マイクロアナライザーと熱分析による皮膜構造の解析[†] (II)

木 村 生 一*・内 田 荘 祐**

Analysis of Coating Structure by Means of Microanalyzer and Thermal Analyzer Studies of Flame-sprayed Barium Titanate Film Capacitor (Part 6)

Shoichi KIMURA** and Sosuke UCHIDA***

Analysis of the barium titanate coating produced by flame spraying was made by means of micro-analyzer and thermal analyzer.

The oxygen-vacant lattices were present in the coating; but most of them disappeared when the coating was treated at high temperatures. Although it was treated at the temperature as high as 1,400°C, some of them still remained on the interfacial layer between the coating and Ni substrate. The ratio of Ba:Ti in the coating was approximately equal to that in ceramic barium titanate.

Ceramic barium titanate showed a sharp endothermic peak at 110~120°C by differential thermal analysis; while, it was not observed in flame-sprayed product. However, when the coatings was heat-treated at the temperatures of 1,200 and 1,400°C respectively broad and high peaks at 120°C were observed. The figures were evidently different from that of ceramic product.

1. 結 言

一般に BaTiO_3 の結晶構造と電気的性質には密接な関係があるので、溶射した BaTiO_3 の結晶構造を詳細に調べた。前報¹⁾で溶射による BaTiO_3 皮膜の構造をX線ディフラクトメーターおよび比重測定により解析した結果を述べた。本報では、チタン酸バリウムを炎溶射することにより生じる皮膜の構造および成分の変化をマイクロアナライザーと熱分析により解析したので報告する。

2. 実 験 方 法

2-1 試 料

試料は第2報²⁾と同様の条件でニッケル基板上にチタン酸バリウム粉末を溶射して作成した。マイクロアナライザーの測定用試料の大キサは約 3mm×10mm×0.2mm でこれをポリエステル樹脂に埋め込み、断面を研磨して表面を平滑にした。熱分析用の試料は皮膜を基板よりはがして、メノウ乳パチで粉碎して作成した。このほかに標準とするため、同一 BaTiO_3 粉末の焼成品(1370°C)についても上記と同一試料を作った。

[†] 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6報)

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

** 東海大学(東京都渋谷区富ヶ谷)
Tokai University.

2-2 マイクロアナライザーおよび熱分析装置の測定条件

マイクロアナライザーの測定条件は、Acc volt 20kV, Beam Size 3 μ , S, C, 0.05 または 0.02 μ A を用いた。熱分析装置の測定条件は Al_2O_3 を標準試料とし、感度(示差熱フルスケールおよび温度フルスケール)をそれぞれ $\pm 500\mu\text{V}$, 40mV, 昇温速度: 10°C/min, 熱電対 C-A, ふんい気: 空気とした。さらに感度を上昇させる場合には、示差熱の感度を $\pm 100\mu\text{V}$ (フルスケール)とした。

3. 実験結果および考察

3-1 マイクロアナライザーによる解析

第1図に溶射膜の構成を示して、以下のマイクロアナライザーのラインスキヤンと対応させる場合の参考とする。第2図~第4図に溶射膜のマイクロアナライザーに

第1図 溶射膜の構成

* 通常中間層は溶射膜にはほとんど存在しないが高温熱処理により生じる。

よる測定結果を示す。図中の左端をニッケル基板として、中間層または溶射皮膜が連続的にスキャンされている。第2図は溶射したままの BaTiO_3 皮膜のラインスキャンであり、第3図はこの皮膜を 1200°C で熱処理した場合、第4図は 1400°C で熱処理した場合のラインスキャンである。第5図には同一原料を通常の焼結方式で作成した磁器 BaTiO_3 の場合のラインスキャンを示す。第2図から溶射皮膜の大きな特徴はO元素が少ないことであり、チタン酸バリウムを溶射すると酸素欠陥が生じることは明らかである。皮膜内部におけるバリウムとチタニウムのモル比の変動はほとんどないようであるが、第2図の右端に示されるように、溶射したままの場合には、皮膜表面近くにおいて多少のバリウム、チタニウムの比が変化する。これを 1200°C で熱処理するとバリウムとチタニウムの比の変動はなくなるが、酸素欠陥は依然として存在している。これは 1200°C の熱処理では溶射膜中の酸素欠陥を完全になくすことができないことを示してい

