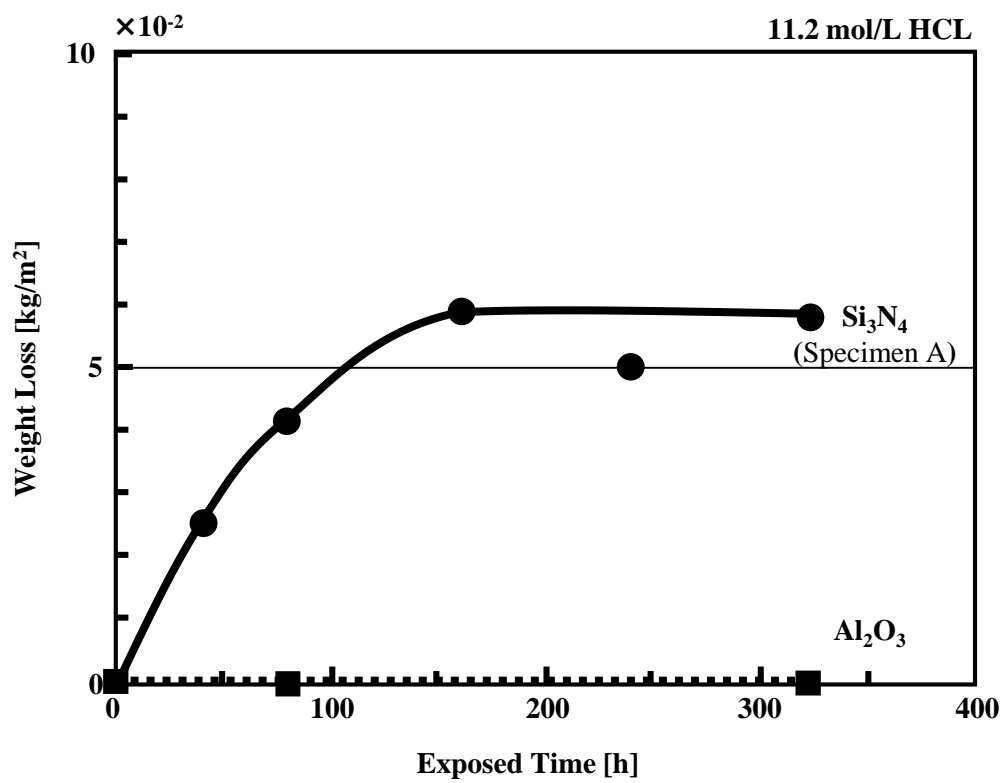


Fig 5.1 Weight loss of ceramics in HCl as a function of time

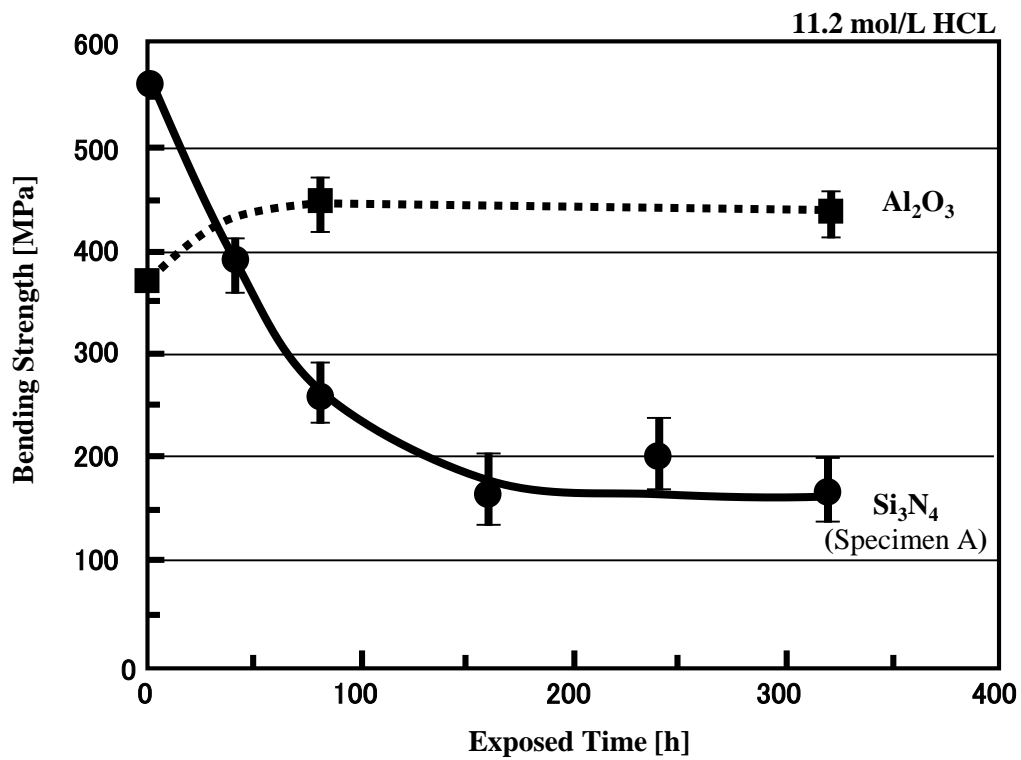


Fig 5.2 Bending strength of ceramics in HCl as a function of time

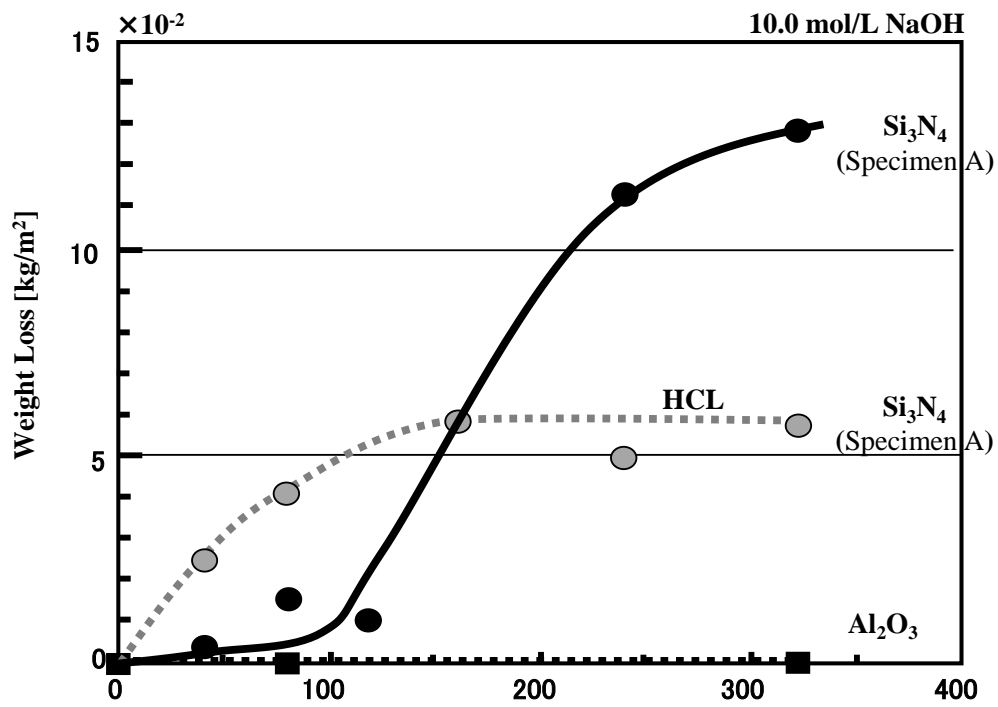


Fig 5.3 Weight loss of ceramics in NaOH as a function of time

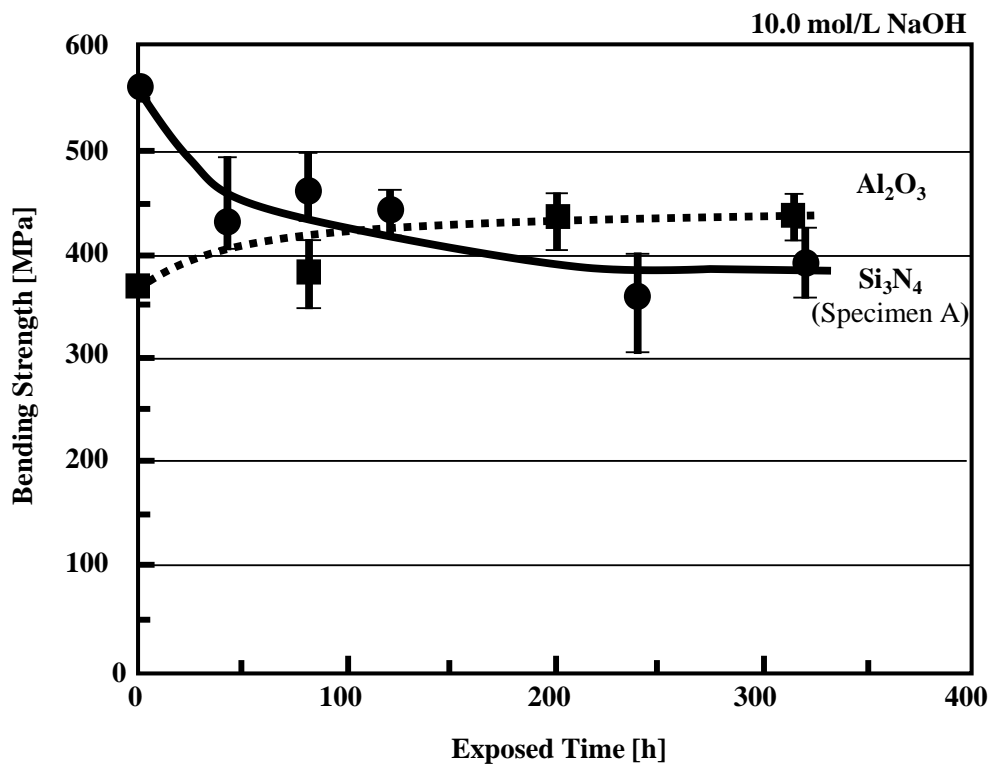
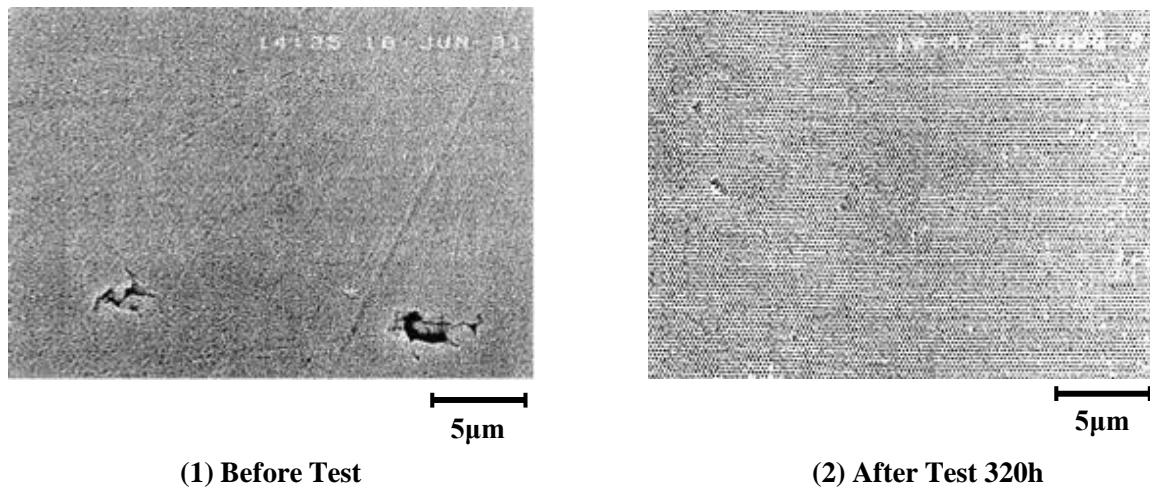
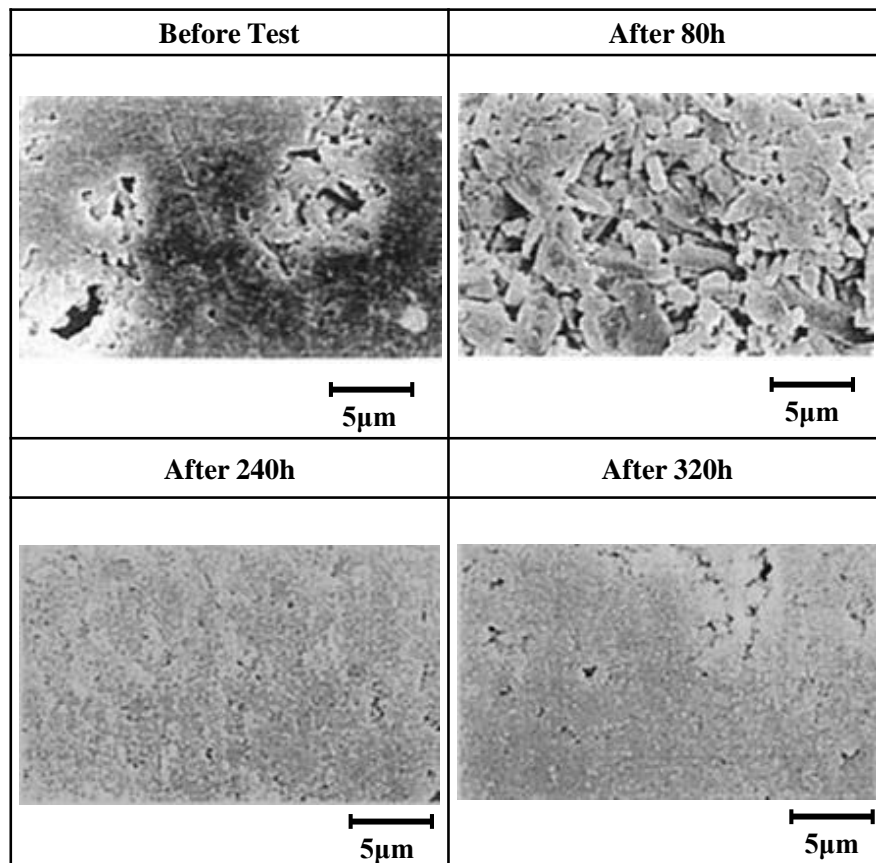


