

# 先進材料科学・技術研究会

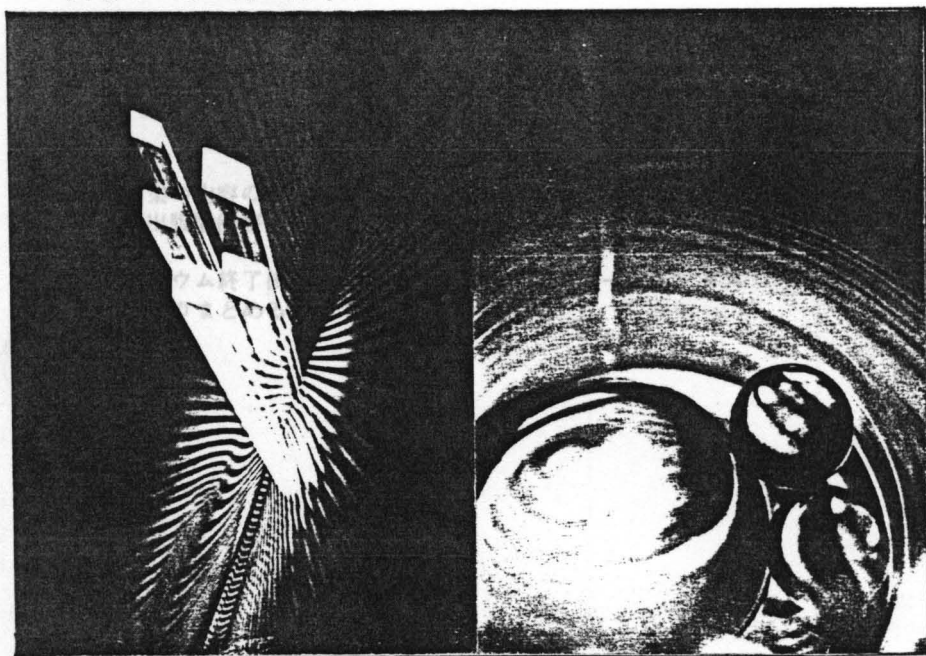
(Advanced Materials Science and Engineering Society)

第1回年次総会・学術シンポジウム

第1回年次総会・学術シンポジウム

講演要旨集

## 講演要旨集



1989. 12. 14-15 川崎市KSP

先進材料科学・技術研究会

(Advanced Materials Science and Engineering Society)

事務局 川崎市高津区坂戸100-1 西304 号213

株式会社ケイエスピー内

TEL. 044(819)2001 FAX. 044(819)2009

先進材料科学・技術研究会  
第1回年次総会・学術シンポジウム

AMSES  
Annual Meeting and Symposia

<日時> 1989年12月14日(木) 15日(金) 9:30~

December 14(Thu) 15(Fri) 9:30~

# 第1回年次総会・学術シンポジウム

<場所> KSPホール / KSP HALL

川崎市高津区坂戸100-1 西3F

TEL.044(819)2001  
WEST 3F 100-1 SAKADO BLDG. PREA150, KU KAWASAKI

## 講演要旨集

デー マ	年次総会 Annual Meeting	シンポジウム Symposia			
		第1セッション 先進材料 Advanced Materials	第2セッション 機能性高分子 Functional Polymeric Materials	第3セッション ジャーナリスト からみた先進材 料の現状と展望 Desirements Presentations	ポスターセッション 先進材料 Advanced Materials
12月14日(木)	14:00~15:00 年次総会 Annual Meeting		9:30~17:30 研究報告	9:30~12:30 研究報告	10:00~19:00 KSPホール・ ホールエ Exhibition
	15:20~17:00 記念講演 Keynote Speech				11:00~13:00 口頭発表 Oral Presentation
	17:30~19:00 懇談会				14:00~15:00 展示時間 Standing Exhibition
15日(金)					9:00~17:30 展示時間 Exhibition

本要旨集の内容の一部あるいは全部を無断で複製すると著作権および出版権侵害となることがありますのでご注意ください。

シンポジウム終了後講演内容をできるだけプロシーディングスとしてとりまとめる予定です。

## 先進材料科学・技術研究会

(Advanced Materials Science and Engineering Society)

事務局 川崎市高津区坂戸100-1 西304 〒213

株式会社ケイエスピー内

TEL. 044(819)2001 FAX. 044(819)2009

(注)12月14日(木)13:00  
Foundation)の高

先進材料科学・技術研究会  
第1回年次総会・学術シンポジウム

AMSES  
Annual Meeting and Symposia

<日時> 1989年12月14日(木)、15日(金) 9:30~

December 14(Thu), 15(Fri) 9:30~

<場所> KSPホール / KSP HALL

川崎市高津区坂戸100-1 西3F

TEL 044 (819) 2211 内線3903

WEST 3F 100-1 SAKADO TAKATSU - KU KAWASAKI

テーマ	年次総会 Annual Meeting	シンポジウム Symposia			
		第1セッション 先進材料	第2セッション 機能性微粒子	第3セッション ジャーナリスト からみた先進材 料の期待と展望	ポスターセッション 先進材料
		Advanced Materials	Functional Fine Particles	Desirements from Journalists	Advanced Materials
12 月 14 日 (木)	14:00~15:00 年次総会 Annual Meeting		9:30~17:30 KSPホール・光 研究報告	9:30~12:30 KSPホール・曙 研究報告	10:00~19:00 KSPホール・ ホワイエ 展示 Exhibition
	15:20~17:00 記念講演 Keynote Speech				11:00~13:00 口頭発表 Oral Presentation
	17:30~19:00 懇親会、「ポスター」表彰	Party, Awards are given			
15 日 (金)		9:30~16:10 KSPホール・曙 研究報告	9:30~16:30 KSPホール・光 研究報告 (つづき)		9:00~17:00 KSPホール・ ホワイエ 展示 Exhibition

(注)12月14日(木)13:00~(財)神奈川高度技術支援財団(Kanagawa High-Technology Foundation)の高度計測センターの見学会を行います。

先進材料科学・技術研究会  
第1回年次総会および学術シンポジウム  
プログラム

12月14日(木)

○シンポジウム第2セッション—テーマ: 機能性微粒子

責任者: 山口 喬(慶応大)、水谷惟恭(東工大)  
吉住素彦(三菱金属)

- 9:30 開会  
セッション1: 粉をライフワークとしている研究者の粉談義
- 9:30 (1) 粉の寸法をはかる  
荒川正文(京都工繊大)
- 10:45 (2) 粉の文化史  
三輪茂雄(同志社大)
- 昼 食 —
- セッション2: 現在第一線で活躍中の研究者の粉体学
- 13:30 (3) セラミック粉体 —現在そして夢—  
山口 喬(慶応大)
- 14:30 (4) 高分子粉体  
大久保政芳(神戸大)
- 15:30 (5) 金属粉体  
吉武正義(福田金属箔工業)
- 16:30 (6) 総合討論  
水谷惟恭(東工大)

○シンポジウム第3セッション—テーマ: ジャーナリストからみた先進材料の期待と展望

責任者: 丸山正明(日経メカニカル)

- 9:30 開会
- 9:30 (1) 金属とセラミックス  
丸山正明(日経メカニカル)
- 10:10 (2) プラスチック  
藤堂安人(日経ニューマテリアル)
- 10:50 (3) 高温超電導  
田島 進(日経超電導)
- 11:30 (4) パネルディスカッション

○「ポスター」による研究発表— テーマ: 先進材料

- 10:00~19:00 「ポスター」展示
- 11:00~13:00 プレゼンテーション (口頭発表)
- 14:00~15:00 スタンディング(ポスターのところで応答)

○先進材料科学・技術研究会第1回年次総会

- 14:30 開会
- (1) 研究会第1事業年度(1989.3.16~11.30)事業報告
- 10:10 (2) 研究会第1事業年度収支実績報告
- (3) 研究会第2事業年度事業計画
- 10:30 (4) 研究会第2事業年度収支予算
- (5) 研究会第2事業年度(1989.12.1~1990.11.30)役員選任

○記念講演

- 15:20 (1) Advanced Processing of Electrical Ceramics  
by Sol-Gel Method  
D. A. Payne (University of Illinois)
- 16:10 (2) 稀土類元素金属—青い空が前にある  
金子秀夫(東海大/東北大)

○懇親会

- 17:30~19:00 「ポスター」奨励賞授与ほか  
T. C. Pitcher (Du Pont Tomy Kevlar)

12月15日(金)

○シンポジウム第2セッション— テーマ: 機能性微粒子

(つづき) 責任者: 山口 喬(慶応大)、水谷惟恭(東工大)  
吉住素彦(三菱金属)

9:30 開会

セッション3: 昔も今も活躍する代表的粉体

9:30 (7) アルミナ

山田興一(住友化学工業)

10:30 (8) カーボンブラック

唐津正典(三菱化成工業)

11:30 (9) Historical Perspective on the Powder to Ceramic Transformation Problem

P. E. Morgan (U.S.A / 日立製作所)

— 昼 食 —

セッション4: 粉体合成ケーススタディ

13:30 (10) ラテックス単分散粒子

笠井 澄(日本合成ゴム)

14:00 (11) 金属粉の形状制御

吉住素彦(三菱金属)

14:30 (12) 水酸化マグネシウムの形状制御

中西圭太(新日本化学)

15:00 (13) アルミナ単分散粒子

池田将基(東工大)

15:30 (14) フラックス利用高アスペクト比粒子

木村敏夫(慶応大)

16:00 (15) 総合討論

水谷惟恭(東工大)

○「ポスター」による研究発表— テーマ: 先進材料

(つづき)

9:00~17:00「ポスター」展示

○シンポジウム第1セッション— テーマ: 先進材料

責任者: 堂山昌男(名大)、宗宮重行(西東京科大)  
長谷川正木(東大)

9:30 開会

9:30 (1) 金属人工格子—多層膜研究の最近の動向

上條 敦(日本電気)

10:10 (2) 超急冷 Nd-Fe-B 磁石の製造研究

古谷嵩司(大同特殊鋼)

10:50 (3) Physical and Chemical Properties of Oriented

Y Ba<sub>2</sub> Cu<sub>3</sub> O<sub>7</sub> Superconductive Thin Films

R. P. H. Chang(Northwestern University)

— 昼 食 —

13:00 (4) ファインスチールの最近の進歩と製造技術

福武 剛(川崎製鉄)

13:40 (5) 選択成長技術とULSIへの応用

伊藤 仁、岡野晴雄(東芝)

14:20 (6) フッ素樹脂の物性、成形法および応用例について

斎藤善孝(三井デュボンフロロケミカル)

— コーヒーブレイク —

15:30 (7) Status and Prospects for Advanced Polymeric Materials

T. C. Pletcher (Du Pont Toray Kevlar)

D.A. Payne

## 記念講演

Department of Materials Science and Engineering, University of Illinois, Urbana, IL 61801, USA, and Research Center for Advanced Science and Technology (RCAST), The University of Tokyo, Japan

日時 1989年12月14日(木) 15:20 ~

場所 KSPホール 曙の間

Recent progress in the sol-gel processing of thin-layer ferroelectrics (0.1-1.0µm) are reported. Particular attention is paid to the low temperature synthesis by polymeric alkoxide routes. Examples are given for  $Pb(Tl, Zr)O_3$  based materials. Factors governing the chemical synthesis and crystallization behavior are discussed. The processing of devices on silicon

(1) Advanced Processing of Electrical Ceramics by Sol-Gel Method

D.A. Payne (Univ. of Illinois)

Data are reported for the evolution of structure, through hydrolysis and condensation reactions, and thermal treatments. Measurements are given for the electrical and optical properties of the thin-layers. Emphasis is placed on the non-linear ferroelectric response characteristics for integrated capacitors on silicon.

(2) 稀土類元素金属 - 青い空が前にある

金子秀夫 (東海大/東北大)

### Key Note Speech

1) Advanced Processing of Electrical Ceramics by Sol-Gel Method

D.A. Payne (Univ. of Illinois)

2) Rare Metals - Blue Sky Ahead

Kaneko, Hideo (Tokai Univ./Tohoku Univ.)



# ADVANCED PROCESSING OF ELECTRICAL CERAMICS BY SOL-GEL METHODS

(Blue Sky Ahead)

D.A. Payne

Department of Materials Science and Engineering, University of Illinois, Urbana, IL 61801, USA, and Research Center for Advanced Science and Technology (RCAST), The University of Tokyo, Japan

Recent developments in the sol-gel processing of thin-layer ferroelectrics (0.1-1.0 $\mu$ m) are reported. Particular attention is paid to the low temperature synthesis by polymeric alkoxide routes. Examples are given for Pb(Ti,Zr)O<sub>3</sub> based materials. Factors governing the chemical synthesis and crystallization behavior are discussed. The processing temperatures were sufficiently reduced for the integration of devices on silicon and gallium arsenide.

Data are reported for the evolution of structure, through hydrolysis and condensation reactions, and thermal treatments. Measurements are given for the electrical and optical properties of the thin-layers. Emphasis is placed on the non-linear ferroelectric response characteristics for integrated capacitors on silicon.

The theory of f-d compounds are the most exciting. The types of behavior of electronic and magnetic properties of the f electronic states. The reflection of the characteristic features of the f electronic states. The various aspects of the magnetic acoustic effects of valence fluctuation compounds with the unstable 4f electronic state have been reviewed. And the de Hass-van Alphen effects due to the cyclotron motion of the conduction electron, focusing on the properties of the heavy Fermion, are also presented.

The second part describes the finer details of the progress of materials and their applications: wide range of electronic, magnetic, electro-mechanical and thermo-magnetic properties. But the description is far from comprehensive and materials experts will find that a number of potentially important materials have been omitted. This is partly due to the limitation of a short time. I hope that the materials discussed here are those that particularly excite you and seem most likely to become prominent in the near future. In conclusion, rare metals have blue sky ahead.



# RARE METALS

(Blue Sky Ahead)

H. Kaneko  
Emeritus Professor of Tohoku University

The new century will witness completely new types of materials. Rare metals and their alloys are the examples of these materials that we may meet in tomorrow's world, the world of the twenty first century. Besides new materials, you may notice quite new processings or uses of these materials.

These predictions are not the result of gazing into a crystal ball, but are based on an appraisal of current research in leading laboratories around the world. However, in discussing the likely materials or processings, it is not enough to consider current research only. In a dynamic world of changing political frontiers, shrinking distances, widening information networks and growing environmental concern, attitudes to the production and use of materials will also radically change.

This lecture is in two main parts. The first describes a popular introduction to the fundamentals and theoretical developments of rare metals and their alloys, avoiding the use of equation of detailed theory. This is because it is useful to consider briefly what it is that gives materials the properties they actually possess, before getting down to the particulars of new materials. The theory of f-d compounds are the most exciting. The special types of behavior of electronic and magnetic properties of f-d compounds are the reflection of the characteristic features of the f electronic states. The various aspects of the magneto acoustic effects of valence fluctuation compounds with the unstable 4f electronic state have been reviewed. And the de Hass-van Alphen effects due to the cyclotron motion of the conduction electron, focusing on the properties of the heavy Fermion, are also presented.

The second part describes the finer details of the progress of materials and their applications: wide range of electronic, magnetic, electro-mechanical and thermo-magnetic properties. But the description is far from comprehensive and materials experts will find that a number of potentially important materials have been omitted. This is partly due to the limitation of a short time. I hope that the materials discussed here are those that particularly excite you and seem most likely to become prominent in the near future. In conclusion, rare metals have blue sky ahead.





# 金属人工格子・多層膜研究の最近の動向

## 第1セッション

日本電気(株) 基礎研究所 上條 敦

テーマ 先進材料 オーダーの膜厚制御を行いながら交互に積層し厚さ

責任者 堂山 昌男 (名大/東大)  
宗宮 重行 (西東京科学技術大/東工大)

長谷川 正木 (東大)

日時 1989年12月15日 (金) 9:30-16:10

場所 K S P ホール 曙の間

### Symposium 1

Theme A. E. (Advanced Materials Appl. Phys. Lett. 54(24), 2481(1989))

Chairs arc Doyama, Masao (Nagoya Univ./Tokyo Univ.)  
Somiya, Shigeyuki (Nishi-Tokyo Univ./TIT)

[3] H. J. G. Dra Hasegawa, Masaki (Tokyo Univ.) 53(8), 3479(1988)

[4] N. N. Baibich et al., Phys. Rev. Lett. 61(21), 2472(1988).

[5] 例えば 権田俊一監修: 人工格子(CNC, 1985), 山本良一: セラミックス  
21, 94(1985)

# 金属人工格子・多層膜研究の最近の動向

日本電気(株)基礎研究所 上條 敦

2種類以上の物質を原子層オーダーの膜厚制御を行いながら交互に積層し厚さ方向に人工的な超周期構造をもたせた人工格子・多層膜の研究が半導体、金属、酸化物などあらゆる材料分野で行われている。金属人工格子に関する報告は1980年頃から急増し、特に磁性人工格子において、Co/Pt, Co/Pdの垂直磁気異方性[1~3], Fe/Crの磁気抵抗効果[4]など、人工格子構造にすることではじめて出現する現象が発見され、基礎的な面ばかりでなく応用上も注目されている。量子効果、低次元効果、界面効果、複合効果などといった人工格子に期待される効果[5]は本来、人工格子の構造(超周期のゆらぎ、界面をはさんでの組成の急峻性や結晶学的な整合性等)を反映するはずであり、これまであまり目が向けられていなかったミクロな構造制御、特にエピタキシャル成長技術が今後ますます重要視されてくるものと考えられる。このために、半導体超格子の成長に必須となっている分子線エピタキシー(MBE)技術の金属あるいは絶縁体系の人工格子成長への展開が不可欠であろう。講演においてはエピタキシャル成長させた金属人工格子・多層膜を中心に、成長技術、トピックスを含めて最近の動向について述べる。

- [1] F. J. A. M. Greidanus et al., Appl. Phys. Lett. 54(24), 2481(1989)
- [2] P. F. Carcia, J. Appl. Phys. 63(10), 5066(1988)
- [3] H. J. G. Draaisma et al., J. Appl. Phys. 63(8), 3479(1988)
- [4] M. N. Baibich et al., Phys. Rev. Lett. 61(21), 2472(1988)
- [5] 例えば 権田俊一監修; 人工格子(CNC, 1985), 山本良一; セラミックス 21, 94(1986)

## Overview of Studies on Metallic Artificial Superlattices and Multilayered Films

Atsushi Kamiyo

Fundamental Research Laboratories  
NEC Corporation

Recent advance of thin film growth techniques permits the fabrication of artificial superlattices and multilayered films consisted of metals, semiconductors and oxides. Attractive features coming from microscopic artificial structures such as quantum effect, low dimensionality, interface effect and hybrid effect stimulate the research and development of new devices and materials. The number of papers on metallic superlattices and multilayered films has rapidly increased since 1980. As regards magnetic films, perpendicular magnetism of Co/Pt, Co/Pd(1-3) and large magnetoresistance effect of Fe/Cr(4) are worthy of note from both fundamental and technological point of view.

It will be more important to grow high quality metallic superlattices because the interesting effects of artificial layered structure are influenced by the atomic scale structures such as the fluctuation of the artificial periodicity and the abruptness of composition profile or crystallographic coherence at the interfaces. This means that molecular beam epitaxy (MBE) technique which is a popular method for the growth of semiconductor (Si, GaAs, ZnSe etc.) superlattices will be used to grow metallic superlattices. Overview of recent studies on epitaxially grown metallic superlattices will be mentioned.

