棒式炎溶射法によるチタン酸バリウム皮膜の性質†

木 村 生 一*・内 田 莊 祐**

Physical, Mechanical and Electrical Properties of Flame Sprayed BaTiO₃

Shoichi KIMURA* and Sosuke UCHIDA**

BaTiO₃ rods were sprayed with a commercial rod spray gun and the physical, mechanical and electrical properties of the deposited film were investigated under various spraying conditions.

As the results of X-ray analysis of the film, the following 3 sorts of phases were determined according to the relation between the film structure and the distance from nozzle to substrate.

When the distance was up to 8 cm, the degree of amorphous was lower with the decrease of the distance between the gun nozzle and substrate. When the distance was 8 ~ 10 cm, a structural change rapidly occurred, whereby the structure of film was converted into tetragonal system at 10 cm. When the distance was beyond 10 cm, the degree of amorphous was gradually higher with the increase of the distance.

The tensile strength of the film was much greater than that of flame sprayed alumina.

The maximum dielectric constant attainable was 350, but higher values of dielectric constant will be obtained under some other spraying conditions.

The flame sprayed BaTiO₃ did not represent a transition point such as Curie point of 120°C as seen in the conventional BaTiO₃. The temperature coefficients of capacitance at the temperatures of -55 ~ 160°C ranged from 100 to 200 ppm/°C, depending on the spraying conditions.

Peculiar characteristics of the film was observed when the film was subjected to aging tests at various temperatures. The rate of decrease of dielectric constant was lower when the aging temperature was higher.

1. 緒 言

炎溶射法は、メタリコンの名でよく知られた技術であるが、炎溶射法によるセラミック被覆法は、ジェット機やロケットの出現によって急速に発達したものである。この研究は、誘電材料を炎溶射法によって金属薄板に被覆し、コンデンサーを作るために行なったものである。誘電材料としては、チタン酸バリウムを用いた。

炎溶射したチタン酸バリウム皮膜の電気的、物理的特性については、わずかに Bliton および Havel¹⁾ の発表があるのみである。

炎溶射法には棒式と粉末式とがあり、われわれは両方法について検討したが、本報告では棒式溶射について報告する。

† 炎溶射法によるチタン酸バリウム皮膜コンデンサーの研究

* 釜屋電機株式会社神奈川工場技術課（神奈川県大和市下和田上野原）Engineering Section, Kanagawa Plant, Kamaya Electric Co., Ltd.

** 東海大学（東京都渋谷区富ヶ谷）
Prof. of Tokai Univ., Tokyo

すなわちチタン酸バリウムの溶射棒を作り、棒式溶射器での溶射条件を検討し、その条件で鉄基板に溶射し、その溶射皮膜について、コンデンサー用誘電体として必要な物理的、機械的、電気的性質を測定し、検討したものである。

2. 実験方法

2-1 チタン酸バリウム溶射棒

実験に使用したチタン酸バリウムの化学組成は第1表に、溶射棒の製造条件は第2表に示す。

写真1は溶射棒の断面の顕微鏡組織である。

2-2 基板の前処理

基板材料としては、極軟鋼板（46 mm × 56 mm × 0.1 mm）を用いた。前処理法としては、基板をトリクレン液に浸し、超音波洗浄した後120°Cで十分乾燥した。つぎに空気圧 5 kg/cm²、距離 10 cm の条件で -60 メッシュのカーボランダムをブラストして、基板上に粗面を作った。

2-3 実験装置

第1図は溶射装置の略図である。燃料ガスはアセチレ

第 1 表 チタン酸バリウムの化学的組成

成 分	BaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Na ₂ O
%	66	0.3	0.3	0.1	33.5	0.3

第 2 表 チタン酸バリウム溶射棒の製造条件

原料粉末	粒 度	焼成温度	寸 法	摘 要
BT—100	5 μ (62%)	1300°C	3 ϕ ×150mm	国 産

a (×400×0.9)

b (×100×0.9)

