炎溶射によるチタン酸バリウム皮膜の性質 に及ぼす熱処理の影響†

木 村 生 一*・内 田 莊 祐*

Studies of Heat Treatment on Properties of Flame-Sprayed Barium Titanate Coatings

Studies of Flame-Sprayed Barium Titanate Film Capacitor (Part 3)

Shoichi KIMURA* and Sosuke UCHIDA**

Physical, mechanical, and electrical properties of flame-sprayed barium titanate coatings were considerably affected by heat treatment.

Micro-crystallites were developed with the elevation of annealing temperature. The structure of crystallites changed to tetragonal system at 1,400°C. The effects of the substrate on the crystallites structure was remarkable in rod sprayed coatings. The structure of the coatings with substrate annealed at 1,400°C turned into tetragonal system, whereas in case of the structure without the substrate annealed at that temperature still remained in cubic system.

The bond strength increased with the elevation of annealing temperature up to 1,200°C.

The surface roughness after heat treatment reached its maximum at 1,400°C. The dielectric constant and dissipation factor proportionally increased with the elevation of annealing temperature. Furthermore, the dependence of properties on the temperature more increased at higher annealing temperature.

The breadth of the peak of Curie point increased as compared with that of ceramic barium titanate when heat treated at above 1,200°C (in rod-spraying) or above 1,000°C (in powder-spraying).

When the annealing temperature was higher, the insulation resistance was lower; however, the dependence of the resistance on the temperature was less.

1. 緒 言

炎溶射法で、チタン酸バリウムを鉄基板上に溶射した場合の物理的、機械的および電気的性質についてはすでに報告した¹⁾²⁾。

本報では、これらの皮膜の性質に及ぼす熱処理の影響を調べた。すなわち、前報と同様な方法によって製作したチタン酸バリウム皮膜を、600~1400°C に加熱後徐冷したものについて、物理的、機械的および電気的性質の測定を行なった。その結果、炎溶射したチタン酸バリウム皮膜は、熱処理により著るしく皮膜の構造が変化し、その諸性質を変えることを明らかにしたので報告する。

2. 実 験 方 法

† 炎溶射法によるチタン酸バリウム皮膜コンデンサの研究 (第3報)

* 釜屋電機株式会社 (神奈川県大和市下和田)
Kamaya Electric Co., Ltd.

** 東海大学工学部 (東京都渋谷区富ヶ谷)
Faculty of Engineering, Tokai University

2-1 試料および熱処理条件

試料は、棒式および粉末式ともに標準溶射条件¹⁾²⁾でそれぞれ12枚(46mm×56mm×0.1mm)を作成した。そのうちの2枚ずつを電気炉に入れて600°C, 800°C, 1000°C, 1200°C, 1400°Cの各温度に2h保持後、炉中で冷却した。残りの2枚は無処理のままの試料とした。各2枚のうち1枚をX線回折用とし、他の1枚は16コに切断し、諸性質を測定するための試料とした。熱処理はすべて空気中で行なった。試料はすべてNi基板を用いたので、基板の影響を知るために基板のついていない溶射皮膜¹⁾を作り、これらも熱処理を行ない同一試験に供した。また参考のため溶射用粉末、棒をそのまま上記試料と同一条件で熱処理を行ない、比較検討した。

2-2 物理的、機械的および電気的性質の測定

物理的、機械的および電気的性質の測定方法は、すべて前報¹⁾のとおりである。

3. 実験結果および考察

3-1 X線回折

溶射したチタン酸バリウムの皮膜は、立方晶、正方

(a) 原材料

(b) 溶射膜

(c) 600°C

(d) 800°C

(e) 1000°C

(f) 1200°C

(g) 1400°C

写真1 棒式溶射によるチタン酸バリウム皮膜の熱処理による影響

(a) 原材料

(b) 溶射膜

(c) 600°C

(d) 800°C

(e) 1000°C

(f) 1200°C

(g) 1400°C

写真2 粉末式溶射によるチタン酸バリウム皮膜の熱処理による影響

晶，ガラス質が単独または混合して存在している¹⁾。したがってそのX線回折では $2\theta=75^\circ$ 付近で定性的に立方晶，正方晶の判定ができるので，本実験では 75° 付近の回折図を求めた。

