

# 反応性プラズマ溶射法による皮膜創製とその特性評価

輸送高度化研究領域 新材料利用研究G \*植松 進  
大阪大学大学接合科学研究所 石崎祥希、大森 明  
芝浦工業大学工学部 高崎 明人

## 1. まえがき

プラズマ溶射法は、プラズマの高温を利用してプラズマ中に投入したセラミックスなどの高融点材料を瞬時に溶融し、溶融粒子を基板に衝突させることにより皮膜を形成させる技術であるが、プラズマの持つ化学的に高活性な雰囲気を利用した高機能材料を短時間に創製することを目指した研究はまだ十分に行われていない。そこで本研究では、スプレー造粒法にて作成した  $\text{SrCO}_3$  と  $\text{TiO}_2$  の微細複合粉末(以下溶射粉末 ST)を、プラズマフレーム中で反応させて、活性度の高い  $\text{SrTiO}_3$  皮膜あるいは反応した粒子を得るための実験を行った。さらにプラズマ溶射中に  $\text{SrCO}_3$  と  $\text{TiO}_2$  と  $\text{La}_2\text{O}_3$  の3種類の微細粒子(以下溶射粉末 STL)の反応させて皮膜を形成した。生成された STL 皮膜は  $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$  となり、Sr の一部が La と置換し、電気特性が向上することが期待される。これらのプラズマのもつ高温・高活性状態をともに利用して、効率よく高機能な皮膜を形成するとともに、これらの反応により生成した皮膜の形成プロセスと電気的特性の関係を検討した。反応生成物である  $\text{SrTiO}_3$  は  $\text{BaTiO}_3$  とともに高い誘電率を持ち、より絶縁耐力が大きいことから、高耐圧コンデンサーとして広く用いられている。最近、チタニアの光触媒特性が話題となっているが、 $\text{SrTiO}_3$  を半導体電極としても水の光分解(本田・藤島効果)が生じること知られており、この材料の新たな応用が期待されている。

## 2. 実験方法

溶射粉末 ST はスプレー造粒法にて平均1次粒径が  $0.97\mu\text{m}$  の  $\text{SrCO}_3$  と  $0.2\mu\text{m}$  のアナターゼ型  $\text{TiO}_2$  を等モルづつ均等に混ぜ合わせ平均粒径  $31.4\mu\text{m}$  に造粒したものを、溶射粉末 STL では  $49\text{mol}\%\text{SrCO}_3$ 、 $50\text{mol}\%\text{TiO}_2$ 、 $0.5\text{mol}\%\text{La}_2\text{O}_3$  を混合して平均粒径  $27\mu\text{m}$  に造粒した混合粉末を用いた。これらの造粒粉末を用いてプラズマ溶射法により軟鋼基材上に皮膜を形成した。実験は Ar-He プラズマで、溶射電流を  $800\text{A}$  一定として大気中で行った。使用した溶射装置は粉末を内部供給方式としたプラズマダイン社製(SG100)である。プラズマ中での反応と皮膜形成後の反応を分けるため、図1に示

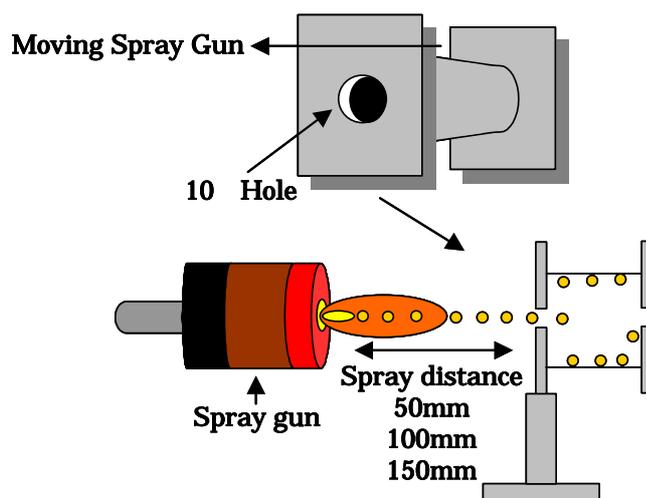


図 - 1 反応性溶射粒子の捕集方法

すように基材を使用しない粒子捕集も試みた。組織観察および組織の同定は主として走査電子顕微鏡 (SEM)、X 線回折 (XRD)、熱分析 (TGD) を用いて行うとともに、創製した皮膜の電気特性を抵抗率と比誘電率で評価した。