### References

- (1) F.J.A.M. Greidanus et al., Appl. Phys. Lett. 54(24), 2481 (1989)
- (2) P.F. Carcia, J. Appl. Phys. 63(10), 5066 (1988)
- (3) H.J.G. Draaisma et al., J. Appl. Phys. 63(8), 3479 (1988)
- (4) M.N. Baibich et al., Phys. Rev. Lett. 61(21), 2472 (1988)

材料	製造方法	$\theta_r$ (deg)	$\theta_{He(100)}$	$\theta_{He(101)}$	$\theta_{He(110)}$ max (MG Oe)	$\theta_{He(111)}$
NP-8L	蒸着法	6.4 ~ 7.1	4.5 ~ 5.5	7.0 ~ 10.0	3.0 ~ 10.0	5.0 ~ 6.2
NP-8	ホットプレス	6.0 ~ 6.5	3.0 ~ 5.5	14.0 ~ 19.0	7.0 ~ 9.0	5.0 ~ 6.2
NP-6L	蒸着法	5.2 ~ 6.2	3.8 ~ 5.0	7.0 ~ 10.0	4.0 ~ 7.0	5.0 ~ 5.5
NP-6	ホットプレス	4.2 ~ 5.2	3.9 ~ 4.7	14.0 ~ 17.0	4.0 ~ 6.0	5.0 ~ 5.5
NH-14	ホットプレス	7.5 ~ 8.2	6.0 ~ 7.0	10.0 ~ 20.0	12.0 ~ 15.0	7.5 ~ 7.7
NW-35	ホットフォーム	11.2 ~ 13.0	6.5 ~ 12.0	10.0 ~ 20.0	20.0 ~ 40.0	7.5 ~ 7.7

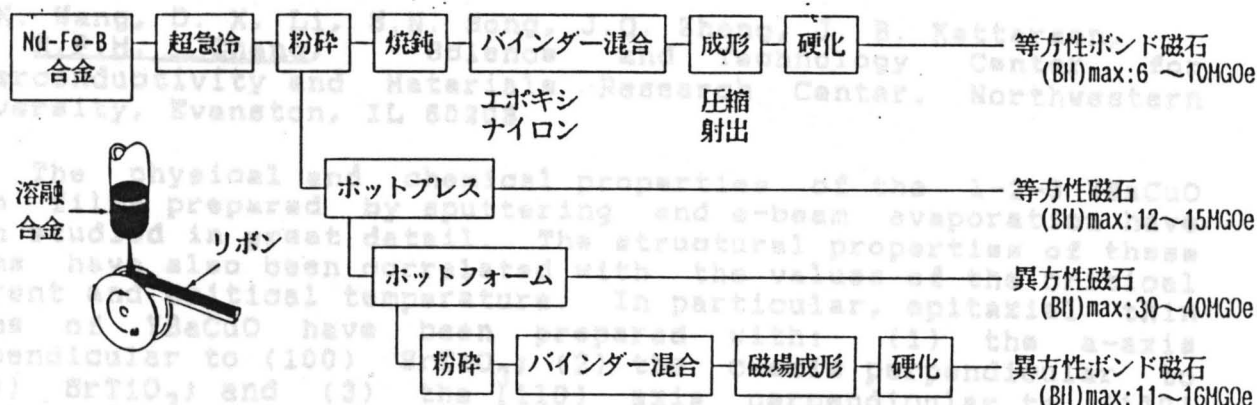
## 超急冷Nd-Fe-B磁石の製造研究

大同特殊鋼(株) 古谷嵩司, 加藤哲男

### 1. まえがき

米国・GM社のDr. Croatにより開発された超急冷Nd-Fe-B粉末は、数十nmの微細な結晶粒から成り優れた磁気特性を示す。この粉末は最初に等方性ボンド磁石に応用され、小型モータを中心に広く使用されている。さらに熱間で加工することにより結晶の滑りを利用し磁気異方性を付与した異方性磁石の開発がなされている。これらの磁石の製造研究の状況と特徴、用途などについて概説する。

### 2. 超急冷Nd-Fe-B磁石の製造方法



### 3. 超急冷Nd-Fe-B磁石の特徴

- 1) 等方性ボンド磁石：射出成形および圧縮成形による技術が開発された。形状任意性や等方性の利点である着磁の自由性などを活かしてステッピングモータ、ブラシレスモータなどに広く使用されている。
- 2) ホットプレスした等方性磁石：700～800℃でホットプレスすることにより真密度に近い磁石が得られ、等方性磁石としては最高の磁気特性を示す。高性能、高トルクモータなどへの応用が進められている。
- 3) ホットフォームした異方性磁石：圧縮歪の方向に磁気異方性を付与する技術が開発され、焼結Nd-Fe-B磁石に匹敵する磁気特性が得られた。またラジアル異方性の薄肉リング磁石の製造が比較的容易となり、広範な応用が期待される。
- 4) 異方性ボンド磁石：ホットフォームした異方性磁石を粉碎し、その粉末を磁場成形する。圧縮成形で15MG0e程度の特性が得られているが、さらに磁気特性の向上が期待される。

表 各種Nd-Fe-B磁石の特性

材質	製造方法	残留磁束密度 Br (kG)	保磁力		最大エネルギー積 (BH) <sub>max</sub> (MG0e)	密度 D (g/cm <sup>3</sup> )
			bHc (k0e)	iHc (k0e)		
NP-8L	圧縮成形	6.4 ~ 7.3	4.5 ~ 5.5	7.0~10.0	8.0~10.0	5.6~6.2
NP-8	ボンド磁石	5.6 ~ 6.5	5.0 ~ 5.5	14.0~16.0	7.0~9.0	5.6~6.2
NP-6L	射出成形	5.2 ~ 6.2	3.8 ~ 4.6	7.0~10.0	5.0~7.0	5.0~5.5
NP-6	ボンド磁石	4.2 ~ 5.2	3.9 ~ 4.7	14.0~17.0	4.0~6.0	5.0~5.5
NH-14	ホットプレス	7.5 ~ 8.2	6.0 ~ 7.0	10.0~20.0	12.0~15.0	7.4~7.7
ND-35	ホットフォーム	11.2 ~13.0	8.0 ~12.0	10.0~20.0	30.0~40.0	7.4~7.7

### 4. あとがき

超急冷Nd-Fe-B粉末からは広範囲な磁気特性を有する磁石が展開される。特に熱間加工磁石は形状任意性も大きく今後の発展が期待される。

## PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF ORIENTED $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ SUPERCONDUCTING THIN FILMS

X. K. Wang, D. X. Li, S.N. Song, J.Q. Zheng, J. B. Ketterson, and R.P.H. Chang, Science and Technology Center for Superconductivity and Materials Research Center, Northwestern University, Evanston, IL 60208

The physical and chemical properties of the 1-2-3  $\text{YBaCuO}$  thin films prepared by sputtering and e-beam evaporation have been studied in great detail. The structural properties of these films have also been correlated with the values of the critical current and critical temperature. In particular, epitaxial thin films of  $\text{YBaCuO}$  have been prepared with: (1) the a-axis perpendicular to (100)  $\text{SrTiO}_3$ ; (2) the c-axis perpendicular to (100)  $\text{SrTiO}_3$ ; and (3) the [110] axis perpendicular to (110)  $\text{SrTiO}_3$ . Films were fabricated using a multilayer deposition technique involving three electron-guns containing Y,  $\text{BaF}_2$ , and Cu under a pressure of  $5 \times 10^{-5}$  Torr of  $\text{O}_2$ . The deposited films, which contained polycrystalline and amorphous regions, were later annealed in a furnace under a flowing  $\text{O}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$  atmosphere. XRD patterns as well as SEM and HREM images confirm that the films are highly oriented, essentially epitaxial. The a-axis oriented film exhibits zero resistance at 90K and a critical current density of  $2.9 \times 10^6 \text{A/cm}^2$  at 4.2K while the c-axis oriented film exhibits a  $T_c$  of 88K and a  $J_c$  of  $0.9 \times 10^7 \text{A/cm}^2$  at 4.2 K; the  $J_c$  values were determined magnetically. The [110]-orientation film shows the sharpest transition with a transition width of 1K and zero resistance at 85K. We have also correlated the chemical composition, substrate orientation, annealing history and microstructure with the resulting superconducting behavior.

### ステルス塗料の着色

ステルスは特有の金属光沢により反射性を抑制され、遠望から探知、認識が困難なものである。従来のステルス塗料は、透明感のある色彩を出現させる方法が開発された。これは、塗料を塗布した物体の表面に、透明な樹脂層を形成させ、樹脂層の光の干渉により反射率を低下させる方法である。従来のステルス塗料は、直流電流を用いて着色と硬化処理の形成を一度に行うことができる。本発表では、交流電流を用いて1回で製造する方法が開発された。

### ステルス化した製鉄プロセス

鋼の製造は、鋼液内の鉄の結晶の方向と大きさおよび析出物により大きく変わる。鋼の製造プロセスは、析出物となるCなどの不純物を溶解して除去させ、鋼液の冷却速度を調整することにより実現される。

熱処理条件は、時間と温度の条件で定義されている。従来の熱処理は、鋼液を冷却速度が約  $10^{-3} \text{K/s}$  の低速で連続的に熱処理を行なう連続製鉄プロセスで実現され、鋼液の冷却速度が調整されている。

## ファインスチールの最近の進歩と製造技術

川崎製鉄（株）技術研究本部 福武 剛

### 1. 緒言

「ファインスチール」は、日本の鉄鋼業が作り出した言葉である。高度成長時代を通じて花形であった鉄鋼材料も、軽薄短小がもてはやされる時代となって、「硬い」、「重い」、「錆びる」など古いイメージが残ったままであった。ファインスチールには、ユーザーの要求に応える形で大きく変身してきている鉄の实情をPRするとともに、より高性能の鉄鋼材料を提供することにより、社会の基礎素材としての鉄の地位を高めたいという関係者の想いがこもっている。

ファインスチールは、従来的一般鋼材にはない機能を持つ材料で、狭義には、特殊鋼、表面処理鋼板などをさすが、広義には、新しい機能を付与した構造材、高性能材で、新しい物質的価値と社会的価値を創造する鉄鋼材料と定義されている。

ここでは、最近のファインスチールの進歩とそれを支える製造技術について紹介する。

### 2. ファインスチール化の方向

ファインスチール化は、従来の鉄鋼材料が持つ欠点を補い、次の分野で高機能化を計ることにより進められている。

機械的機能	: 加工性、強度、焼き付け硬化性、制振制
熱的機能	: 耐熱性、形状記憶合金、熱電素子、極低温材料
化学的機能	: 耐食性、対候性
磁氣的機能	: 軟磁性（方向性、無方向性）、高磁性
意匠性のある表面	: 塗装後の光沢、色調

### 3. ファインスチールの例

#### 超深絞り性高強度鋼板

鋼板は一定の形状にプレス加工されて用いられる場合が多い。複雑な形状の部品を作る場合には、鋼板は苛酷な加工を受ける。加工時には十分変形し、割れなどが生じないことが必要である。加工性のいい材料は、逆に強度が低いのが普通である。自動車製造工程に合わせて、プレス加工後の塗装、焼き付け工程で強度が向上する鋼板が開発されている。

#### Sn量を極限まで低下させた溶接缶用ぶりき

飲料の消費量は、延び続けている。飲料用の容器材料としても多種多様な材料が用いられるようになった。金属缶は、保存性がよい、香が飛ばないなどの理由で種々の飲料に用いられているが、古くから使われているぶりきは、新材料であるアルミ缶の挑戦を受けている。Sn使用量を減らしてコストの低下と同時に缶製造時の溶接性、塗料密着性、耐食性の条件を満たす材料が開発された。鋼板表面にNiめっきを施した後熱処理し、Niと鉄との合金層を形成させ、続いて極薄いSnめっきの後に熱処理を加えることにより粒状のSnを島状に出現させる。

#### ステンレス鋼表面の着色

ステンレスは特有の金属光沢により意匠性を評価され、建築物の外壁材、内装材にも多様されている。単なる金属光沢ではなく、透明感のある色彩を出現させる方法が開発された。これは、適当な条件で電解することにより、表面に酸化クロムの薄層を形成させ、薄層内の光の干渉により呈色させる。インコ法として知られる従来の方法では、直流電流を用いて発色と硬化被膜の形成を2度に分けて行なう2液法であったが、交流電解法により1回で製造する方法が開発された。

### 4. ファイン化した製鉄プロセス

鉄の性質は、鋼板内の鉄の結晶の方向と大きさおよび析出物により大きく変わる。上述の加工性がよく且つ強い鋼板は、析出物となるCなどの不純物を極限まで低下させ、適量の合金元素を加えた鋼を、圧延による加工とその後の熱処理条件を厳密に制御することにより実現した。

熱処理条件は、時間と温度の条件で定義されている。要求にあった厳密な温度制御が、毎分 500~1000 m/minの高速で連続的に熱処理を行なう連続焼鈍プロセスで実現され、良加工性焼き付け硬化性鋼板が製造されている。

ふっ素樹脂の種類、性質、加工方法と応用について

**Selective Growth of Thin Film  
and Its Applications to ULSI Process**

H. Itoh and H. Okano

ULSI Research Center, Toshiba Corporation  
1 Komukai Toshiba-cho, Saiwai-ku, Kawasaki 210, Japan

ABSTRACT

A design rule of ULSI devices becomes to be smaller and smaller in order to get a high degree of integration and a high performance of devices. A reduction of a design rule, however, makes it difficult to maintain high reliability of metallization in ULSI devices, where there appear lines and spaces with a small pitch size and contact holes with a high aspect ratio. On these surface morphology, it is difficult to deposit uniform films with a good step-coverage and to etch films vertically with a high resolution in a ULSI process. So, It is useful to deposit a film on the partial area of substrate to be necessary, that is, selective deposition of thin film. Selective depositions are achieved in the growth of tungsten, aluminum, copper, titanium silicide, and so on.

In the selective deposition, surface reactions make an important role to get a high selectivity and a good film quality. For example, mechanism of tungsten film growth on metals, such as Si and Al, is classified into the following two-step process: (1) the formation of a seed layer, and (2) consequent growth of tungsten film on the seed layer. Even the simpler silicon reduction of  $WF_6$ , the chemical and physical growth mechanism of tungsten film is not yet clear. From the aspect of practical use, however, a precise understanding of the initial stage for chemical vapor deposition of tungsten film is indispensable for controlling the film growth, and ultimately to achieve good quality film.

In this paper, mechanisms for selective depositions of tungsten, copper and so on, and their applications to ULSI process are reported.

## ふっ素樹脂の種類、性質、加工方法と応用について

三井デュポンフロロケミカル (株)

研究開発センター

齋藤 善孝

ふっ素樹脂は、分子中にふっ素原子を含む高分子原料の総称である。この樹脂の中で PTFE (四ふっ化エチレン樹脂) は、依然として最大の需要をもち全体の 60~70% を占める。

この PTFE は、耐熱性、耐薬品性、電気特性、低摩擦性、非粘着性、耐侯性などの多くの特性において優れているのみならず、長年の実績からくる信頼性の高い樹脂である。

しかし、PTFE は、溶融時の粘度が非常に大きく、多くの熱可塑性樹脂の中では極めて大きく、いわゆる溶融成形が出来ない。

この点を改良された樹脂がテトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体 (PFA 樹脂) テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体 (FEP 樹脂) テトラフルオロエチレン-エチレン共重合体 (ETFE 樹脂) その他の共重合体として、PCTFE、ECTFE、PVDF、PVF などがある。

ふっ素樹脂の成形は、PTFE に於いては、圧縮成形を基本とした成形であり、FEP、PFA、ETFE 樹脂に於いては、押出し成形、射出成形、ブロー成形、トランスファー成形、回転成形が等が可能である。

特性については、先に述べた様に種々な優れた特性があるが、圧縮クリープ性、耐磨耗特性については劣る。

この点については、樹脂に充填材を混合することによって改良した樹脂が、多く上市されている。

ふっ素樹脂の応用については、エレクトロニクス、半導体工業、化学工業、自動車工業、建築工業など、広い分野で使用されているが、ほとんど全部の場合が、樹脂の持つ特性の 2~3 を同時に要求される用途に用いられていると云える。

今後の見通しとしては、用途、成形加工に合った材料開発が進むものと考えられる。



## STATUS AND PROSPECTS FOR ADVANCED POLYMERIC MATERIALS

---

T. C. Pletcher  
 DuPont Toray Kevlar, Ltd.  
 Tokyo, Japan

James E. Nottke  
 E. I. DuPont de Nemours & Company  
 Wilmington, Delaware U.S.A.

There is a continuing trend to special polymers designed specifically for select applications. This is enabled by our increasing capability to understand constitutive properties in terms of molecular structure and microstructure and then design and construct new polymers to meet specific needs or specifically modify existing polymers.

"Advanced" polymeric materials are those which have a property, or a combination of properties, that favorably distinguishes them in a particular application from other available polymers. Thus the polymers considered to be "advanced" are continually changing as individual properties, become the limiting factor in the quest to continually improve processes and products.

Because the creation, development and qualification of a new polymer to meet a market need is very time consuming and costly, more and more effort is being directed at improving the incumbent polymer. The challenge is to improve a particular property, while maintaining the other properties critical to the intended application.

I will use specific examples which capture recent key polymer developments ranging from the creation of a new polymeric system to modification of existing polymers.

The continued use of polyethylene for acetabular hip cups in artificial hip prostheses was limited by the creep of polyethylene, which led to loosening of the joint and abrasion of the hip cup surface. This behavior is entirely consistent with predictions based on the well-known failure mechanisms of high density polyethylene. This involves transport of chains directly through crystalline lamellae under the influence of mechanical loads. The known remedy of incorporation chain branches is unacceptable for this application because it inevitably reduces modulus. An examination of the pressure / volume / temperature (PVT) response of UHMWPE indicated the possible formation of a second chain-folded crystalline phase at high pressure and temperature. Experiments led to a new form of UHMWPE that is much more highly resistant to the onset of creep and is being successfully used today in prosthetic applications. This polymer advance is expected to be applicable to other solid-phase-rheology limited polymers.

DuPont, to meet the need for a fiber with the heat resistance of asbestos and the stiffness of glass, created and developed a polymer (i.e., poly phenylene terephthalamide) to meet this need. Technology had to be developed to achieve adequate molecular weight to permit the polymer to be processed into fibers, and for processing a cost effective fiber in the market place. Next, sufficient value-in-use for the fiber had to be found versus incumbents. To support this effort many disciplines were incorporated to develop products to fit into a wide variety of applications.

A third example of physical modification of a polymer to achieve

○シンポジウム第2セッション—テーマ: 機能性微粒子

責任者: 山口 喬(慶応大)、水谷惟恭(東工大)

吉住素彦(三菱金属)

## 第2セッション

12月14日(木)

9:30 開会  
テーマ 機能性微粒子  
セッション1: 粉をライフワークとしている研究者の粉談義  
9:30 (1) 粉の寸法をはかる  
責任者 山口 喬(慶応大)  
10:40 水田 惟恭(東工大)  
山口 素彦(三菱金属)  
セッション2: 現在第一線で活躍中の研究者の粉体半  
日 時 13:30 1989年12月14日(木) 9:30-17:30 —現在そして夢—  
12月15日(金) 9:30-16:30  
14:30 (4) 高分子粉体  
大久保政芳(神戸大)  
場 所 15:30 K S P ホール光の間  
吉武正義(福田金属信工業)  
16:30 (6) 総合討論  
水谷惟恭(東工大)

12月15日(金)

9:30 開会  
セッション3: 昔も今も活躍する代表的粉体  
9:30 (7) アルミナ Symposium 2  
山田興一(住友化学工業)  
Theme Functional Fine Particles  
Chairs Yamaguchi, Takashi (Keio Univ.)  
Mizutani, Nobuyasu (Tokyo Institute of Technology)  
Yoshizumi, Motohiko (Mitsubishi Metal Corp.)  
セッション4: 粉体合成ケーススタディ  
13:30 (10) ラテックス単分散粒子  
笠井 遼(日本合成ゴム)  
14:00 (11) 金属粉の形状制御  
吉住素彦(三菱金属)  
14:30 (12) 水酸化マグネシウムの形状制御  
中西圭太(新日本化学)  
15:00 (13) アルミナ単分散粒子  
池田将基(東工大)  
15:30 (14) フラックス利用高アスペクト比粒子  
木村敏夫(慶応大)  
16:00 (15) 総合討論  
水谷惟恭(東工大)

○シンポジウム第2セッション—テーマ: 機能性微粒子

責任者: 山口 喬(慶応大)、水谷惟恭(東工大)

吉住素彦(三菱金属)

12月14日(木)

- 9:30 開会  
セッション1: 粉をライフワークとしている研究者の粉談義
- 9:30 (1) 粉の寸法をはかる  
荒川正文(京都工繊大)
- 10:45 (2) 粉の文化史  
三輪茂雄(同志社大)
- 昼 食 —
- セッション2: 現在第一線で活躍中の研究者の粉体学
- 13:30 (3) セラミック粉体 —現在そして夢—  
山口 喬(慶応大)
- 14:30 (4) 高分子粉体  
大久保政芳(神戸大)
- 15:30 (5) 金属粉体  
吉武正義(福田金属箔工業)
- 16:30 (6) 総合討論  
水谷惟恭(東工大)

12月15日(金)

- 9:30 開会  
セッション3: 昔も今も活躍する代表的粉体
- 9:30 (7) アルミナ  
山田興一(住友化学工業)
- 10:30 (8) カーボンブラック  
唐津正典(三菱化成工業)
- 11:30 (9) Historical Perspective on the Powder to Ceramic Transformation Problem  
P. E. Morgan (U.S.A / 日立製作所)
- 昼 食 —
- セッション4: 粉体合成ケーススタディ
- 13:30 (10) ラテックス単分散粒子  
笠井 澄(日本合成ゴム)
- 14:00 (11) 金属粉の形状制御  
吉住素彦(三菱金属)
- 14:30 (12) 水酸化マグネシウムの形状制御  
中西圭太(新日本化学)
- 15:00 (13) アルミナ単分散粒子  
池田将基(東工大)
- 15:30 (14) フラックス利用高アスペクト比粒子  
木村敏夫(慶応大)
- 16:00 (15) 総合討論  
水谷惟恭(東工大)

December 14. (Thur.)

9:30 Opening

Section 1

- 9:30 (1) Characterization of Fineparticle M.Arakawa  
10:30 (2) History of Tea-Mill used for Tea-Ceremony S.Niwa

Section 2

- 13:30 (3) Ceramic Powders T.Yamaguchi  
14:30 (4) Polymer Powder M.Okubo  
15:30 (5) Metal Powders M.Yoshitake  
16:30 (6) Summary Discussion N.Mizutani

Electronmicroscopy

Observation on the dispersion state of fine particles in the rubber

Surfacetreatment

December 15. (Fri.)

9:30 Opening

Section 3

- 9:30 (7) Development of Alumina Powder K.Yamada  
10:30 (8) Carbon Black M.Karatsu  
11:30 (9) Historical Prospective on the Powder to Ceramic Transformation Problem P.E.D.Morgan

Section 4

- 13:30 (10) Mono-Sized Polymer Particles by Water Phase Polymerization K.Kasai  
14:00 (11) Particle-Shape Control of Metal Powder and Its Application M.Yoshizumi  
14:30 (12) Shape and Size Control  $Mg(OH)_2$  Particles K.Nakanishi  
15:00 (13) Preparation of Monodispersed Alumina and Barium Titanate Powders M.Ikeda, N.Mizutani  
15:30 (14) Preparation of Ferroelectric Oxide Powders with Large Aspect Ratios by Molten Salt Synthesis T.Kimura  
16:00 (15) Summary Discussion N.Mizutani

# Characterization of Fineparticle

Masafumi Arakawa

1948	<u>particle size measurement</u>	<u>Optical microscopy</u>
	<u>Sedimentation method</u>	<u>Electron microscopy</u>
	[ Wiegner tube Sedimentation balance Werner tube etc.	
	<u>dispersion</u>	
	Dynamic properties of suspension Sedimentation volume etc.	Observation on the dispersion state of fine particles in the rubber
1950	<u>Permeametry</u>	
	<u>Adsorption</u>	
	Surfacetreatment	
1960	<u>Comparison of various method</u>	
	Various. powder	
	ultrafine powder Hisil Aerosil etc.	
	Centrifugal size analyser based on balancing machine	
1965	<u>Bulkiness of fineparticle — Structure of aggregate</u>	
1970	<u>Fundamental factor of fineparticle dianamics.</u>	
	particle size particle interference free volume of particle	
1980	<u>Fluidity of fineparticle</u>	

粉の文化史 (History of tea-mill used for tea-ceremony) 同志社大学工学部 三輪茂雄

From ancient China (Southern Sung Dynasty), budhist monks had intruduced novel rotary quern which was specialized for producing the green tea powder used for tea-ceremony, which was handoperated tea-mill (Chausu 茶磨) and made of a somewhat harder and more beautifl stone than the ordinary querns for cereals. In China, the tradition of tea-ceremony went out of style during the Ming Dynasty (1368-1644 A.D), but in Japan the tradition still survives today. Late the sixteenth century, the tea-ceremony had been all the fashon with the commanders in chief of the Samurai as a status symbol and somtimes Chausu were heirlooms. The ruins of a castle and the ancient battlefields of that period produce an outstanding profusion of evidence related to the tea-mill.

The fact that the tea-mill is very efficient for fine grinding of charcoal for gunpowder, though we cannot have the decisieve proof, it is interesting to guess the secret use for gunpowder production.