写真1-(a)~(g)は棒式，写真2-(a)~(g)は粉末式を示す。写真1，写真2-(a)は原材料，(b)は溶射したままの皮膜，(c)は溶射皮膜を 600°C ，(d)は 800°C ，(e)は 1000°C ，(f)は 1200°C ，(g)は 1400°C で2h熱処理を行なった試料のX線回折図である。

これによれば，溶射棒(写真1-(a))は立方晶と少量の正方晶から成立っているが，これを溶射すると，主な結晶形は変化しないが，ガラス質が増加する(写真1-(b))。これを熱処理した場合， 600°C (写真1-(c))ではほとんど変化しないが， 800°C (写真1-(d))では正方晶成分が増加しはじめる。 1000°C (写真1-(e))ではさらに正方晶成分が増加する。 1200°C (写真1-(f))では立方晶がかなり顕著となるが，立方晶も残る。しかし， 1400°C (写真1-(g))では立方晶はほとんど認められず，正方晶となる。

一方粉末式の場合には，溶射粉末(写真2-(a))は，正方晶で，これを溶射したものも大部分は立方晶となり，一部が正方晶とガラス質になる(写真2-(b))。これを 600°C (写真2-(c))， 800°C (写真2-(d))で熱処理してもほとんど結晶構造は変化しないが， 1000°C (写真2-(e))では正方晶が増加し， 1200°C (写真2-(f))ではこの傾向が顕著となり， 1400°C (写真2-(g))では正方晶となる。後述するように，格子定数は棒式も粉末式も低温では変化しないが， 1200°C 以上の高温では変化する。

第1表 熱処理した Ni 基板つき溶射皮膜の X 線回折

		熱処理温度 (C°) 保持時間—2 h	X 線回折で確認された結晶形	格 子 定 数 (A) (本計算値)
本 実 験	棒 式	溶射棒 (熱処理なし)	立方晶+少量の正方晶	a : 4.0254
		溶射皮膜 (熱処理なし)	〃	a : 4.0254
		600	〃	_____
		800	〃	_____
		1000	〃	_____
		1200	〃	a : 4.0031
	粉 末 式	1400	正 方 晶	{ a : 3.9986 c : 4.0144 (c / a = 1.0040)
		溶射粉末 (熱処理なし)	正 方 晶	{ a : 3.9967
		溶射皮膜 (熱処理なし)	立方晶+少量の正方晶	{ c : 4.0316 (c / a = 1.0087)
		600	〃	a : 4.0253
		800	〃	_____
		1000	〃	_____
Bliton ⁽³⁾	粉 末 式	1200	〃	a : 4.0031
		1400	正 方 晶	{ a : 3.9941 c : 4.0258 (c / a = 1.0080)
		溶射皮膜	立 方 晶	4.03
		500	〃	4.02
		750	〃	4.011
		1000	〃	4.007
		1200	立方晶+微量の正方晶	4.004
		1400	正 方 晶	_____

第1表に、これらのX線回折の結果をまとめて示した。これによれば、本実験の粉末式の結果と Bliton³⁾ (粉末式) の結果とはよい一致を示している。Bliton³⁾ の場合には、基板のついていない溶射皮膜を熱処理しているが、本実験では Ni 基板をつけたまま熱処理したので、基板が熱処理効果に影響を及ぼすことが考えられる。そこで棒式、粉末式による基板のついていない皮膜について、1200°C と 1400°C で熱処理を行ない、X線回折試験を行なった。写真3-(a)~(d)および第2表はその結果である。これによれば棒式の場合、基板をつけたまま1400°C で熱処理すると 正方晶になるが、基板がついて

いない時は、立方晶のままで格子定数も変化しない。このように、1400°C では明らかに基板の影響が現われ、基板が結晶の変化に影響を与えたことを示している。粉末式の場合には大きな差異はないが、やはり基板の影響を受けて、基板をつけたまま熱処理したものの方が若干正方晶が増加する。原材料のままを熱処理した場合の $2\theta=75^\circ$ 付近のX線回折図を写真4-(a)~(d)に、格子定数を第3表に示す。

これによれば、溶射棒、溶射粉末はともに熱処理により結晶形は変化しない。

以上の結果結晶形の変化は、基板が影響しているこ

(a) 1200°C (棒式)