### 3. 実験結果および考察

図 2 は本研究で用いた溶射粉末 ST、STL の表面写真および X 線回折結果を示す。表面写真より ST、STL 粉末は、緻密な状態で造粒されており、元素分析結果でも各 1 次粒子が均一に混合されていた。また、X 線回折結果より ST 粉末で検出されたピークは、 $\text{SrCO}_3$  と  $\text{TiO}_2$  のみであった。検出された  $\text{TiO}_2$  のピークはすべてアナターゼ型であり造粒過程にルチル型への変態および  $\text{SrTiO}_3$  への変態は見られなかった。一方、STL 粉末では、 $\text{SrCO}_3$  と  $\text{TiO}_2$  の他に  $\text{La(OH)}_3$  のピークが検出された。使用した  $\text{La}_2\text{O}_3$  原料微粉末でなく、 $\text{La(OH)}_3$  のピークが検出されたのは、 $\text{La}_2\text{O}_3$  は非常に  $\text{H}_2\text{O}$  と反応しやすい物質なため、造粒過程に  $\text{H}_2\text{O}$  と反応したためと考えられる。ST 粉末と同様、 $\text{TiO}_2$  のピークはすべてアナターゼ型であり  $\text{SrTiO}_3$  への変態は見られなかった。

図 3 は溶射距離を 50mm、100mm、150mm の 3 条件に溶射距離を変化させた場合の皮膜の断面および表面組織写真を示す。断面写真より、溶射距離を長くするにつれて皮膜構造は、緻密から多孔質な構造になる傾向を示した。これに対応するように、気孔率も大きくなる傾向が見られた。これは、プラズマアーク電流を 800A と一定に設定しているため、プラズマフレーム中の粒子温度および速度に変化はないが、溶射距離を長くするにつれて一度溶融された飛翔粒子が大気巻き込みの影響を受けて冷却され、飛翔粒子温度が下がり、溶射粒子が基材に衝突して積層する時の液相の割合が減少したこと、飛翔粒子速度も 120mm を越えると急