写真 1 溶射棒の断面の顕微鏡組織

ンを用いた。溶射する基板は、第 1 図の基板ホルダーに取付け、ターンテーブルにはめる。このターンテーブルは 200 rpm の速サで回転する。溶射器は移動装置に取り付け、ターンテーブルから一定の距離にある空間を上下左右に毎分 30 回移動して、基板上に均一に溶射できるようにくふうした。

2-4 溶射条件の決定

本装置を用いて最良条件の溶射皮膜を作るには、酸素、アセチレン、空気の圧力および流量、溶射棒の送り速サ、溶射距離、基板の温度などの条件を決定する必要がある。酸素圧力、アセチレン圧力、空気圧力は、装置によって最良条件が決定される。本装置の最良条件は、第 3 表²⁾に示すとおりである。

溶射棒の送り速サは、溶射棒の種類によってきまる。一般に、融点の高いものほど送り速サは小さくする。送

り速サが不適當であると連続的溶射ができない。すなわち、速度が大きすぎると未熔融の棒のまま送り出され、小さすぎると断続的に溶射され、均一な溶射皮膜ができない。溶射距離は、装置と溶射棒の性質によって最良条件が決定される。本実験では、第 3 表の条件で送り速サの最良条件を求め、13 cm/min とした。

つぎに、チタン酸バリウムを種々の溶射距離でスライドガラス板上に瞬間的に溶射し、その形状を顕微鏡で観測し、同一条件で鉄基板上に種々の厚サに溶射し、各種試験に供した。

2-5 物理的、機械的、電気的性質の測定

作成した試験片の物理的、機械的および電気的性質を測定した。

まず、溶射膜の密着強サは、5mm の角板に切断した試験片の両面に、直径 3mm、長サ 50mm の鉄棒をエポキシ接着剤で接着し、ジョッパー式引張り試験機で強サの測定を行なった。

皮膜凝集力は、鉄基板上に食塩水をスプレーし、乾燥させ、この上にチタン酸バリウムを溶射し、水中に浸して皮膜を基板よりハク離し、直径 3mm、長サ 50mm の鉄棒をエポキシ接着剤で皮膜の両面に接着させ、引張り試験を行なった。空気透過度は、基板からハク離したチタン酸バリウム皮膜を 10mm 角に切り、この両面に直径 8mm の部分が残るようなドーナツ型のゴム板を合せ、第 2 図に示す装置を用いて N₂ ガスの透過度を測定した。皮膜の比重は、通常のピクノメーター方式により測定した。表面アラサは、触針電気式連続指示型中心線平均アラサ計を使用して測定した。

皮膜の厚サは、差動変圧器式電気マイクロメーターで測定した。測定の精度は $\pm 0.25\mu$ である。X 線回折は、粉末法により CuK α をターゲットとし、Ni フィルターを用いて測定した。

第 3 表 使用装置の最良溶射条件⁽²⁾

条 件	流 量	圧 力
ガ ス	(e/min)	(kg/cm ²)
ア セ チ レ ン	1.5	1.5
酸 素	25	5
空 気		5

- ① 酸素ボンベ
- ② アセチレンボンベ
- ③ 空気清浄器
- ④ 溶射器
- ⑤ 変速機
- ⑥ 送り装置
- ⑦ 基板ホルダー
- ⑧ 基 板
- ⑨ ターンテーブル

第 1 図 溶射装置一式の略図

電気的性質の測定では、基板上の溶射したチタン酸バリウム膜上に銀ペーストをスクリーン印刷して、600°Cで焼付けて対電極とした。これを切断し、ハンダ付けして測定用試験片とした。静電容量 および 誘電正接は、1 kc の万能ブリッジを用いて測定し、誘電率は静電容量、膜厚より (1) 式を用いて算出した。

$$\epsilon = \frac{0.9 \times 4\pi cd}{A} \dots\dots\dots (1)$$

ここに ϵ : 誘電率

d : 誘電体の厚み (cm)

c : 静電容量 (PF)

A : 誘電体の面積 (cm²)