中世茶磨年表 (Chronology of CHAUSU)

1300AD	1400AD	1500AD	天正元	1600AD	1700AD
1351 夢窓国師 (建仁寺)	1431 一休禅師 なきあとの かたみに石がなるならば 五輪のだいにちやうすきれかし (骸骨)	1555 武野紹		1622 盤珪禅師	1695 白隠禅師 うす挽き歌信抄 (おたふく女郎粉挽き歌)
1346 虎関師練 (相国寺)		1613 朝倉氏滅亡	1613 竹中半兵衛 (白)	1694 松尾芭蕉	山のすがた
1305 龍泉令淬	1305 一条教房土佐くんだり (こはぎんだりのちゃすがめどの)			1613 お茶壺道中開始	蚕が茶磨の覆いかな 徳川家光
	1351 足利義政五山茶磨徴収				1706 風俗文選
		1573 武田信玄			
				1578 上杉謙信 (足利將軍より密書)	
				1582 織田信長 本能寺	
1319 金沢貞顕書状 (称名寺)	1370 太平記、酒飯論絵詞			1591 千利休 小堀遠州	
				1603 秀吉	
				1616 徳川家康	
1323 新安冲宝船 (茶磨存在)	1543 祇陀院に石きりあり 庭訓往来、遊学往来			1596 鉄砲伝来 (種ヶ島)	
	日葡辞書			1596 月山富田城陥落 (山中鹿之助)	
	guidarin			1662 百姓伝記	
1349 吸江寺茶磨 (現存最古)				1561 川中島合戦 (茶臼山)	1662 百姓伝記 (土民百姓に石臼普及)
					1775 Lavoisier
1350 西洋に火薬				1575 長篠の戦 (茶磨山)	火薬
				1536 大和郡山城筒井順慶集石指令	

## Ceramic Powders

高分子粉体

Takashi Yamaguchi

Faculty of Science and Technology, Keio University

Basic ideas on powder preparation and ceramic processing have been explored extensively, and ceramics is finding wide-spread application in industry. Continuing efforts in science and technology of ceramic processing seem to have resulted in a certain level of achievement, but still many things have to be done from the business point of view. Future development of ceramics will not be guaranteed until reliability and cost problems are solved.

The first part of this talk, in view of these considerations, will begin with the historical perspective of powder preparation and powder processing, followed by analysis of the present status. Then, the future trend will be forecast. Based on these discussions key issues for further development of ceramics will be pointed out.

1) The second part will deal with some recent activities in our lab; analysis of hydrolysis behavior of alkoxides in various solvents, shaping of multi-phase powder compacts by heterogeneous coagulation, and the effect of multiple doping on the microstructure development in ZnO varistor systems.

## 高分子粉体

神戸大学工学部 大久保政芳

We have been studying the syntheses of functional polymer particles by emulsion polymerization and considering their applications. The particles are aggregates of a lot of polymer molecules. Therefore, it is very important and attractive to consider the functionalization of polymer particles from the view point of the "particle design" in addition to idea of "molecular design". In this lecture, I would like to talk about the concept using several topics.

高分子を合成する上での分子設計という概念はすでに定着している。組成、化学構造、分子量、官能基の導入など、どのような分子を目的に合うように設計するかということである。演者らが研究の対象としている乳化重合法を用いて作製される高分子超微粒子は通常数千本の高分子の集合体である。したがって、そこには分子設計の上にさらに集合体としての設計が必要となる。演者らはこれを「粒子設計」という概念でとらえ、高分子超微粒子の機能化論を展開してきた。今回の講演では次に列挙したようないくつかの具体的な話題を通して演者らの考え方を述べてみたい。

- 1) 無乳化剤乳化重合法を用いてのクリーンな高分子超微粒子の合成とそのことによる機能化
- 2) 高分子超微粒子中での官能基の分布制御とそれによる機能化
- 3) シード乳化重合法を用いての2種以上のポリマーからなる複合高分子超微粒子中での異相構造の制御とそれによる機能化
- 4) 通常の球形粒子とは異なる珍奇な異形高分子微粒子の合成とそのことによる機能化
- 5) その他



## Metal Powders

## Development of Alumina Powder

Masayoshi Yoshitake

K. Fukuda Metal Foil &amp; Powder Co., Ltd.

Sumitomo Chemical Co.

The history of the metal powder industry is said to have started with the production of metal powder for pigment in Germany at the end of the 19 century. So from the historical viewpoint, metal powder is not a new material. However, because metal powder is fine particles, this can be mixed with other materials and compounded for industrial use. In recent years, metal powder has been attracting a great deal of attention as a compound material. Furthermore, studies of the properties and production methods of various kinds of fine metal powder have recently been going ahead.

However, high performance properties have

There are various kinds of production methods of metal powder, but here I will explain the production processes and the powder characteristics of those production methods which are basic and have been widely used in industry including

- 1 Mechanical Pulverization Method,
- 2 Electrolysis Method,
- 3 Reduction Method,
- 4 Atomization Method.

Production of metal powder has increased along with the expansion of uses of powder metallurgy. Here, I will briefly introduce the main use, powder metallurgy, and also introduce compound materials with actual examples which are expected to be developed in the near future.

Because fine metal powder has specific characteristics different from metals, this has been watched. However, because there are still various outstanding points for its handling and because of the high prices, it still needs more time before it becomes practical to use it. Here, I will report the outstanding points for the production of fine copper powder and also the powder characteristics.

report presents these manufacturing processes and various alumina properties.

## Development of Alumina Powder

Koichi Yamada

Sumitomo Chemical Co.

Alumina has been used as a raw material for a long time, because of its excellent mechanical, electric, thermal, and chemical properties and also low price.

At first a smelting grade alumina produced by the Bayer process was used as a ceramic grade.

However, high performance properties have been required for the application of sparking plug, IC-substrates, cutting tools, translucent tubes, bio-ceramics or refractories.

To meet that requirement, alumina should be (1) high purity, (2) fine powder, (3) sharp particle size distribution, (4) agglomeration free and (5) sphere.

Therefore various alumina powders such as low soda, submicron, high purity, and/or shape-controlled powder have been developed using not only the Bayer process but also thermal decomposition of ammonium alum or ammonium dowsonite and hydrolysis of aluminum alkoxide (sol-gel method).

This report presents these manufacturing processes and various alumina properties.

1. カーボンブラックとは？  
カーボンブラックの歴史
2. 工業的製造方法・プロセス
3. 粉体のハンドリング
4. 用途・応用の概要

(現状と期待)

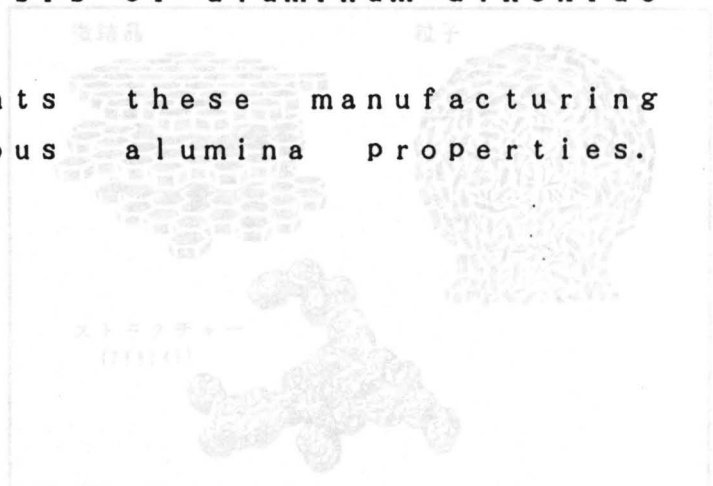


FIG: CARBON BLACK PARTICLE

# カーボンブラック Carbon Black

(三菱化成(株)炭素事業部) 唐津 正典  
Masanori Karatsu  
Mitsubishi Kasei Corporation

Carbon Black is a form of carbon produced by incomplete combustion or thermal cracking of gaseous hydrocarbon compounds. We Mitsubishi Kasei Corporation (MKC) produce a lot of types of carbon black and these blacks are used industrially in wide applications, e.g., as reinforcing filler in automotive tires or as pigment in printing inks, plastics and paints. The black pigment is almost always carbon black, and extremely fine crystalline carbon particles make up this carbon black. Its history, production process, applications and dream for the future are introduced in this symposium.

火の発見と共に生まれ、火の利用（光・熱）に際しては人を困らせたに違いない“Soot”＝「すす」は、人類の歴史と文化を伝える、重要な墨やインキとして活用され紀元前の記述を今日に残しています。その後印刷技術の発展と共に利用が拡大し1864年米国で天然ガスを原料として工業化が始まりました。そして、その商品名から「すす」は、カーボンブラックと言う命名を受け、以後大量生産が開始されました。1900年代に入り自動車産業がスタートすると、このカーボンブラックがゴム配合材として驚異的な補強性を持つ事が発見され、自動車タイヤ用として需要が顔料からゴム用主体に移りました。2回の戦争と自動車の伸びは合成ゴム工業を巨大化し現在では、年間国内でこのカーボンブラックが70万トン以上も生産され利用されています。

カーボンブラックは炭化水素原料を高温で不完全燃焼または熱分解して製造され、前述のゴム用及び、インキ、樹脂着色、塗料の黒色顔料として当社では、約100種の銘柄を生産販売しております。この黒色炭素粉は、極めて細かい（10～300 nm）粒子からなり、特異なストラクチャー構造を形成しており、粒子径・ストラクチャーの違いが、補強特性・黒色度・分散性他を変化させています。この点で「すす」とカーボンブラックは同じ炭素でも物理的・化学的に大きな差があり、今後もさらに新しい用途、機能のために研究開発が続けられる粉体であると言えます。

特に最近では、ポリマーへの導電性付与剤、さらに電子分野にも多く活用され我々の生活に密着した用途拡大が徐々に行われています。これは、磁気記録材やIC部品、電池の分野であり、カーボンブラックの持つ電気的な特性を研究・応用された商品です。

この様に、古いながら、今後も多くの用途に期待される「真っ黒い」粉体＝カーボンブラックについて次の順でご紹介申し上げます。

## 1. カーボンブラックとは？

カーボンブラックの歴史

## 2. 工業的製造方法・プロセス

## 3. 粉体のハンドリング

## 4. 用途・応用の概要

(現状と期待)

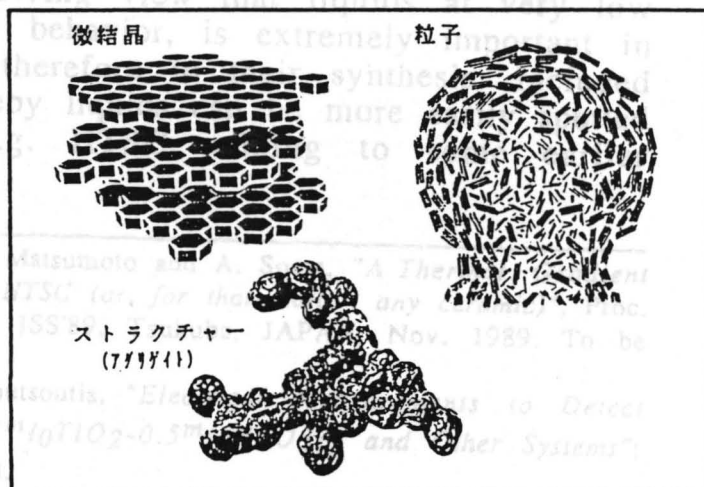


FIG: CARBON BLACK PARTICLE

## Historical Perspective on the Powder to Ceramic Transformation Problems

Peter E. D. Morgan  
Rockwell Inter., USA/Hitachi

Every one now accepts the intimate connection between precursor powders and finished ceramic properties. Thus the powder synthesis must anticipate the sintering and grain growth mechanisms which produce the ceramic. However the mechanisms of sintering in real powder bodies generally remain somewhat obscure, forty years of intensive effort to understand them notwithstanding.

This is mainly because most easy probes of sintering (whether concerning ultrafine or more ordinary powder) such as density, porosity change and/or distribution, and grain growth etc. are average measurements, while we know from optical, SEM, TEM, etc. that very local effects control each local region of the compact in an unknown overall statistical way. As an example, the long realized (Kingery and Francois) pore grain co-ordination dependence of pore shrinkage (or pore growth!), naturally connecting shrinkage with grain growth, in a hitherto much neglected relationship, has had a recent and important revival (Lange and Kellett) putting us on guard again as to the complexity of dealing with sintering phenomena. What it does reveal clearly is that we can hope better to appreciate parts of the process even as we still cannot, perhaps, yet expect complete understanding.

Returning to the average measurements, we see that we do not know, and are unable to exactly deconvolute, these results into the complex statistical local behavior that has been, in fact, obscured by the averaging.

In this authors opinion, mechanisms of sintering in real powder compacts are still undecided (although the weight of evidence moves increasingly towards some kind of "boundary diffusion" in most cases). It is well understood that boundary behavior is super sensitive to impurities and so to the purity of starting powders and their controlled doping.

In the spirit of further understanding the constituent parts of sintering I will present an evolving view that liquids at very low levels, or liquid like boundary behavior, is extremely important in the sintering of powders and therefore to their synthesis. Included will be a new approach<sup>(1)</sup> whereby liquids can be more easily spotted in very complex ceramics e.g. HTSC, adding to some earlier approaches<sup>(2,3)</sup>.

(1) P. E. D. Morgan, M. Okada, T. Matsumoto and A. Soeta, "A Thermal Gradient Technique for Accelerated Testing of TI-HTSC (or, for that matter, any ceramic)". Proc. 2nd. Intl. Symp. on Superconductivity, ISS'89, Tsukuba, JAPAN, Nov. 1989. To be published by Springer-Verlag.

(2) P. E. D. Morgan and M. S. Koutsoutis, "Electrical Measurements to Detect Suspected Liquid Phase in the  $Al_2O_3-1^m/10TiO_2-0.5^m/10NaO_{1/2}$  and Other Systems"; Comm. Am. Ceram. Soc. 69 C254, (1986).

(3) W. W. Ho and P. E. D. Morgan, "Dielectric Loss to Detect Liquid Phase in Ceramics at High Temperature"; Comm. Am. Ceram. Soc. 70 C209, (1987)

Mono-sized Polymer Particles by water phase polymerization  
 Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.  
 Kiyoshi Kasai

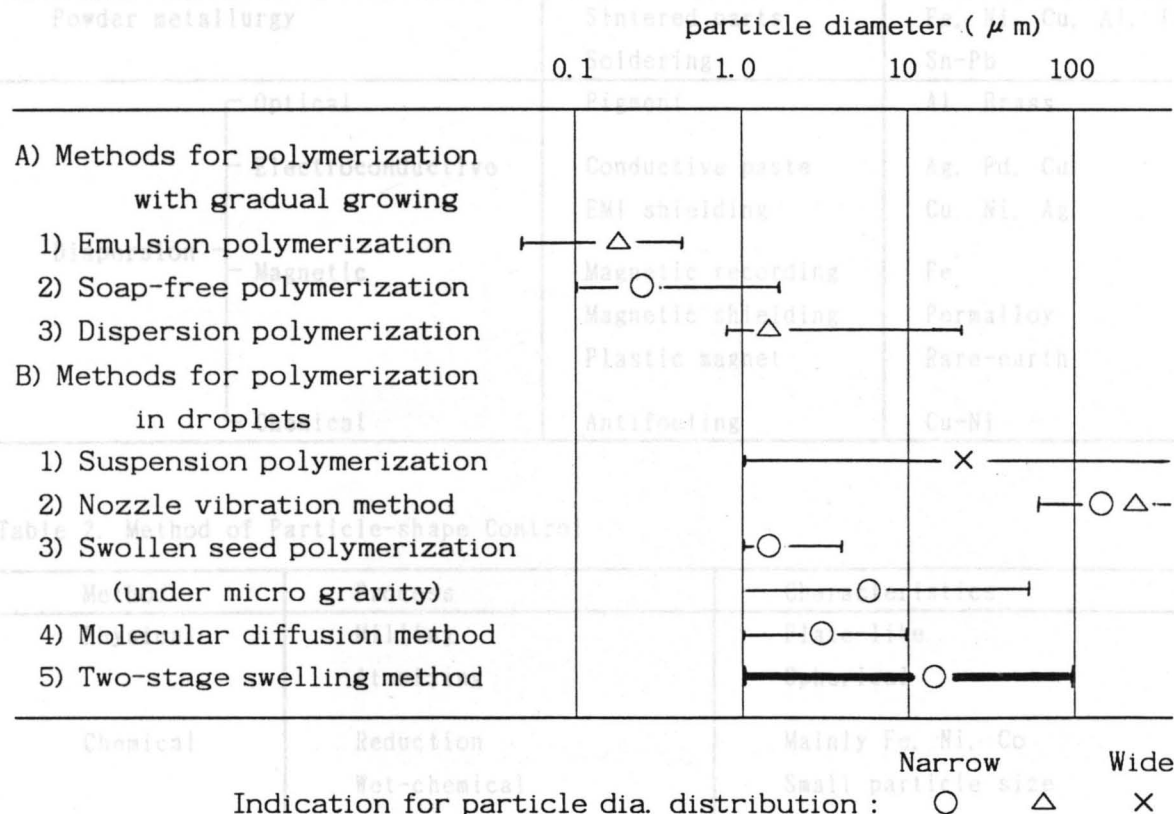
The typical methods for the preparation of polymer particles are emulsion polymerization and suspension polymerization. These are widely applied for industrial production and are developed to fine technologies.

The technical trends of polymer emulsions directed mainly to molecular design. But from now on, particle design will have much importance.

As for particle design of polymer emulsion, control of particle diameter, distribution of diameter, organic/inorganic composed particles and shapes of particles are important. At this presentation, I will review some new methods for the preparation of polymer particles on the view points of particle size and it's distribution, especially for mono-sized polymer particles.

The preparation methods for polymer particles can be classified into two types, A) Methods for polymerization with gradual growing and B) Methods for polymerization within monomer droplets. Many attempts are now going on, to obtain large particles with methods A) or to obtain mono-sized particles with methods B). Among them, two-stage swelling method seems to be the most successful one. Some interesting anomalous shaped polymer particles were obtained also with method B).

Fig. Polymerization methods and particle diameter achieved



# Particle-shape Control of Metal Powder and Its Application

Motohiko Yoshizumi  
Central Research Institute of  
Mitsubishi Metal Corporation

The usage of metal powder is, as shown in Table 1, classified into two groups. One is for the raw material of powder metallurgy, in which the powder is finally sintered and its shape-control is not much paid attention. The other application is usage in dispersion state, that is, the metal powder is dispersed in plastics and the particle-shape control is more important.

Typical particle-shapes of metal powder are fibrous, spherical, plate-like or cubic. The method to produce these kinds of particle shape is shown in Table 2. Generally one method is effective to prepare one kind of particle shape.

Recent development of particle-shape control is hybrid method, namely, the substrate powder is used and the surface of the substrate-powder is coated with metal. Although the metal for this method is limited to Cu, Ni, Fe, Co, Ag, Au and Pd, the particle-shape (and size too) can be altered by selecting the substrate from a variety of powder, inorganic or organic.

Here some of the applications of particle-shape-controlled metal powder is first shown and then the applications of hybrid powder are described.

Table 1. Application of Metal Powder

Classification	Application	Example
Powder metallurgy	Sintered parts Soldering	Fe, Ni, Cu, Al, Ti Sn-Pb
Dispersion	Optical Pigment	Al, Brass
	Electroconductive Conductive paste EMI shielding	Ag, Pd, Cu Cu, Ni, Ag
	Magnetic Magnetic recording Magnetic shielding Plastic magnet	Fe Permalloy Rare-earth
	Chemical Antifouling	Cu-Ni

Table 2. Method of Particle-shape Control

Method	Process	Characteristics
Physical	Milling	Plate-like
	Atomizing	Spherical
Chemical	Reduction	Mainly Fe, Ni, Co
	Wet-chemical	Small particle size
Hybrid	Electroless plating	Cu, Ni, Fe, Co, Ag, Au, Pd

# Shape and size control of $Mg(OH)_2$ particles and Barium Titanate Powders

(Shinnihon Chemical Industry  
Co.,) Keita Nakanishi

## 1. INTRODUCTION

The effects of raw powder characteristics on properties of final ceramic products have been recognized in various fields. Fine  $Mg(OH)_2$  particles are used for silicon steel and fire retardant. These uses require large sized (ca. 0.5-1 $\mu$ m), monodispersed and plate shaped particles.

The shape of  $Mg(OH)_2$  is commonly hexagonal plate and its crystal habit varies from thin plate to thick prism with preparation processes.  $Mg(OH)_2$  particles are manufactured generally in three ways. One is precipitating with alkali from sea water or brine. The other is aging these particles in autoclave at elevated temperatures (100-200°C). And another is hydrating magnesia. It is difficult to control their shape and size with precipitating or aging technique because of their low solubility in water (1.9mg/l at 18°C).

In contrast to the first two methods, hydration technique allows convenient control producing a wide variety of crystal habits and sizes by hydrating dead burned magnesia with magnesium salts. Slow rate of the reaction enables the growth of particles and the presence of magnesium salts controls the thickness of hexagonal plates<sup>1)</sup> (as shown in Fig.1). The mechanism regulating crystal habits appears to be caused by the difference of surface energy between crystallographic planes and by the effects of anions, binding OH layers.

Fig.1  $Mg(OH)_2$  particles<sup>1)</sup>

- a) thin plate
- b) prism



Fig.1. SEM of amorphous  $Al(OH)_3$  powder

Fig.2. Average particle size and geometrical standard deviation

Fig.3. Fraction of unagglomerated particles versus content of

1) K.Nakanishi et al., Seramikkusu Ronbunshi, 97, 683-689 (1989).

## Preparation of Monodispersed Alumina and Barium Titanate Powders

Masaki Ikeda and Nobuyasu  
Mizutani

Faculty of Engineering, TIT

### 1. INTRODUCTION

The effects of raw powder characteristics on properties of final ceramic products have been recognized in various applications. The spherical unagglomerated powders with a narrow size-distribution have been produced by several methods. We have already prepared oxide powders such as  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  doped  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  and PZT by controlled hydrolysis of metal alkoxides.

However, unagglomerated powders of oxides such as  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{BaTiO}_3$ , etc., could not be prepared in the similar way. Hydrolysis of these alkoxides resulted in agglomerates or gels, or gave no precipitates. A new technique was developed and based on the control of hydrolysis in a mixed solvent of n-octanol and acetonitrile.

### 2. EXPERIMENTAL

Amorphous monodispersed  $\text{AlOOH}$  powders were prepared by hydrolysis of n-octanol-acetonitrile solution of aluminum tri-sec-butoxide. The alkoxide was dissolved in n-octanol and water in a mixed solvent of n-octanol and acetonitrile. Hydroxypropyl-cellulose was added as a dispersant to the former solution. Two solutions were mixed rapidly using a magnet-driven stirrer. The precipitates were centrifuged after 1 hr aging.

