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(続報)

木村 生一*・内田 莊祐**

Studies of Heat Treatment on Properties of Flame-sprayed Barium Titanate Coatings (Continuation from Part 3)

Studies of Flame-sprayed Barium Titanate Film Capacitor (Part 5)

Shoichi KIMURA* and Sosuke UCHIDA**

The structures of heat-treated barium titanate coating and intermediate layer produced between the coating and Ni substrate were analyzed in detail by means of X-ray diffractometer and microanalyzer.

Barium titanate coating deposited by flame-spraying on Ni substrate essentially consisted of glassy and crystalline components. The crystalline component comprised crystallites having various axial ratios (c/a), centering around 1.0029. On annealing the coating at 1,200°C, the glassy component almost disappeared and central axial ratio changed to 1.0066, and to 1.0088 on annealing at 1,400°C.

Dielectric constant obtained by annealing at 1,400°C was 3,000, which was nearly twice as large as that of ceramic barium titanate (ordinarily, about 1,500). The cause of the large value of dielectric constant was found to be the formation of fine crystals due to the inhibition of crystalline growth and it was one of peculiar characteristics of flame-sprayed barium titanate.

The intermediate layer (mainly of Ni) produced by heat treatment at a high temperature between the coating and Ni substrate was thicker with the rise of annealing temperature. However, the content of barium titanate in the layer did not increase as expected. The thickness of the intermediate layer produced by heat treatment, containing a very small amount of barium titanate, was nearly 9μ (by 1,200°C annealing) or 47μ (by 1,400°C annealing).

1. 緒 言

前報¹⁾で熱処理したチタン酸バリウム溶射皮膜の諸性質について述べたが、中間層の構造に不明の点が多かった。本報では、X線ディフラクトメーターおよびマイクロアナライザーにより熱処理した溶射皮膜、および中間層の構造をさらに検討したので、その結果について報告する。

2. 実験方法

2-1 試料および熱処理条件

試料は第2報²⁾と同様の条件で、Ni基板上にチタン酸バリウム粉末を溶射して作成した。試料の大キサは46mm×56mm×0.2mmである。これを6枚作り、2枚

を無処理試料として、2枚を1200°C、残りの2枚を1400°Cでそれぞれ2h熱処理した。まずそれぞれの試料より、幅5mm、長さ10mm程度の切片をつくり、これをポリエステル樹脂に、断面を観察できるように埋め込んでマイクロアナライザー用試料とした。残った試料のチタン酸バリウム皮膜をハク離し、乳鉢で粉碎してX線回折用試料とした。なおこの際、1200°C、1400°Cで熱処理した皮膜中にはかなりの量の酸化ニッケルが混入したが、X線回折では十分分離できるので解析上の問題はない。

2-2 X線ディフラクトメーターおよびマイクロアナライザーの使用条件

X線ディフラクトメータの場合には、理学電機製のものを用い、40kV、20mAを標準とし、回折角度 $2\theta=74\sim 76^\circ$ および $91\sim 93^\circ$ を測定する場合には、 $\frac{1}{2}$ cm/min、 $\frac{1}{4}^\circ$ /min、TC、4s、200c/sの条件で、その他の場合には 2° /min、TC、2s、400 c/sの条件で回折を行なった。なお必要な場合には試料を加熱してX線回折を行なった。マイクロアナライザーの使用条件としては、ACC

* 釜屋電気(株)(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)
Tokai University.

第1図 原料の回折図

Volt 20kV, SC 0.1 μ A, Beam Size 3 μ , SC 0.02 μ A
を用いた。

3. 実験結果および考察

3-1 X線回折による熱処理した溶射皮膜の構造解析

X線回折による熱処理した溶射皮膜の構造解析を行

a. (室温: 20°C)

b. (60°C)

c. (120°C)