である。

直流絶縁抵抗は、メガオームメーター (RM-23) を使用して測定した。

温度特性は、広帯域温度試験器 (-70 ~ +250°C, 誤差 $\pm 2^\circ\text{C}$) を使用し、静電容量 (誘電率)、誘電正接、直流絶縁抵抗について測定した。試料のエージング特性は、試験法を常温 (常温)、常温 (デシケータ中) 85°C, 120°C に保持し、1000 h まで連続的に測定した。

ヒステリシス特性の測定法は、試料が一定の温度に達した時、交流電界 (50 c/s) を加え、電界 (E) と分極 (P) の関係をブラウン管上に描かせた。

絶縁耐力の測定は、試料を試験装置に取付けた後、電圧を 50 V/s の速さで上昇させ、その破壊する時の電圧を読んだ。周波数特性は、横河電機の QM-102 B 型 Q メーターを用いて測定した。また直流電圧を 0 から 100 V まで徐々に上昇させ、試験片に印加した電圧と、その時の静電容量を測定し、これより誘電率を計算し、直流バイアスと誘電率の関係を求めた。

3. 実験結果および考察

3-1 溶射条件の決定

溶射条件のうち、溶射距離を変えてスライドガラスに

溶着させた粒子の形状を、写真 2-a~f に示す。

これによれば、距離が 4 cm (写真 2-a) の場合は、溶着した粒子は繊維状となって飛散している。これは Moore²⁾ などの研究でも明らかのように、棒式溶射の場合には、1.5 in (約 3.8 cm) のところに最大粒子速さがあるので、完全に熔融したチタン酸バリウム粒子 (MP-1650~1660°C) は、この時最大応力を受けて引伸ばされ、繊維状となると考えられる。

距離が 6 cm (写真 2-b) になると、一部を除き、ほとんど直線的な繊維状の部分がなくなり、塊状の粒子が流動したような形状となる。さらに距離が遠くなり、8 cm (写真 2-c) になると直線的繊維状の部分はなくなり、球状となる寸前の粒子が出現するようになる。

これは一部ではあるが、かなり温度が低下したことで、粒子速さが減じたことを表わしている。10 cm (写真 2-d) のところでは、さらにこの傾向が強まるが、ほとんどこの状態に変化がなく、13 cm (写真 2-e) になって粒子の流動性がおちて外周の不規則さが少なくなり、球状に近づく。18 cm (写真 2-f) ではほとんど流動状態を示さず、ほぼ完全な球状に近づく。以上の結果より、完全に熔融した状態でチタン酸バリウム膜を形成するためには、距離は 10 cm 以下にしなければならぬといえる。こ

第 2 図 空気透過度測定装置

a 溶射距離 4 cm ($\times 600 \times 0.9$)

b 溶射距離 6 cm ($\times 600 \times 0.9$)

c 溶射距離 8 cm ($\times 600 \times 0.9$)

写真 2 種々の溶射距離における溶射粒子の形状

d 溶射距離 10 cm ($\times 600 \times 0.9$) e 溶射距離 13 cm ($\times 600 \times 0.9$) f 溶射距離 18 cm ($\times 600 \times 0.9$)

写真2 種々の溶射距離における溶射粒子の形状

の関係は、Moore³⁾らの溶射粒子の速サの測定結果と一致する。後述の諸特性、作業性ともに良いので、溶射距離としては10 cmを採用することにした。

写真3-a, b, cは、皮膜の断面の顕微鏡組織である。aは溶射距離が4 cm, bは10 cm, cは13 cmの場合である。aでは、膜と基板との境界に暗黒色の中間層が見られる。この中間層はbでは僅かになり、cではほとんど見られない。皮膜の粒子は4 cmの場合に最大で、10 cm, 13 cmになると微細化する。またこの皮膜は、一般の溶射皮膜のように明白な層状は見られない。