Similar results were obtained by hydrolysis of Ba-Ti double alkoxide. However, no dispersant was necessary. The double alkoxide solution was synthesized by dissolving barium into the solution of titanium tetra-iso-propoxide.

### 3. RESULT AND DISCUSSION

Figure 1 shows typical  $\text{AlOOH}$  powders prepared with 0.05 mol/l  $\text{Al}(\text{O-sec-Bt})/0.05$  mol/l  $\text{H}_2\text{O}$  and 0.2 g/l HPC in 60 vol% octanol-40 vol% acetonitrile solution. The average particle size is 0.19  $\mu\text{m}$  and the geometrical standard deviation is 1.18.

The volume ratio of n-octanol to acetonitrile influenced morphology of resultant particles. Larger acetonitrile volume percent yielded less agglomerated and smaller particles, however, excess acetonitrile led to wider particle size-distribution, shown in figures 2 and 3. The concentrations of HPC and water and the temperature also affected shape and size of particles.

The growth rate was rather high and 90 % of particle growth was completed within initial 5 min.

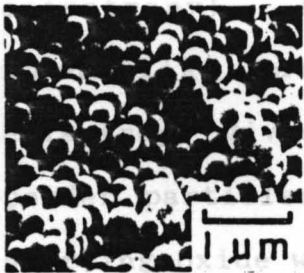


Fig.1. SEM of amorphous  $\text{AlOOH}$  powder

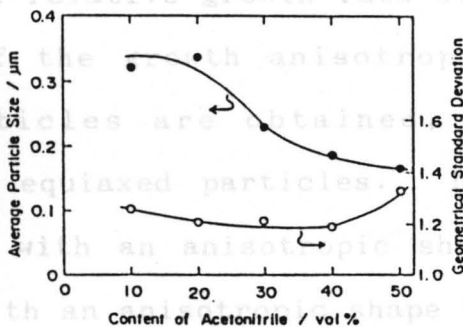


Fig.2. Average particle size and geometrical standard deviation versus content of acetonitrile in solution

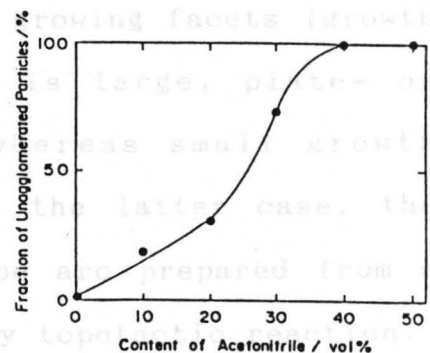


Fig.3. Fraction of unagglomerated particles versus content of acetonitrile in solution



Preparation of Ferroelectric Oxide Powders with Large  
Aspect Ratios by Molten Salt Synthesis

(Keio Univ.) Toshio Kimura

Molten salt synthesis is one of the methods for preparing complex oxide powders with shape anisotropy. Reactant oxide or carbonate mixtures are heated with salt above its melting point. The solubilities of starting and product oxides in salt are usually quite small, so that liquid and solid phases coexist during the process. The liquid phase accelerates complex oxide formation and particle growth. In this paper we review the morphology development of ferroelectric oxide particles ( $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ,  $\text{PbNb}_2\text{O}_6$  and  $\text{BaTiO}_3$ ).

When constituent oxides are heated in molten salt, complex oxide particles develop by two stages: the formation of complex oxide particles and particle growth. During the formation process, the supersaturation of the complex oxide is large because of the presence of constituent oxides, resulting in particles with small aspect ratios. After the constituent oxides are consumed, the supersaturation decreases and particles grow by the Ostwald ripening mechanism. Faster growing faces disappear and the slowest growing facets develop. Particle shape is determined by the relative growth rate of growing facets (growth anisotropy). If the growth anisotropy is large, plate- or needlelike particles are obtained, whereas small growth anisotropy gives equiaxed particles. In the latter case, the powder particles with an anisotropic shape are prepared from a starting oxide with an anisotropic shape by topotactic reaction.

●金属系、セラミックス系の新素材の開発動向 日経メカニカル編集 丸山正明

①金属系新素材

代表的な金属系新素材には、形状記憶合金、水素吸蔵合金、アモルファス合金などの機能性合金があり、同合金の登場は、多くの技術者に新素材の効果を印象つけた。

第3セッション

この3者とも1980年代初頭の「新素材」ブームの一連の新素材のブームの主役となったもの。研究そのものはかなり前から行われていたが、工業材料としての利用を目指した研究開発は70年代に主に行われ、その後の応用開発の準備となっている。

テーマ ジャーナリストから見た先進材料の期待と展望

形状記憶合金の実用化の特徴は、新素材の有用性をユーザーに啓蒙しながら工業化を進めることにある。責任者は丸山正明（日経メカニカル）

日時 1989年12月14日（木） 9:30-12:30

場所 KSPホール曙の間

同研究を突き詰めて行くうちに、形状記憶効果の魅力の解析がなされ、逆に利用しない手はないとの結論が出され、形状記憶合金の工業化研究が始まった。今から考えれば、かなり初歩的な応用実験も同時に始まり、工業材料としての性能の向上に役立った。材料開発と応用開発がともに両輪の様に作用しあって、開発を促進した。

応用第1弾は82年に登場した玩具だった。形状記憶合金メーカーにとっては、玩具とはいえ開發生産につながる応用品であり、貴重な応用品になった。工業用途としての最初の応用例は82年9月に製品化された乾燥保管庫のシャッターの自動開閉用アクチュエータ。

量産品への採用の第1号はエア・コンディショナの吹き出し口の方向を上下に変える、ルーバーのアクチュエータであった。83年の採用例である。このころから、電子レンジの喚起用ダンパのアクチュエータ、乗用車のSymposium 3のカバーを開閉するアクチュエータと次々き採用例が広がっていった。現在では主な採用例だけで20点以上に達している。

Theme ラ: Desirements and Prospects for Advanced Materials from Journalists

Chair Maruyama, Masaaki (Nikkei Mechanical)

セラミックスが80年代初頭の「新素材」ブーム時に工業材料として登場、応用開発を促した。耐熱性、耐摩耗性などが従来のセラミックスを大幅にしのぐ「ファイン・セラミックス」として期待されたが、ぜい性材料の使い方を確立していく作業が当初、予想したものより難問で、実用化は難航した。

④窒化ケイ素

ファイン・セラミックスあるいはエンジニアリング・セラミックスの代表格である窒化ケイ素は、耐熱性治具などの多品種少量品から実用化が始まり、ぜい性設計技術の進歩に伴って、着実に応用品を増やしていった。実用化の大きな節目となったのは、ターボチャージャーのロータ羽根車であった。85年に乗用車の1車種に採用され、次第に採用車種を増やし、現在では採用しているエンジン型式を採用すれば、自動的に採用されるまで、汎用化している。採用車種数は6車種以上になっている。また、89年には他の自動車メーカーも採用、現在二つの自動車メーカーが採用している量産品にまで成長している。実用化のポイントが金属との接合であることは有名。金属主体の機械に組み込まれるには、金属とのマッチングが重要であることを示唆している。

●金属系、セラミックス系の新素材の開発動向 日経メカニカル編集 丸山正明

### ①金属系新素材

代表的な金属系新素材には、形状記憶合金、水素吸蔵合金、アモルファス合金などの機能性合金があり、同合金の登場は、多くの技術者に新素材の効果を印象つけた。

この3者とも1980年代初頭の「新素材革命」と呼ばれた一連の新素材のブームの主演となったもの。研究そのものはかなり前から行われていたが、工業材料としての利用を目指した研究開発は70年代に主に行われ、その後の応用開発の準備となっている。

### ②形状記憶合金

形状記憶合金の実用化の特徴は、新素材の有用性をユーザーに啓蒙しながら工業化を進めなくてはならない、“先駆者”としての苦勞をした点であろう。

形状記憶合金の中核を占めているチタンニッケル合金。同合金の工業材料としての開発は、紆余(うよ)曲折があった。最初は成分がチタンとニッケルであることから、耐食性に優れた合金が目標となった。同合金は特異な形状記憶効果を示すことが既に知られていたため、ある部品形状に加工する際の“障害”に形状記憶効果がなると考えられた。この結果、最初は形状記憶効果を消失させる研究が行われた。

同研究を突き詰めて行くうちに、形状記憶効果の魅力の解析がなされ、逆に利用しない手はないとの結論が出され、形状記憶合金の工業化研究が始まった。今から考えれば、かなり初歩的な応用実験も同時に始まり、工業材料としての性能の向上に役立った。材料開発と応用開発がともに両輪の様に作用しあって、開発を促進した。

応用第1弾は82年に登場した玩具だった。形状記憶合金メーカーにとっては、玩具とはいえ開生産につながる応用品であり、貴重な応用品になった。工業用途としての最初の応用例は82年9月に製品化された乾燥保管庫のシャッタの自動開閉用アクチュエータ。

量産品への採用の第1号はエア・コンディショナの吹き出し口の方向を上下に変える、ルーバーのアクチュエータであった。83年の採用例である。このころから、電子レンジの喚起用ダンパのアクチュエータ、乗用車のフォグランプのカバーを開閉するアクチュエータと次々き採用例が広がっていった。現在では主な採用例だけで20点以上に達している。

### ③セラミックス系新素材

窒化ケイ素や炭化ケイ素、ジルコニアなどの構造用セラミックスが80年代初頭の新素材革命時に工業材料として登場、応用開発を促した。耐熱性、耐摩耗性などが従来のセラミックスを大幅にしのぐ“ファイン”・セラミックスとして期待されたが、ぜい性材料の使い方を確立していく作業が当初、予想したものより難問で、実用化は難航した。

### ④窒化ケイ素

ファイン・セラミックスあるいはエンジニアリング・セラミックスの代表格である窒化ケイ素は、耐熱性治具などの多品種少量品から実用化が始まり、ぜい性設計技術の進歩に伴って、着実に応用品を増やしていった。実用化の大きな節目となったのは、ターボチャージャーのロータ羽根車であった。85年に乗用車の1車種に採用され、次第に採用車種を増やし、現在では採用しているエンジン型式を採用すれば、自動的に採用されるまで、汎用化している。採用車種数は6車種以上になっている。また、89年には他の自動車メーカーも採用、現在二つの自動車メーカーが採用している量産品にまで成長している。実用化のポイントが金属との接合であることは有名。金属主体の機械に組み込まれるには、金属とのマッチングが重要であることを示唆している。

## プラスチックの産業・技術動向（エンプラを中心に）

日経ニューマテリアル編集 藤堂安人

### 1 需給

1988年のプラスチック全体の生産量は1100万t強。このうち、熱可塑性プラスチックが900万t強。エンプラについては44万t程度とみられる。特殊エンプラについてみるとさらに少なく2000t程度。88年は高景気を受けて軒並10%を越える伸び。エンプラはここ数年2桁成長を続けている。

### 2 価格

汎用プラスチックについては、需給逼迫と原料価格の影響を受けて高騰気味。エンプラは過当競争から価格は下げ気味。特にポリフェニレンサルファイドや液晶ポリマーの低価格攻勢が続いている。

### 3 技術動向の代表的な流れ

- ① ポリマーアロイの流れが顕著。汎用側からは高性能化、高級側からは低価格化を狙う。
- ② カスタマーズグレード化が進展。ユーザーの強い希望。さらに、開発期間の短縮も強く求められている。
- ③ 自動車の高級化に伴う、プラスチックの採用の拡大。
- ④ O A 機器への採用の拡大。例えば、ハウジングとシャーシの一体化など。
- ⑤ 電子部品の表面実装化の進展とそれに使う高耐熱性エンプラの開発。
- ⑥ 家電やAV機器の高級化志向の高まりと特殊プラスチックの採用。例えば、制振材料など。

### 4 その他の産業動向の代表的な例

- ① グローバル化。海外への生産拠点移管に対する対処。欧米に生産拠点を確立して現地日本法人に供給。N I E S 諸国に生産拠点を持って、日本へ供給など、様々な動き。
- ② 巨大化学メーカーのリストラクチャリング（再構成）の進展。買収による品揃えの強化、汎用部門の売却など。
- ③ 汎用プラスチックの世界的な増産機運と供給過剰の懸念。エンプラでもポリカボネートなどはかなりの増産計画。
- ④ 加工メーカーの再編。樹脂メーカーの川下戦略と組立メーカーの川上戦略。
- ⑤ 環境問題の深刻化。欧米では立法化が進み、分解性プラスチックの使用を義務づけ。日本でも研究会発足。
- ⑥ リサイクル化の検討本格化。環境問題に関連。

# 高温超電導

(Poster Session)

日経超電導 編集長 田島 進

テーマ

先進材料

(Advanced Materials)

88年年末から起こった高温超電導材料フィーバは、最初のランタン系から、イットリウム系、ビスマス系、タリウム系の三つに材料開発が進み、現在でも超電導になる臨界温度 $T_c$ が高い新材料開発が進んでいます。と同時に、イットリウム系、ビスマス系、タリウム系の三つのセラミックスに対して、線材・テープ化技術、デバイス化技術という応用開発を目指した開発も活発化しており、実用化への見通しが明らかになりつつあります。

急速に進んだセラミックス系高温超電導材料の現状を整理し、今後の展開を大胆に展望してみたいと考えております。

日時

1989年12月14日

11:00-13:00

場所

西7F 701号室

展示説明 (Standing)

日時

1989年12月14日

(木)

14:00-15:00

場所

KSPホールホワイエ

表彰 (Awards)

日時

1989年12月14日

(木)

17:30-

場所

KSPホールホワイエ

ポスター発表(学士課程)

No	テーマ Theme	発表者・所属 Name
<b>ポスターセッション</b>		
B-1	水熱法による高力チタンイオン膜基板上への BaTiO <sub>3</sub> 薄膜の調製 Preparation of Polymeric Film Substrate by Hydrothermal テーマ 先進材料	○作野秀郎、林 幹生*、柳 承乙、 石沢伸夫、吉村昌弘 製作所* ○H.Barano, M.Hayashi*, S.Yoo, N.Ishizawa, N.Yosimura TIT, Murata Mfg.Co.Ltd*
B-2	酸化ケイ素系 (Advanced Material) 顕像法の開発 展示 (Exhibition)	○井上雅博、金 誠映、加藤晋二、 内田 希、植松敬三、斎藤勝一 長岡技術科学大 ○M.Inoue Nagaoka Univ.Tech.
B-3	銅を含まないBi系超伝導体と の急速反応に 日時 1989年12月14日 (木) 10:00-19:00 12月15日 (金) 9:00-17:00 場所 K S Pホールホワイエ	○成台毅、石沢伸夫、 伊藤泰明*、中川善兵衛、吉村昌弘 東工大工材研、神奈川工大* ○K.Nagase Tokyo Inst.Tech.
B-4	高温高圧水中における希土類添加ジルコニ アセラミックスの相転移 Phase Transi doped Zirconia Temperature and High-Pressuer Water 日時 1989年12月14日 (木) 11:00-13:00 場所 西7F 701号室	○水野朝郎、鈴木康雄、八島正知*、 藤原泰典*、石沢伸夫*、吉村昌弘* 東工大工材研* ○T.Nagatome, Y.Suzuki, M.Yajima*, T.Noma*, N.Ishizawa*, M.Yoshimura, Meiji Univ., Tokyo Inst.Tech.*
B-5	動的相転移観察 展示説明 (Standing) 日時 1989年12月14日 (木) 14:00-15:00 場所 K S Pホールホワイエ	○鈴木加代子、加藤浩一郎、内野研二 上智大 Sophia University
B-6	Y-Ba <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-x</sub> による水蒸気の吸収 Absorption of water vapour in 表彰 (Awards) 日時 1989年12月14日 (木) 17:30- 場所 K S Pホールホワイエ	○高瀬和彦*、井上誠二、石沢伸夫、 伊藤泰明*、吉村昌弘 東工大工材研、神奈川工大* ○K.Takase*, S.Inoue, N.Ishizawa, Y.Ikuma*, M.Yoshimura Tokyo Inst.Tech., Kanagawa Inst.Tech.*

「ポスター」発表(学士課程)

No	テーマ Theme	発表者・所属 Name
B-1	水熱法による高分子フィルム基板上へのBaTiO <sub>3</sub> 薄膜の調整 Preparation of BaTiO <sub>3</sub> Thin Film on Polymeric Film Substrate by Hydrothermal Method	○伴野秀邦、林 幹生*、柳 承乙、石沢伸夫、吉村昌弘 東工大工材研、村田製作所* ○H.Banno, M.Hayasi*, S.Yoo, N.Ishizawa, N.Yosimura TIT, Murata Mfg,Co.Ltd*
B-2	窒化ケイ素顆粒及び成形体の内部構造直接観察法の開発	○井上雅博、金 鎮映、加藤善二、内田 希、植松敬三、斎藤勝一 長岡技術科学大 ○M.Inoue Nagaoka Univ.Tech.
B-3	銅を含まないBi系超急冷フィルムと銅板との急速反応による超伝導厚膜の作製	○長瀬和博、成台鉉、石沢伸夫、伊熊泰朗*、中川善兵衛、吉村昌弘 東工大工材研、神奈川工大* ○K.Nagase Tokyo Inst.Tech.
B-4	高温高熱水中における希土類添加ジルコニアセラミックスの相変態挙動 Phase Transformation of Rare-Earth-doped Zirconia Ceramics in High-Temperature and High-Pressuer Water	○永留朝郎、鈴木康雄、八島正知*、野間竜男*、石沢伸夫*、吉村昌弘* 明治大、東工大工材研* ○T.Nagatome, Y.Suzuki, M.Yajima*, T.Noma*, N.Ishizawa*, M.Yoshimura, Meiji Univ., Tokyo Inst.Tech.*
B-5	緩和型強誘電体結晶の動的分域観察	○鈴木加代子、加藤浩一郎、内野研二 上智大 ○K.Suzuki Sophia University
B-6	Y Ba <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> O <sub>7-x</sub> による水蒸気の吸収 Absorption of water vapour In Y Ba <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> O <sub>7-x</sub>	○高瀬和彦*、井上誠二、石沢伸夫、伊熊泰朗*、吉村昌弘 東工大工材研、神奈川工大* ○K.Takase*, S.Inoue, N.Ishizawa, Y.Ikuma*, M.Yoshimura Tokyo Inst.Tech., Kanagawa Inst.Tech.*
M-7	水熱電気化学法によるバリウム鉄複酸化物の成膜 Preparation of Barium Iron Complex Oxide Film by Hydrothermal-Electrochemical Method	○M.Nakata*, S.E.Yoo, M.Hayasi*, N.Ishizawa, N.Yosimura Tokyo Inst.Tech., Murata Mig,Co.Ltd*

「ポスター」発表(修士課程)

No	テーマ Theme	発表者・所属 Name
M-1	加熱水素処理下によるSiO <sub>2</sub> -GeO <sub>2</sub> ガラス中での還元種の生成(光ファイバーOH損失の前駆体) Formation of Reduced Species in SiO <sub>2</sub> -GeO <sub>2</sub> Glasses Heat-treated under Hydrogen Atmosphere	○粟津浩一、川副博士、山根政之 東工大 ○K.Awazu, H.Kwazoe, M.Yamane, Tokyo Inst.Tech.
M-2	アルゴンクラスターにおける構造の揺らぎ	○広川 載泰、松岡洋史、松井正顕、堂山昌男 名古屋大 ○T.Hirokawa Nagoya University
M-3	Bi-Sr-Ca-Cu-Oの高Tc相の単相化	○伊藤 哉、松井正顕、堂山昌男 名古屋大 ○H.Ito Nagoya University
M-4	アモルファス及び結晶In <sub>2</sub> Se <sub>2</sub> の電子構造と電気的性質 Electric Structure and Electric Properties of Amorphous and Crystalline In <sub>2</sub> Se <sub>2</sub>	○金子修一、渡辺裕一*、川副博司、山根政之 東工大、長岡技科大* ○S.Kaneko, Y.Watanabe, H.Kwazoe, M.Yamane, Tokyo Inst.Tech., Nagaoka Univ.Tech.*
M-5	Ion Exchange in Fluoride Glasses	○近藤裕巳、横尾俊信、作花清夫 京大化研 ○Y.Kondo, T.Yoko, S.Sakka Kyoto University
M-6	FCC-Fe/Cu多層膜の磁気異方性	○三谷誠司、土井一英、松井正顕、堂山昌男 ○S.Mitani Nagoya University
M-7	水熱電気化学法によるバリウム-鉄複酸化物の成膜 Preparation of Ba-Fe Complex Oxide Film by Hydrothermal-Electrochemical Method	○中津雅治、柳 承乙、林 幹生*、石沢伸夫、吉村昌弘 東工大工材研、村田製作所* ○M.Nakatsu, S.E.Yoo, M.Hayasi*, N.Ishizawa, N.Yosimura Tokyo Inst.Tech., Murata Mfg,Co.Ltd*



No	テーマ Theme	発表者・所属 Name
M-8	水熱反応によるヒドロキシアパタイト微結晶の形態制御 Morphology Control of Hydrooxy-apatite Film Crystals by Hydro-thermal Reaction	○須田洋幸、岡本健吾*、石沢伸夫、吉村昌弘 東工大工材研、三菱鉱業セメント* ○H.Suda, K.Okamoto*, N.Ishizawa, M.Yoshimura Tokyo Inst.Tech., Mitsubishi Mining&Cement Co.Ltd*
M-9	積層型PLZT透明磁器デバイスを用いたカラーディスプレイ	○常盤光作、井手千佳、内野研二 上智大 ○K.Tokiwa Sophia University

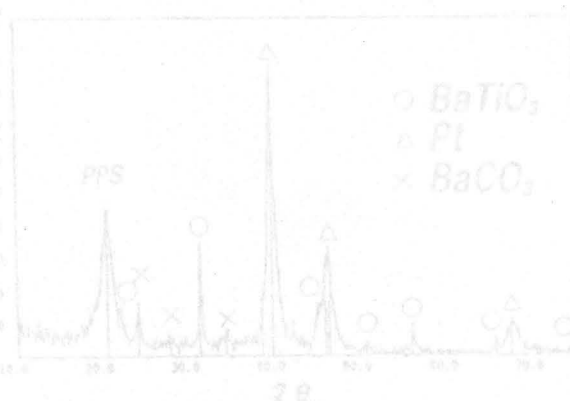
「ポスター」発表(博士課程)

No	テーマ Theme	発表者・所属 Name
D-1	$\text{Nd}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x)_{14}\text{B}$ (M=3d遷移金属など)における添加金属のFeサイト占有率と磁気特性の変化	○土井正晶、松井正顕、堂山昌男 名古屋大 ○M.Do Nagoya University
D-2	形状記憶性ユニモルフを利用したキープリレー	○呉 基栄、古田 淳、内野研二 上智大 ○Ki-Yung OH Sophia University