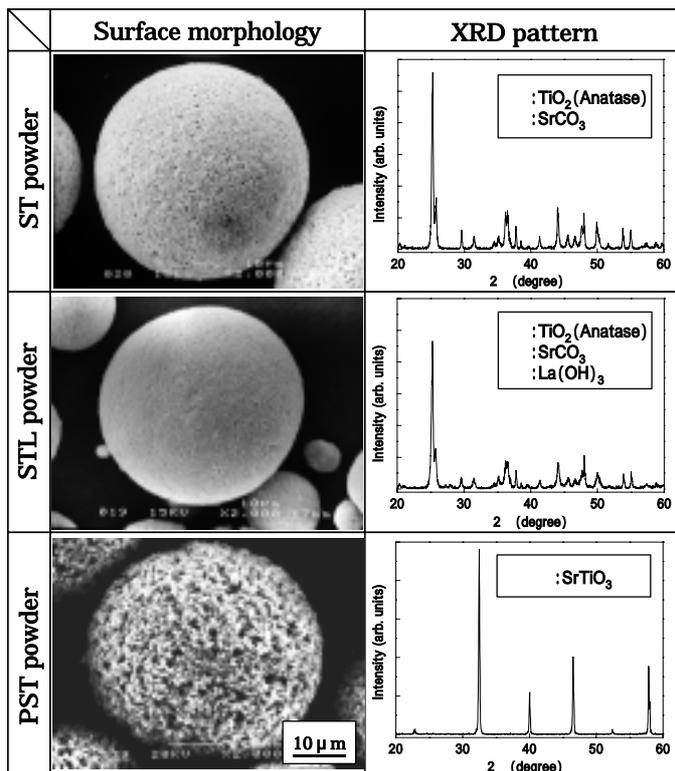


図 - 2 造粒した粒子形状とその X 線回折結果

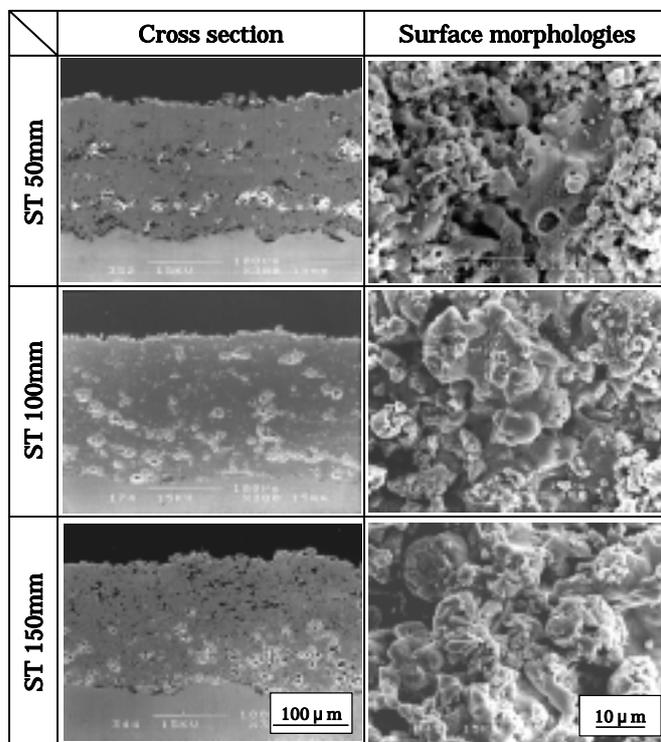


図 - 3 ST 粉末による皮膜組織

激に下がるため、扁平挙動が小さくなり積層粒子間の気孔が増加したと考えられる。

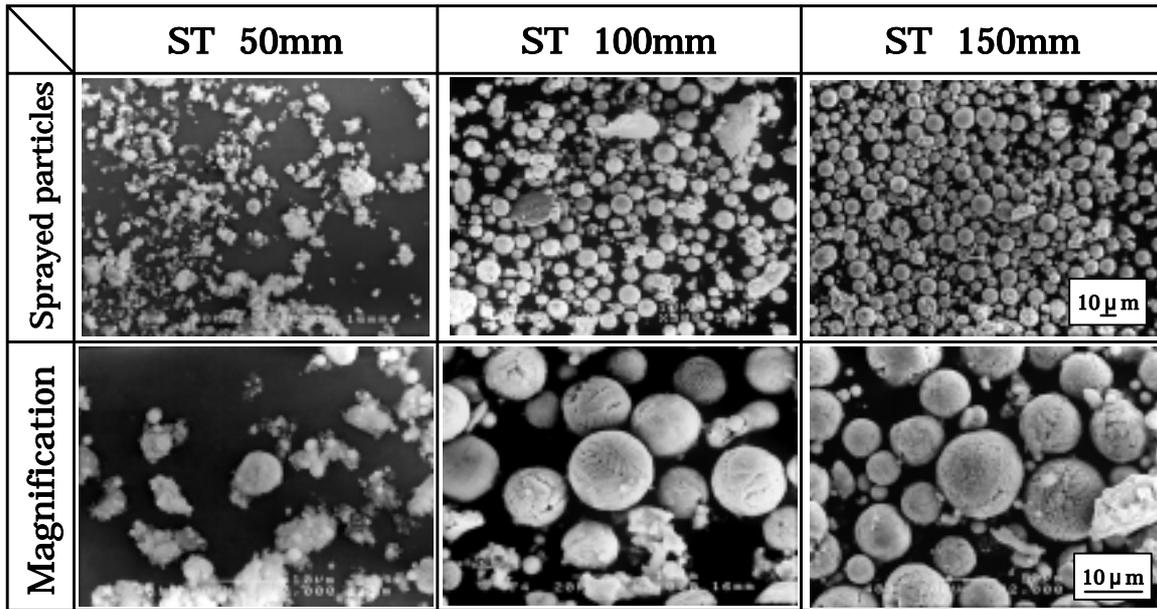


図 - 4 ST 粉末溶射による捕集粒子の形状

図4はトーチからの距離を変化させて捕集した飛翔粒子の形状観察写真を示す。すべての条件において捕集粒子は球形であり、大きさは供試粉末の平均粒径の 1/3 程度であった。各溶射条件での捕集粒子径より、造粒粉末全体が一様に溶けるのではなく、部分的に溶融が進行していくと考えられる。また、溶射距離 100mm、150mm の場合、捕集粒子の形や粒径などには大きな変化が見られなかったが、溶射距離 50mm の場合は、球形以外の造粒粉末が粉々に散らばった状態のものが多く見られた。また、捕集粒子径も溶射距離 100mm、150mm と比較すると小さくなる傾向が見られた。これは溶射距離 50mm では、溶射距離 100mm、150mm と比較すると飛翔粒子温度、速度が大きいため、蒸発して再凝固したり、捕集時に破壊したものを含んでいたものと考えられる。図5は、捕集した ST 粒子の X 線回折結果を示す。溶射距離の違いにより結晶構造には変化が見られなかったことから、 $\text{SrCO}_3 + \text{TiO}_2$