第2図 無処理の試料の回折図

なった。第1図～第5図はその結果である。第1図は原料,第2図は無処理(溶射したまま),第3図は1200°Cで2h,第4図は1400°Cで2h熱処理,第5図は磁器チタン酸バリウムの場合で2 θ が74~76および91~93°の範囲の室温(a), 60°C(b), 120°C(c)における回折図を示す。第1表にこれらの試料の格子定数の温度変化を示す。なお60°CにおけるX線回折は,格子定数および回折図形の温度変化の推移をみるための参考とするために行なった。原料を溶射すると多くの非晶質と種々の軸比(c/a)をもつ正方晶になる³⁾。皮膜中の正方晶の軸比(c/a)は,1.0029程度のものがもっとも多い。これを1200°Cで熱処理すると,原料(c/a 1.0071)に近い構造(c/a比:1.0066)となるが,なおその他の軸比のものも残る。1400°Cで熱処理するとc/a比は1.0088が主となるが,その他の軸比のものも残る。この様に炎溶射したBaTiO₃皮膜は,1400°Cで熱処理を行なっても磁器の場合のように,ほぼ単一のc/a比をもつ正方晶とはならない。格子定数の温度変化も,溶射皮膜と磁器の場合では異なる。磁器の場合には120°Cで完全に立方晶となるが,溶射皮膜は,この変化が不完全であり,この転移点(120°C)でもなお正方晶が存在している。これを熱処理すると,磁器の場合と類似してくる。この傾向は熱処理温度の高い方が著しい。つぎに,皮膜表面を電子顕微鏡で観察した。写真1(a~d)はその結果であり,aは無処理,bは1200°Cで熱処理,cは1400°Cで熱処理,dは磁器の場合の自然面である。このように溶射皮膜は,チタン酸バリウム粉末が十分焼結する温度で熱処理を行なっても,大きな結晶とはならないという特徴がある。第3報(1)において1400°Cで熱処理した溶射皮膜は,通常の磁器の場合の約2倍の誘電率

第3図 熱処理 1200°C の試料の回折図

第4図 熱処理 1400°C の試料の回折図

第5図 磁器の回折図

(約3000)となることを報告した。この原因として、Egerton⁴⁾、Harculich⁵⁾らの述べているような結晶の微細化によるものであると考察したが、写真1cと写真1dの比較によりこの考察が正しいことを確認した。さらにUlrich⁶⁾らは、チタン酸バリウム粉末を蒸留水中に炎溶解して得られるガラス状のチタン酸バリウムを焼結した場合に、その結晶粒子の大キサは0.5~0.2 μ 以下と述べている。本研究の場合には非晶質が約32%のものを熱処理している、非晶質100%から成長させたものよりは大きい結晶(大体0.2~7 μ)である。Harculich et al⁵⁾は誘電率約3000の場合の結晶粒径は平均1~2 μ で約10%の粒径10~15 μ のものを含むと述べているので熱処理した皮膜中に大粒径の結晶が混入しても、あまり影響しないと考えられる。

X線回折では、中間層の構造は判らないが、熱処理温度が高くなるほどNiOの混入量は当然多くなっている。これは $2\theta=75^\circ$ 付近にNiOのピークがあるので、第4図cの120°Cにおける75°付近のピークを見ればわかる。室温ではBaTiO₃のピークと重なって判別できない。もちろん、 $2\theta=62.5^\circ$ 付近でもNiOのピークを確認しているので、NiOが混入しても問題はない。 $2\theta=20\sim50^\circ$ の回折図より1200°Cで熱処理したものは、若干の非晶質を含んでいるようである。1400°Cの熱処理ではほとんど非晶質は存在していない。

3-2 マイクロアナライザーによる熱処理した溶射皮膜と中間層の解析

溶射皮膜の組成については、後に報告する予定なので、ここでは主として中間層の構造について検討した。中間層の構造について述べる都合上、溶射皮膜の断面を写真2に示す。aは無処理皮膜、bは1200°C、cは1400°Cでそれぞれ熱処理したものである。写真中に、A、B、C、D、Eと各層に記号を入れて、それぞれNi基板(A)、中間層(B)、溶射皮膜(C)、銀電極(D)、Ni基板の裏側の酸化膜(E)を示した。ここで中間層とっているのは、このBの部分に相当する。1400°Cの熱処理では、Niは相当酸化され、Ni部分は薄くなる。マイクロアナライザーで調べたのは、主としてBの部分である。第6図(a~c)にBa、Ti、O、Niなどの各元素のラインスキャンを示す。ただし、回折図が不鮮明になるのをさけるとともに、ピークを大きく出すため、Ba、Ti、OとNi、O、Baの2回に分け

て回折を行なったのち、図を合成した。第6図のaは無処理、bは1200°C、cは1400°Cで熱処理した試料の回折図である。第6図aおよび写真2aより明らかなように、無処理の試料のBaTiO₃皮膜とNi板の境界面は鮮明である。