(b) 1400°C (棒式)

(c) 1200°C (粉末式)

(d) 1400°C (粉末式)

写真3 基板なしの溶射膜の種々の熱処理温度におけるX線回折図

第2表 熱処理した基板なし溶射皮膜のX線回折

	熱処理温度 (°C) 保持時間—2 h	X線回折で確認された結晶形	格子定数 (Å)
棒式	1200	立方晶+少量の正方晶	4.0031
	1400	〃	4.0031
粉末式	1200	立方晶+少量の正方晶	4.0065
	1400	正 方 晶	$\begin{cases} a : 3.9975 \\ c : 4.0292 (c/a = 1.0080) \end{cases}$

第3表 熱処理した原材料のX線回折

	熱処理温度 (°C) 保持時間—2 h	X線回折で確認された結晶形	格子定数 (Å)
溶射棒	1200	立方晶+少量の正方晶	4.0065
	1400	〃	4.0018
溶射粉末	1200	正 方 晶	$\begin{cases} a : 3.9967 \\ c : 4.0276 (c/a = 1.0077) \end{cases}$
	1400	〃	$\begin{cases} a : 3.9974 \\ c : 4.0292 (c/a = 1.0080) \end{cases}$

とが明らかになった。

基板の有無が熱処理後の結晶形に変化を与える原因として、つぎの二つを考えた。(1) 質量の差により冷却速度が異なるため、(2) 基板が酸化し、基板を皮膜の境界のBaTiO₃にNiOが溶解するため。

(1)を確かめるため、基板をつけた試料とつけない試料を同時に1400°Cに加熱し、1°C/min, 2°C/min, 4°C/minで冷却し、X線回折を行なったが変化は認められなかった。

(2)については、基板をつけた試料を1400°Cで熱処理した後、溶射皮膜をハク離し、さらに基板と皮膜の境界面についている暗緑色の皮膜を削り取り、別々にX線回折を行なったところ、皮膜は基板をつけないで熱処理したものと同じであるが、基板から削り取った暗緑色の部分は、明らかに基板をつけた場合と同じ正方晶が認められた。

以上の結果から、1400°Cで熱処理した場合の結晶形の相違は基板によることが明らかとなった。

NiOはBaOと第1図に示すような状態図を作る。

すなわち1200°C以上では、NiO・BaO, NiO・3BaOの化合物を作り、この化合物は互いに、またNiO, BaOと共結体を作る。これらの生成によって、結晶形に影響を与えることが考えられる。

写真5-(a)~(f)は、熱処理した試料の断面の顕微鏡組織である。(a)~(c)は粉末式、(d)~(f)は棒式の場合である。

写真中の記号のAはNi基地、BはNi酸化物(写真(b), (c)), またはNi酸化物が皮膜中に拡散した層(写真(c), (f)), Cは皮膜、Dは銀電極、EはNi基板の酸化物である。

これによれば、粉末式も棒式もともに600°Cまでは組織に変化が認められないが、1200°Cの場合には(b), (c)ともNi基板と皮膜との間に層Bができる。800°C, 1000°C

写真4 原材料の種々の熱処理温度におけるX線回折図

でも、この層は僅かに認められる。この組織は、皮膜のない面の酸化物と等しいので NiO と思われる。1400°C では、この層は皮膜中に拡散し、基地の酸化物とは異なる組織 (c) の B, (f) の B) となる。1400°C では Ni 基地は著るしく侵され、 BaTiO_3 皮膜も僅かとなる。かくして、熱処理した皮膜が基板の有無によって X 線的に相違するのは、顕微鏡組織、状態図的に説明できる。

3-2 密着強サ

棒式、粉末式により、 Ni 基板に溶射した皮膜の密着強サと熱処理温度の関係を第 4 表に示す。

皮膜の厚サはすべて $100 \pm 10 \mu$ である。これによれば、棒式、粉末式ともに熱処理温度とともに密着強サは上昇している。これは、 Ni の膨脹係数が 12×10^{-6} 、チタン酸バリウムが 11×10^{-6} でそれぞれ一致しているの