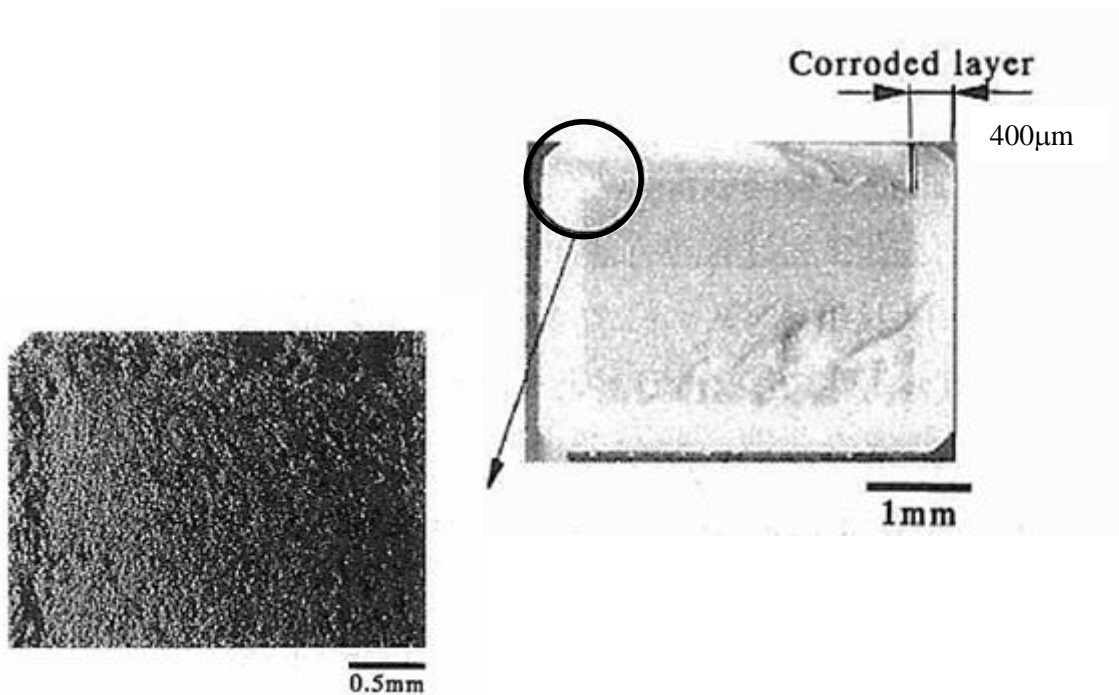
Fig 5.4 Bending strength of ceramics in NaOH as a function of time



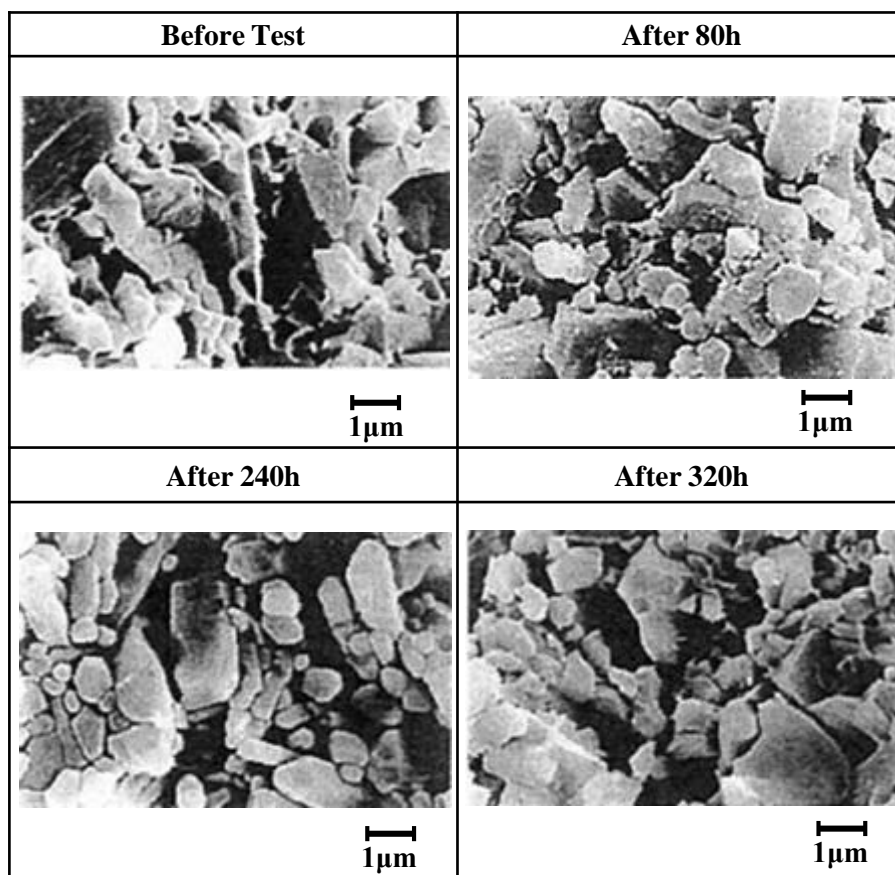
**Fig 5.5** Surface of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ceramics before and after corrosion in 11.2mol/L HCl at boiling for 320h



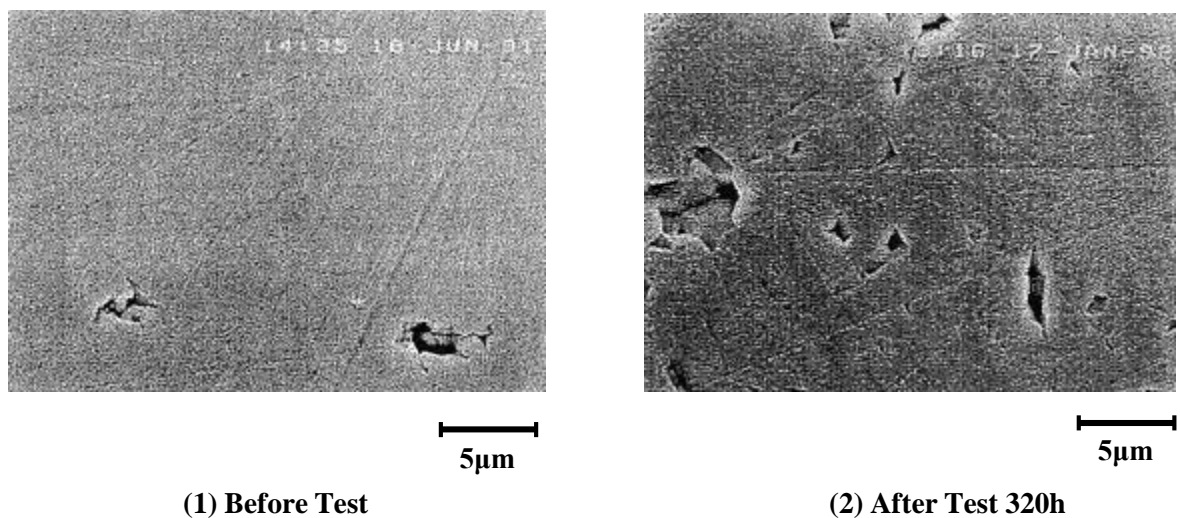
**Fig 5.6**  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ceramics(Specimen A) surface of before and after corrosion in 11.2mol/L HCl at boiling for 80h, 240h, 320h, respectively



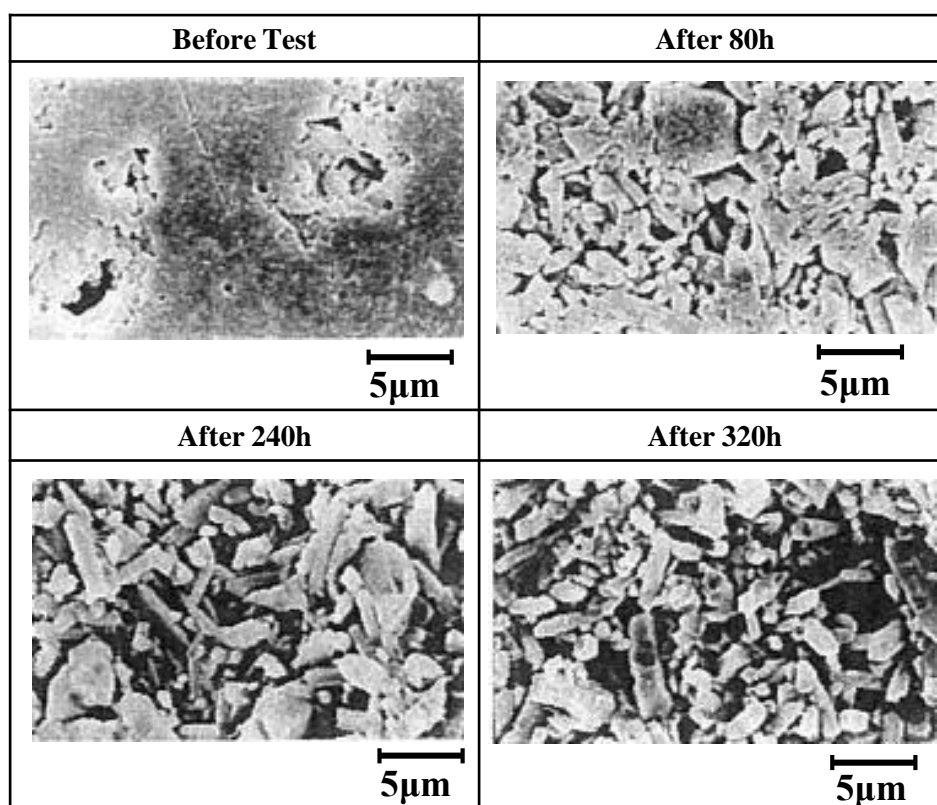
**Fig 5.7** Fractured surface of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ceramics(Specimen A) after corrosion in boiling - 11.2mol/L HCl for 240h