「ポスター」発表(一般)

No	テーマ Theme	発表者・所属 Name
S-1	Formation of Chromium Carbide and Its Effect on the Toughening-Behavior in SiC Whisker/ $Al_{2-x}Cr_xO_3$ Composite	○Ai-Kang Li Industrial Technology Research Inst. (Taiwan China)
S-2	チタン酸アルミニウムの結晶構造と熱膨張異方性 Crystalline Structure and Thermal Expansion Anisotropy of Aluminum Titanate	○大矢 豊、中川善兵衛、 東工大工材研 ○Y.Ohya, Z.Nakagawa
S-3 賞希望なし	溶射拡散法による金属間化合物層の生成とその応用	○沖 幸男、蒲地一嘉、合田 進 近畿大 ○S.Oki Kinki University
S-4	Effects of the $Al_2O_3$ - $Bi_2O_3$ Ratio of the Starting Mixture on the Composition, Microstructure and Mechanical Properties of Mullite Produced by Reaction Sintering	○P.D.D. Rodrigo Univ. of Moratuwa (Sri Lanka)
S-5	Phase Transformation Characteristic of Nano-sized $ZrO_2$ - $Al_2O_3$ Composite Powder	○J.L.Shi, Z.X.Lin, T.S.Yan Shanghai Inst. of Ceramics, Academia Sinica (China)
S-6	Mullite Composites and Their Applications for Adiabatic Engine	○Q.M.Yuan, Z.F.Yang, Q.Lin Tianjin University (China)

処理後の生成膜について、薄膜 X 線回折、SEM 観察を行った。  
 【実験結果】生成した薄膜は非常に滑らかな表面を持ち、干渉色を呈している。  
 又、薄膜 X 線回折によれば、Ti スパッタ膜を薄くした場合には  $BaTiO_3$  の薄膜が単相で得られるが、厚くした場合は  $TiO_2$ 、 $BaCO_3$  (X: 0.1~0.2) と思われる物質も生成する。他の CVD 法、スプレー法などでは結晶化させるのに高温が必要なのに対し、水熱法では低温で結晶性薄膜が直接得られる点で優れている。図は、PPS 上に 10 分、Ti 30 分スパッタしたものを 120℃ で水熱処理した薄膜の X 線回折図形であり、120℃ でという低温ながらほぼ単相で結晶性の  $BaTiO_3$  薄膜が得られていることがわかる。



## 水熱法による高分子フィルム基板上への BaTiO<sub>3</sub> 薄膜の調製

(東工大工材研・(株)村田製作所\*) ○伴野秀邦, 林 幹生\*, 柳 承乙, 石沢伸夫, 吉村昌弘

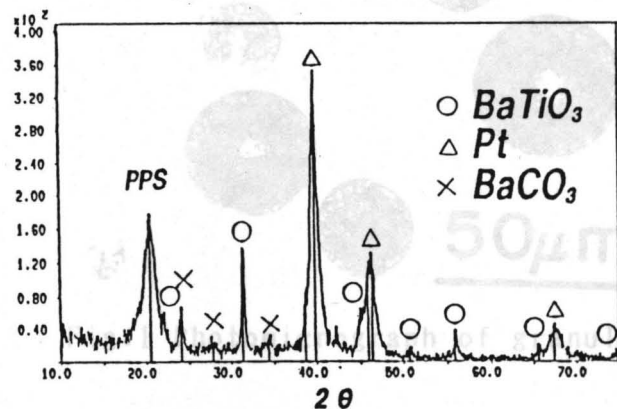
Preparation of BaTiO<sub>3</sub> Thin Film on Polymeric Film Substrate  
by Hydrothermal Method

○Hidekuni Banno, Motoo Hayashi\*, Seung-Eul Yoo, Nobuo Ishizawa, and Masahiro Yoshimura (Research Laboratory of Engineering Materials T. I. T., Murata Mfg. Co. Ltd\*)

【緒言】BaTiO<sub>3</sub> は強誘電性, 圧電性, 半導性などの特性をいかし, コンデンサ, フィルタ, サーミスタなどに応用されている。最近, 我々はBaTiO<sub>3</sub> 薄膜を水熱法により200℃以下で合成する方法を開発した。この方法を応用して, 今回高分子フィルム基板上にBaTiO<sub>3</sub> の結晶性薄膜を調製できたので報告する。高分子フィルム基板として, 耐熱性, 耐薬品性, 電気特性など優れた特性を有するPPS (ポリフェニレンサルファイド) を用いた。

【実験方法】化学エッチングしたPPS基板 (厚さ125μm) 上に高周波スパッタリング装置を用いてまずPt, つぎにTiをスパッタした試料について, オートクレーブを用い室温から180℃, 飽和蒸気圧の条件下で60分水熱反応を行った。処理溶液は, 0.5N Ba(OH)<sub>2</sub>・8H<sub>2</sub>O水溶液を用いた。処理後の生成膜について, 薄膜X線回折, SEM観察を行った。

【実験結果】生成した薄膜は非常に滑らかな表面を持ち, 干渉色を呈している。又, 薄膜X線回折によれば, Tiスパッタ膜を薄くした場合にはBaTiO<sub>3</sub> の薄膜が単相で得られるが, 厚くした場合はTiO<sub>2-x</sub> (X: 0.1~0.2) と思われる物質も生成する。他のCVD法, sol-gel法などでは結晶化させるのに高温が必要なのに対し, 水熱法では低温で結晶性薄膜が直接得られる点で優れている。図は, PPS上にPt10分, Ti30分スパッタしたものを120℃で水熱処理した薄膜のX線回折図形であり, 120℃という低温ながらほぼ単相で結晶性のBaTiO<sub>3</sub> 薄膜が得られていることがわかる。



## 窒化ケイ素顆粒及び成形体の内部構造直接観察法の開発

(長岡技科大) ○井上雅博、金 鎮映、加藤善二  
内田 希、植松敬三、斉藤勝一

## 1. 緒言

粉末成形体中に含まれる不均一性や気孔などの欠陥は、その一部が焼結後にも残り、セラミックスの様々な特性を低下させる原因となる。高性能セラミックスの作製における原点は、均一な顆粒を用いて、できるだけ欠陥の少ない成形体を得ることである。そのためには顆粒や成形体中の微小欠陥を適切に評価し、その情報を成形プロセスに反映させるための手段を開発することが必要不可欠である。

本研究は、屈折率の等しい媒質界面では光の散乱が起こらないことに着目し、成形用顆粒中の微小欠陥の新しい評価法を提案するものである。モデルとしては窒化ケイ素顆粒及び成形体を用い、これらにそれと同程度の屈折率を持つ液体を浸透させることにより透明化させ、光学顕微鏡によりその内部構造を直接観察した。

## 2. 実験

試料粉末として窒化ケイ素顆粒（NKK製）を用いた。これに、ヨウ化メチレンに45wt%程度黄リンを溶解させた液体（ $n=1.89$ ）を浸透させ、透過型光学顕微鏡を用いて内部構造を直接観察した。比較のため顆粒の研磨面をSEMで観察した。次にこの顆粒を圧力20MPaで一軸成形後、静水圧プレスを行って試料成形体とした。この成形体を0.2mm程度の厚みまで削り、ヨウ化メチレンに75wt%程度黄リンを溶解させた液体（ $n=2.00$ ）に含浸させ、真空デシケータ中で10分間脱気した後、顆粒と同様の観察を行った。

## 3. 結果

図1に、浸液を浸透させた顆粒の顕微鏡写真を示す。顆粒の中央に見られる白い部分が内部欠陥である。成形体においても同様に微細構造を観察することができた。当日は本方法の原理や特徴について詳しく発表する。

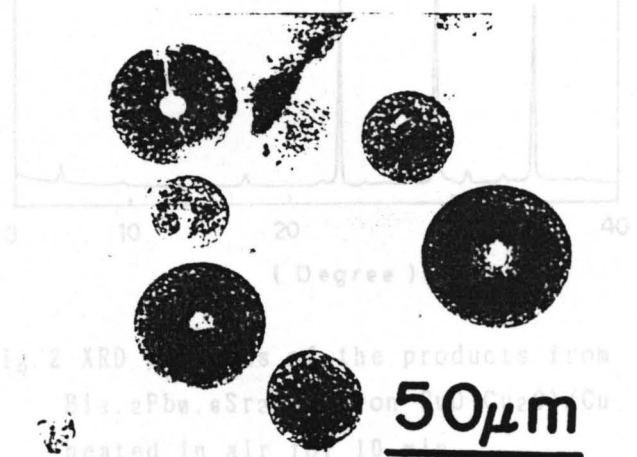


Fig.1 Photomicrograph of granule

銅を含まないBi系超急冷フィルムと銅板との  
急速反応による超伝導厚膜の作製

(東工大 工材研, 神工大) ○長瀬和博, 成 台鉉, 石沢伸夫  
伊熊泰郎, 中川善兵衛, 吉村昌弘

【緒言】 Bi系超伝導体の作製には、様々な作成法が用いられているが、融体超急冷法は、組成を均一にできる、組成の選択性が広い、あるいは、緻密な膜を得られるなどの特徴を持っている。しかし、従来は超伝導組成の融体、超急冷して厚膜とする方法であった。我々は、銅を含まない融体試料を超急冷した厚膜を、表面酸化させたCuO (Cu<sub>2</sub>O) / Cu基板の上に載せ、急速に反応させることにより、Bi系超伝導体厚膜を作成するプロセスを開発した。本研究では、この系に対してPbを添加して、その影響を検討した。

【実験】 純度99.99%のBi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub>と99.9%のSrCO<sub>3</sub>, PbOの所定量を混合し、空气中にて800℃で12hの仮焼後、粉碎してCIPにより棒状に成形した。この棒状試料をアークイメージ炉で熔融し、双ローラー(2000rpm)で超急冷して、厚さ20μmの厚膜試料を得た。純度99.99%の銅板を800℃で1時間の熱処理後、そのまま放冷して酸化させた。この銅板の上に急冷厚膜をのせ所定の温度の炉中で熱処理することで合成した。

【結果と考察】 X線回折の結果、急冷厚膜はほぼ非晶質であったが、これとCuOとの反応によって、合成温度が830~855℃では10分間の反応で、3.0nm相が生成することがわかった。しかし、これより高い温度では2.5nm相が主となり、低い温度では試料厚膜と銅板の反応が起こらなかった。

このPbを含んだの試料、T<sub>c</sub>(end)は840℃、10分間の合成で82Kを示した。さらに実験条件及びプロセスの適正化を行うことで、高T<sub>c</sub>相生成の可能性を追求する。

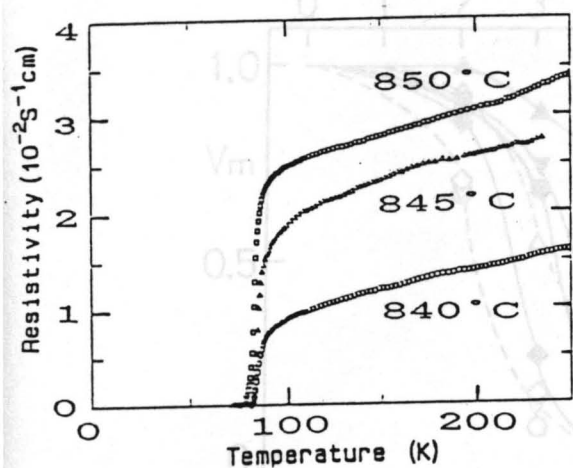


Fig. 1 Resistivity of the products from Bi<sub>3.2</sub>Pb<sub>0.8</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>O<sub>y</sub> on CuO(Cu<sub>2</sub>O)/Cu heated in air for 5 min.

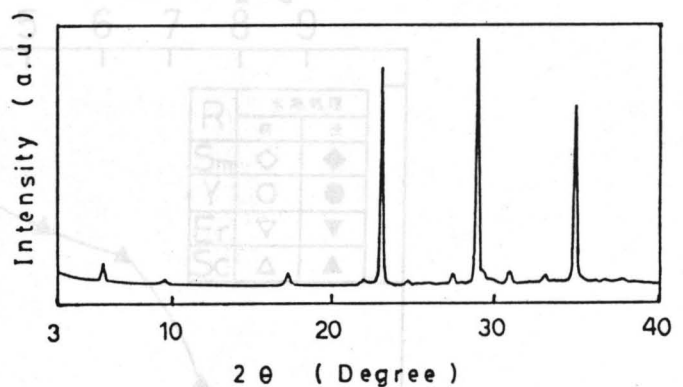


Fig. 2 XRD patterns of the products from Bi<sub>3.2</sub>Pb<sub>0.8</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>O<sub>y</sub> on CuO(Cu<sub>2</sub>O)/Cu heated in air for 10 min.

# 高温高压水中における希土類添加ジルコニアセラミックスの相変態挙動

(明治大・工、東工大・工材研\*)<sup>0</sup>永留 朝郎、鈴木 康雄、八島 正知\*、野間 竜男\*、石澤 伸夫\*、吉村 昌弘\*

Phase Transformation of Rare-Earth-doped Zirconia Ceramics in High-Temperature and High-Pressure Water

Research Laboratory of Engineering Materials, Tokyo Inst. Tech. and Faculty of Engineering, Meiji Univ.

**1. 緒言** Y-TZPの高強度・高靱性にとって、正方晶(t)→単斜晶(m)の応力誘起変態が重要である。しかしY-TZPは100~300°Cでt→m変態を起こし、著しい強度劣化を示す。この低温劣化はOH<sup>-</sup>により促進される。従来の低温劣化の研究では安定化剤の濃度が不均一な焼結体を用いられることが多かったが、本研究では、アークメルトした均一なR-TZP(R=Sm, Y, Er, Sc)試料を用い、OH<sup>-</sup>の効果を強調するために高温高压水中で処理してその相変態挙動を調べた。

**2. 実験方法** ZrO<sub>2</sub>と希土類酸化物(R<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)を混合、ペレット化し、アークイメージ炉で融解した。このアークメルト試料を10分間粉碎して得られた粉末を高温高压水中(200°C、100MPa、12h)で処理した。

**3. 実験結果** 粉末X線回折による処理前後の単斜晶の体積分率(V<sub>m</sub>)は図1のようになった。アークメルト試料を10分間粉碎した出発試料中のV<sub>m</sub>は、図1(破線)に示すようにRO<sub>1.5</sub>濃度が増加するにつれて減少している。この減少の割合は、Sm, Y, Er, Scではほぼ一致しているがScでは約2 mol%高濃度側にずれていた。これらを高温高压水中で処理すると、図1(実線)に示すようにいずれの試料でもV<sub>m</sub>は増大しt→m変態が水により促進されることがわかった。その割合はSm<Y<Er<Scの順で大きくなり、イオン半径の小さなR<sup>3+</sup>を添加した試料ほど変態しやすいことがわかった。

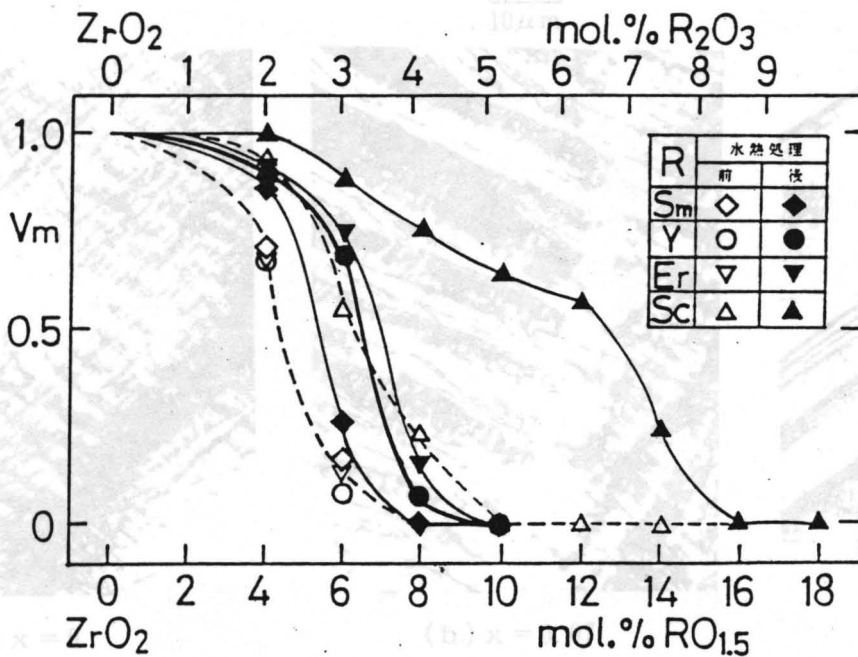


図1. 水熱処理前後での単斜晶の体積分率(V<sub>m</sub>)の変化

緩和型強誘電体結晶の動的分域観察

上智大理工 鈴木加代子, 加藤浩一郎, 内野研二

高誘電率コンデンサ材料として、最近特に注目されているのが複合ペロブスカイト酸化物。我々は、 $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ ,  $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ などを中心に、ランダムなイオン配列を有する酸化物の示す高い誘電率、誘電緩和現象の発現機構について、研究を行っている。研究の一環として、この種の酸化物結晶の動的分域観察を行った。

従来、分域の観察には、光学顕微鏡あるいは電子顕微鏡が使用されてきた。しかしながら、通常の光学顕微鏡では、倍率 $10^3$ が限界といわれ、その倍率では像が暗く、また収差除去用液体のために温度を変化させたり、試料に電界を印加することはできない。また電子顕微鏡も操作の繁雑さに加えて、電界印加が難しい。我々は低倍率の対物レンズと高分解能CCD(東芝製, 1K-C20A)を組み合わせることによって、倍率1300倍以上で非常に明視野の顕微鏡を完成した。試料と対物レンズ間距離が充分にとれるので、昇温用サンプルホルダの取り付けも、電界印加も容易である。加えて、VTRとの結合によって、1/25秒ごとの強誘電分域のダイナミカルな応答をとらえることができる。

今回は、フラックス法で作製の容易な $(1-x)Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3-xPbTiO_3$ 系単結晶を試料に用いた。モル分率 $x$ の増加につれて $x=0.1$ 近傍に、菱面体晶と正方晶のモルフォトロピック相境界があり、強誘電相-常誘電相転移は散漫なものから徐々にシャープなものに移る。図1に相図を示す。図2(a)-(c)は、 $x=0, 0.07, 0.095$ の室温における分域写真を示す。紡錘状の細かい分域は、 $x$ の増加につれて、徐々に大きくなり、分域壁もシャープに観察されるようになる。電界印加時の分域反転過程については、 $x=0.095$ 試料では $BaTiO_3$ などと同様に、シャープな分域壁が直線のまま移動するのに対して、 $x=0$ 試料では、分域反転の前線はあいまいな曲線で形状を変化させながら移動する様子が観察された。

結論として、相転移の散漫さ、誘電緩和性は強誘電的分域の動的挙動と密接な関係があることがわかった。

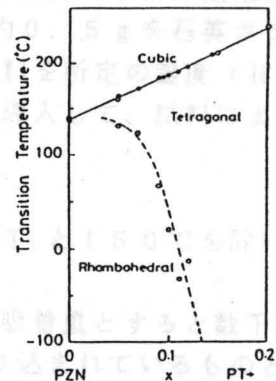
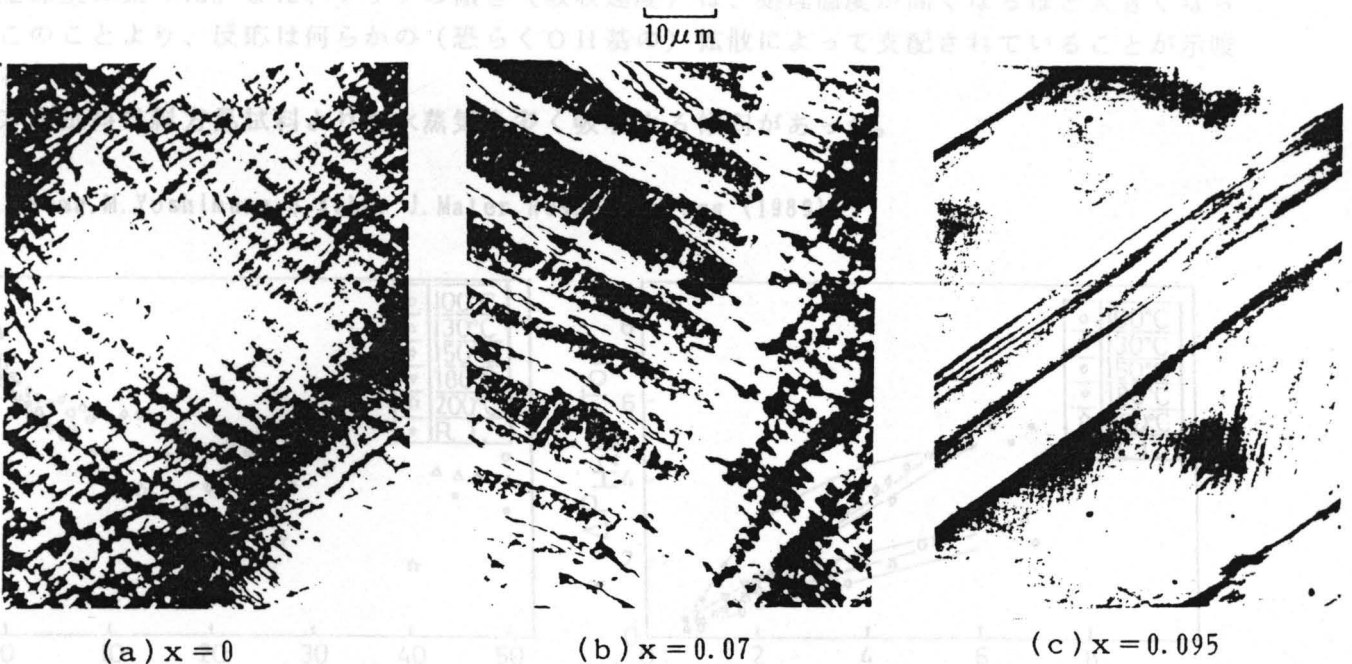


図1 (1-x)PZN-xPT系の相図

図2 (1-x)PZN-xPT系の分域写真



(a)  $x=0$

(b)  $x=0.07$

(c)  $x=0.095$

YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>による水蒸気の吸収

(東工大・工材研, 神工大) ○高瀬和彦\*, 井上誠二、石沢伸夫  
伊熊泰郎\*, 吉村昌弘

Absorption of water vapour in YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>