3-2 物理的、機械的試験結果

3-2-1 密着強サ

密着強サは、Bliton¹⁾らの述べている引張り方式によった。第3図は、密着強サと膜厚の関係を示す。これによれば、密着強サは膜厚にほとんど無関係である。一般には、膜厚が大になれば密着強サは減少することが予想されるが、この範囲の膜厚では、そのような関係は得られなかった。破壊は、すべて溶射膜と基板表面の間で起こったので、第3図の結果は真の密着強サと考えてよいと思う。測定値のパラッキは、前処理の影響と思われる。棒式溶射の場合には、密着強サが高く、薄い基板の場合

でも湾曲しない利点がある。参考として、アルミナ、ジルコニアについての密着強サの測定結果をまとめて第4表に示す。

第4表からも明らかなように、チタン酸バリウムの棒式溶射皮膜の密着強サは、アルミナの場合と同等もしくはそれ以上であるといえる。

3-2-2 皮膜凝集力

皮膜の破壊は、完全に膜中で起こったので皮膜凝集力の値を得た。その代表的な5試料の平均値は177.6 kg/cm²で、Bliton¹⁾の値163.8 kg/cm²より多少大きな値を得た。

一般に皮膜凝集力は、粒子の溶融状態により影響を受けると考えられる。溶射距離によりその溶融状態は異なり、皮膜凝集力の値も大きく影響を受けると予想されるが、10 cmの距離で溶射した場合が一番良好であった。皮膜凝集力と溶射距離の関係を第4図に示す。

溶融状態だけからいえば、距離の短かいほど良好なのであるが、距離が短かいとスプレーの広がり不完全で局部的に粒子が堆積し、膜の不均一を招きやすい。これが、さらに強いはずの近距離における膜の強サが10 cmの場合に比して、多少弱い結果となった主要因と考えられる。

上記に述べた棒式溶射法によるチタン酸バリウム皮膜の値とアルミナ(棒式)⁷⁾およびBlitonのジルコニア(粉末式)⁶⁾およびチタン酸バリウム(粉末式)¹⁾についての値を比較すると、第5表のようになる。通常磁器の場合は、アルミナの

a ($\times 400$) b ($\times 400$) c ($\times 400$)

写真3 溶射皮膜の断面の顕微鏡組織

第3図 密着強サと膜厚の関係

方がはるかに大きな値を示しているのであるから、明らかにこれは未溶融粒子あるいは冷却後析出した粒子の存在を示している。

軟化点の高い材料の気孔率を減少させることは、非常に困難であるので、アルミナの場合の比較的低い値は気孔率の影響を受けていることは事実と思われるが、それよりむしろ、冷却後の粒子間の接着力（棒式の場合はほとんど未溶融ということは考えられない）によるものと考えてさしつかえないと思う。磁器の場合、一般に圧縮強サの方が引張り強サよりも大で、だいたい10倍程度と考えてよいから（アルミナ磁器の引張り強サは1760 kg/cm²であり、圧縮強サは18250 kg/cm²である）¹¹⁾、Ryshkewitchの圧縮強サと気孔率の関係図^{8) 9) 10)}より、Ault⁷⁾の示した70.3 kg/cm²の場合の気孔率を求めると約40%となる。これに対しAultの求めた気孔率は7.6%であるので、明らかに矛盾している。

以上に述べたごとく、溶射した場合の皮膜凝集力は、気孔率よりも、むしろその粒子間の接着力により左右されるものと考えてよいと思われる。

3-2-3 空気透過度

透過度は、試験片の両面におけるN₂ガス圧の差および試験片を通過するN₂ガスの流量の測定により、下記の(2)式により算出した。

$$P = \frac{QL}{pA} = \left(\frac{\text{cm}^4}{\text{gs}} \right) \dots\dots\dots(2)$$

P=透過度

Q=流量 (cm³/s)

L=流れに平行方向の試験片の厚み (cm)

A=流れに直角方向の試験片の面積 (cm²)

p=流れに平行方向の試験片両面の圧力差 (g/cm²)

第4図 皮膜凝集力と溶射距離の関係

第4表 溶射皮膜の密着強サの比較

皮膜の種類	Al ₂ O ₃ ⁴⁾ (粉末式)	Al ₂ O ₃ ⁵⁾ (棒式)	ZrO ₂ ⁶⁾ (粉末式)	ZrO ₂ ⁵⁾ (棒式)	BaTiO ₃ ^{本実験} (棒式)
密着強サ (kg/cm ²)	72.1	70.3	100.7	70.3	73.2