第6図a中の、それぞれの元素の境界面におけるピークの傾斜より、サンドブラストによる凹凸が明らかに見

られる。すなわち境界面における各曲線はなめらかで、比較的ゆるやかな傾斜となっている。Ni基板内部のNi含有量の変動もほとんどなく、表面が空気中の酸素で多少酸化したために、少量のOを含んでいる。NiOも境界面にわずかに認められる。1200°Cで熱処理したもの(第6図b)は26μ程度のNiO層ができ(写真2b)、このうちBaTiO₃皮膜より9μ程度のところまで、BaTiO₃が微量

第1表 格子定数の温度変化

試料	温度 *ピーク No	室温 (20°C)				60°C				120°C			
		a	c	c/a	3√v	a	c	c/a	3√v	a	c	c/a	3√v
No.2 溶射したままの BaTiO ₃	1	4,003	4,007	1,001	4,004	4,005	4,008	1,001	4,006	4,008			
	2	4,002	4,010	1,002	4,005								
	3	4,002	4,010	1,002	4,005								
	④	4,001	4,013	1,003	4,005	4,003	4,012	1,002	4,006	4,006	4,012	1,001	4,008
	5	4,000	4,017	1,004	4,006	4,003	4,016	1,003	4,007				
	6	4,000	4,018	1,005	4,006								
	7	3,999	4,020	1,005	4,006	4,002	4,021	1,005	4,008	4,004	4,020	1,004	4,009
	8	3,998	4,023	1,007	4,006								
	9	3,997	4,025	1,007	4,006								
	10	3,997	4,025	1,007	4,006	3,999	4,024	1,006	4,007	4,004	4,021	1,004	4,009
	11	3,997	4,026	1,007	4,006								
	12	3,996	4,028	1,008	4,007								
	13	3,996	4,031	1,009	4,007								
	14	3,997	4,035	1,010	4,010								
No.3 溶射した BaTiO ₃ 1,200°C で熱処理し	1	4,005	4,010	1,001	4,007	4,007	4,010	1,001	4,008	4,010			
	2	4,005	4,012	1,002	4,007								
	3	4,003	4,016	1,003	4,007	4,005	4,014	1,002	4,008				
	4	4,002	4,019	1,004	4,007	4,005	4,014	1,002	4,008				
	5	4,002	4,021	1,005	4,008	4,004	4,017	1,003	4,010				
	6	4,001	4,022	1,005	4,008	4,003	4,020	1,004	4,008				
	⑦	3,999	4,025	1,007	4,008	4,001	4,024	1,006	4,009				
	8	3,999	4,026	1,007	4,008								
	9	3,996	4,034	1,010	4,009	3,998	4,032	1,008	4,009	4,008	4,015	1,002	4,011
No.4 溶射した BaTiO ₃ 1,400°C で熱処理し	1	4,006	4,011	1,001	4,008					4,011			
	2	4,005	4,013	1,002	4,008	4,007	4,012	1,001	4,008				
	3	4,005	4,014	1,002	4,008								
	4	4,004	4,016	1,003	4,008	4,005	4,015	1,002	4,009				
	5	4,003	4,019	1,004	4,008	4,004	4,019	1,004	4,009				
	6	4,000	4,026	1,007	4,009	4,002	4,023	1,006	4,006				
	7	3,999	4,029	1,008	4,009	4,001	4,026	1,006	4,006				
	⑧	3,997	4,033	1,009	4,009	3,999	4,032	1,008	4,010				
	9	3,996	4,035	1,010	4,009	3,998	4,034	1,009	4,010	4,010	4,012	1,000	4,011
No.6	磁器	3,996	4,036	1,009	4,008	3,999	4,028	1,007	4,009	4,010			
No.7	原料	3,997	4,026	1,007	4,007	3,999	4,025	1,007	4,008	4,009			