○K. Takase\*, S. Inoue, N. Ishizawa, Y. Ikuma\*, and M. Yoshimura

(Research Laboratory of Engineering Materials, Tokyo Institute of Technology,  
Faculty of Engineering, Kanagawa Institute of Technology\*)

【目的】 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>は水によって容易に分解されることが知られている。また、大気中に放置しただけでも水蒸気の影響を受けて構造が乱れたり、特性が劣化したりすると言われている。ところが、水蒸気との反応性については報告があまりない。そこで本研究では種々の温度で、YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>による水蒸気の吸収挙動を調べた。

【実験方法】 Y-Ba-Cuシュウ酸塩共沈粉末(セイミケミカル社製)を原料に固相反応法で合成したYBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>(O<sub>2</sub>気流中、950℃で焼成)の粗粒約0.5gを石英ガラス製の反応管に入れ、閉鎖循環系(容積15l、5cm<sup>3</sup>)に接続した。試料を所定の温度(R.T.~200℃)で保持した後、系内に水蒸気(PH<sub>2</sub>O=16 Torr)を導入して、試料による水蒸気吸収を圧力の変化で測定した。

【結果と考察】 図1は斜方晶試料による水蒸気吸収曲線である。R.T.と150℃を除いては、温度が高いほど吸収量および吸収速度ともに大きいことがわかる。

この吸収量は、YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>の1式量当り数%にも及び、表面吸着量とすると数千層にも相当する。したがって水蒸気は、試料内部(格子内、粒界等)に取り込まれているものと考えられる。

図2は吸収量を処理時間の平方根に対してプロットした図である。プロットは、室温以外ではほぼ直線上に乗った。また、グラフの傾き(吸収速度)は、処理温度が高くなるほど大きくなった。このことより、反応は何らかの(恐らくOH基の)拡散によって支配されていることが示唆される。<sup>1)</sup>

正方晶試料は斜方晶試料よりも水蒸気を多く吸収する傾向があった。

1) Y. Ikuma, M. Yoshimura, S. Kabe, J. Mater. Res., in press (1989)

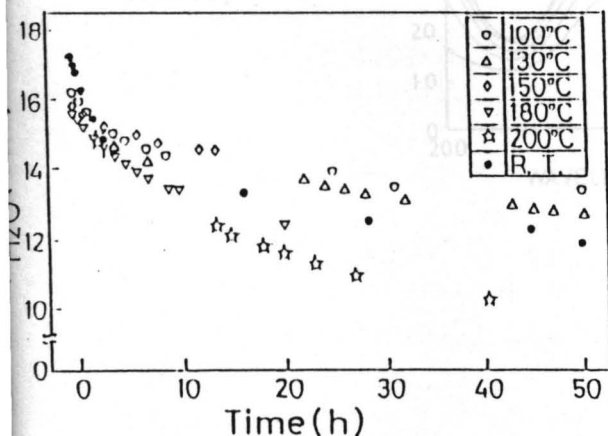


図1 斜方晶試料による水蒸気吸収曲線

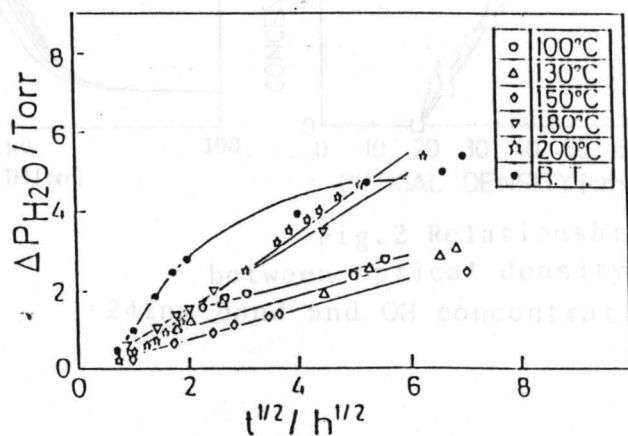


図2 水蒸気吸収量 vs (処理時間)<sup>1/2</sup>



加熱水素処理下によるSiO<sub>2</sub>-GeO<sub>2</sub>ガラス中での還元種の生成(光ファイバ-OH損失の前駆体)

(東工大、工) ○粟津浩一、川副博司、山根政之

Formation of Reduced Species in SiO<sub>2</sub>-GeO<sub>2</sub> Glasses Heat-treated under Hydrogen Atmosphere

(TIT) ○Koichi Awazu, Hiroshi Kawazoe, Masayuki Yamane

【緒言】 光ファイバが実用化されて以来、SiO<sub>2</sub>-GeO<sub>2</sub>ガラスの研究例は少なくなったが、未解決のままになっている問題も多い。例えば吸収、発光の原因となる欠陥種(特に非常磁性中心欠陥)の定性、定量である。今回加熱水素処理による欠陥の同定、定量法を見つけたので報告する。

【実験方法】 SiO<sub>2</sub>-GeO<sub>2</sub>ガラスは光ファイバのプリフォームロッド(GIタイプ、Δ=1%)を用いた。このロッドを切断、鏡面研磨し0.4mm厚程度のサンプルを得た後加熱水素下でアニールした。水素常圧、400,500,550,700°C、30minから1day処理の後、可視紫外吸収と赤外吸収を測定した。

【結果】 Fig.1に紫外域の吸収(200nm~300nm)をしめす。水素処理前から242nmの吸収ピークと200nmより短波長側に続く吸収の裾が見えている。水素処理を施すとこの吸収も200nmの裾もともに増大していく事、両者に比例関係がある事がわかった。同時にIRの測定よりOH濃度を見積ると(Fig.2)242nmバンドの増大量とOH濃度増大量にも比例関係があることがわかった。

【考察】 242nm吸収バンドはGeOのX'Σ'→A'Π、185nm吸収バンドは六配位GeO<sub>2</sub>であるというモデルが提唱されている<sup>1)</sup>が本研究より真空紫外域にもGeOに起因する吸収バンドがある事がわかった。GeO分子の研究<sup>2)</sup>よりこの吸収はX'Σ'→E(204nm)に帰属された。またこの242nmバンドとOH基増大の相関は



という反応式を想定することで説明がつく。従って、OH濃度よりGeO濃度が見積れ本研究で用いたプリフォームロッドガラス中のintrinsicなGeO濃度は約 $2.7 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ と考えられる。

【シリカとのアナロジー】 我々はSiO<sub>2</sub>ガラス中にみられる240nm励起400nm発光とGeO<sub>2</sub>ガラスの242nm励起400nm発光は同一欠陥種であると報告してきた<sup>3)</sup>。SiO<sub>2</sub>中のこの欠陥はSi-O-Siネットワーク中の酸素が抜けたSi-O-Si型欠陥とされているが<sup>4)</sup>GeO<sub>2</sub>ガラス中の同一の物性をもつものがGeOであると考える事から240nm吸収400nm発光の原因はSiOであると考えている。実際SiO分子の吸収発光についての報告<sup>5)</sup>を調べるとX'Σ'→E(238nm)となっている。

【まとめ】 SiO<sub>2</sub>GeO<sub>2</sub>ガラス中のGeO X'Σ'→E(204nm)による吸収帯を初めて観測した。またこの欠陥種は加熱水素処理により増大すること、紫外、赤外吸収測定を併用することで定量もできることがわかった。そしてシリカガラス中にも同様の欠陥が(SiO)があると考えている。

【参考文献】 1)M.Yuen, Appl.Opt.21,136(1982) 2)B.Meyer et.al., J.Mol.Spectrosc.37,100(1971) 3)M.Kohketsu et.al., JJAP, to be published. 4)D.Griscom, JNCS,73,51(1985)

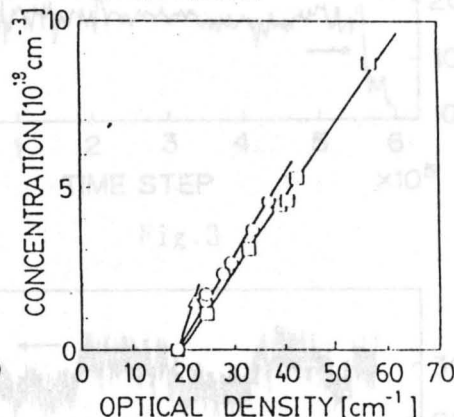
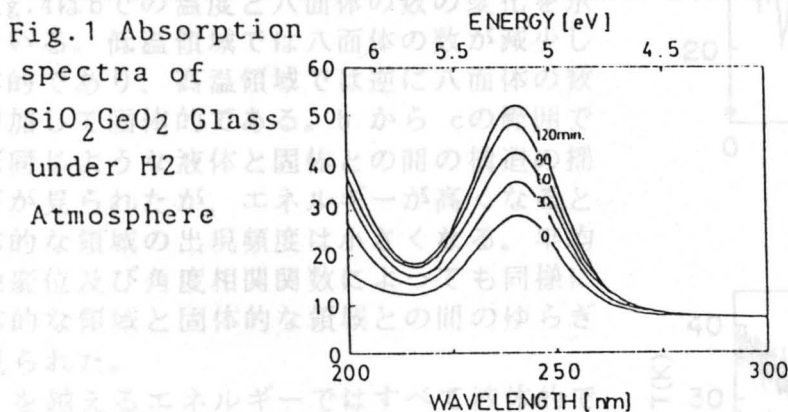


Fig.2 Relationship between optical density of 242nm band and OH concentration.

以上の結果から、79個のアルゴン原子からなるクラスターにおいては有数のエネルギー範囲で液相と固相の間の構造の揺らぎが少なくなることが明らかになった。又、八面体の分布を調べることはマイクロクラスターの構造を理解する上で有効であると考えられる。

## アルゴンクラスターにおける構造の揺らぎ

名古屋大学工学部 広川 載泰 松岡 洋史 松井 正顕 堂山 昌男

<目的> 1,000個程度以下の原子が凝集してできたマイクロクラスターでは、バルクに見られない興味ある性質が数多く報告されている。特に近年電子顕微鏡で観察された結晶構造の揺らぎはマイクロクラスターの物性を研究する上で重要である。そこで、マイクロクラスターにおける構造の揺らぎを調べるため、分子動力学法による計算機シミュレーションを行った。また、6個の原子から成る八面体はFCC, HCP等の結晶構造の中に見られるため、クラスター内の八面体に着目してクラスターの構造を解析した。

<方法> Fig.1のように配置した79個の原子からなるクラスターの挙動を全エネルギーを一定に保って分子動力学法を用いて計算した。Lennard-Jonesポテンシャルを使い、物性値はアルゴンの値を用いた。1 time stepは $5 \times 10^{-15}$  (s)である。

<結果> Fig.2は0Kから徐々に運動エネルギーを与えたときのクラスターの全エネルギーと温度の関係を示す。aのエネルギーまでは結晶構造はほとんど乱れなかった。

aでは広い温度範囲で固体的な揺らぎを示した。Fig.3はその際の温度と八面体の数の時間変化である。およそ $5.5 \times 10^4$  stepまでは、温度が変化しても八面体の数はほとんど変化していない。これは固体的な構造の間で揺らぎが起こっているためと考えられる。

Fig.4はbでの温度と八面体の数の変化を示している。低温領域では八面体の数が減少し液体的であり、高温領域では逆に八面体の数が増加して固体的である。bからcの範囲でほぼ同じような液体と固体との間の構造の揺らぎが見られたが、エネルギーが高くなると固体的な領域の出現頻度は小さくなる。平均二乗変位及び角度相関関数によっても同様に液体的な領域と固体的な領域との間のゆらぎが見られた。

cを越えるエネルギーではすべて液体的であった。

以上の結果から、79個のアルゴン原子からなるクラスターにおいては有限のエネルギー範囲で液相と固相の間の構造の揺らぎが生じることが明らかになった。又、八面体の分布を調べることはマイクロクラスターの構造を理解する上で有効であると考えられる。

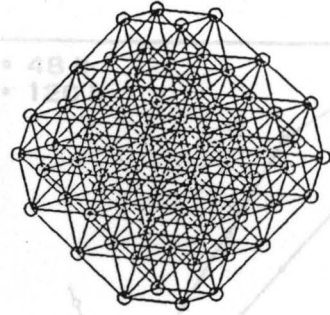


Fig.1

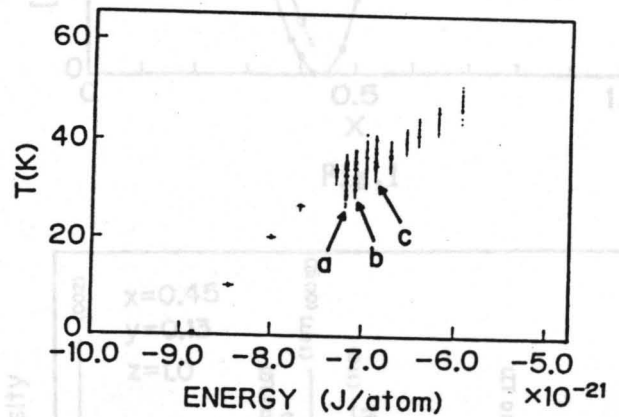


Fig.2

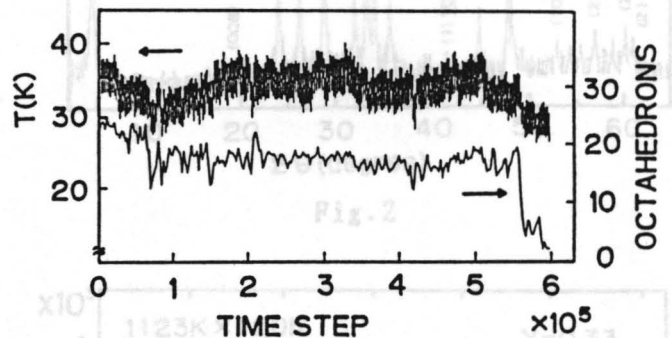


Fig.3

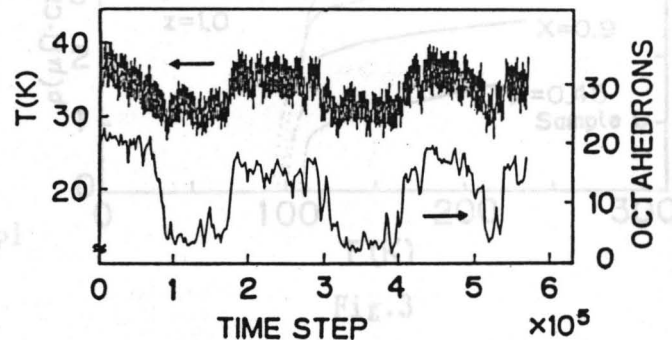


Fig.4

Bi-Sr-Ca-Cu-O の高T<sub>c</sub>相の单相化

名古屋大学工学部 伊藤 哉 松井 正顕 堂山 昌男

Bi-Sr-Ca-Cu-O 超伝導体の高T<sub>c</sub>相 (T<sub>c</sub>=110K) を单相化するには、Pbを添加するのが効果的であると報告されている。<sup>[1]</sup> 我々も以前、通常のPbO<sub>2</sub> 添加による方法で单相化に成功したが、本研究では、別のアプローチとして、Ca<sub>2</sub>PbO<sub>4</sub> 添加による单相化を試みた。

低T<sub>c</sub>相 (T<sub>c</sub>=80K), Ca<sub>2</sub>PbO<sub>4</sub>, CuO を  $x\text{Ca}_2\text{PbO}_4 + \text{Bi}_2\text{Sr}_{2-y}\text{Ca}_{1+y}\text{Cu}_4\text{O}_8 + z\text{CuO}$  にもとづいて混合し、1123K、空气中で焼結させた。焼結時間は、最高120hoursである。Fig.1はy=0.13, z=1.0とした時の、高T<sub>c</sub>相以外の残留相の量のxによる変化を焼結時間48hoursと120hoursの場合について示したものである。

試料中に残留する低T<sub>c</sub>相とCa<sub>2</sub>PbO<sub>4</sub> の高T<sub>c</sub>相に対する割合は、X線回折のピーク強度比より評価した。x=0.425, 0.45(Sample C)の試料で、高T<sub>c</sub>相の单相が得られた。x がこれらより大きいとCa<sub>2</sub>PbO<sub>4</sub>が、また小さいと低T<sub>c</sub>相が残留する傾向にある。Fig.2は、Sample C のX線回折測定の結果である。全て高T<sub>c</sub>相で指数付けされた。x=0.33, 0.45, 0.5, 0.9 である試料の電気抵抗測定の結果をFig.3に示す。

Sample C においてT<sub>c</sub><sup>onset</sup>=115K, T<sub>c</sub><sup>zero</sup>=106Kとなった。さらに、通常のPbO<sub>2</sub> 添加によって作製された、高T<sub>c</sub>相(Sample A)とSample C をSEM, EPMAで調べると、Sample C はSample A に比較して、より大きなflake状の高T<sub>c</sub>相で各元素の組成がかなり均一となっていた。

以上のことからCa<sub>2</sub>PbO<sub>4</sub> 添加による方法は、均一な高T<sub>c</sub>相を得るために効果的な方法であると考えられる。

[1] Takano M, Takada J, Oda K, Kitaguchi H, Miura Y, Ikeda Y, and Mazaki H: Jpn.J.Appl Phys. 27(1988) L1041.

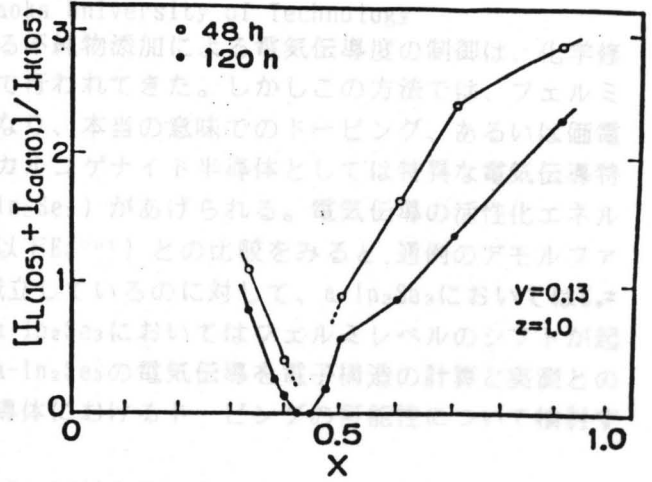


Fig.1

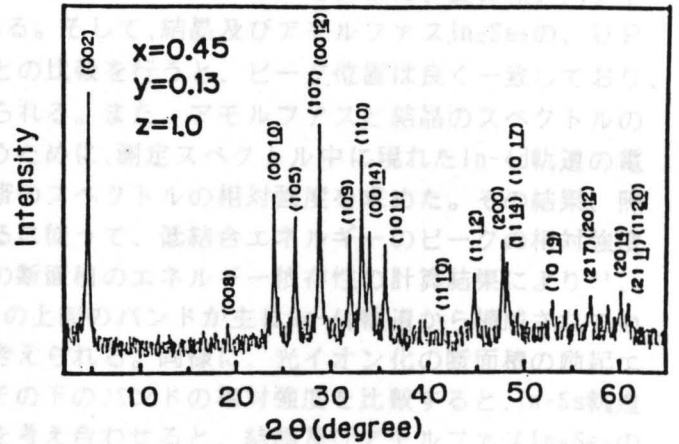


Fig.2

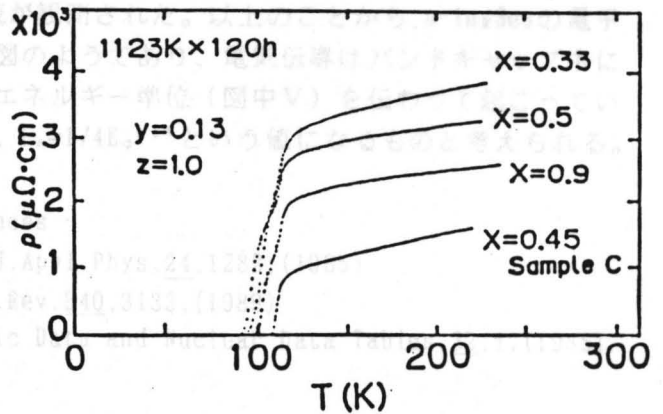


Fig.3

## 電子構造と電気的性質

(東工大・工、長岡技科大) ○金子修一・渡辺裕一・川副博司・山根正之

Electronic Structure and Electrical Properties

of Amorphous and Crystalline  $\text{In}_2\text{Se}_3$ 

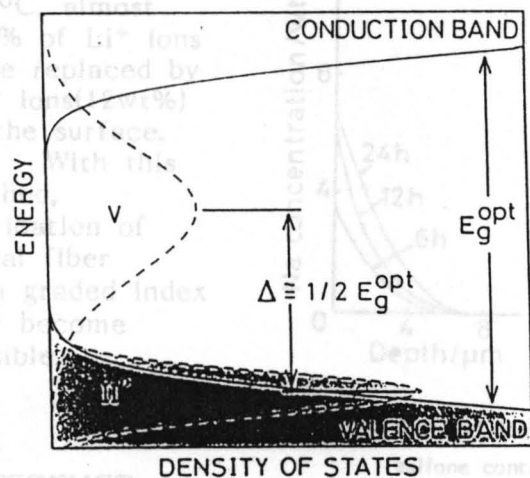
○Shuichi KANEKO, Yuichi WATANABE\*, Hiroshi KAWAZOE, Masayuki YAMANE

Tokyo Institute of Technology, Nagaoka University of Technology\*

緒言：アモルファスカルコゲナイト半導体における不純物添加による電気伝導度の制御は、化学修飾と呼ばれるような数%の第三成分の導入によって行われてきた。しかしこの方法では、フェルミレベルはバンドギャップ中央に固定されたままとなり、本当の意味でのドーピング、あるいは価電子制御とは言い難い。また一方で、アモルファスカルコゲナイト半導体としては特異な電気伝導特性を示す系として、アモルファス $\text{In}_2\text{Se}_3$  (以下a- $\text{In}_2\text{Se}_3$ ) があげられる。電気伝導の活性化エネルギー (以下 $E_a$ ) と光学的なエネルギーギャップ (以下 $E_g^{\text{opt}}$ ) との比較をみると、通例のアモルファスカルコゲナイト半導体では $E_a \approx 1/2 E_g^{\text{opt}}$  がほぼ成立しているのに対して、a- $\text{In}_2\text{Se}_3$  においては $E_a \approx 1/4 E_g^{\text{opt}}$  という値になっている<sup>1)</sup>。この事実は、a- $\text{In}_2\text{Se}_3$  においてはフェルミレベルのシフトが起きていることを想像させる。そこで本講演では、a- $\text{In}_2\text{Se}_3$  の電気伝導を電子構造の計算と実測との対応から考察し、アモルファスカルコゲナイト半導体におけるドーピングの可能性について検討する。

結果、考察： $\text{In}_2\text{Se}_3$  の結晶相の一つである $\alpha$ - $\text{In}_2\text{Se}_3$  に対するエネルギーバンド計算の結果<sup>2)</sup> により得られる軌道成分の帰属から、価電子帯の上部のバンドはほとんどSe-4p軌道からなり、その下部のバンドはSe-4p軌道とIn-5s軌道から生成した $\sigma$ 結合であることがわかる。また、更に深いバンドはほぼSe-4s軌道からなる孤立電子対となっている。そして、結晶及びアモルファス $\text{In}_2\text{Se}_3$  の、UPSによる価電子帯の電子構造の測定結果と計算との比較を行うと、ピーク位置は良く一致しており、計算結果が実際をよく反映しているものと考えられる。また、アモルファスと結晶のスペクトルの差異もあまり見られない。更に詳細な評価を行うために、測定スペクトル中に現れたIn-4d軌道の電子によるピーク (18.5eV) を基準として価電子帯のスペクトルの相対強度を求めた。その結果、照射する紫外光のエネルギーが50eVより小さくなるに従って、低結合エネルギーのピークの相対強度が著しく増大した。この強度変化は光イオン化の断面積のエネルギー依存性の計算結果により<sup>3)</sup>、Se-4p軌道のものと同様であるので、価電子帯の上部のバンドが主にSe-4p軌道から構成されているという電子構造の計算結果を支持するものと考えられる。同様に、光イオン化の断面積の励起エネルギー依存性と価電子帯の上部のバンド及びその下のバンドの相対強度を比較すると、In-5s軌道の特徴を反映した強度変化がみられる。それらを考え合わせると、結晶及びアモルファス $\text{In}_2\text{Se}_3$  の電子構造はほぼ計算の結果と一致するものと考えてよいであろう。また光伝導測定を行うと、通常見られるバンドギャップ程度のエネルギー (1.6eV) をもつ光による光電流のほかに、より小さなエネルギー (0.7eV) の光を照射することによる光電流が観測された。以上のことから、a- $\text{In}_2\text{Se}_3$  の電子

構造は図のようであり、電気伝導はバンドギャップ中に生じたエネルギー準位 (図中V) を伝わって起こっているため、 $E_a \approx 1/4 E_g^{\text{opt}}$  という値になるものと考えられる。



## References

- 1) Jpn. J. Appl. Phys., **24**, 1282, (1985)
- 2) Phys. Rev. B **40**, 3133, (1989)
- 3) Atomic Data and Nuclear Data Tables, **32**, 1, (1985)

## REFERENCE

- 1) Zhao, X. J. and Sakka, S. : J. Mater. Sci., 1988, **23**, 3455

## ION EXCHANGE IN FLUORIDE GLASSES

Yuki KONDO, Toshinobu YOKO and Sumio SAKKA

Institute for Chemical Research, Kyoto University

## INTRODUCTION

Heavy metal fluoride glasses are considered as attractive materials for infrared optical fibers with ultra-low loss of the order of  $10^{-2}$ - $10^{-3}$  dB/km at 2-4  $\mu\text{m}$ . To use these glasses as optical fibers, it is necessary that the refractive index of the core is higher than that of the clad.