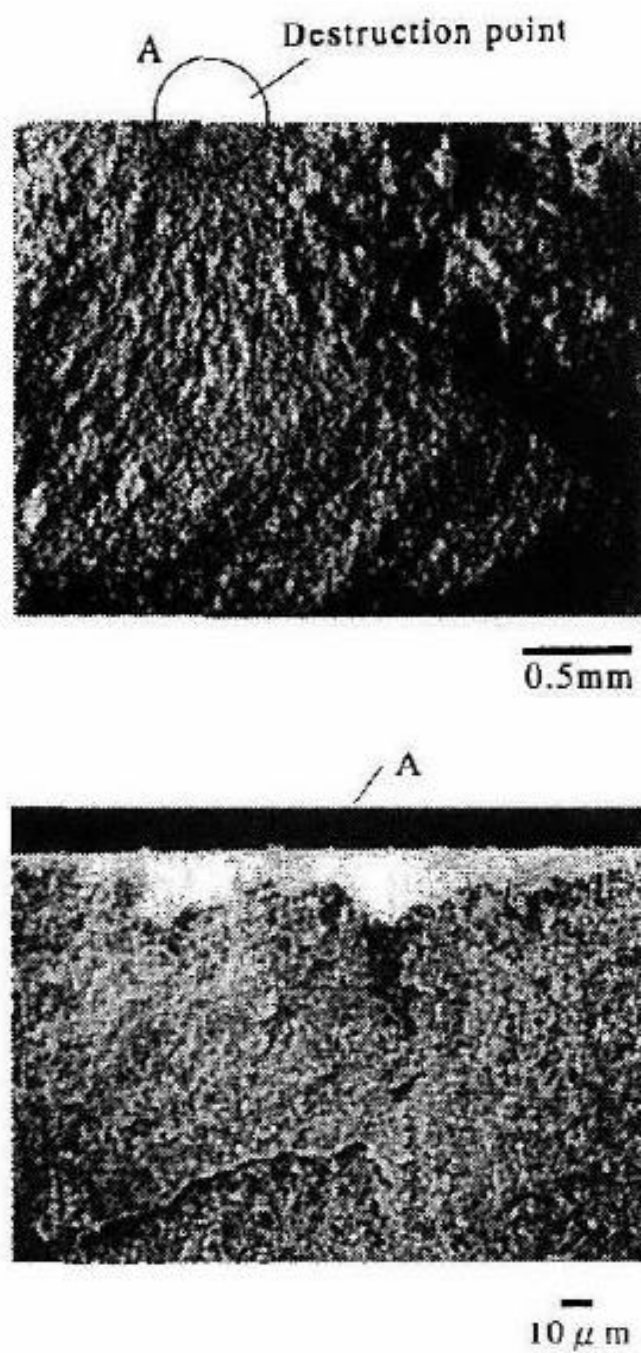
**Fig 5.8** Fractured surface of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ceramics(Specimen A) before and after corrosion in boiling - 11.2mol/L HCl for 80h, 240h and 320h respectively



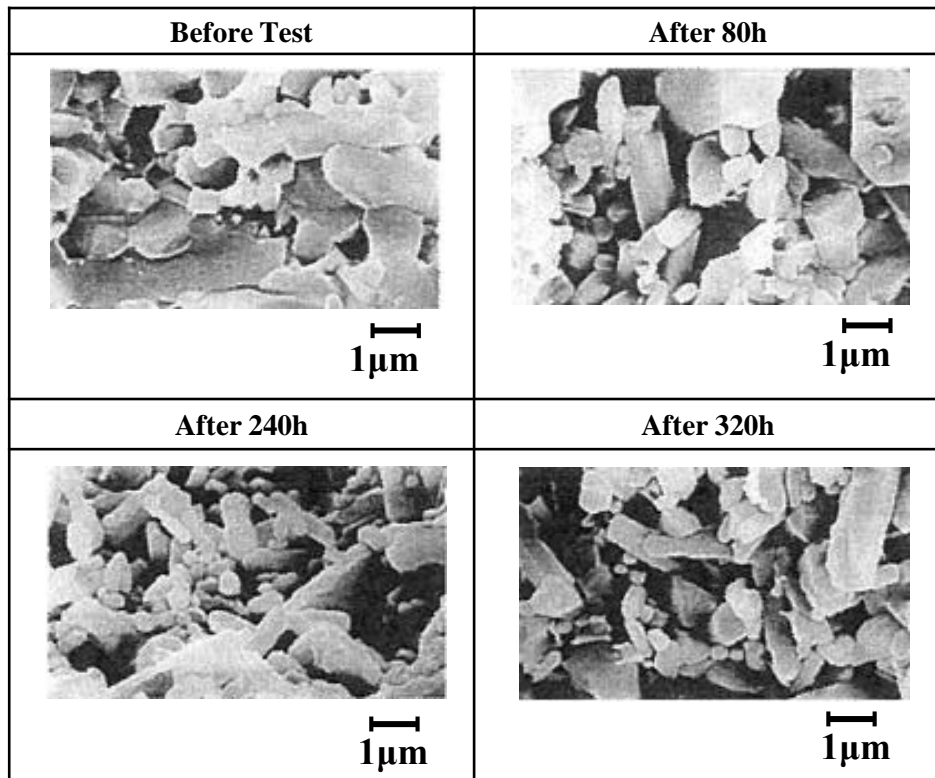
**Fig 5.9** Surface of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ceramics before and after corrosion in 10.0mol/L NaOH at boiling for 320h



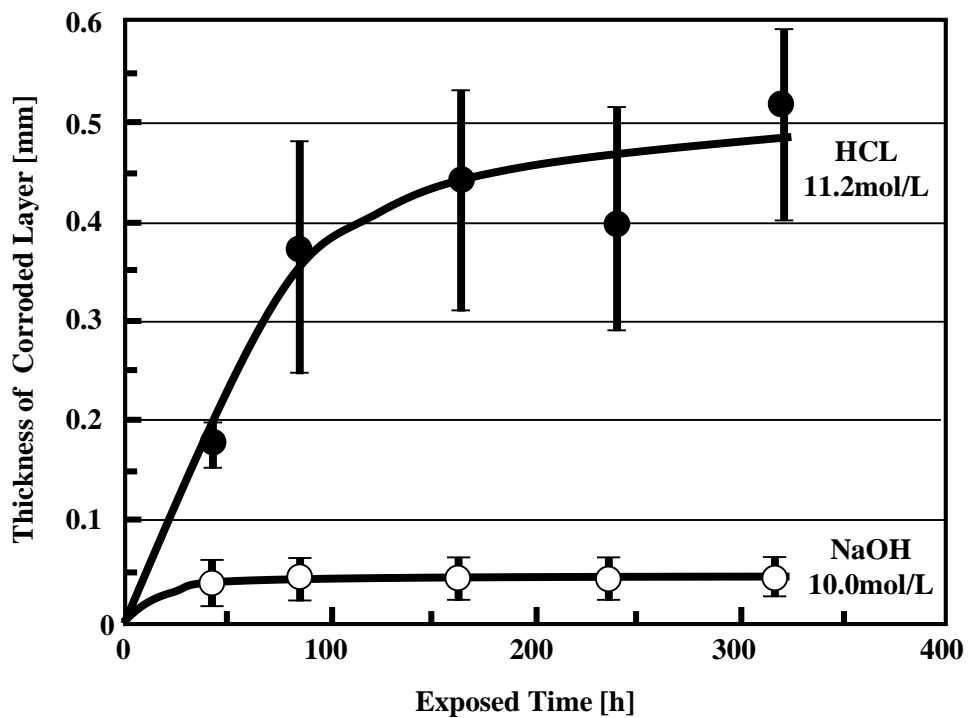
**Fig 5.10**  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ceramics(Specimen A) surface before and after corrosion in boiling-10.0mol/L NaOH for 80h, 240h and 320h respectively



**Fig 5.11** Fractured surface of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ceramics (Specimen A) after corrosion in boiling-10.0 mol/L NaOH for 240h

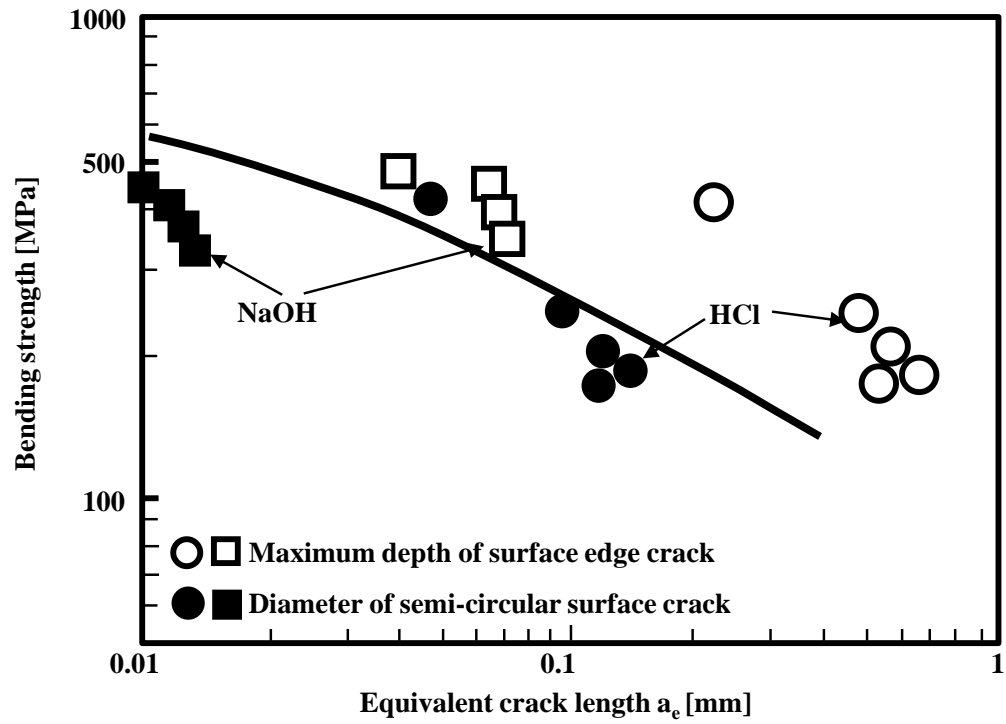


**Fig 5.12** Fractured surface of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ceramics(Specimen A) before and after corrosion in boiling - 10.0mol/L NaOH for 80h, 240h and 320h respectively



**Fig 5.13** Thickness of corroded layer of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ceramics(Specimen A) corroded in boiling-11.2mol/L HCL and boiling - 10.0mol/L NaOH as a function of time





**Fig5.14** Relationship between thickness of corroded layer and bending strength of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ceramics(Specimen A) after corrosion test.