試験片の平均透過度は22.8×10⁻⁶で、Bliton¹⁾らの9×10⁻⁶よりも2倍程度大きい。これは、スプレー粒子をさらに細かくするように空気圧を上げるなどして改良できると思われる。

3-2-4 見かけ比重、気孔率

5試料の見かけ比重の平均値は5.45で、パラツキは0.1程度であった。真比重は5.9²¹⁾である。したがって気孔率は、下記の(3)式より算出される。ただし、見かけ比重と嵩比重はほとんど同一であった。

$$\text{気孔率} = \frac{\text{真比重} - \text{見かけ比重}}{\text{真比重}} \times 100 \dots\dots\dots(3)$$

上記の式より計算した気孔率は約7.6%であるが、溶射した皮膜は(X線的には確認されなかったが)純粋なメタチタネートではなく、トリチタネート(BaTi₃O₇)、ジチタネート(BaTi₂O₅)などの共存も考えられ、これらの比重は、それぞれ4.7、4.4であるので、溶射皮膜の実際の気孔率はさらに低くなる可能性がある。

3-2-5 表面アラサ

鉄基板を-60メッシュのSICでブラストし、その上にチタン酸バリウムを溶射して表面アラサを測定した。

写真4はその結果で、aはブラストしたままであり、bは溶射した時の表面アラサである。

棒式により溶射したチタン酸バリウムの平均のH_aの値は2.5μであり、非常に滑らかな表面だといえる。

3-2-6 膜厚

棒式溶射では、基板温度がほとんど上昇しないので、皮膜のヒズミが少ない。したがって、皮膜を厚くしてもヒズミによるキ裂が起こらず、かつハク離しない。それでもあまり膜を厚くすると、接着力よりも皮膜凝集力の方が大になる結果、ハク離することもある。基板が薄い場合のこの限界は約1mmである。直径3mmのチタン酸バリウム棒を使用して送り速サ13 cm/minとした場合には、46 mm×46 mmの面積に対し、130~150 μ/min

第5表 溶射皮膜の皮膜凝集力

皮膜の種類	BaTiO ₃ (棒式)	BaTiO ₃ (粉末式)	Al ₂ O ₃ (棒式)	ZrO ₂ (粉末式)
皮膜凝集力 (kg/cm ²)	77.6	163.8	70.7	185.6
実験者	本実験	Bliton ¹⁾	Ault ⁷⁾	Bliton ⁶⁾

の速サで皮膜が形成される。

3-2-7 X線回折

写真5は、溶射距離を変えた場合の皮膜のX線回折図である。これによれば、溶射棒(a)は正方晶を含む立方晶であるが、溶射距離によりその構造は変化する。まず溶射距離4cm(b)では、皮膜の一部は正方晶に近づくが、同時に過冷

却現象でガラス質が残る。距離が6cm(c)、8cm(d)と長くなるに従い、ガラス化の傾向が増加する。とくに8cmにおいては、ガラス化の傾向が最大となり、立方晶がわずかに認められる。10cm(e)、13cm(f)では、ガラス質を含んだ正方晶が主となる。18cm(g)では、ふたたび立方晶に近い正方晶となる。溶射膜の回折線の強さは、いずれも溶射棒より小さいので、溶射することによりガラス質部分が残るようになるものと思われるが、溶射粒子全体がUlrich¹³⁾らの場合のように、完全にガラス状となることはない。このように結晶構造が溶射距離の影響を強く受ける理由としては、溶射距離が基板と溶射粒子の温度を支配するためと考えられる。溶射距離が長くなるにつれ、両者の温度はともに低下するが、どのような温度傾斜により上記のような結果となったかについては不明である。以上の結果から、この急激な再結晶化する距離が10cmであることと、皮膜凝集力の最大値が同じ10cmにあるということの間には密接な関係があると思われるが、さらに検討を要する問題である。