$\text{SrTiO}_3 + \text{CO}_2$  の反応はプラズマジェット中に生じていると考えられる。

ST 粉末および STL 粉末の

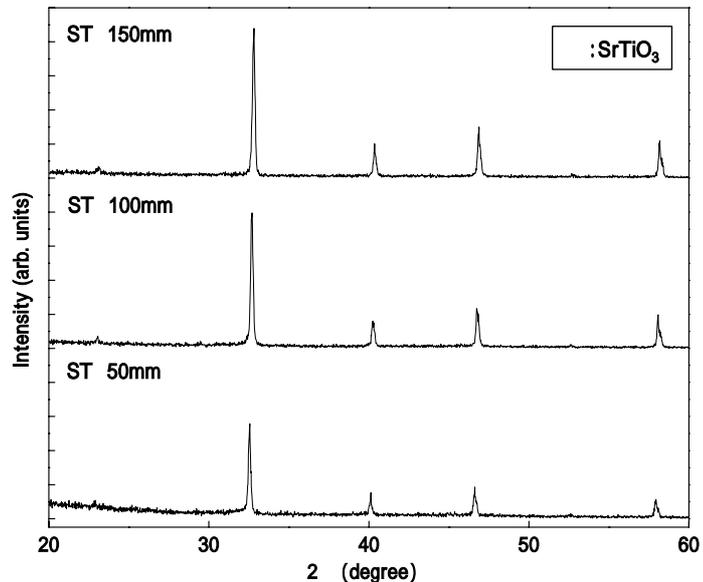


図 - 5 ST 粉末溶射による捕集粒子の組織

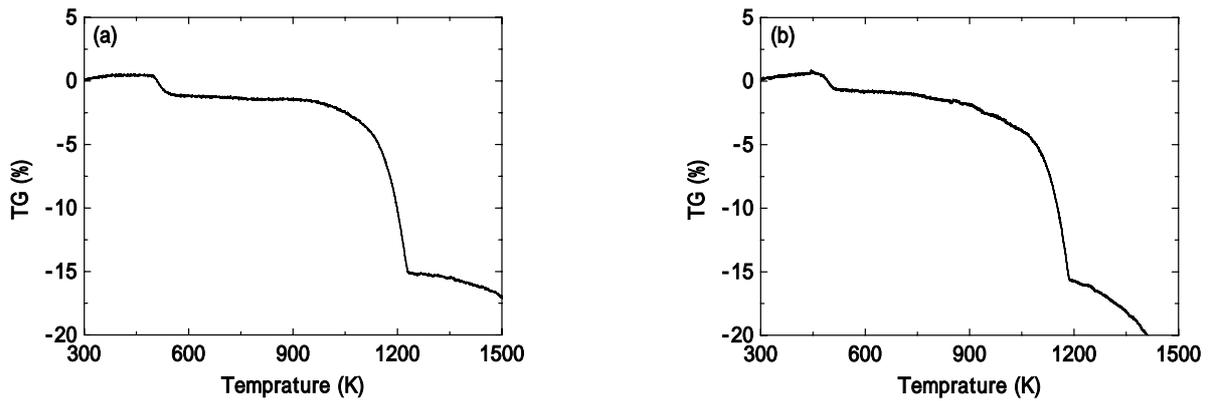


図 - 6 (a) S T、(b) S T L 粉末の熱分析結果

SrTiO<sub>3</sub> への反応プロセスを明らかにするため、大気炉中熱処理およびアルゴン雰囲気中で熱重量分析を行った。図 6 に ST、STL 粉末の熱重量分析 (TGD) 結果を示す。ST および STL 粉末ともに、500K 付近で若干の重量減少が生じている。