### 5.3.2 塩酸水溶液中における組成の異なる $\text{Si}_3\text{N}_4$ の腐食劣化挙動

実験の第一段階として、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  を高濃度の酸性及びアルカリ性水溶液中に浸漬した際の強度変化について評価した。その結果、曲げ強度は腐食層の厚さの増加に伴って低下し、塩酸水溶液に浸漬した  $\text{Si}_3\text{N}_4$  は腐食層を表面半円き裂、一方、水酸化ナトリウム水溶液に浸漬した場合は表面縁き裂とみなして整理すれば、窒化ケイ素の破壊靱性値から予測される強度低下特性と一致することを明らかにした。以下では、さらに、市販されている表 5.1 に示した 3 種類の強度が異なる  $\text{Si}_3\text{N}_4$  を塩酸水溶液中に浸漬して、組成の差異による腐食形態及び曲げ強さの変化について第一段階で得られた結論の妥当性を評価した。

図 5.15 に  $80^\circ\text{C}$ 、 $3\text{mol/L}$  の塩酸水溶液に浸漬後の重量変化を示す。図中の重量減少量は各条件下での 4 本の平均値を示しているが、試験片ごとのばらつきが小さく  $\pm 0.5 \times 10^{-2} \text{ kg/m}^2$  の範囲であった。同図より、腐食減量は浸漬後 200h にて急激に低下し、その後浸漬時間が長くなるに伴って緩やかに増加していることがわかる。また、重量減少量が最も多いのは試験片 B である。図 5.16 に曲げ強度に及ぼす浸漬時間の影響を示す。図中の曲げ強度は 4 個の試験片の平均値を示しており、そのバラツキは各条件にて  $\pm 30\text{MPa}$  であった。同図より、曲げ強度は 200h の浸漬後に  $-200 \sim -300\text{MPa}$  と急激に低下するが、その後の低下量は少なく 1000h 以上ではほぼ一定となり、重量減少量の変化傾向と一致する。さらに、曲げ強度の低下量が最も高いのは試験片 B と重量減少量での比較結果と一致する。

図 5.17 に  $3\text{mol/L}$  塩酸水溶液に浸漬前後の  $\text{Si}_3\text{N}_4$  の表面を示す。同図より 1500h 浸漬後の表面は粒界部が腐食された様相を示す。浸漬後の破断面を観察すると、浸漬時間が長くなるに伴って表面から試験片の内部にむかって変色した層が観察された。一例として、図 5.18 に 1500 時間浸漬後の破断面の外観を示す。同図に示すように、1500h 浸漬後の破断面には試験片の内部にむかって変色した層（図 5.18 中の①+②）が認められ、試験片 B においては破断面全体の 9 割に相当する領域で変色していることが分かる。また、破断面を高倍率で観察すると、変色した層の中で腐食液と接する表面に近い領域にて柱状の窒化ケイ素の粒子がより鮮明に観察され、粒界が顕著に腐食（図中の①腐食層）していることがわかった。また、試験片の中心部に近い領域では  $\text{Si}_3\text{N}_4$  の粒子が鮮明には観察され

ず顕著な腐食が生じていないこともわかる。

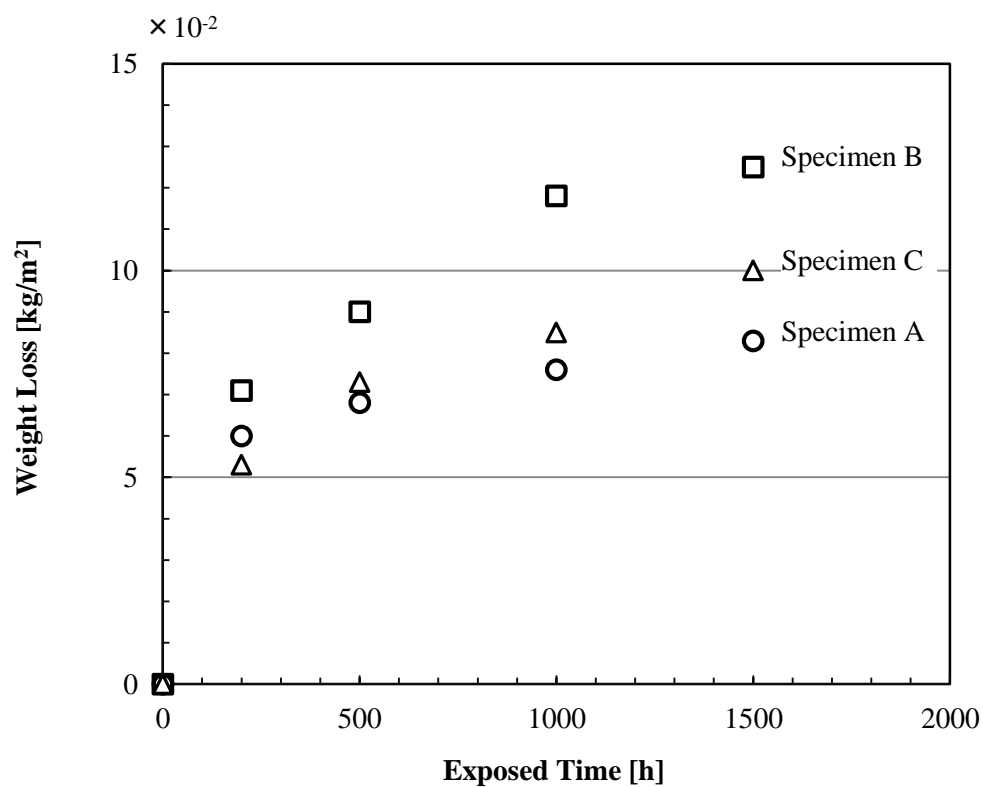
1500h 浸漬後の各試験の溶液中には約  $0.1\mu\text{m}$  の球状の沈殿物が認められた。この沈殿物を EPMA にて分析すると試験片によらず Si と O が検出されたことから、前述で述べたように粒界中のガラス成分が溶出したと考える。表 5.3 に 1500h 浸漬後の試験溶液中の溶出成分量を示す。同表に示す値は試験溶液を 1L として換算した値である。同表より、各試験片の溶出量の大小を比較すると腐食後の重量減少量の傾向と一致し、試験片 B の試験片の溶出量が最も多いことがわかる。また、同表より溶出された成分は表 5.1 に示した焼結助剤の成分種と等しく、粒界が腐食していることを確認できる。さらに、溶出成分量を比較すると、試験片の組成配分とは異なり Al に比べて Y や Mg が多いこともわかる。

図 5.19 に浸漬時間と腐食層の厚さとの関係を示す。図 5.19(a) は変色層（図 5.18 中の①+②）の厚さの変化、図 5.19(b) は浸漬時間と粒界が溶出した腐食層（図 5.18 中の①）の厚さの関係を示す。同図より、変色層及び腐食層の厚さは重量減少量と同様な傾向を示し、浸漬時間が長くなるに伴って増加することがわかる。また、各試験片の変色層の厚さと腐食層の厚さを比較すると、変色層の厚さは試験片 B > 試験片 C > 試験片 A であるが、腐食層の厚さは試験片 B > 試験片 A > 試験片 C の順であり、変色層の厚さと腐食層の厚さに相関は認められない。腐食液と接する表面近傍での顕著な腐食形態は、 $90^{\circ}\text{C}$  の  $1\text{mol/L}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  水溶液に窒化ケイ素を浸漬した場合でも同様で、表面に近い領域の粒界が顕著に溶出し、特に Mg が浸漬直後に多く溶出されることが報告<sup>92)</sup>されている。本報告でも表 5.1 に示したように、試験片 B の溶出成分の総量は他の試験片に比べて多く、これは Mg が溶出していることが一因であることがわかる、したがって、試験片 B の変色層および腐食層の厚さが大きいのは、表 5.1 に示すように他の試験片に比べて MgO が多く含まれているためと考える。また、1500h 浸漬後の腐食層の厚さと変色層の厚さとの比を各試験片で比べると、試験片 A:0.7（腐食層の厚さ/変色層の厚さ）、試験片 B:0.5、試験片 C:0.25 であり、試験片 C の粒界が最も腐食しにくいと言える。これは粒界のガラス層の結晶化により強度と耐食性が向上することが報告<sup>93)</sup>されており、粒界の組成や結晶状態が耐食性に影響しているためと考えている。

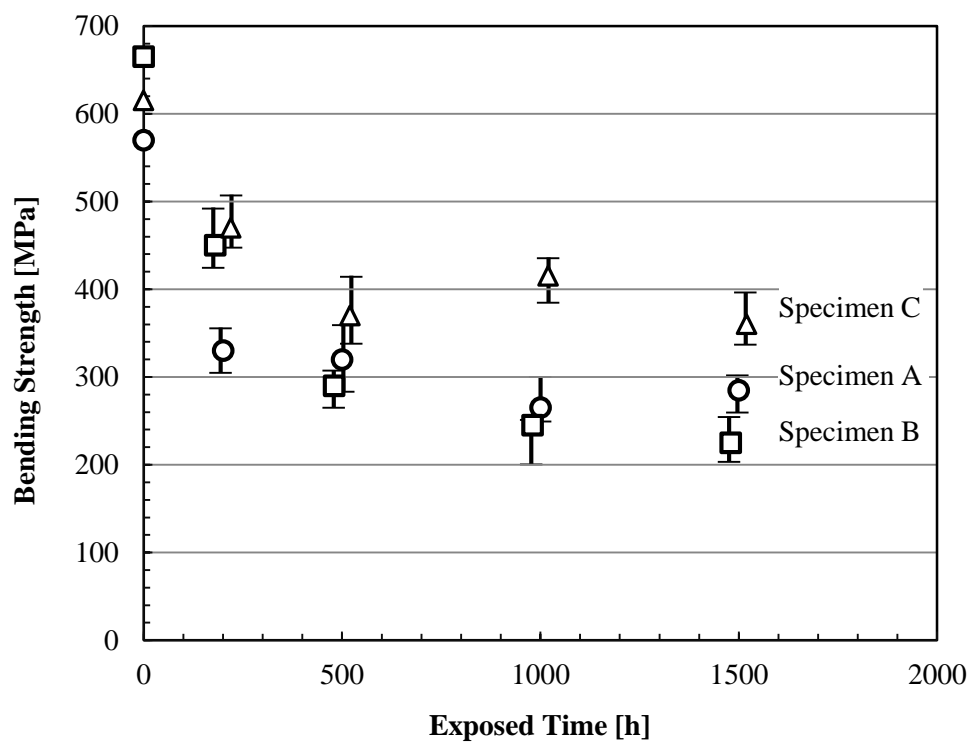
図 5.20 に重量減少量と腐食層の厚さの関係、図 5.21 に重量減少量と曲げ強

度の関係を示す．図 5.20 及び図 5.21 中には各試験片の近似直線を示している．図 5.20 及び図 5.21 より，各試験片の腐食層の厚さと重量減少量，曲げ強度と重量減少量は一次の相関があることがわかる．しかし，3 種類の試験片毎それぞれの相関を示す一次直線の傾きは異なり，各試験片での相関を一つの一次式で整理できない．前述の結果を踏まえると，塩酸水溶液に浸漬した窒化ケイ素の曲げ強度は，粒界が顕著に溶出した腐食層の厚さと等しい深さをもつ表面半円き裂（直径  $D$ ）とすれば良い対応を示した．

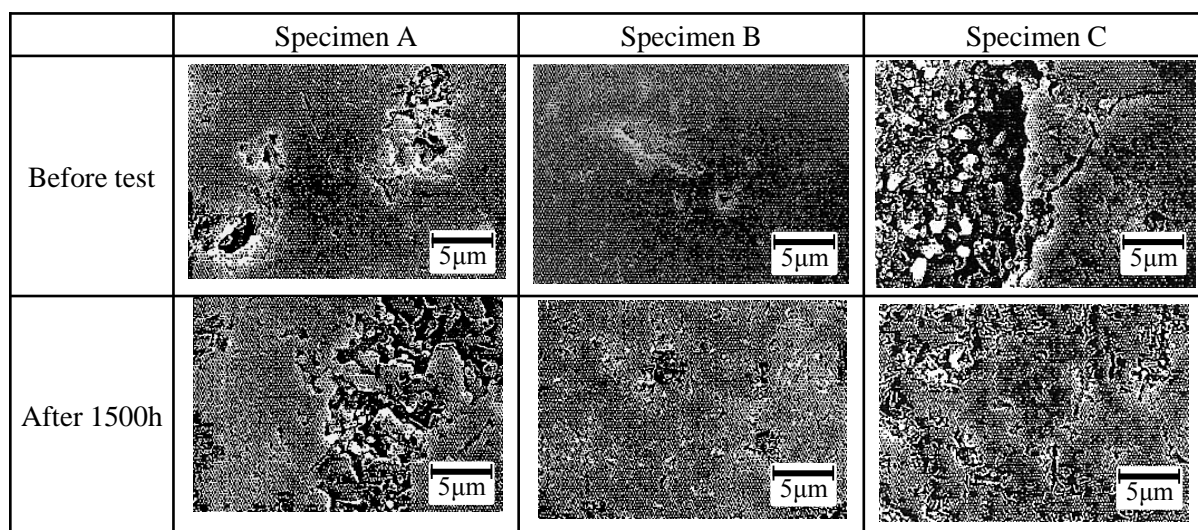
図 5.22 に曲げ強度をき裂と表面半円き裂で整理した関係を示す．同図は，腐食層の厚さを，それぞれ「表面縁き裂（図中の白抜き）」又は「表面半円き裂（図中の黒塗り）」として整理したものである．図中には 5.1 式より求めた各試験片の平均破壊靱性値（ $5\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ ）より求めた本供試材の破壊強度とき裂寸法  $a_0$  の関係を実線で併記している．同図の ■ 印と実線で示すように，試験片の種類によらず，粒界が溶出した腐食層を表面半円き裂の直径として整理することにより，試験片によらず  $\text{Si}_3\text{N}_4$  の母材の破壊強度特性と良く一致することがわかる．3 種類の窒化ケイ素の重量減少量は焼結助剤の組成や粒界の影響により異なるが，腐食試験後の曲げ強度の低下量は粒界が溶出し腐食した腐食層の厚さと破壊靱性値から予測できる．言い換えれば，各種条件での酸性水溶液中での重量減少量と腐食層の厚さの相関を把握できれば，破壊靱性値に基づき焼結助剤が異なる様々な窒化ケイ素の強度低下量を推測できる．