3-3 電気的性質

a サンドブラストしたままの表面アラサ

b 溶射膜の表面アラサ

写真4 表面アラサ

3-3-1 静電容量および誘電正接

前述のように8mm×8mm 角の対電極(銀ペースト)を焼付け、10mm×10mm 角に切断し、端子とハンダ付けしたチタン酸バリウム皮膜の静電容量は、3100PF/cm²程度である。誘電正接は0.01から1.015程度で、磁器の場合と同程度である。静電容量のバラツキは膜厚のバラツキに大きく依存するので、溶射条件を一定にして膜厚のバラツキを少なくすれば、静電容量のバラツキを±20%程度にすることも可能である。

3-3-2 誘電率

第5図は、溶射距離と誘電率との関係である。この関係は、X線回折の結果と一致している(正方晶の多いほど誘電率は高くなる)が、X線回折の場合ほど顕著ではない。これは顕微鏡組織が示すように、溶射距離によって溶射粒子の溶着状態が変化し、粒子間の接触状態も必然的に変化するので、結晶構造の変化の影響を多少弱める結果となったと考えられる。

3-3-3 直流絶縁抵抗

棒式溶射によるチタン酸バリウム皮膜の固有抵抗は $54 \times 10^{12} \Omega \text{cm}$ で、Blitonら(粉末式)の最大値 $20.8 \times$

a BaTiO₃ 棒

b 溶射距離 4 cm

c 溶射距離 6 cm

d 溶射距離 8 cm

e 溶射距離 10 cm

f 溶射距離 13 cm

g 溶射距離 18 cm

写真5 X線回折図(溶射距離による影響)

第5図 溶射距離と誘電率の関係

$10^{12} \Omega \text{cm}$ よりも 2 倍程度大きかった。この時の最大値は $96 \times 10^{12} \Omega \text{cm}$ もあり、通常の磁器の場合と同程度であり、電着法によるチタン酸バリウム薄膜の場合の $10^{10} \sim 10^{12} \Omega \text{cm}$ ¹²⁾ よりも 1 ケタないし 2 ケタ大きかった。

3-3-4 温度特性

静電容量、誘電正接、絶縁抵抗に対する温度の影響を観測した。第6図はその結果である。なお破線は、チタン酸バリウム磁器の特性である。これによると、棒式溶射によるチタン酸バリウム皮膜は磁器の特性とは著しく異なり、 -55°C より 160°C までキュリー点を示さない。また温度係数は、 $-200 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 程度で直線的な変化を示す。

一方誘電正接は、低温より高温にかけて直線的に上昇する傾向がある。このように静電容量の温度依存性が減少した主な原因は、表面層の影響、ガラス質成分の増加および結晶粒子の微細化によるものと考えられる。熔融状態から急冷された溶射粒子は、厚い表面層を作るとみて間違いない。

溶射したチタン酸バリウムの誘電率の温度依存性の減少は、空間電荷を持つ表面層の誘電率の温度依存性が少ないこと²⁰⁾によるものと考えられる。

一方キュリー点は、ガラス化により 155°C まで¹³⁾結晶粒子の微細化 (0.5μ 程度)¹⁴⁾により 650°C まで上昇すると報告されているので、結晶の微細化の効果も無視できない。チタン酸バリウムの誘電正接が温度とともに

第6図 静電容量、誘電正接の温度時性

上昇している例は余りみられないが、真空蒸着した場合¹⁵⁾と超微粉の BaTiO_3 を用いた場合²²⁾に、その例が報告されている。なお直流絶縁抵抗は、常温で $7.5 \times 10^5 \text{ M}\Omega$, 160°C で $8 \times 10^3 \text{ M}\Omega$ 程度である。

3-5-5 経時変化特性

常温常湿、常温デシケータ中 85°C , 125°C の条件下で経時変化を測定した。第7図はその結果である。これによれば、静電容量の経時変化は 125°C の場合が一番少ない結果となったが、チタン酸バリウム磁器の場合には逆にキュリー点付近で最大となる。このような磁器の経時変化は、焼成工程から急速にキュリー点以下の温度に冷却され、ヒズミの大きい分域構造となり、このヒズミが時間とともに解放されると説明されている。