で、加熱、冷却を行なってもハク離現象を起こさない。また、さらに高温で加熱するところにより、 Ni , NiO , BaTiO_3 は相互に拡散して強化したものと考えられる。互いに拡散しはじめる温度は、第 4 表より 800°C 付近であろうと推定される。1400°C の熱処理では、 Ni は完全に酸化し、 BaTiO_3 皮膜と一体化し、ほとんどの試料は基板と皮膜の境界以外で破壊した。これは Ni 基板が酸化し、脆くなるためと考えられる。第 4 表に付したカッコ内の数値は、比較的境界面と思われる個所で破壊した試料についての数値である。

3-3 表面アラサ

第 2 図は、各々棒式および粉末式の場合の熱処理によ

第 1 図 NiO - BaO 系状態図

第 2 図 表面アラサに及ぼす熱処理温度の影響

第 4 表 溶射皮膜の密着強サと熱処理温度の関係 (Ni 基板を使用)

方 式	棒 式 (kg/cm^2)	粉末式 (kg/cm^2)
熱処理温度°C		
未 処 理	25.4	12.6
600	28.2	10.8
800	35.6	22.5
1000	38.1	25.2
1200	40.5	28.3
1400	(15.4)	(8.9)

(a) 熱処理温度 600°C

(b) 熱処理温度 1200°C

(c) 熱処理温度 1400°C

(d) 熱処理温度 600°C

(e) 熱処理温度 1200°C

(f) 熱処理温度 1400°C

(a), (b), (c) 粉末式溶射皮膜
(d), (e), (f) 棒式溶射皮膜

写真 5 熱処理皮膜断面の顕微鏡組織 ($\times 400 \times 0.7$)

る表面アラサの変化を示す。これによれば、表面アラサは熱処理温度が 1200°C まではほとんど変化しないが、1400°C では棒式、粉末式ともに粗になっている。X線回折の結果でも、1400°C においては結晶が急激に変化するので、それに伴って再結晶が行なわれ、表面状態も変化するものと考えられる。

3-4 誘電率および誘電正接

第3図に、誘電率および誘電正接と熱処理温度の関係を示す。これによれば、棒式、粉末式ともに熱処理温度の昇に伴ない、誘電率および誘電正接は急速に増加する。とくに、1400°C ではともに大きくなっている。

誘電率は、棒式、粉末式ともに 600°C から 1400°C の範囲において熱処理温度の 2 乗にほぼ比例する。通常の磁器では、誘電率は 1200~1600 といわれているから、1400°C で得られた誘電率は約 2 倍の値を示している。この原因として第一に考えられるのは、気孔などのため銀ペーストが浸込み、膜厚が実測値以下となり、また電極面積も実測値以上となったため、計算上の見かけ誘電率が増大したことである。しかし断面の顕微鏡写真では、かような銀の浸入は認められない。したがって、かような大きな影響を与えるとは考えられない。つぎに考えられるのは、熱処理による皮膜の結晶構造の変化である。すなわち溶射することにより、皮膜の成分は立方晶と少量の正方晶およびガラス質になることは、X線回折の項で述べたとおりである。これを熱処理すると、皮膜中の立方晶およびガラス質成分は一部正方晶となる。しかし皮膜中のヒズミ、気孔などが結晶の成長を妨げ、大きな結晶とならず微結晶となると考えられる。

微結晶の場合の誘電率は、大きな結晶の場合より大きくなることはすでに報告されており、Egerton⁵⁾ らは、急熱、急冷方式でチタン酸バリウムを焼結し、誘電率 3000 を得ている。一方 Harkulich⁶⁾ らは、シュウ酸バリウムチタニルの熱分解などにより得たチタン酸バリウム微粒子の表面を酸化タンタルで被覆し、結晶成長を防止して焼結した微結晶のチタン酸バリウムは、3000 程度の誘電率をもつことを報告している。さらに考えられるのは、Ni 基板の酸化による NiO の影響である。しかし Baxter⁷⁾ も述べているように、Ni を固溶することによりキュリー点は低温側に移動するはずであるが、この現象は見られなかった。むしろ Ni 基板の酸化により（等価直列抵抗が増大し）、誘電正接が上昇し、その結果見かけ誘電率が大きくなったことが考えられる。しかし誘電率が非常に低い NiO の厚みが増すと、当然合成誘電率は低下するはずであるから、誘電率が大きくなるのに対する基板の影響は、むしろ X線回折の項で述べたように、結晶形の変化を促進したことの方が大きいようである。