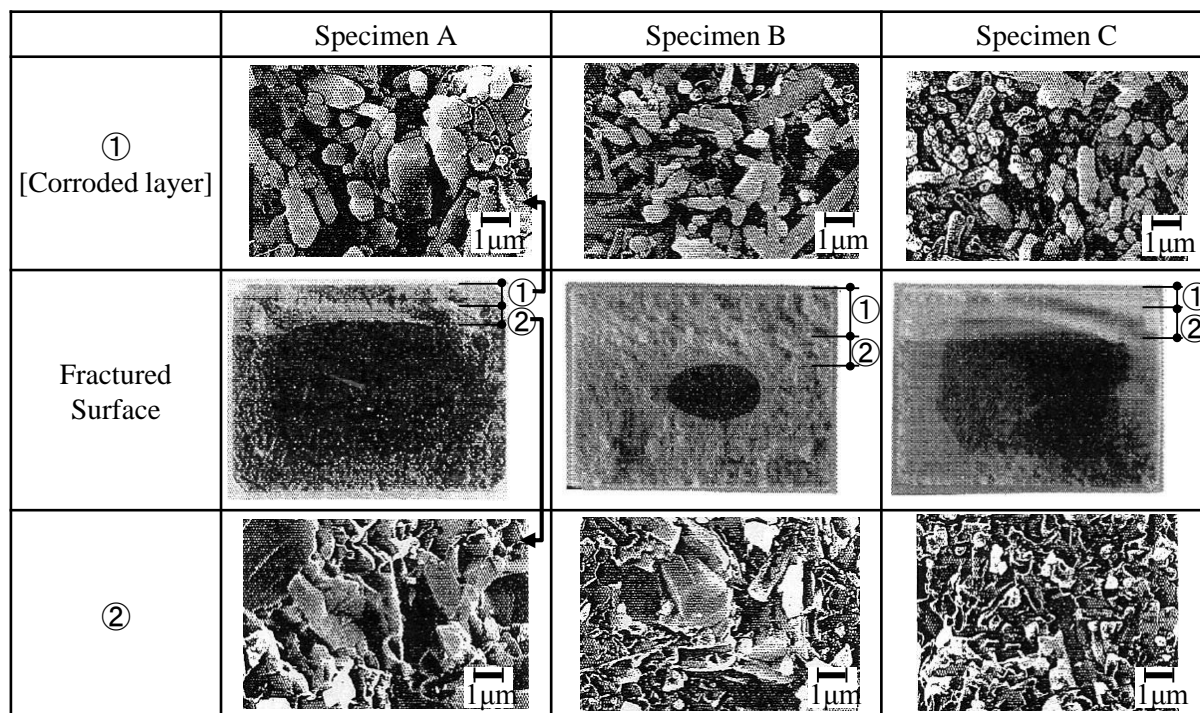
**Fig5 15** Weight loss of silicon nitride ceramics corroded in 80°C 3-mol/L HCl as a function of time.



**Fig5.16** Bending strength of silicon nitride ceramics corroded in 80°C 3-mol/L HCl as a function of time.



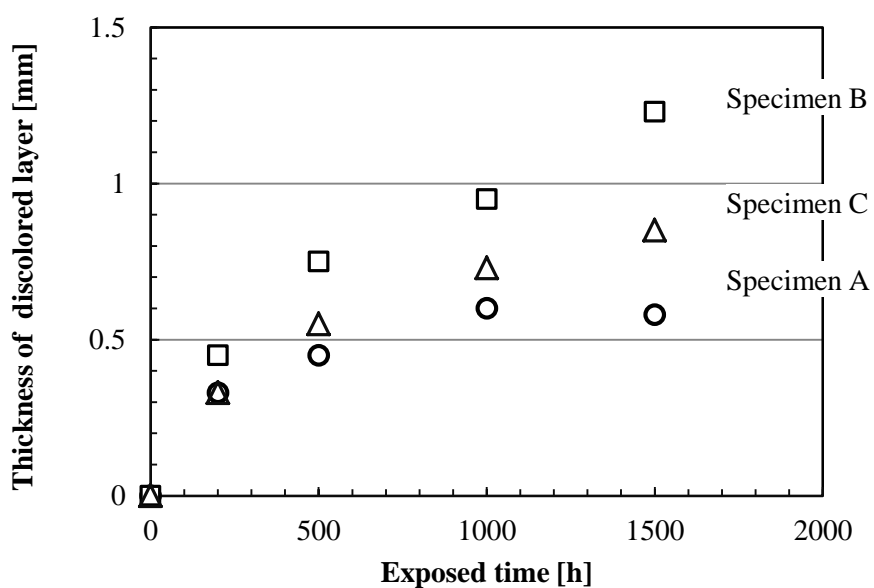
**Fig5.17** Surface of Silicon nitride ceramics before and after corrosion in 3mol/L HCl at 80°C for 1500h.



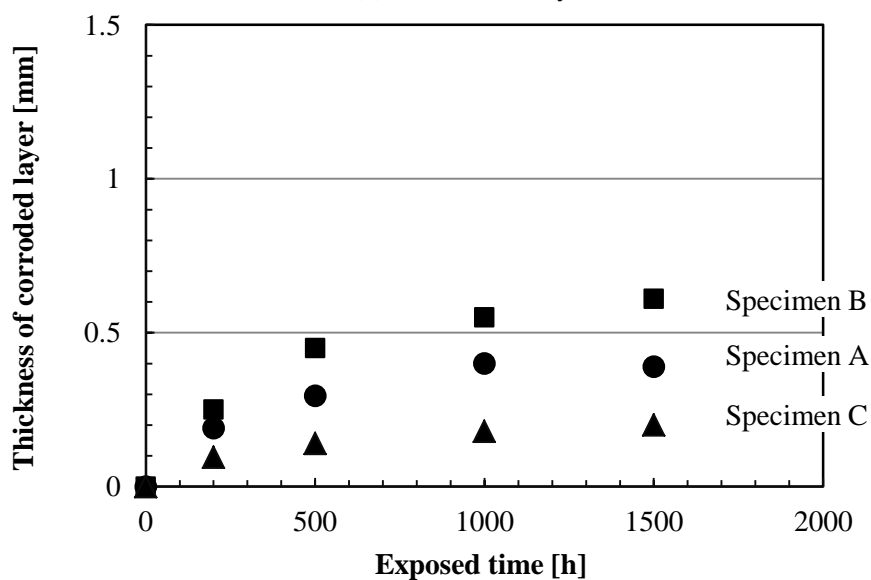
**Fig5.18** Fractured surface of silicon nitride ceramics after corrosion in 80°C 3-mol/L HCl for 1500h.

**Table 5.3 Composition of HCl solutions after immersion test**

	$\times 10^{-6} [\text{kg/L}]$					
	Al	Ca	Fe	Mg	Y	Total
Specimen A	372	166	21	-	1430	1989
Specimen B	541	-	-	877	2420	3838
Specimen C	439	-	-	-	1840	2279

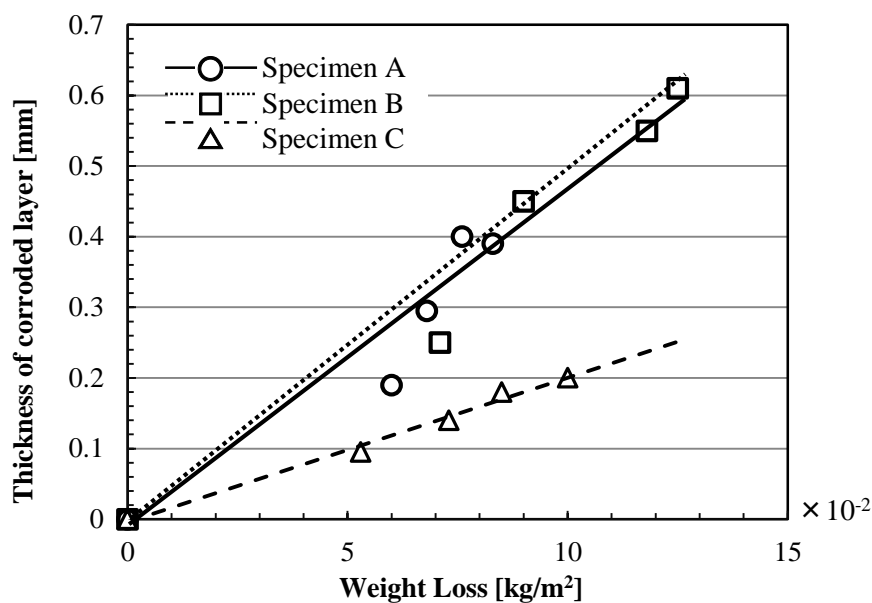


(a) Discolored layer

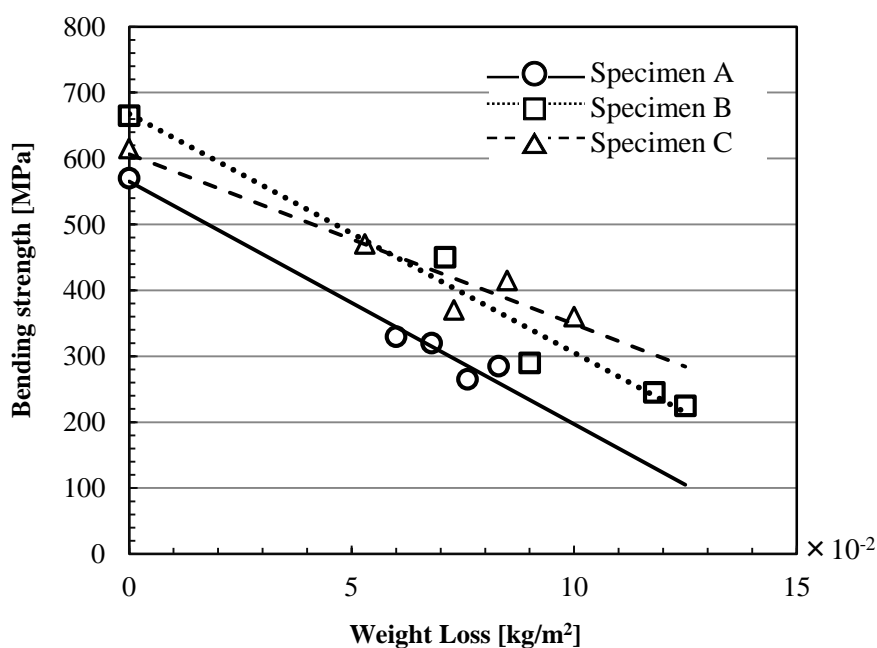


(b) Corroded layer (Grain boundary are eluted)

**Fig5.19 Thickness of discolored layer and corroded layer of silicon-nitride ceramics corroded in 80°C 3-mol/L HCl as a function of time**