溶射した場合にはとくに急熱急冷効果が激しいので、この効果が顕著であるはずであるが、実際には逆の結果となっている。この点については、さらに十分な研究が必要である。常温常湿の場合は、主に湿度の影響を受けたものである。これは誘電正接の急上昇からもうなづける。なお静電容量の変化率は、通常の場合誘電率が $250 \sim 350$, 1000 h 当り 2% で、誘電率が $500 \sim 800$ で 2.5% といわれているから、 125°C 放置の場合を除き、ほぼ磁器の結果と一致している。一方、真空蒸着したチタン酸バリウムの電界下における経時変化は、やはり炎溶射の場合と同様に、試験温度が高温なほどその変化が少ない結果となっている¹⁶⁾。

この場合の経時変化は、強誘電状態に関連したものであり、空間電荷や電気伝導現象によるものではなく、また永久的なものでないことを指摘している¹⁶⁾。しかし炎溶射の場合には、ヒステリシス特性を常温から 140°C まで測定しても、ヒステリシス現象を示さないことから、上述の強誘電状態に関連したものといえるかどうかは疑わしいが、X線回折で正方晶の存在を認めているので、多少類似の効果が働いていると考えてもさしつかえないと思われる。

3-3-6 絶縁耐力

第7図 経時変化特性

溶射した試料の絶縁耐力を測定した。その結果 100~150 kV/cm の値を得た。一般に絶縁耐力の値はバラツキが大きく、材料固有の値を得るのは困難であるが、棒式の場合には比較的バラツキが少なく、また電圧印加時間あまり影響されなかったため固有値と考えた。

3-3-7 高周波特性

第8図に、溶射したチタン酸バリウムコンデンサの高周波特性を示す。図中に磁器の結果を併記した。チタン酸バリウム単結晶の分域の移動は、3~5 Mc 以上の周波数で停止する¹⁸⁾¹⁹⁾ので、誘電率は急激に低下するはずである。図から、磁器の場合にはこの現象がみられるが、溶射した場合にはみられない。この原因は、溶射膜は磁器よりもさらにランダムな構造をもち、分域の固定状態になる転移点が広い周波数にまたがり、急激な転移点を示さないと考えられる。

3-3-8 直流バイアス誘電率特性

炎溶射したチタン酸バリウムの直流バイアスによる誘電率の変化を測定した。第9図はその結果である。これによれば、バイアス電圧の変化により、誘電率はほとんど変化しない。一方チタン酸バリウム磁器は、バイアス電圧の上昇により、誘電率は一般に大きく変化する。この差異は、炎溶射したチタン酸バリウムの結晶粒子が非常に微細であることと、分域のランダムなことなどによると考えられるが、いずれが強く影響しているかは不明である。しかし直流バイアスによる誘電率の変化は、直流電圧による分域の配列に起因する¹⁷⁾のであるから、溶射膜の異常現象も、ある程度は分域構造により説明できるのではないかと考えられる。すなわち通常の磁器の場合には、直流電圧の増加により誘電率の低い分域に配列する傾向があり、そのため誘電率は大幅に減少する。これに対し、溶射皮膜はランダムな構造をもっているため、直流電圧の印加によりむしろ分極が促進され、誘電率は多少増加するが、分極するのはほんの一部なので、すぐに飽和して一定の値となり、誘電率の電圧依存性がなくなると考えられるが、詳細については今後の研究を待たねばならない。