丸印のついたピークが主要ピークと考えられる。図中のピーク No. に対応するがスペースの関係で図中に記入していない。

写真1 皮膜表面の電子顕微鏡組織写真

写真2 熱処理皮膜断面の顕微鏡組織写真

であるが存在する。第6図bの中間層内と境界面におけるBa, Ti, Niの各ラインスキアの形より, BaTiO₃とNiが相互に拡散し, 境界面は平滑であることが示される。すなわち, 第6図b中のNiOと記入した部分においては, Ni成分は徐々に増加し, O成分は徐々に減少していることにより, 境界面から基板に向かってNiOの量が徐々に減少していることがわかる。一方, BaTiO₃皮膜のついていない裏面も酸化し, その酸化膜の厚みも, 中間層とはほぼ等しく約26μであることから, 使用したNi板は1200°Cの空气中熱処理で約26μの酸化膜を生じ, この程度の厚み(100μ)では, BaTiO₃皮膜には酸化防止膜の作用はないといえる。1400°Cで熱処理した場合, Ni基板の酸化は非常に激しくNiO層は約70μとなる。さらに厳密に言えば, Ni基板中で酸化されていないのは中心の数μだけである, この70μのうち47μ程度まで微量のBaTiO₃が存在しているが, 第6図c中のNiO+BaTiO₃(trace)の部分のNi曲線が平坦になっていることより, かなり安定な化合物となっていることを示しているので, (Ba, Ni)TiO₃か, またはNiOとBaTiO₃の固溶体の存在が考えられる。いずれにしてもこの中間層

のBaTiO₃は微量なので, むしろNiOの中にBaTiO₃が点在しているといったほうがよいかもしれない。

4. 結 論

粉末式によるチタン酸バリウムの溶射皮膜を1200°Cおよび1400°Cで熱処理し, その皮膜および中間層の構造を高温X線回線およびマイクロアナライザーで解析し, つぎの結果を得た。

4-1 X線回折

BaTiO₃の溶射皮膜は多数の軸比(c/a)をもつものから成立っているが, これを熱処理してもこの傾向は変わらず, ただc/a比が大きなものが増加するだけである。溶射したままの皮膜のc/a比は一つで代表させるのは困難であるが, 大体1.0029が中心である。これを1200°Cで熱処理すると中心は1.0066となり, さらに1400°Cの熱処理では, 1.0088となる。1400°Cで熱処理した皮膜の誘電率は約3000と報告したが, この比較的小さなc/a比(中心が1.0088)で大きな誘電率が得られた原因として, 微結晶の存在を推定したが, これを確認することができた。溶射したままの皮膜の $3\sqrt{V}$ は中心が4.0048であ

a 無処理試料

b 1200°C で熱処理した試料

c 1400°C で熱処理した試料

第6図 Ba, Ti, O, Ni 各元素のラインスキャン

るが、これを熱処理するとc/a比の場合と同様大きくなり、1200°Cの熱処理では4.0078、1400°Cでは4.0091となる。この1400°Cにおける値は、磁器の場合と比較しても相当大きい。(磁器の場合は4.0079で1200°Cの場合と一致している。) 温度による格子定数の変化は、熱処理温度が高くなるほど磁器の場合に近づく。すなわち、熱処理しない皮膜は、キュリー点の約120°Cでもかなりの正方晶が残っているが、熱処理温度の高くなるほど、

この転移点における結晶形の転移は完全になる。

4-2 マイクロアナライザ

溶射したままの皮膜とNi基板の界面には、わずかのNiOの中間層の存在が認められるが、元素が拡散している現象はみられない。これを1200°Cで熱処理することにより、Ni基板上に26μ程度のNiO層ができ、このうち、BaTiO₃皮膜と接するところでは9μ程度のNiO拡散層がみられる。1400°Cの熱処理では、BaTiO₃皮膜より70μ程度までNiOの層ができ、非常に微量のBaTiO₃が固溶している。この研究を遂行するにあたって、御指導いただいた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。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追加である。

(1968. 5. 1. 受理)

文 献

- 1) 木村, 内田 (第3報), 本誌, **18**, 305, (1967)
- 2) 木村, 内田 (第2報), 本誌, **18**, 213, (1967)
- 3) 木村, 内田 本誌, 投稿中
- 4) L. Egerton et al, J. Am. Cer. Soc., **38**, 11, (1955)
- 5) T.M. Herculich et al, J. Am. Cer. Soc., **49**, 6, (1966)
- 6) D.R. Ulrich et al, J. Am. Cer. Soc., **49**, 4, (1966)

「研究」および「研究ノート」論文募集

本協会会員各位は本会誌「研究」および「研究ノート」欄へ投稿することができます。
現在研究を進めていられるもの、また、すでに研究を終えられたものに関し、本会投稿規定によりご投稿下さい。