これは、粉末の造粒過程でバインダーとして用いられているポリビニルアルコールが蒸発したためと考えられる。また、950K~1200K にかけて大きな重量減少が生じており、この温度域で SrCO<sub>3</sub> が分解して高活性な SrO と CO<sub>2</sub> が生じていることがわかる (反応式 )。また、SrO の生成が顕著になってきた温度域で大きな発熱も観察され、その温度域では SrTiO<sub>3</sub> 生成反応 (反応式 ) の促進が予想される。

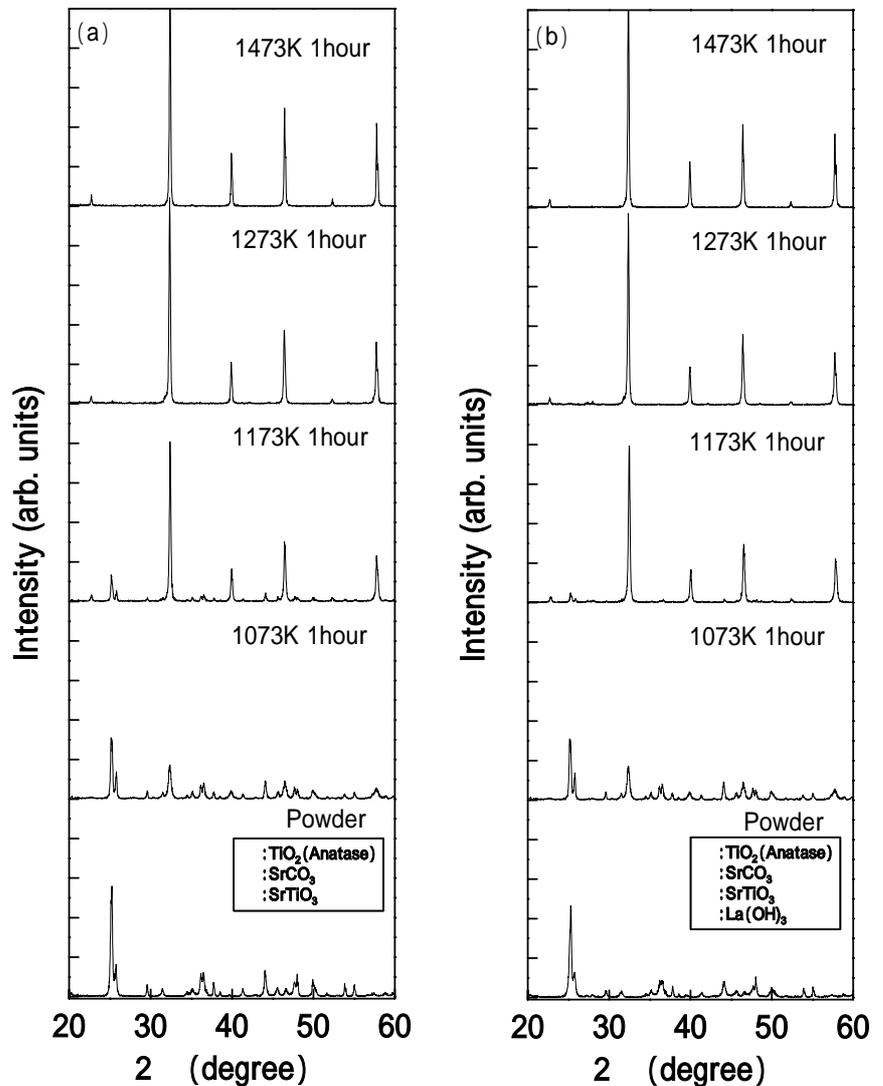
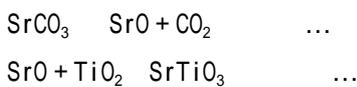