第8図 高周波特性

4. 結 論

棒式溶射器を用い、チタン酸バリウムを炎溶射してコンデンサを作る目的で、その溶射条件と、溶射皮膜の物理的、機械的、電気的性質を調べ、つぎの結果を得た。

4-1 溶射条件

使用した装置の最良条件で棒の送り速さが 13 cm/min、溶射距離が 10 cm のとき、最大の皮膜凝集力を得たので、これを標準の溶射条件とした。

4-2 物理的、機械的性質

- (1) 皮膜凝集力は 177.6 kg/cm² である。
- (2) 皮膜の密着強さは 73.2 kg/cm² である。
- (3) 空気透過率は 22.8×10^{-6} (cm³/9s) である。
- (4) 比重は 5.45 で、気孔率は 7.6% 以下である。
- (5) 棒式溶射したチタン酸バリウム皮膜は主として正方晶であるが、かなりガラス質を含む。

4-3 電気的性質

- (1) 棒式溶射したチタン酸バリウム皮膜の静電容量は 3100 PF/cm² 程度である。誘電正接は 0.01~0.015 程度である。
- (2) 誘電率は現在のところ最大 350 である。
- (3) 直流絶縁抵抗は 54×10^{12} Ωcm である。
- (4) 温度特性は非常に良好で、静電容量の変化率は -55°C より 160°C までで、100~200 ppm/°C 程度である。
- (5) 溶射したチタン酸バリウム皮膜は、高温に放置するほど経時変化が少ない。
- (6) 溶射したチタン酸バリウムは、ヒステリシス現象を示さない。しかし適当な処理により、強誘電性の皮膜を得ることかできる。
- (7) 絶縁耐力は 100~150 kV/cm である。
- (8) 溶射したチタン酸バリウムは、磁器の場合のよう

第9図 直流バイアス誘電率特性

に 3~5 Mc において誘電率の急激な減少を示さず、
10 Mc までゆるい傾斜の直線的な変化を示す。

- (9) 直流バイアス電圧 0.5 kV/cm 周辺で誘電率が多少上昇し、その後は少なくとも 10 kV/cm までバイアス電圧に無関係である。

この研究を遂行するに当って御指導、御協力いただいた大阪市大 平井教授、大阪大 杉山教授、明治大 永倉教授および釜屋電機 兼光工場長をはじめ関係諸氏に感謝の意を表する。

なお、本研究は昭和 39 年度通産省鉱工業応用試験研究補助金を受けて行なわれた研究の一部である。

(1966. 9. 13 受理)

文 献

- (1) J. Bliton, et al., Cer. Bul., **41**, 11 (1962)
- (2) 内田 荘祐, 日本機械学会誌, 第67巻, 548号(1964)
- (3) D. Moore, et al., WADC Technical Rept., **59**, 658 (1959)
- (4) 長坂, 武井, 溶射被覆法, 日刊工業新聞社
- (5) W. Wheildon, A. I. Ch. E. Meeting, March 13, 1963, New Orleans, La.
- (6) J. Bliton, Cer. Bul., **40**, 11
- (7) N. Ault, J. Am. Cer. Soc., **40**, 3
- (8) F. Knudsen, J. Am. Cer. Soc., **42**, 8
- (9) W. Duckworth, J. Am. Cer. Soc., **36**, 2 (1953)
- (10) E. Ryshkewitch, J. Am. Cer. Soc., **36**, 2 (1953)
- (11) Electronic & New Ceramics, Cer. Ind., Chicago **3**, Jan. (1956)
- (12) 山中, 電学誌, 第78巻, 908号 (1958)
- (13) D. Ulrich, et al., J. Am. Cer. Soc., **49**, 4 (1966)
- (14) W. Kaenzig, Cer. Age, **63**, 6 (1954)
- (15) C. Feldman, Rev. Sci. Instr., **26**, 463 (1955)
- (16) C. Feldman, J. Appl. Phys., **27**, 8 (1956)
- (17) F. Brown, IRE Trans on Compt. Parts, cp-6, 4 (1959)
- (18) W. Merz, Phys. Rev., **95**, 690 (1954)
- (19) E. Little, Phys. Rev., **98**, 978 (1955)
- (20) W. Kaenzig, Phys. Rev., **98**, 549 (1955)
- (21) D. Rase, et al., J. Am. Cer. Soc., **38**, 3 (1955)
- (22) R. Lockhart, et al., J. Am. Cer. Soc., **49**, 6 (1966)