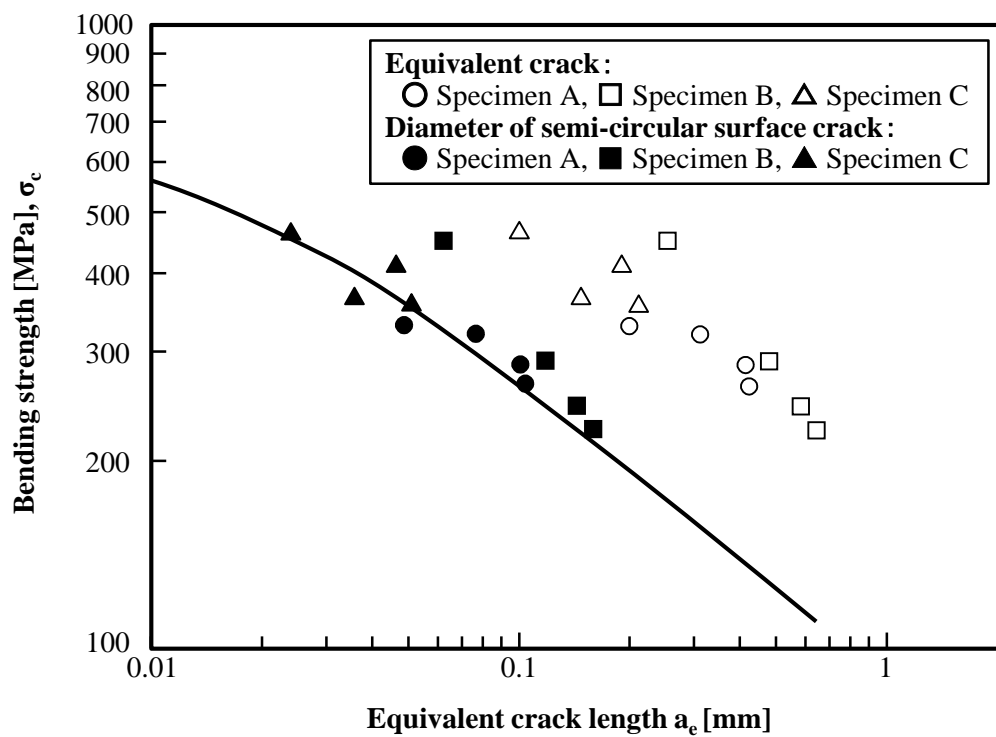


**Fig5.20** Linear correlation between thickness of corroded layer and weight loss after immersion in 3-mol/L HCl at 80°C



**Fig5.21** Linear correlation between thickness of bending strength and weight loss after immersion in 3-mol/L HCl at 80°C





**Fig5.22 Relationship between equivalent crack length and bending strength after corrosion test**

#### 5.4 セラミックス腐食層界面の強度設計に関する留意点

本研究では、プラント配管中の流量測定のための流量計のセラミックスパイプ内に腐食層が形成された際の強度劣化特性について評価した。塩酸、水酸化ナトリウム水溶液にセラミックスを浸漬させて腐食試験を行った結果、 $Al_2O_3$  では腐食が認められないが、 $Si_3N_4$  に浸漬した場合は、塩酸水溶液と水酸化ナトリウム水溶液では腐食形態が異なり、塩酸水溶液に浸漬した場合は腐食層を表面半円き裂、水酸化ナトリウム水溶液では腐食層を表面縁き裂とみなして整理すれば、 $Si_3N_4$  母材の破壊強度特性とほぼ一致することがわかった。

上記より、セラミックスパイプ内に腐食層が形成された際の破壊機構として、腐食層がき裂となりセラミックスの曲げ強度が低下することがわかった。これより腐食層からなる被膜の破壊強度が基材であるセラミックスの破壊強度と同レベルの場合は、被膜に生成されたき裂は構造部材全体の強度に大きく影響することがわかった。したがって、 $Si_3N_4$  においては塩酸水溶液にて著しく強度が低下するため、 $Si_3N_4$  を構造部材として活用するには強度低下を考慮した強度設計が必要である。また、腐食環境とそれに対応できるセラミックスを分類させ、かつ強度劣化の度合いを腐食層の視点で定量的に明確化させて、環境毎に適用可能な材料の選定基準を作ることができる。

## 5.5 結 言

$\text{Si}_3\text{N}_4$  の耐食性，強度特性を把握するために，煮沸した 35wt%塩酸水溶液（11.2mol/L）と 30wt%水酸化ナトリウム水溶液（10.0mol/L）に浸漬し，腐食形態・強度劣化を評価した．また，比較材として  $\text{Al}_2\text{O}_3$  アルミナも同様な腐食試験を行った．さらに，焼結助剤の成分と強度が異なる常圧焼結の 3 種類の  $\text{Si}_3\text{N}_4$  を 80℃ の 10wt%塩酸水溶液（3mol/L）に浸漬して，浸漬後の腐食劣化と曲げ強度の変化，腐食層をき裂として，そのき裂の長さセラミックの破壊靱性値から破壊強度を予測する強度評価指標について評価し，次の結論を得た．

- (1)  $\text{Si}_3\text{N}_4$  を塩酸水溶液に浸漬した場合，粒界が選択的に溶出して著しい腐食層を形成する．
- (2)  $\text{Si}_3\text{N}_4$  を水酸化ナトリウム水溶液に浸漬した場合，腐食形態は酸性溶液に浸漬した場合と異なり，粒界が溶出するとともに窒化ケイ素粒子自体が腐食し，浸漬時間とともに順次  $\text{Si}_3\text{N}_4$  粒子の離脱が起こる．
- (3)  $\text{Si}_3\text{N}_4$  の曲げ強度は腐食層の厚さの増加に伴って低下し，35wt%塩酸水溶液及び 30wt%水酸化ナトリウム水溶液に浸漬した場合，それぞれの腐食層を表面半円き裂及び表面縁き裂とみなして整理すれば， $\text{Si}_3\text{N}_4$  母材の破壊強度特性とほぼ一致することがわかった．
- (4) 35wt%塩酸水溶液及び 30wt%水酸化ナトリウム水溶液に浸漬した  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の腐食減量は殆ど認められない．浸漬の曲げ強度は若干増加する．これは表面が平滑になったためと考えられる．
- (5) 焼結助剤の成分と強度が異なる常圧焼結の 3 種類の  $\text{Si}_3\text{N}_4$  を 80℃ の 10wt%塩酸水溶液に最大 1500h 浸漬した結果，浸漬後の破断面には変色層が観察され，その変色層内の腐食液と接する表面近傍に近い領域には粒界が溶出した腐食層がある．
- (6) 3 種類の  $\text{Si}_3\text{N}_4$  の腐食層の厚さと曲げ強度は，重量減少量と線形的な相関がある．しかし，試験片により曲げ強度と重量減少量を示す直線の傾きが異なり，各試験片の強度を一つの傾きで整理できない．しかし，35wt%塩酸水溶液及び 30wt%水酸化ナトリウム水溶液の煮沸環境下での実験と同様に，試験片の種類によらず，粒界が溶出した腐食層を表面半円き裂の直径とみなして整理すれば， $\text{Si}_3\text{N}_4$  母材の破壊強度特性と一致した．

## 第6章 結 論

第1章では、本研究の対象である界面を有する部材を適用している機器とその界面の概要及び研究の目的を明らかにし、界面を有する部材の強度評価の重要性について述べた。具体的には、界面の強度設計プロセスを改善することで、破壊強度の高精度な予測を可能とし、これにより構造部材や精密機器等の製品での界面の信頼性をより安全側に向上することが目的であることを述べた。

第2章では、鉄道車両等への接着接合の適用拡大のためには接着界面端での破壊機構や接着層の厚さの相違による残留応力の影響、強度評価指標との相関を明確にする必要があり、そのため、強度試験法に準拠した引張せん断継手を用いて、AE (Acoustic Emission) 法と破面・断面観察を組合せた手法により破壊機構を評価した事例について示した。その結果、引張せん断継手の破壊機構はラップ長さによらず同一で、破断荷重の60～70%の荷重で接着界面端から界面はく離き裂が発生・進展し、接着層内に屈折して最終破壊に至ることを明らかにした。また、接着強度はせん断に強く、はく離に弱いことに起因し、界面はく離開始条件はモードⅠの応力特異場の強さ $KF_I$ あるいはエネルギー解放率 $G_I$ と良い対応を示すことを述べた。さらに、残留応力の特異場の強さ $KT_I$ とはく離開始靱性 $KF_{IC}$ を比較すると、接着層が薄い場合は $KT_I/KF_{IC}=7\%$ と小さいが、接着層の厚さが厚くなると $KT_I/KF_{IC}=20\%$ になることを示した。

以上より、強度設計における留意点として、公称の界面はく離開始応力を設計上の目安とすれば、より安全側の設計ができること、モードⅡの変形になるような接着継手形状が好ましい事を述べた。さらに、接着剤硬化時の残留応力の点から、接着時の厚さの管理が重要であることを示した。

第3章では、界面を有する部材としてDNAシーケンサー装置等で用いられているポリイミド被覆した直径150 $\mu\text{m}$ のキャピラリの強度特性の事例について示した。具体的には、ポリイミド被覆の効果とキャピラリの破壊機構とを関連づけた知見が充分でなかったため、キャピラリ折損時の破壊機構の解明、ポリイミド被覆の残留応力とキャピラリの破壊強度の関係、さらにポリイミド被覆に未貫通のき裂が形成されている場合のき裂進展の特性について評価した。その結果、キャピラ

りの引張強度は、キャピラリの本来の強度を有する高強度群(2,500~4,000MPa)と、試験片を製作する際や試験中に生じた石英表面のマイクロクラックによって強度が低下した低強度群(600~2,500MPa)に分布していることを示した。また、ポリイミド被覆の一部を450℃に加熱してポリイミドを除去しても、強度低下は認められず、キャピラリの強度向上に寄与していないことを明らかにするとともに、石英表面のマイクロクラックの形成を防止するための保護膜としての効果が大きく、従来の知見と相違ない結論が得られたことを示した。さらに、石英の剛性がポリイミド被覆より大きいため、ポリイミド被覆に形成された未貫通のき裂は進展しないことを示した。

以上より、強度設計における留意点として、ポリイミド被覆のき裂進展に配慮するよりも、石英のマイクロクラック形成の抑制に留意するべきであることを示した。

第4章では界面を有する部材として半導体製造装置で適用されているアルミニウムとセラミックス溶射膜とした異種材料での界面の破壊機構と部材の強度に関する研究に関する知見が不足していたため、強度特性、強度に及ぼす残留応力の影響について評価した事例を示した。その結果、曲げ強度はアルミナ溶射膜の厚さが0.3~0.7mmの範囲では、厚さに依存せず120MPaであり、また曲げ試験時のアルミナ溶射膜の応力分布は、薄膜のため全断面で引張応力場となるので、曲げ強度はほぼ引張強度と考えられることを示した。さらに、アルミナ溶射膜を加熱した際のクラック発生温度は160℃であり、この時の熱応力は残留応力の影響で引張強度より40MPa高い160MPaであることを示した。曲げ強度が耐熱強度より低いのは、曲げ試験時に界面近傍のアルミニウムが降伏し、残留応力が緩和されるためであることも示した。

以上より、強度設計における留意点として、耐熱温度を規定することで製品信頼性が向上すること、また耐熱強度が残留応力により向上しているため、製法を管理することの重要性を述べた。

第5章では、窒化ケイ素( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )とアルミナ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )を35wt%塩酸水溶液(11.2mol/L)及び30wt%水酸化ナトリウム水溶液(10.0mol/L)の煮沸環境下に最大320h浸漬した際の腐食形態、強度劣化、さらに、焼結助剤の成分と強度が異なる常圧焼結の3種類の $\text{Si}_3\text{N}_4$ を80℃の10wt%塩酸水溶液(3mol/L)に最大1500h