According to the previous work [1], the refractive index of  $(100-x)(0.6\text{ZrF}_4 \cdot 0.1\text{AlF}_3 \cdot 0.3\text{BaF}_2) \cdot x\text{RF}$  glasses are higher for  $R = \text{Li}$  than  $R = \text{Na}$  and  $\text{K}$ . This suggests that when sodium or potassium ions are incorporated in the fluorozirconate glasses containing lithium ions by ion exchange, glass fibers with graded-index may be possibly obtained. And ion exchange in fluoride glasses has never been conducted in the world. In the present study, ion exchange has been investigated as a basis for fabricating optical fluorozirconate fibers with graded-index. Organic solvents containing  $\text{Na}^+$  ions are used as an ion-exchanging medium and the interdiffusion coefficients of  $\text{Li}^+$  and  $\text{Na}^+$  are calculated.

## EXPERIMENTAL

Glasses with compositions  $30\text{ZrF}_4 \cdot 5\text{AlF}_3 \cdot 15\text{BaF}_2 \cdot 50\text{LiF}$  in mol% were prepared using the extra pure reagents  $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ ,  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{BaF}_2$  and  $\text{LiF}$  as starting materials. The mixture of raw materials added with about 10wt% of  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  in Pt crucible was preheated at about  $450^\circ\text{C}$  for 1 hour and then melted at  $870^\circ\text{C}$  for 20 minutes under a nitrogen atmosphere. The melt was cast into a brass mold. After being annealed at its glass transition temperature ( $\sim 200^\circ\text{C}$ ), glass samples were finally optically polished.

Ion-exchange experiments were conducted using dimethylsulfone containing  $\text{NaNO}_3$  at 130, 150 and  $170^\circ\text{C}$ . Concentration profiles of Na, Ba and Zr were analyzed using EPMA. Weights of the specimen were measured before and after ion exchange to check the dissolution in melt. The interdiffusion coefficients of  $\text{Li}^+$  and  $\text{Na}^+$  were calculated by Boltzmann-Matano analysis.

## RESULTS AND DISCUSSION

The  $\text{Na}^+$  ion concentration profiles after ion exchange are shown in Fig. 1. From these figures, it is obvious that  $\text{Na}^+$  ions are incorporated in the glass by ion exchange. No detectable change in weight before and after ion exchange was observed. It is clearly indicating that no dissolution of the glass occurs in this solvent. The interdiffusion coefficients calculated from the concentration profiles are of the order of  $10^{-12}$  -  $10^{-13} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ . The maximum diffusion length was about 16  $\mu\text{m}$  after ion exchange at  $170^\circ\text{C}$

for 24h. After ion exchange at  $170^\circ\text{C}$ , almost 100% of  $\text{Li}^+$  ions were replaced by  $\text{Na}^+$  ions (12wt%) at the surface.

With this method, fabrication of optical fiber with graded index may become possible.

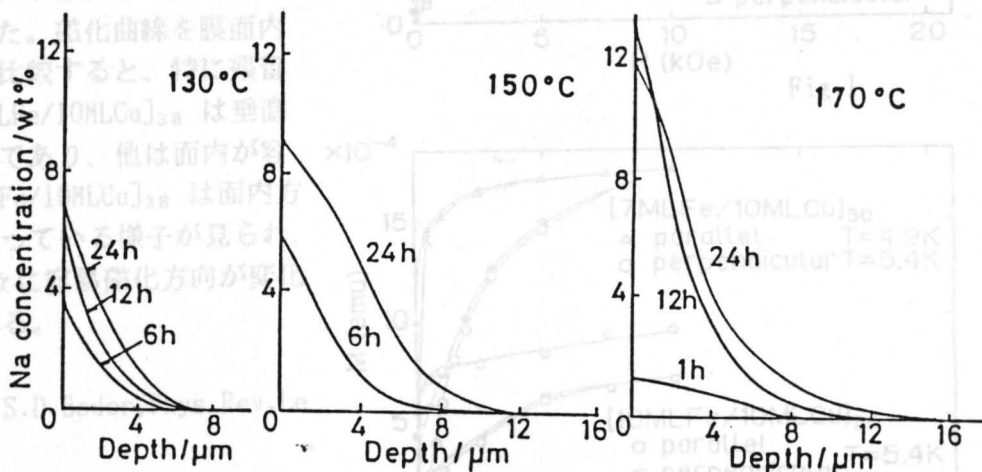


Fig. 1 The  $\text{Na}^+$  ion concentration profiles after ion exchange in molten dimethylsulfone containing 4.02 wt%  $\text{NaNO}_3$  at 130, 150 and  $170^\circ\text{C}$  for various times.

## REFERENCE

[1] Zhao, X.J. and Sakka, S. : J. Mater. Sci., 1988, 23, 3455

## FCC-Fe/Cu 多層膜の磁気異方性

名古屋大学工学部 三谷誠司 土井一英 松井正顕 堂山昌男

Fe は古くから様々な磁性材料中に利用され、非常に馴染み深いものとなっている。しかし、その物性については未解決の問題が残されており、fcc 構造の Fe の磁性もその一つである。fcc-Fe を得る方法としては、Cu 中に過飽和に固溶させた Fe をアニールして数 10 Å 程度の大きさに析出させる方法や、電着・真空蒸着などにより Cu 基板に fcc-Fe 薄膜を成長させる方法がある。このようにして得られる fcc-Fe に対して Mössbauer 分光、Kerr 効果等、様々な研究が行われたが、それらの結果は反強磁性と強磁性の両方が報告されている。最近の超高真空中で作製された Cu(100) 基板に fcc-Fe 薄膜については、強磁性であるという結果が多く、低温で成長した数 ML の overlayer 膜が垂直磁化を示すという報告もある。<sup>(1)</sup> 一方、バンド計算からは、fcc-Fe の磁性は格子定数依存性が強いこと、Fe(001) の単原子膜は垂直磁気異方性を持つことなどが予想されていて磁性研究上興味深い。<sup>(2)(3)</sup> 本研究では、fcc-Fe が Cu(100) 基板に成長した場合について、その磁性を明かにするため、MBE 法によって fcc-Fe/Cu 多層膜を作製して、膜面内方向と垂直方向に磁気測定を行った。

実験方法は、まず、Cu 単結晶を作製し、背面反射ラウエ法により (100) 面を切りだした。電解研磨・スパッタリングにより鏡面に仕上げ、超高真空中でアニールし、Cu(100) 清浄表面を得た。RHEED によって Fe が基板に対してエピタキシャルに成長していることを確認しながら試料作製を行った。膜の成長条件は、真空度  $< 2 \times 10^{-11}$  torr、成長温度は、49 ~ 54°C、成長速度は 0.8 ~ 1.8 Å/min であった。膜厚は 1 ML を 1.8 Å とし、5, 10, 20 ML のサンドウィッチ膜と  $[n \text{ MLFe}/10 \text{ MLCu}]_m$  ( $n=2.8, 5, 7, 10$ ) の多層膜を作製した。多層膜の周期性は X線回折で調べ、磁気測定は SQUID と VSM で行った。

磁気測定の結果は、まず、一度磁化した後に残留磁化が存在することとその温度変化よりどの試料も室温以上の  $T_c$  を持つ強磁性であることがわかった。次に、膜面内方向と垂直方向についての磁化曲線を測定した。Fig.1, Fig.2 は多層膜の磁化曲線である。飽和磁化から Fe 原子一個当りの磁気モーメントは、平均して約  $2 \mu_B$  であることがわかった。磁化曲線を膜面内方向と垂直方向について比較すると、特に残留磁化の大きさから  $[2.8 \text{ MLFe}/10 \text{ MLCu}]_{30}$  は垂直磁化膜であることが明かであり、他は面内が容易磁化方向である。 $[5 \text{ MLFe}/10 \text{ MLCu}]_{30}$  は面内方向の磁気異方性が弱くなっている様子が見られ、3 ML ~ 5 ML の間で徐々に容易磁化方向が変化しているものと考えられる。

- (1) C. Liu, E. R. Moog and S. D. Bader, Phys. Rev. Lett. 60, 2422 (1988)
- (2) V. L. Moruzzi, Phys. Rev. Lett. 57, 2211 (1986)
- (3) J. G. Gay and R. Richter, Phys. Rev. Lett. 56, 2728 (1986)

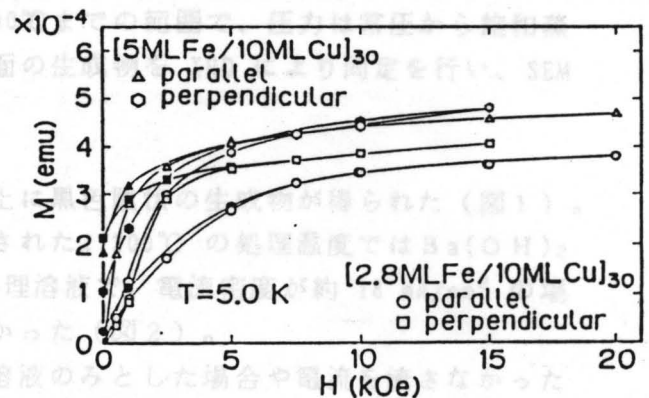


Fig.1

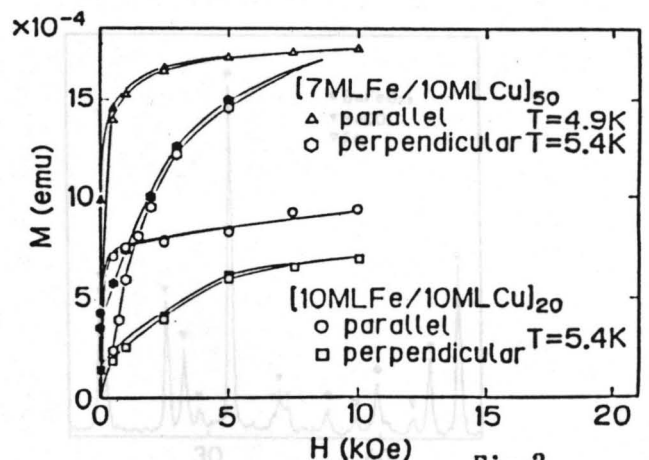


Fig.2

# 水熱電気化学法による バリウム-鉄複酸化物の成膜

(東工大・工材研, 村田製作所(株)) ○中津 雅治・柳 承乙

・林 幹生・石澤 伸夫

・吉村 昌弘

Preparation Of Ba-Fe Complex Oxide Film

By Hydrothermal-Electrochemical Method

○Masaharu NAKATSU, Seung-Eul Yoo, Motoo HAYASHI\*

・Nobuo ISHIZAWA and Masahiro YOSHIMURA

(Research Laboratory of Engineering Materials, Tokyo

Institute of Technology, Murata Mfg. Co., Ltd.\*)

## 【緒言】

Ba系フェライトは、 $Fe^{3+}$ 及び $Ba^{2+}$ の塩を高アルカリ溶液中で水熱処理することにより合成できるが、微結晶状である。本研究では、水熱条件下で電気化学反応を行わせる水熱電気化学法により、アノードとして用いたFe板表面に直接Ba-Fe系の酸化物膜を生成できたのでこれについて報告する。

## 【実験方法】

アノードに純度99.9%のFe板を、カソードにはPt板を用い、 $Ba(OH)_2$ -NaOH水溶液に浸して、電解式オートクレーブで定電流法により1時間の水熱電気化学処理を行った。温度は室温から200°Cまでの範囲で、圧力は常圧から飽和蒸気圧の条件であった。処理後、Fe板表面の生成物をXRDにより同定を行い、SEMによる観察も行った。

## 【実験結果】

上記の水熱電気化学法により、Fe板上に黒色膜状の生成物が得られた(図1)。これはXRDにより $BaFeO_{2.9}$ と同定された。200°Cの処理温度では $Ba(OH)_2$ 及びNaOHの濃度がともに0.5Nの処理溶液で、電流密度が約 $18\text{ mA/cm}^2$ の場合に生成量が多く、また最も結晶性が良かった(図2)。

これに対し、処理溶液を $Ba(OH)_2$ 水溶液のみとした場合や電流を流さなかった場合には、 $BaFeO_{2.9}$ の生成はみられず、 $FeOOH$ 相や未知相が生成した。 $BaFeO_{2.9}$ の生成量は電流密度が小さくなるほど減少する傾向にあった。

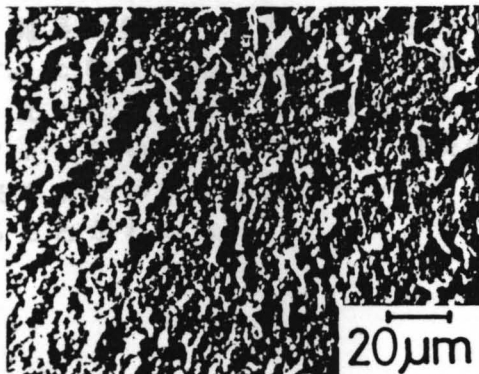


図1 生成膜表面のSEM写真

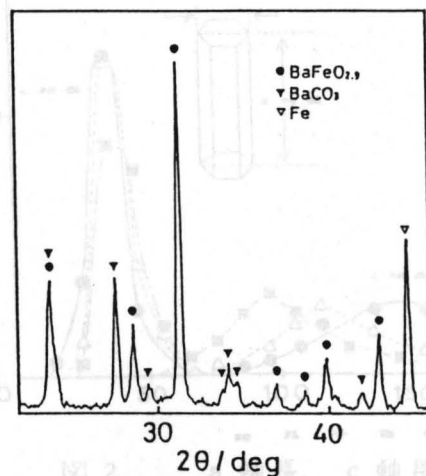


図2 生成膜のX線回折図

# 水熱反応によるヒドロキシアパタイト微結晶の形態制御

(東工大・工材研, 三菱鉱業セメント\*) ○須田 洋幸・岡本 健吾・石澤 伸夫・吉村 昌弘

Morphology Control of Hydroxyapatite Fine Crystals By Hydrothermal Reaction

○Hiroyuki Suda, Kengo Okamoto\*, Nobuo Ishizawa and Masahiro Yoshimura  
Research Laboratory Of Engineering Materials, Tokyo Inst. Tech.  
Mitsubishi Mining & Cement Co., Ltd\*

## 【緒言】

ヒドロキシアパタイト  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$  ; (H A p) は人工歯根等の生体材料、感湿セメント、そしてクロマトグラフィーの充填材等として注目されており、それらに応用するには原料としてのH A p粉体の特性が特に重要となる。我々はすでにH A pスラリーを水熱処理することにより、超微細なH A p結晶が作製できることを報告している。今回は形態を制御したH A p微結晶の合成について報告する。

## 【実験】

$Ca(OH)_2$ と $H_3PO_4$ とから湿式合成した低結晶性H A pを含む2%スラリー500mlを、オートクレーブを用いて攪はんしながら200℃, 2MPa, 5hの水熱条件で処理した。生成した微結晶についてTEM, XRD解析により粒子の形状、粒度分布、結晶子の大きさ等を調べた。

この処理時において生成するH A p微結晶の形態制御を行う目的で、上記のスラリー500ml中に5gのKCl,  $K_2SO_4$ , KOH, KF, あるいは $K_3PO_4$ を添加し、同様の水熱処理を施した。

## 【結果】

TEM写真によると、水熱処理後の無添加系H A p微結晶は非凝集性の大きさ約 $38 \times 140$ nm、アスペクト比(=c軸長/a軸長)3.6の六角柱状の微結晶であった(図1)。また、5種類の系の内、制御効果の最も顕著だったのはKCl添加系,  $K_3PO_4$ 添加系で、前者では約 $42 \times 110$ nm、アスペクト比2.7、後者では約 $34 \times 160$ nm、アスペクト比4.7の各々六角柱状の微結晶が得られた。

また、以上の3種の系についてa軸長、c軸長の頻度分布のグラフを図2に示す。c軸長分布は幅広くまたアスペクト比が大きくなると、右側へ大きくシフトしているのに対し、a軸長分布は狭くまたわずかに左側へシフトしていることがわかる。



図1. 水熱処理後の無添加H A p微結晶のTEM写真

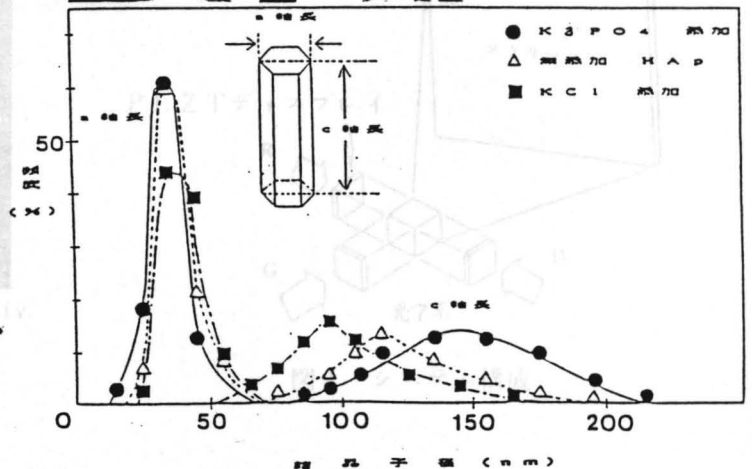


図2. a軸長, c軸長の頻度分布



# 積層型 PLZT 透明磁器デバイスを用いたカラーディスプレイ

上智大理工 常盤光作 井上千佳 内野研二

近年、ハイビジョンTVに代表されるような高解像度、大画面TVの開発研究が注目されている。しかしながら映画並の大型スクリーンへの対応という点においては既存のデバイス(ブラウン管、液晶等)では困難が多く、現在、新しいタイプのプロジェクション型TVが期待されている。

透明セラミックスPLZT(9/65/35)は電圧印加により複屈折が誘起される電気光学素子として、これまで対閃光シャッター等が実用化され、また高速応答性(〜10 $\mu$ sec)からディスプレイ、画像メモリーといった次世代光学デバイスとしての応用が期待できる。電気光学効果(カー効果)を用いた光シャッターの原理を図1に示す。今回我々は、原理的にこの横効果利用の小型シャッターを2次元的に配列した低電圧、投影型ディスプレイを試作したので報告する。

試作したディスプレイは、高電圧を必要とする従来型の問題点を克服する(緻密化→低電圧)とともに、新しく開発した電極パターン(図2参照)によって画素が2次元的に配列した素子をグリーンシート積層技術と普通焼成法を用いて量産可能にした特徴を持つ。水平アドレスをfloat(アースから浮いた)状態にし、groundを順次印加すると同時に垂直アドレスに画像信号(0V/半波長電圧)を与えることで走査型ディスプレイを構成した。素子(電極間隔:  $d=1.0$ mm, 光路方向長:  $l=2.0$ mm, 画素数 $5 \times 6$ )は駆動電圧約180V、応答性数100 $\mu$ sec、コントラスト比1:20で駆動した。グリーンシート法によって作製した素子( $d$ =数100 $\mu$ m, 画素数100 $\times$ 100程度)は駆動電圧約100Vで、応答性数10 $\mu$ secを達成した(図3参照)。カラーディスプレイは、図4のように3枚の素子をそれぞれRGB光に対応させることで構成でき、プロジェクション型TVへの応用が可能である。

このデバイス開発の成功の背景には、原料粉製造技術の進歩(共沈法)によってこれまでホットプレス焼成以外不可能とされていたPLZTセラミックスの透明化が普通焼成によって可能になった事が挙げられ、グリーンシート積層技術(技術は既に積層型コンデンサ等で確立されている)と結合させることができるようになった。