図 - 7 (a) S T、(b) S T L 粉末の熱処理による組織変化

熱分析で大きな重量変化が観察された前後で1時間熱処理した後の粉末の反応状態をX線回折により調べたものを図7に示す。ST、STL粉末ともに、1073K、1173Kでは、 $\text{SrTiO}_3$ と $\text{SrCO}_3$ および $\text{TiO}_2$ のピークが検出された。これらのピーク強度を比較すると、1073Kでは $\text{SrCO}_3$ と $\text{TiO}_2$ のピーク強度が大きかったのに対し、1173Kではピーク強度が逆転し、 $\text{SrTiO}_3$ のピーク強度が大きくなった。そして1273Kでは $\text{SrTiO}_3$ のみのピークとなった。また、STL粉末では1273Kまで $\text{La}(\text{OH})_3$ のピークが検出された。これは、 $\text{La}(\text{OH})_3$ が電気炉の加熱によって、 $\text{H}_2\text{O}$ が蒸発し、一度は $\text{La}_2\text{O}_3$ になったが炉冷中に再び $\text{H}_2\text{O}$ を反応したためであると考えられる。 $\text{La}(\text{OH})_3$ のピークが検出されたことにより、1273Kまでは、STL粉末において $\text{La}^{3+}$ と $\text{Sr}^{2+}$ が置換固溶されていないと推察される。一方、1473Kでは、 $\text{La}(\text{OH})_3$ のピークが検出されなかったため、 $\text{La}^{3+}$ と $\text{Sr}^{2+}$ が置換固溶されたと推察される。大気中熱処理および熱分析結果より950K付近から $\text{SrTiO}_3$ への反応が始まり、1300Kでは完全に反応していることが明らかになった。

溶射距離を変化させて創製した皮膜の電気特性評価したものを、図8（抵抗率）と図9（比誘電率）に示す。図8よりST皮膜、STL皮膜ともに溶射距離を短くするにつれて

抵抗率が低下する傾向を示した。これは溶射距離を短くするにつれて、飛翔粒子温度および速度が増大するため、皮膜が緻密化したことと、還元雰囲気になり酸素欠陥が生じたためであると推察した。また、ST皮膜とSTL皮膜の抵抗率を比較すると、すべての溶射条件においてSTL皮膜の抵抗率はST皮膜の抵抗率の約10分の1になった。これは、STL皮膜では、希土類酸化物である $\text{La}_2\text{O}_3$ の添加によって原子価抑制による不純物欠陥が生じるためだと考えられる。図9より溶射距離を短くするにつれて比誘電率は大きくなっている。また、ST皮膜とSTL皮膜の比誘電率を比較すると、すべての溶射条件においてSTL皮膜の比誘電率はST皮膜の比誘電率の約2倍になった。これは酸素欠陥によるイオン分極が生じたためだと考えられる。