第3図 誘電率および誘電正接に及ぼす熱処理の影響

これらの電気的性質と X線回折の結果とを併せて考えると、棒式と粉末式の差がほとんどなく、Egerton⁵⁾、Harkulich⁶⁾ らの値とよく類似しているの、熱処理による誘電率の上昇は、微結晶の発達と Ni の酸化による誘電正接の上昇の影響が若干加わったものと考えられる。しかし、個々の因子がどの程度の割合で寄与しているかは、現在のところ不明である。以上述べたように、溶射皮膜は非常に特殊な性質を示すのであるが、とくに急熱急冷されるという意味で、チタン酸バリウムを真空蒸着⁹⁾ した皮膜と類似の構造をもつと思われる。真空蒸着した膜の誘電率は低く、誘電正接は大きい、これは蒸着時における酸素欠損で説明されている。すなわち、真空中で BaTiO₃ を蒸発させると、BaTiO₃ 中の TiO₂ は Ti の低級酸化物に変化する。

このように酸素の欠乏した状態では、膜の結晶形は六方晶を含みやすい (1460°C 以上、融点までは六方晶が安定であり、融点より急冷されると準安定相として室温でも存在する)。六方晶は、強誘電性を示さないばかりか、強誘電性の出現を妨げるので、蒸着膜の誘電率は低くなり、また酸素欠損のため、導電性が増加して誘電正接が大きくなるといわれている。一方、炎溶射した場合も誘電率は減少するので、真空蒸着の場合と類似しているが、誘電正接は棒式の場合では、むしろ磁器の場合より良好なので、六方晶の存在を考えるよりは、ガラス質成分の存在によると考える方が妥当のように思える (TiO₂ を溶射すると半導体化するので、チタン酸バリウムの場合でも多少は酸素の欠乏が生じるとと思われる)。さらに、熱処理による影響も異なっている。すなわち溶射膜では、熱処理すれば誘電率は上昇するが、これと同時に誘電正接も上昇する。これに対し真空蒸着の場合には、熱

処理しなければ誘電正接は非常に悪く、測定が困難であるほどであり、両者には著しい相違がある。

3-5 誘電率および誘電正接の温度特性

第4図に棒式、第5図に粉末式の場合の温度特性を示した。これによれば、熱処理温度が高くなるほど室温における誘電率は上昇し、120°Cにおけるキュリー点のピークも大きくなる。誘電正接は、棒式の場合60°Cから100°Cにかけて多少減少し、100°C以上から上昇する。粉末式の誘電正接は120°Cまで徐々に上昇し、120°Cから変化がないか、多少減少の傾向がみられる。熱処理温度が高くなるほど誘電正接が大きくなるのは、前述したように基板のNiの酸化によるものと考えられる。

3-6 直流絶縁抵抗—温度特性

第6図に棒式、第7図に粉末式の場合の絶縁抵抗—温度を示す。これによれば、両方式ともに熱処理温度が高くなるほど絶縁抵抗は低くなるが、温度依存性は減少し、その傾斜が小さくなる傾向がある。このような現象を示す原因は、熱処理温度の上昇に伴ない、不規則に溶射された粒子が熱処理により安定状態となることと、使用した溶射材料が不純物を含んでいる¹⁾²⁾ので、その不純物イオンが結晶粒界に析出するためと考えられる。なお、熱処理温度が高くなるほど絶縁抵抗が低くなるのは、結晶の発達による空隙の増加および不純物イオンの結晶粒界への移動が原因と考えられ、このことは、実際に絶縁破壊電圧の低下により確かめられている³⁾。