る。 1400°C の熱処理では酸素欠陥はほとんどなくなっているが皮膜と中間層の境界面近くでは、やはり一部の酸素欠陥が存在している。高温熱処理によるニッケルの酸化の程度（中間層の厚み）より十分酸素が供給されていることがわかるが、それにもかかわらず酸素欠陥が生じるのは皮膜中のガラス相と結晶とで拡散速度に差があるか、または溶射粒子に酸素の拡散を妨げる表面層が存在しているためと考えられる。さらに表面層は結晶の成長を妨げるので、前報³⁾でも述べたように 1400°C の熱処理でも溶射皮膜は大きな結晶とならない結果になる。この表面層の存在については現在のところ確認していない。第5図の磁器 BaTiO_3 の場合では、酸素、バリウム、チタニウムのラインスキャンが溶射皮膜に比して大体平行していることより、溶射皮膜ほど酸素含有量の変動が大きくないことが明らかとなった。酸素欠陥の生成機構については次報で報告する。なお溶射によりバリウムおよびチタニウムの変動はほとんど生じないことはケイ光X

第2図 溶射皮膜

第4図 1400°C で熱処理した溶射皮膜 第3図 1200°C で熱処理した溶射皮膜 第5図 磁器 BaTiO_3

線で確認している。

3-2 熱分析

それぞれ第6図に原料, 第7図に溶射皮膜, 第8図に1200°Cで熱処理した溶射皮膜, 第9図に1400°Cで熱処理した溶射皮膜, 第10図に磁器 BaTiO_3 の示差熱分析の結果を示す。第11図は溶射皮膜のDTAおよびTGAの同

時測定結果である。測定範囲はいずれも室温より1000°Cまでである。第6図の原料のDTAでは, 100°Cから300°C程度ところで吸着水の離脱による吸熱が生じているが, その他の温度においては吸熱, 発熱ピークとも存在

第6図 原料のDTA図形

第7図 溶射皮膜のDTA図形

第8図 1200°Cで熱処理した溶射皮膜のDTA図形

第9図 1400°Cで熱処理した溶射皮膜のDTA図形

第10図 磁器 BaTiO_3 のDTA図形

第10図 溶射皮膜のDTAおよびTGA同時解析図形

在しない。第7図の溶射皮膜も原料とほとんど変わらないが、500°C付近に大きな発熱ピークがある。このとき少し黒みがかった青色の試料がクリーム色に変化する。第11図のDTAおよびTGAの同時測定の結果より、この500°Cのピークにより約7%の重量減を生じることが明らかとなったので、ピークの大キサや発熱反応であることを考え合わせて、急激なガスを発生する反応であることがわかった。溶射皮膜中には可燃物は存在しないはずであるが、この原因としてつぎの5つのことが考えられるに至った。すなわち、(1)高温の水素ガス中を通過して、一部のBaTiO₃のBaOとTiO₂がそれぞれBaH₂、TiH₂となり、これが溶射皮膜中に残った。(2)BaTiO₃に水素が多量に吸着されて、溶射皮膜中に残った。(3)高温において一部のBaTiO₃中のBaOとTiO₂が窒素と反応して、TiNおよびBaN₂を形成し、これが溶射皮膜中に残った。(4)高温において空気中の窒素が水素ガスと反応し、NH₃を生じ、これがそのまま、またはH₂Oと反応してNH₄OHとなって溶射皮膜中に残留した。(5)BaOが溶射する時の高温で空気中の炭酸ガスと反応しBaO+CO₂→BaCO₃の反応によりBaCO₃が生成して皮膜中に残った。しかし、これらの5つの仮定のうちどれが500°Cの発熱ピークの原因かは不明である。溶射皮膜の赤外線吸収スペクトルをとってみると3480cm⁻¹でOHあるいはNH、2930cm⁻¹と2820cm⁻¹にC-H、1736~1705cm⁻¹、C=O基などが検出されたので、他のスペクトルと考えあわせると、酢酸エステルらしきものとも、また以上の5つの仮定のものがそれぞれ独立に存在するとも考えられるが断定できない。また、Gallagher et alがBarium Titanyl Oxalateの熱分析において述べているようにBaCO₃+TiO₂ $\xrightarrow{465^{\circ}-700^{\circ}}$ BaTiO₃+CO₂の反応にするものが影響していることも考えられるが、少なくとも原料中にはBaCO₃が存在しないことは第6図より明らかである。すなわち、もし原料中にBaCO₃が存在するのなら第6図においても500°Cで発熱ピークが生じるはずだからである。第6図でDAT曲線が800°C付近より発熱側に傾いているが、X線回折で確認したところによると結晶化が始まったためと考えられる。第8図の1200°Cで熱処理した溶射皮膜のDTAでは、100°C付近の吸着水の離脱による吸熱ピーク以外に、110°C~120°Cの結晶の転移によるものと思われる幅広い吸熱ピークが見られる。このほかに試料中に混入した基板のニッケルの酸化によると思われる発熱が250°C付近より生じる。結晶化によるDTA曲線の発熱側への移行が溶射皮膜では約800°C、1200°Cで熱処理した溶射皮膜では約700°Cで生じており、さらに1400°Cで熱処理した場合には600°Cとなっていることは興味深い。この原因として、高温で熱処理したもののほどニッケルの混入が多いので、酸化に