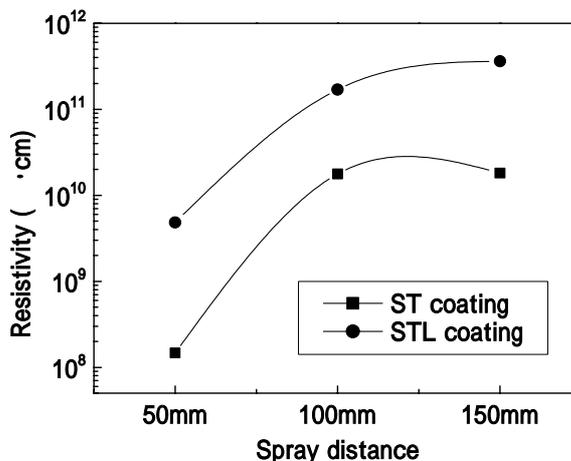


図 - 8 ST、STL皮膜の電気伝導度測定結果

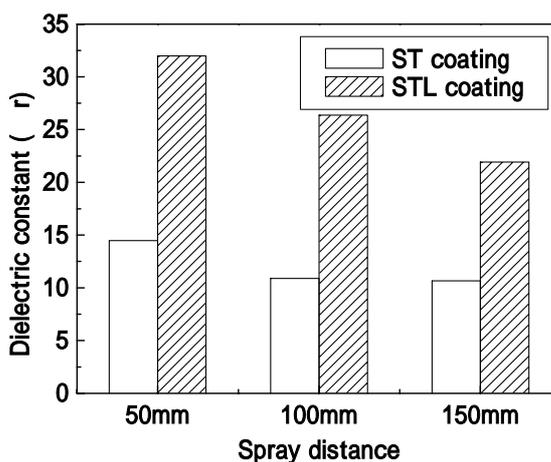


図 - 9 ST、STL皮膜の比誘電率測定結果

#### 4. 結 論

これまで数ミクロンサイズの原料粉末を用いても、プラズマ溶射ではジェット中で反応させることは滞留時間が短すぎて非常に難しかった。今回、サブミクロンサイズの超微細原料粉を適切な方法で造粒することにより、プラズマ中で完全に反応生成物が生ずることがあきらかになり、高活性状態での皮膜創製ができる可能性を示した。また、皮膜の皮膜形成プロセスと電気的特性の関係を検討し、以下の結論が得られた。

- (1) ST および STL 粉末の反応プロセスを検討した結果、大気中熱処理および熱分析結果より 950K 付近から  $\text{SrTiO}_3$  への反応が始まり、1300K では完全に反応していることが明らかになった。
- (2) ST、STL 粉末を用いた場合の皮膜構造を検討した結果、溶射距離変化より溶射距離を長くするにつれて、気孔率が大きくなり、溶射皮膜色は灰色から薄い茶褐色になる傾向が見られた。これらは飛行粒子の温度履歴、酸化・還元反応に関係しているものと考えられる。
- (3) ST および STL 粉末を用いた場合の皮膜構造および皮膜形成プロセスを比較した結果、すべての溶射条件において  $\text{SrTiO}_3$  への反応が生じていることが分かった。また、X 線回折結果より  $\text{La}_2\text{O}_3$  添加によるピークの変化は見られなかった。
- (4) ST および STL 溶射皮膜の電気的特性を比較した結果、抵抗率測定より、希土類酸化物である  $\text{La}_2\text{O}_3$  の添加によって原子価制御による不純物欠陥が生じるため、すべての溶射条件において STL 皮膜の抵抗率が低下した。また、比誘電率測定より、 $\text{La}_2\text{O}_3$  の添加によってイオン分極が生じたため、すべての溶射条件において STL 皮膜の比誘電率が増大した。

謝辞：抵抗率および比誘電率測定に協力していただいた大阪府立産業技術研究所の村上義夫氏と、実験に協力された芝浦工業大学学生、鹿嶋将之氏に感謝いたします。

参考文献 省略