4. 結 論

棒式および粉末式によるチタン酸バリウムの溶射皮膜を種々の温度で熱処理

第4図 誘電率、誘電正接の温度特性に及ぼす熱処理の影響（棒式による皮膜）

第5図 熱処理による誘電率、誘電正接の温度特性に及ぼす熱処理の影響（粉末式による皮膜）

し、物理的、機械的および電気的性質を調べ、つぎの結果を得た。

4-1 物理的、機械的性質

(1) 棒式、粉末式ともに、1400°Cの熱処理により正方晶となる。その時の格子定数は棒式の場合、 $a: 3.9986$, $c: 4.0144$, $c/a: 1.0040$, 粉末式の場合、 $a: 3.9941$, $c: 4.0258$, $c/a: 1.0080$ である。一方、熱処理効果に及ぼす基板の影響は棒式の場合とくに顕著であり、1400°Cの熱処理でも正方晶とならず、立方晶+少量の正方晶およびガラス質からなる。粉末式の場合には、ほとんど基板の影響はない。

第6図 直流絶縁抵抗の温度特性に及ぼす熱処理の影響（棒式による皮膜）

第7図 直流絶縁抵抗の温度特性に及ぼす熱処理の影響（粉末式による皮膜）

(2) 密着強さは、棒式、粉末式ともに 1200℃ までは熱処理温度の上昇とともに大きくなる。

(3) 表面アラサと熱処理温度にはほとんど一定の関係はないが、1400℃ の熱処理で棒式、粉末式ともに表面アラサは大きくなる。

4-2 電気的性質

(1) 誘電率および誘電正接は、熱処理温度の上昇に伴ない大きくなる。熱処理温度が 800℃ 以上では、誘電率、誘電正接の上昇の割合が増加する。とくに 1400℃ の熱処理では、誘電率は棒式でも粉末でもともに約 2900 程度が得られる。

(2) 熱処理温度が高くなるほど、誘電率の温度の依存性は増加し、棒式の場合は 1200℃、粉末式の場合で 1000℃ でキュリー点が顕著となる。このキュリー点は、通常の磁器に比して広域にわたっている。さらに粉末式の場合は、1000℃ の熱処理により多少の誘電正接の上昇を伴うが、通常の磁器チタン酸バリウムと同程度の誘電率をもち、温度依存性の少ない皮膜が得られる。

(3) 棒式、粉末式ともに熱処理温度が高くなるほど絶縁抵抗は低くなるが、温度依存性は減少し、その傾斜が小さくなる。

この研究を遂行するに当ってご指導、ご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、野元次長をはじめ関係諸氏に感謝の意を表する。 (1967. 4. 25 受理)

文 献

- (1) 木村, 内田, 第 1 報, 本誌, **17**, 12 (1966)
- (2) 木村, 内田, 第 2 報, 本誌, **18**, 213 (1967)
- (3) J. Bliton et al., *Ceramic Bulletin*, **41**, 11 (1962)
- (4) E.M.Levin et al., *Phase Diagrams for Ceramists*, Am. Cer. Soc. (1964)
- (5) L. Egerton et al., *J. Am. Cer. Soc.*, **38**, 11 (1955)
- (6) T. M. Harkulich et al., *J. Am. Cer. Soc.*, **49**, 6 (1966)
- (7) P. Baxter et al., *J. Am. Cer. Soc.*, **42**, 10 (1959)
- (8) 関根, 豊田, 真空, **5**, 8 (1962)
- (9) 岡崎, 窯協誌, **70** (9), 79 (1962)

訂 正

前号 (18 巻 7 号) に掲載の研究『銀—銅合金メッキ浴組成の検討…木全秀視, 西 成基 (名大)』の文章中次のような誤りがありましたので, お謝び申し上げますとともに訂正させていただきます。

(イ) p. 270 第 1 表

メッキ浴

金属Ag	
として	

計算値

新 浴

2.61

(0.020N)

→

メッキ浴

金属Ag	
として	

計算値

新 浴

2.16

(0.020N)

(ロ) p. 273 第10式

$$\frac{[Ag(CN)_2^-]}{[Ag^+][CN^-]^2} = 10^{18.74} \dots (10)$$

→

$$\frac{[Ag(CN)_2^-]}{[Ag^+][CN^-]^2} = 10^{18.74} \dots (10)$$

(ハ) p. 273 右段下から 2 行目

..... 2 種類あり, S. Field² は.....

→

..... 2 種類あり, S. Field²⁾ は.....

(ニ) p. 274 左段下から 3 行～ 2 行目

.....種々の御を協力いただいた...

→

.....種々のご協力をいただいた...

(ホ) p. 274 文献 (11)

StabiliTy

→

Stability