よる発熱が多くなることが考えられるが、同時にNiまたはNiOの存在による結晶化の促進作用も考慮する必要がある。1400°Cで熱処理した溶射皮膜では、110~120°Cのピークがさらに高くなっているが、第9図の磁器のように急な吸熱ピークを示さずキュリー点が120°C付近を中心として分散していることを示している。

BaTiO₃の単結晶の場合の120°Cの転移点における転移熱⁹⁾は、47~50 cal/mol程度の小さな値であるから、溶射したBaTiO₃のような非常に小さな結晶の集合体または非晶質に富んだ構造では、転移点において顕著なピークを得ることは困難と思われる。また溶射したBaTiO₃は種々のキュリー点をもつ結晶の集合体とも考えられるので、いずれにしても転移点付近のDTA曲線のピークは幅広いものとなる。これを熱処理しても、全般的な傾向が磁器の場合に近づくが、同じとはならない。

さらに、以上の結果より、溶射皮膜の中心のキュリー点が120°C以外の温度に転移することはないことがわかった。

4. 結 論

溶射したチタン酸バリウム皮膜およびこれを熱処理した試料を、マイクロアナライザーおよび熱分析により解析し、つぎの結果を得た。

4-1 マイクロアナライザーによる解析結果

溶射したBaTiO₃皮膜の酸素分は磁器に比べて少ないが、熱処理を1400°Cで行なうことにより、この酸素欠陥は、ほとんど消失する。しかし、なお基板との境界面には酸素の足りないBaTiO₃が存在している。BaTiO₃膜中のバリウムチタニウムの比は、いずれの試料の間にも大きな差異はない。

4-2 熱分析による解析結果

示差熱分析により磁器BaTiO₃は110~120°Cにおいてすどい吸熱ピークを示すが、溶射皮膜はこのピークを示さず、ピークは完全に脱水による吸熱ピークの曲線に吸収されていることを示した。溶射皮膜を熱処理すると熱処理温度が高くなるにしたがって、120°C付近の吸熱ピークは高くなるが、磁器の場合とは一致しない。

この研究を遂行するに当って、御指導、御協力をいただいた、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。

文 献

- 1) 木村, 内田, 第4報, 本誌, 投稿中
- 2) 木村, 内田, 第2報, 本誌, 18, 213 (1967)
- 3) 木村, 内田, 本誌 (第5報) 投稿中
- 4) I.N. Polandov et al, Sov. Phys. Solid State, 9, 8, (1968)
- 5) P.K. Gallagher et al, J. Am. Cer. Soc., 48, 12, (1965)