浸漬した際の浸漬後の腐食劣化と曲げ強度の変化について示した。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> には腐食した様相は認められないが、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> を腐食液に浸漬後の曲げ強度は腐食層の厚さの増加に伴って低下し、35wt%塩酸水溶液及び 30wt%水酸化ナトリウム水溶液に浸漬した場合のそれぞれの腐食層を表面半円き裂及び表面縁き裂とみなして整理すれば、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 母材の破壊強度特性とほぼ一致する事を示した。また、焼結助剤の成分と強度が異なる常圧焼結の 3 種類の Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> としても、同様な破壊力学的な手法により、強度低下を推定できることを述べた。

以上より、強度設計における留意点として、強度指標として破壊力学を用いた設計基準を活用できることを示した。また、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> においては塩酸水溶液にて著しく強度が低下するため、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> を構造部材として活用するには強度低下を考慮した強度設計が必要であることを示した。

上記の異種材料の界面を有する部材の破壊強度に関する研究より、異種材料の界面を有する部材の破壊強度が基材より高く、界面に塑性変形が生じて破壊する接着接合等では、接着強度が高いため接着層に不完全・欠陥が生じていても引張せん断継手の変形挙動は変わらず、接着端部に不完全・欠陥が無ければ接着端部の界面はく離開始条件の強度指標として、応力特異場の強さ等の強度指標（材料定数）を適用できる。また、本研究で用いた一液加熱硬化型エポキシ接着剤の応力特異場の強さは 43MPa/mm<sup>0.27</sup> であり強度設計に適用できる。ただし、この値は一般性を有するのではなく、接着剤の特性（延性材料で、かつ、接着強度が高い）や界面の破壊機構が異なる場合は適用できない。

界面を形成している薄板や薄膜の破壊強度がアルミニウム基材と同程度の 120Pa であるセラミックス溶射膜を製品に適用するにあたっては、薄板や薄膜のひずみ量は、基材が荷重の負荷や熱膨張によって生じる変形に依存する。そのため、構造そのもののひずみ量を推定することが重要である。また、熱応力については、特に過渡的な薄板や薄膜内の温度分布を把握することが重要であり、強度の視点のみならず、薄板や薄膜の材料特性の評価も不可欠である。

基材よりも強度が低いセラミック腐食層とセラミックスの界面では、セラミック腐食層がき裂として作用して構造部材全体の破壊強度に大きく影響する。すなわち、破壊靱性値の小さい基材の表面に形成した薄板や薄膜内のき裂により破壊強度が低下するため、破壊力学的な視点で強度設計をすることが重要である。さらに、界面を形成している薄板や薄膜の破壊強度が基材に比べ小さい場合は、基

材の強度に影響せず，強度設計では基材の強度特性に着目すべきである．

異種材料の界面を有する部材の破壊強度の研究として，実環境下での破壊機構の解明と界面内の残留応力を明確化することによって，その設計プロセスを改善し，破壊強度の高精度な予測を可能とした．

## 参考文献

- 1) 結城 良治, 界面の力学, 培風館, 1993.
- 2) 結城 良治, 許 金泉, 界面き裂の力学, 生産研究, 42巻8号, pp.508～514, 1990.
- 3) 藤原 源吉, 航空機構造の疲労破壊:疲労強度評価上の問題点, 日本機械学会誌, 95 巻884 号, pp.624～629, 1992.
- 4) 小林 英男, 破壊力学, 共立出版, 1995.
- 5) 遠藤 信介, 航空機構造破壊, 日本航空技術協会, pp.9～12, 2018.
- 6) 山崎 美稀, 岩崎 富生, 樹脂と金属の界面における接着強度評価, 表面技術, Vol.63, No.12, pp.739～744, 2012.
- 7) 山崎 美稀, 樹脂モールド構造における内部界面強度評価の研究, 東京大学学位論文, 2010.
- 8) 田中 直行, IC封止樹脂の接着強度測定とパッケージ接着界面のはく離発生予測, 日本機械学会論文集 (A編), 60巻577号, pp.1992～1999, 1994.
- 9) 雁部 竜也, 浅井 竜彦, 岡本 健次, 熱硬化性樹脂成型品の残留応力分布・接着界面強度解析, 富士通電気技報, Vol.89, No.1, pp.30～34, 2016.
- 10) 柳原 榮一, 被着材からみた接着技術 金属材料編, 日刊工業新聞社, 2003.
- 11) 柳澤 誠一, 接着剤技術の系統化調査, 国立科学博物館技術の系統化調査報告, Vol.17, No.8, pp.367～444, 2012.
- 12) 原賀 康介, 板金構造物の接着設計と耐久性, 精密工学学会誌, Vol.64, No.2, pp.185～188, 1998.
- 13) 佐藤 千明, 自動車用接着接合と材料の表面処理の動向, 表面技術, Vol.67, No.12, pp.644～648, 2016.
- 14) 佐藤 千明, 自動車用接着剤の動向と最新技術, 電材ジャーナル, Vol.624, pp.8～14, 2015.
- 15) 氷室 雄也, 定井 麻子, 松井 恵子, 住田 弘祐, 山本 研一, ウェルドボンド用接着剤の市場劣化推定技術の開発, マツダ技報, No.30, 2012.
- 16) 稲垣 伸夫, 光ファイバの強度, New GLASS 3, Vol.1, No.3, pp.36～43, 1986.



- 17) 吉田 智, 入門: ガラスの破壊学, NEW GLASS, Vol.23, No. 3, pp.11~18, 2008.
- 18) 村岡 幹夫, 大好 直, 阿部 博之, 石英ガラスファイバの強度評価, 秋田大学工学資源学部素材資源システム研究施設報告, 第63号, pp.113~130, 1998.
- 19) 神原 秀記, ヒトゲノム計画におけるキャピラリーアレーシステムの現状と将来, No. 44, 50回日本電気泳動学会総会・シンポジウム, 日本電気泳動学会, pp.79~83, 2000.
- 20) 釜堀 政男, 高橋 智, 神原 秀記, マルチキャピラリーシーケンサの原理とその応用, 第47回日本電気泳動学会春季大会・シンポジウム, Vol.41, pp.313~318, 1997.
- 21) 谷 和美, 近年の材料系学術論文にみる溶射および関連技術の動向, 高温学会誌, 第36巻, 第6号, pp. 264~280, 2010.
- 22) S. Kanno, T. Usui, Generation mechanism of residual clamping force in a bipolar electrostatic chuck, Journal of vacuum science & technology, Vol.21, No.6, pp.2371~2377, 2003.
- 23) 徳山 巍, 半導体ドライエッチング技術, 産業図書, 1992.
- 24) 竹内 純, 山崎 良, 谷 和美, 高橋 康夫, アルミナ溶射皮膜の電氣的・機械的特性評価, 日本機械学会論文集(C 編), 77 巻779 号, pp. 2932~2938, 2011.
- 25) 原田 良夫, 溶射技術の最新動向, 表面技術, Vol.49, No.6, pp.565~571, 1998.
- 26) 西田 真之, 英 崇夫, 勝村 宗英, X線回折によるレーザ溶射膜の熱応力および残留応力の測定, 高温学会誌, 19巻, No.12, pp.357~364, 1993.
- 27) 経済産業省, 平成25年度製造基盤技術実態等調査(ファインセラミックス産業技術戦略策定基盤調査), 矢野経済研究所, pp.1~87, 2014.
- 28) L.A. レイ 著, 井関 孝善訳, セラミックスの耐食性ハンドブック, 共立出版, 1985.
- 29) 岡田 明, 飯尾 聡, 浅野 鐵夫, 小梶 彰, 高橋 秀雄, 吉村 昌弘, 窒化ケイ素セラミックスの溶液腐食試験(第1報)試験方法と腐食液の種類の影

- 響, 日本セラミック協会論文誌, Vol.99, No.12, pp.1260~1264, 1991.
- 30)岡田 明, 飯尾 聡, 浅野 鐵夫, 吉村昌弘, 窒化ケイ素セラミックスの溶液腐食試験 (第2報) 沸硫酸中における重量減少と曲げ強さ, 日本セラミック協会論文誌, Vol.100, No.1, pp.80~83, 1992.
- 31)Bellosi, A., Monteverde, F. and Grazianit, T., Degradation behaviour of Silicon Nitride in Aqueous Acid Solutions, Key Engineering Materials, Vol.113, pp.215~226, 1996.
- 32)Galuskova, D., Galusek, D., Kasiarova, M., Hnatkoc, M., Dusza, M. and Sajgalík, P., Hydrothermal corrosion and flexural strength of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-based ceramics, The Journal on Environmental Degradation of Materials and its Control, Corrosion Science, Vol.85, pp.94~100, 2014.
- 33)荒井 雅嗣, 小林 英男, 重ね合わせ接着継手の破壊機構と接着強度評価, 日本機械学会論文集 (A編), 64巻619号, pp.618~623, 1998.
- 34)荒井 雅嗣, 鵜飼 征一, ポリイミド被覆を有する石英製キャピラリの引張強度評価, 日本機械学会論文集 (A編), 71巻710号, pp.1377~1382, 2005.
- 35)荒井 雅嗣, 有働 竜二郎, 古瀬 宗雄, アルミニウム表面に形成したアルミナ溶射膜の強度評価, 日本機械学会論文集 (A編), 72巻717号, pp.691~696, 2006.
- 36)M.Arai, Degradation of bending strength occurred by corrosion of sintered silicon nitride in aqueous acidic solutions, Mechanical Engineering Journal, Vol.5, No.2, pp.1~8, 2018.
- 37)荒井 雅嗣, 河野 颯臣, 酸性及びアルカリ性水溶液中における窒化ケイ素セラミックスの腐食劣化挙動, 環境と材料, Vol.44, No.5, pp.276~280, 1995.
- 38)池上 皓三, 接着継手の応力解析と強度設計, 日本機械学会論文集 (A編), 50巻457号, pp.1557~1564, 1984.
- 39)森 孝男, 于 強, 竹花 莊治, 白鳥 正樹, 金属-FRP接着継手の低温強度, 日本機械学会論文集 (A編), 56巻523号, pp.437~445, 1990.
- 40)服部 敏雄, 坂田 莊司, 初田 俊雄, 村上 元, 応力特異場パラメータを用いた接着界面強度評価, 日本機械学会 (A編), 54巻499号, pp.597~603,

1988.

- 41) 服部 敏雄, 応力特異場パラメータを用いた接着継手の強度評価, 日本機械学会 (A編), 56巻523号, pp.618~622, 1990.
- 42) 岩佐 正明, 服部 敏雄, FRP/金属接着継手の疲労強度に及ぼす平均応力の影響, 日本接着学会誌, Vol. 39, No. 5, pp.177~182, 2003.
- 43) 結城 良治, 劉 金橋, 許 金泉, 大平 壽昭, 小野 智佳, 接着継手の疲労強度の界面破壊力学による評価, 材料, Vol. 41, No. 467, pp. 1299~1304, 1992.
- 44) 三刀 基郷, 接着界面の劣化, 日本ゴム協会, 65巻, 第2号, pp.120~126, 1992.
- 45) 小野 達弘, 池上 皓三, 樹脂硬化時の内部応力と接着強度への影響, 日本機械学会論文集 (A編), 55巻510号, pp.171~178, 1989.
- 46) 松尾 圭造, 池上 皓三, 接着剤の硬化収縮が光学部品の形状精度に及ぼす影響, 日本機械学会論文集 (A編), 63巻612号, pp.1785~1790, 1997.
- 47) 春名 一志, 原賀 康介, 接着剤の硬化収縮による内部応力を対象とした数値解析手法, 日本機械学会論文集 (A編), 60巻579号, pp. 2589~2593, 1994.
- 48) 成澤 郁夫, アコースティック・エミッション (AE) 法の原理と応用, マテリアルライフ (Materials Life), Vol. 3, No. 1, pp.22~31, 1991.
- 49) 材料や構造体内部からの微小な悲鳴を敏感に捕らえる, IHI 技報, Vol. 51, No. 4, pp. 80~81, 2011.
- 50) 木村 隆男, 光ファイバ被覆材料, 熱硬化性樹脂, Vol. 7, No. 2, pp.100~109, 1986.
- 51) 村岡 幹夫, 阿部 博之, 光ファイバの破壊靱性に及ぼす湿度の影響, 日本機械学会論文集 (A編), 58巻546号, pp.218~222, 1992.
- 52) 有川 秀行, 児島 慶亨, ガスタービン用材料の耐熱コーティング、表面技術誌, Vol. 52, No. 2, pp.11~19, 2001.
- 53) 児島 慶亨, 有川 秀行, 発電用ガスタービンコーティング技術, 日本ガスタービン学会誌, Vol. 30, No. 6, pp. 493~496, 2002.
- 54) 原田 良夫, ガスタービン用コーティング技術, 日本ガスタービン学会誌 Vol. 31, No. 2, pp. 94~107, 2003.

- 55) T. SATO, Y. TOKUNAGA, T. ENDO, M. SHIMADA, K. KOMEYA, M. KOMATSU, T. KAMEDA, Corrosion of Silicon Nitride Ceramics in Aqueous Hydrogen Chloride Solutions, Journal American Ceramic Society, Vol.71, Issue12, pp.1074～1079, 1988.
- 56) 宮入 裕夫, 機械技術者のための接着設計入門, 日刊工業新聞社, 2004.
- 57) Hart-Smith, L. J. , Designing to Minimize Peel Stresses in Adhesive-Bonded Joints, American Society for testing and materials, STP.876, pp.238～266, 1985.
- 58) 小林 英男, セラミックス/金属接合界面破壊のメカニズムとメカニックス 日本機械学会論文集 (A編), 60巻577号, pp.1913～1919, 1994.
- 59) 春名 一志・濱田 泰以・前川 善一郎, CFRP薄板接着継手の力学的挙動に関する研究, 日本機械学会論文集 (A編), 60巻577号, pp.2000～2005, 1994.
- 60) Bogy, D. B. , Two Edge-Bonded Elastic Wedges of Different Materials and Wedge Angles Under Surface Traction, Transaction of the ASME, Journal of Applied Mechanics , Vol.38, Issue2, pp.377～386, 1971.
- 61) Irwin, G. R. , Analysis of Stresses and Strains near the End of a crack Trav-ersing a Plate, Journal of applied Mechanics, Vol. 24, pp.361～364, 1957.
- 62) 青木 隆平, 近藤 恭平, 積層板の層間剥離に伴うエネルギー解放率の簡易計算法, 航空宇宙学会誌, 37巻423号, pp.193-201, 1989.
- 63) 杉林 俊雄, 松尾 圭造, 京極 秀樹, 池上 皓三, 異種金属材料の薄肉円筒突合せ接着継手の強度設計, 日本機械学会論文集 (A編), 52巻476号, pp.1043～1049, 1986.
- 64) 西野 孝, 残留応力の測定法, 日本接着学会誌, Vol.39, No.1, pp.24～29, 2003.
- 65) 宮崎 達二郎, 野田 尚昭, 特異場応力の強さに基づく単純重ね合わせ継ぎ手のはく離破壊基準の検討, エレクトロニクス実装学会誌, Vol.16, No.2, pp.143～150, 2013.
- 66) 張 玉, 野田 尚昭, 高石 謙太郎, 蘭 欣, 接着接合板における接着層厚さが特異応力の強さに与える影響, 日本機械学会論文集 (A編), 77巻774号,

- pp. 360～372, 2011.
- 67) 萩原 芳彦, 鈴木 秀人, 破壊力学, pp. 75, オーム社, 2000.
- 68) 稲田 浩一, 光ファイバの話, pp. 128-135, 裳華房, 1995.
- 69) M. J. Matthewsona, V. Padiyarb, Optical Fiber and Fiber Component Mechanical Reliability and Testing, The International society for optics and photonics, Proceedings of SPIE, Vol. 4215, pp. 53-59, 2001.
- 70) 稲葉 誠二, 藤野 茂, NEW GLASS, Vol. 23, No. 4, pp. 46～52, 2008.
- 71) 山崎 淳一, 結城 良治, 北川 英夫, エポキシ複合板の異材境界における疲労き裂の分岐現象に関する検討, 日本機械学会論文集 (A編), 52巻473号, pp. 108～116, 1986.
- 72) 結城 良治, 曹 相鳳, 松本 敏郎, 木須 博行, Hetenyiの基本解を用いた効率的境界要素弾性解析, 日本機械学会論文集 (A編), 53巻492号, pp. 1581～1589, 1987.
- 73) 和田 哲義, プラズマ溶射の新しい展開, 溶射学会誌, 75巻8号, pp. 622～626, 2006.
- 74) 脇 裕之, 小倉 敬二, 西川 出, 柏原 良彦, プラズマ溶射膜の残留測定, 日本機械学会論文集 (A編), 68巻673号, pp. 1382～1388, 2002.
- 75) 豊田 政男, 異種接合体の熱応力と溶射被膜の残留応力, 高温学会誌, 17巻, No. 11, pp. 346～353, 1991.
- 76) 伊藤 義康, 安藤 秀泰, 新藤 尊彦, プラズマ溶射皮膜の残留応力測定, 材料, Vol. 49, No. 3, pp. 310～315, 2000.
- 77) 伊藤 義康, 安藤 秀康, 須山 彰子, アルミニウム溶射皮膜の残留応力特性, 材料, Vol. 49, No. 1, pp. 56～60, 2000.
- 78) 金 裕哲, 溶射材に生じる残留応力の測定, 高温学会誌, Vol. 19, No. 12, pp. 296～301, 1993.
- 79) 荒井 正行, 和田 英志, 岸本喜久雄, 溶射プロセスに基づくセラミック溶射コーティングの残留応力解析, 日本機械学論文集 (A編), 72巻, 717号, pp. 676～682, 2006.
- 80) 山田 嘉昭, 奥村 秀人, 新材料力学下, 培風館, pp. 44～45, 1993.
- 81) 宮島 生欣, 谷 和美, 溶射被膜の熱伝導率測定, 高温学会誌, 19巻, No. 12,

- pp. 315～324, 1993.
- 82) 秋田 幸一, 戸部 省吾, 溶射皮膜の巨視き裂形成臨界歪みに及ぼす残留応力の影響, 材料, Vol. 53, No. 7, pp. 740～745, 2004.
- 83) 竹内 純一, 山崎 良, 谷 和美, 高橋 康夫, 減圧プラズマ溶射法を用いた静電吸着能を有するセラミック皮膜の改善, 高温学会誌, Vol. 36, No. 6, pp. 278～284, 2010.
- 84) 宮田 寛, 町田 隆志, 志田 茂, 日本機械学会誌 (A編), セラミックス特有強度設計基準の提案, 56巻527号, pp. 1654～1661, 1990.
- 85) 山口 喬, 柳田 博明, エンジニアリングセラミックス, 技報堂, pp. 178, 1984.
- 86) 前川 一郎, 小林 朗, 柴田 博司, アルミナセラミックスの曲げ疲労, 材料, 37巻415号, pp. 441～446, 1988.
- 87) 川島 健, 岡本 寛己, 山本 秀治, 北村 昭, 窒化ケイ素セラミックスの破壊靱性に及ぼす粒径の影響, 日本セラミックス協会学術論文誌, Vol. 99, No. 4, pp. 320～323, 1991.
- 88) 林 宏爾, 小野寺 義弘,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 系セラミックスの破壊強度と組織, 生産研究, Vol. 36, No. 6, pp. 250～254, 1984.
- 89) 西谷 弘信, 石田 誠, 主軸端にき裂をもつた円孔の引張りにおける応力拡大係数, 日本機械学会論文集, 39 巻 317 号, pp. 7～14, 1973.
- 90) 宇佐美 三郎, 高橋 一郎, 木本 寛, 日本材料学会討論会, 材料におけるぜい性の諸問題” 論文集, pp. 31～34, 1984.
- 91) 高橋 一郎, 宇佐美 三郎, 中門 公明, 宮田 寛, 志田 茂, 構造用セラミックスの強度に及ぼす欠陥寸法と切欠き半径の影響, 窯業協会誌, Vol. 93, No. 4, pp. 186～194, 1985.
- 92) Seipel, B. and Nickel, K.G., Corrosion of silicon nitride in aqueous acidic solutions: penetration monitoring, Journal of the European Ceramic Society, Vol. 23, pp. 595～602, 2003.
- 93) 上野 和夫, 吉村 茂, 常圧焼結窒化ケイ素セラミックスの機械的及び耐アルカリ腐食特性に対する粒界結晶化の効果, 日本セラミックス協会誌, Vol. 103, No. 2, pp. 182～183, 1995.

## 関連発表論文

### 論文

- [1] M. Arai, Degradation of bending strength occurred by corrosion of sintered silicon nitride in aqueous acidic solutions, Mechanical Engineering Journal, Vol. 5, No. 2, pp. 1~8, 2018.
- [2] 荒井 雅嗣, 有働 竜二郎, 古瀬 宗雄, アルミニウム表面に形成したアルミナ溶射膜の強度評価, 日本機械学会論文集 (A 編), 72 巻 717 号, pp. 691~696, 2006.
- [3] 荒井 雅嗣, 鶴飼 征一, ポリイミド被覆を有する石英製キャピラリの引張強度評価, 日本機械学会論文集 (A 編), 71 巻 710 号, pp. 1377~1382, 2005.
- [4] 荒井 雅嗣, 小林 英男, 重ね合わせ接着継手の破壊機構と接着強度評価, 日本機械学会論文集 (A 編), 64 巻 619 号, pp. 618~623, 1998.
- [5] 荒井 雅嗣, 河野 顕臣, 酸性及びアルカリ性水溶液中における窒化ケイ素セラミックスの腐食劣化挙動, 環境と材料, Vol. 44, No. 5, pp. 276~280, 1995.

### 解説

- [1] 荒井雅嗣・田中行平, アコースティックエミッションーAE 法による接着界面の評価事例, 接着の技術, Vol. 18, No. 4, pp. 52-56, 1999.

### 発表

- [1] 荒井雅嗣・小林英男, 接着継手の破壊挙動に及ぼすラップ長さの影響, M&M96 材料力学部門講演会, 1996-10.
- [2] M. Arai, M. Furuse, Evaluating strength of thermally sprayed  $\text{Al}_2\text{O}_3$  on Aluminum, Proceedings of the 4th Vacuum and Surface Sciences Conference of Asia and Australia (VASSCAA-4), 2008 (Vacuum, Vol. 84, No. 5, pp. 672~676, 2009 へ掲載).

## 謝 辞

本論文は、著者が筑波大学 システム情報工学研究科構造エネルギー工学専攻 社会人博士課程在学中に、筑波大学 松田昭博 準教授のご指導のもと総括したものです。松田昭博 教授には、上位の視点で論文構成から研究の結論に関して、終始懇切丁寧なご指導をいただきました。深く感謝致します。また、筑波大学 河井 昌道教授，寺本 徳郎名誉教授，松田 哲也准教授，国立研究開発法人産業技術総合研究所 上級主任研究員 松崎 邦男様には，大変有益なご指導，ご助言を頂きました。ここに謹んで深くお礼と感謝を申し上げます。

本論文は、著者が日立製作所機械研究所に在籍した際の研究課題を基に、設計へ応用する視点でまとめたものです。本研究の着手にあたっては、筑波大学 国際産学連携本部審議役 内田 史彦教授，(株)日立製作所 北野 誠様，元(株)日立製作所 吉富 雄二様から大多なるご助言やご協力を頂きました。

さらに、本研究の遂行にあたり多大なご協力を頂きました日立建機(株) 福本 英士執行役常務，先行開発センタ 枝村 学センタ長，ご支援と暖かい励ましのお言葉を賜りました，箕輪 利通部長，櫻井 茂行部長，國友 裕一部長，山本 弘主任技師，佐藤 隆之主任技師，田中 篤司主任技師，応用開発グループの皆様方に深く感謝を申し上げます。

最後に、本論文を執筆するにあたり、大学在学での研究推進の理解と暖かく見守ってくれた家族に感謝の意を捧げます。