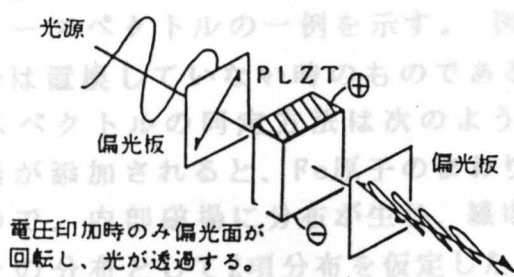


図1 シャッターの原理

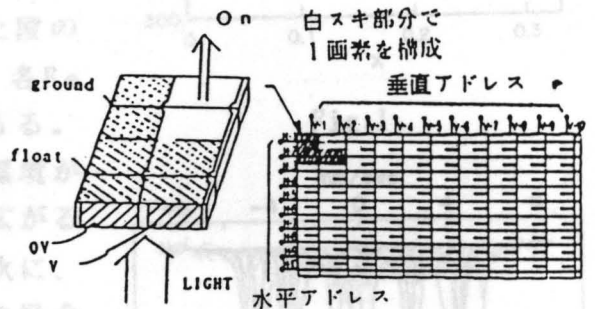


図2 電極パターンと動作

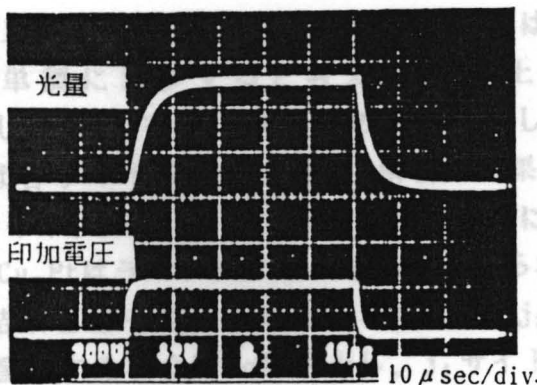


図3 応答性

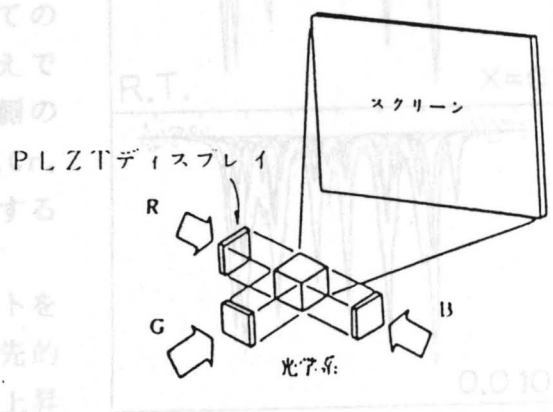


図4 システム構成

$\text{Nd}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x)_{14}\text{B}$  (M=3d遷移金属など)における添加金属のFeサイト占有率と磁気特性の変化

名古屋大学工学部 土井正晶 松井正顕 堂山昌男

<目的> 高性能永久磁石材料であるNeomaxの主相の $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ の磁気特性は主にFe副格子によって決定されると考えられている。このFe副格子は結晶学的に等価でない6個のサイトに分けられる。Fe原子を他の原子で置換した場合、各サイトの添加金属の占有状態を調べ、その磁気的特性の変化を調べることはこの物質の磁気特性の起源を知る上で非常に興味深い。そこで $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x)_{14}\text{B}$  (M=Al, V, Cr, Mn, Co, Cu, Ga, Pt) においてメスbauer効果を使ってFe各サイトの超微細構造の変化を調べ、置換原子のサイト占有状態を調べることにより、これらの化合物の磁気的性質の変化を考察した。

<方法> 試料は焼結法及びプラズマジェット溶解炉を使って作製し、粉碎して粉末とした。これらの試料をX線回折及びEDXを用いて検討した後、磁化測定を行った。またメスbauerスペクトルの温度変化及び組成変化によりサイト占有状態を調べた。

<結果> Fig.1に磁化測定によって得た各添加元素における $T_c$ の組成変化を示す。Al, Cr, Mnの増加にともなって $T_c$ は単調に減少し、V, Cu, Ptを添加した場合は $T_c$ はわずかに上昇する。またCo, Gaの増加にともなって $T_c$ は単調に増加することが判った。Fig.2に室温でのメスbauerスペクトルの一例を示す。図の上段のスペクトルは置換していない時のものである。各Feサイトのスペクトルの同定方法は次のようである。まず各元素が添加されると、Fe原子のまわりの環境が変化するので、内部磁場に分布が生じ、線巾が広がると考え、その分布として2項分布を仮定した。次に、その内部磁場は磁化測定の結果から、Co置換の場合は一旦上昇して下がるサイトと単調に下がるサイトを考え、Al, V, Cr, Mn, Cu, Ga, Pt置換の場合はすべてのサイトで単調に減少すると考えた。以上の考えでフィットした結果を図では外側の実線で示し、内側の細かい実線は各サイト成分を示す。解析の結果、Al, Cr, Mnは $j_2$ サイトを優先的に置換するが、V, Co, Cu, Ptはランダムに置換すると考えられる。

以上の結果と格子定数の変化を考慮すると $j_2$ サイトを優先的に置換する場合は $T_c$ は減少し、 $j_1$ サイトを優先的に置換するとc軸の格子定数の増加にともない $T_c$ は上昇する。また非磁性原子がランダムにFeサイトを置換する場合はc軸の増加にともない $T_c$ は上昇することが判った。

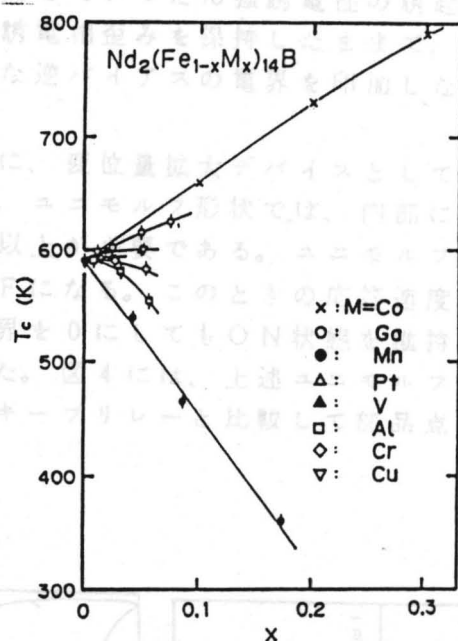
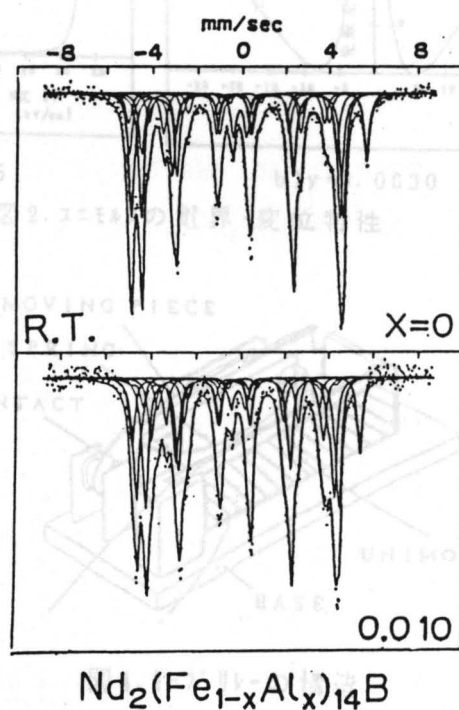


Fig.1



$\text{Nd}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_{14}\text{B}$

Fig.2

形状記憶性ユニモルフを利用したキーブリレー

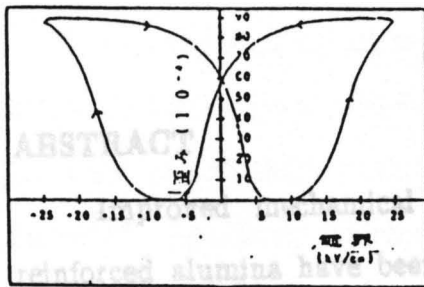
上智大学理工学部物理学科

呉 基榮、古田 淳、内野 研二

合金系における形状記憶効果は一般的に広く知られているが、形状記憶効果は、合金系に特有なものではなく、セラミックスにおいても見られる。ただし、合金系が応力、温度変化に由来するのに対し、形状記憶性セラミックスでは電界で誘起される相転移を利用する点が異なっている。

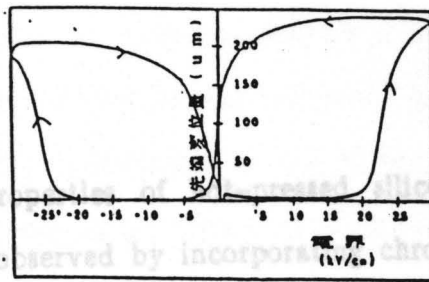
形状記憶セラミックスの一例として我々は反強誘電体  $PbZrO_3$  を基にした  $Pb_{0.99}Nb_{0.02}(Zr_{0.98}Sn_{0.02})_{1-y}Ti_y)_{0.98}O_3$  ( $y=0.0025-0.0045$ )系を開発した。図1に電界で誘起される歪み曲線を示す。電界を増加していったん強誘電性の誘起された材料は電界を除去 ( $0 V/cm$ ) しても強誘電相歪みを保持したままで、形状記憶性を示す。歪みを0にするためには小さな逆バイアスの電界を印加しなければならない。

形状記憶特性をキーブリレーに応用するために、変位量拡大デバイスとしてのユニモルフを作製した。変位特性を図2に示す。ユニモルフ形状では、内部に発生する圧縮応力のために形状記憶性は  $y=0.0030$  以上が必要である。ユニモルフの動作電圧は  $400 V$  で ON、 $-100 V$  で OFF になる。このときの応答速度は  $5 ms$  以下であった。また図3に示すように電界を0にしても ON 状態を維持しており、パルス電界で駆動できることがわかった。図4には、上述ユニモルフを含むキーブリレーの構造を示す。従来の電磁式キーブリレーと比較して部品点数は  $1/3$ 、サイズは  $1/100$  以下となった。



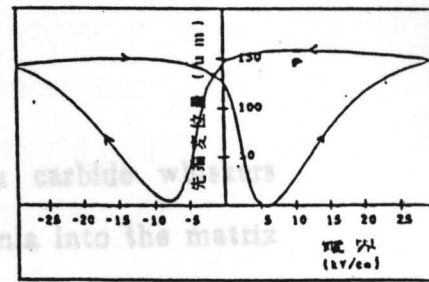
$y=0.0025$

図1. 単板の電界-歪み特性



a)  $y=0.0025$

図2. ユニモルフの電界-変位特性



b)  $y=0.0030$

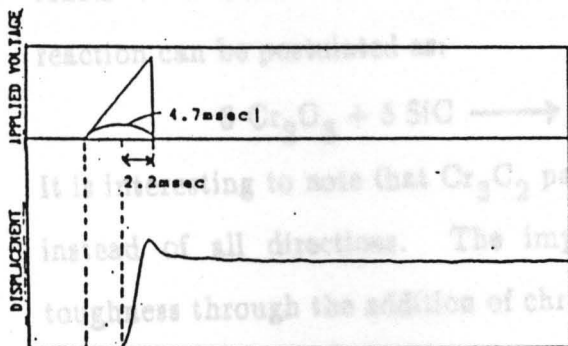


図3. ユニモルフの動特性

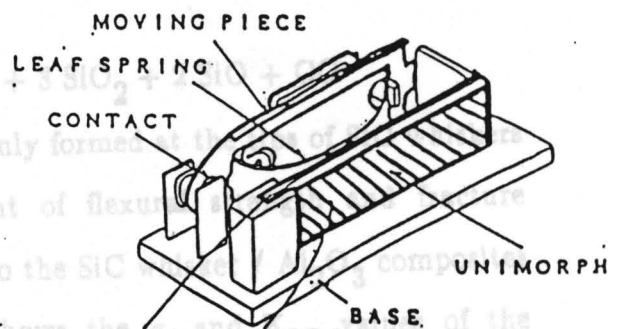


図4. キーブリレーの構造

Systems	SiC Content (vol %)	10	30	30	40
	Mech. Properties				
Formation of Chromium Carbide and Its Effect on the Toughening Behavior in SiC Whisker / Al <sub>2-x</sub> Cr <sub>x</sub> O <sub>3</sub> Composite					
With Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Addition ( $\sigma_f/K_{IC}$ )					
Without Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Addition ( $\sigma_f/K_{IC}$ )		425/4.1	500/4.8	545/4.7	410/3.7

-Ai-Kang Li

Materials Research Laboratories

Industrial Technology Research Institute

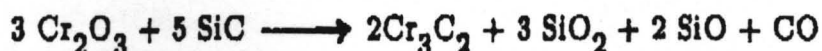
Bldg. 77, 195 Chung Hsing Rd., Section 4

Chutung, Hsinchu, Taiwan 31015, R.O.C.

The experimental results suggest that SiC whiskers and Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> particles provide a synergistic effect on the strengthening phenomena, which are including crack deflection, bridging and whisker pull-out mechanisms.

The  $\sigma_f$  and  $K_{IC}$  values measured at room temperature can be sustained up to 900°C and then substantially dropped at higher temperatures. However, the  $\sigma_f$  and  $K_{IC}$  values of 40% SiCw / Al<sub>2-x</sub>Cr<sub>x</sub>O<sub>3</sub> measured at 1200°C are 420 MPa and 4.84 MPa·m<sup>1/2</sup> respectively which are still higher than that of monolithic Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> measured at room temperature.

**ABSTRACT**  
Improved mechanical properties of hot-pressed silicon carbide whiskers reinforced alumina have been observed by incorporating chromia into the matrix phase. X-ray diffraction and electron microscopic results indicate that chromia reacts with silicon carbide whiskers to form chromium carbide particles. The reaction can be postulated as:



It is interesting to note that Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> particles only formed at the tips of SiC whiskers instead of all directions. The improvement of flexural strength and fracture toughness through the addition of chromia into the SiC whisker / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites is quite substantial. The following table shows the  $\sigma_f$  and  $K_{IC}$  values of the composites with SiC whisker content varied from 10% to 40%. The mechanical properties of the samples without chromia addition are also included for comparison.

Systems	SiC Content (vol %)	10	20	30	40
	Mech. Properties				
With Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Addition ( $\sigma_f/K_{IC}$ )		460/5.8	520/6.6	620/7.4	720/8.0
Without Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Addition ( $\sigma_f/K_{IC}$ )		425/4.1	500/4.5	545/4.7	410/5.7

Units:  $\sigma_f$ : MPa.,  $K_{IC}$ : MPa · m<sup>1/2</sup>.

The experimental results suggest that SiC whiskers and Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> particles provide a synergistic effect on the strengthening phenomena, which are including crack deflection, bridging and whisker pull-out mechanisms.

The  $\sigma_f$  and  $K_{IC}$  values measured at room temperature can be sustained up to 900°C and then substantially dropped at higher temperatures. However, the  $\sigma_f$  and  $K_{IC}$  values of 40% SiCw / Al<sub>2-x</sub>Cr<sub>x</sub>O<sub>3</sub> measured at 1200°C are 420 MPa and 5.64 MPa · m<sup>1/2</sup> respectively which are still higher than that of monolithic Al<sub>1.8</sub>Cr<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub> measured at room temperature. From the fracture surface and transmission electron microscopy, it shows that SiC whiskers fail at a temperature around 900°C while the Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> particles can still remain its toughening effect at 1200°C.

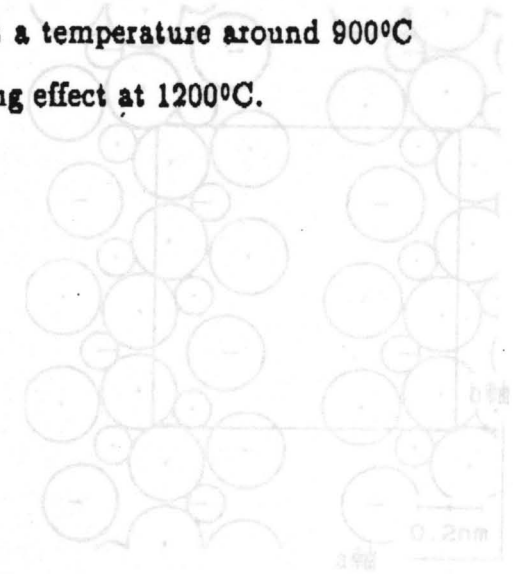


図2. イオンの格子内での相対的な移動 (距離は実際の20倍)

\*) Norosin et al., Acta Cryst., 825, 1040-46 (1972)

## チタン酸アルミニウムの結晶構造と熱膨張異方性

東京工業大学工業材料研究所 大矢 豊、中川善兵衛

Crystalline Structure and Thermal Expansion Anisotropy of Aluminum Titanate  
Res. Lab. Eng. Mater. Tokyo Inst. Tech., Yutaka OHYA and Zenbe-e NAKAGAWA

【始めに】 チタン酸アルミニウムは熱膨張の異方性が大きい結晶として良く知られている。この熱膨張の異方性は歪んだ結晶構造が原因であると言われているが、これについて深い議論はされていない。ここでは室温及び600°Cでのイオンの動きに注目して、熱膨張の異方性と結晶構造の関連について考察した。チタン酸アルミニウムの室温及び600°Cでの結晶構造は、Morosin と Lynch<sup>#</sup>の測定値を用いた。またここではこの結晶の空間群を 彼らに従って Bbmm とする。

【考察】 チタン酸アルミニウムはシュードブルックイト型構造の化合物である。この構造は非常に歪んだ二種類の酸素の八面体からなっている。a-b面(図1)を見ると3つの八面体の連続したエッジ a-b-c-d が、a-b, c-d のエッジを持つ2つの八面体とつながっており、これら2つの八面体は酸素イオン O<sub>1</sub> でつながっている。その結果連続した2つの八面体のエッジ e-f-g ともう一つの八面体のエッジ g-h が伸びている。そして八面体中のM<sub>1</sub>-g-h、M<sub>2</sub>-g-f に大きな空隙が出来、ここに上下の酸素イオンが“落ち込んだ”構造となっている。

最初に歪んだ八面体に注目し、温度が高くなると歪みの程度がどのように変化し熱膨張の異方性に関係しているか検討した。二種類の八面体の中心の金属イオンと6個の配位酸素イオン間距離の標準偏差の、平均距離に対する割合は、室温でそれぞれ 5.75%、5.94% であり、600°Cでは 6.69%、6.24%と大きくなっている。温度が高くなると八面体の対称性が悪くなることが分かった。

この様なイオンの動きは、従来から言われている、“温度が高くなると歪んだ構造がより対称性の高い方に動くために異方性が現れる”，という考え方では説明できない。そこでより大きいスケールで、格子中での各イオンの移動について着目した。図2に格子中での各イオンの相対的な動きを示した。b軸方向に延びる八面体の二重鎖の金属イオン M<sub>1</sub> と、酸素イオン O<sub>1</sub> が、この二重鎖を真っ直ぐにするように移動していることが分かる。そしてこの様なイオンの移動の結果、八面体中の M<sub>1</sub>-g-h、M<sub>2</sub>-g-f の大きな空隙がますます大きくなり、ここに上下の酸素イオンがさらに“落ち込む”様に移動して、c軸方向では負の膨張を示すようになると思われる。またb軸方向では連続している酸素イオンの折れ曲がりやが少なくなるようになるために非常に大きい膨張を示すと考えられる。このように、チタン酸アルミニウムの熱膨張異方性を考える場合は、個々の八面体中での対称性を考えることではなく、連続しているイオンの対称が高くなるようにイオンが移動していることによって説明できた。

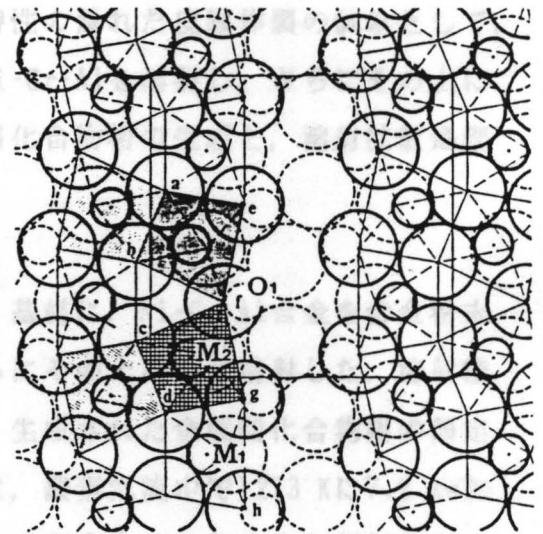


図1. a-b 面投影図 (破線はZ=0.5)

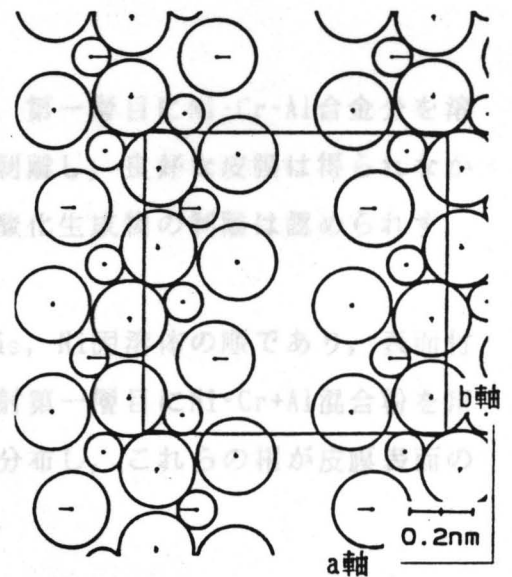


図2. イオンの格子内での相対的な移動 (距離は実際の20倍)

#) Morosin et al., Acta Cryst., B28, 1040-46 (1972)

EFFECTS OF THE  $Al_2O_3/SiO_2$  RATIO OF THE STARTING MIXTURE ON THE COMPOSITION

溶射拡散法による金属間化合物層の生成とその応用

近畿大学 理工学部 沖 幸男, 蒲地 一嘉, 合田 進

【目 的】

溶射は、表面被覆法の一つとして最近注目を集めているが、学術的研究が充分でなく、ことに、その基材との密着性に関しては、未だ信頼性に乏しい面がある。著者らは、溶射被覆した試料に拡散熱処理を施すことにより、溶射皮膜の欠点の一つである接合強度の向上を計ると共に、熱処理によって生じる金属間化合物相を利用した表面改質法について一連の検討を行っている。

本報告では、この溶射拡散法を応用した耐高温酸化特性の優れた皮膜作製の試みとして、オーステナイト系ステンレス鋼基材に Ni-CrあるいはNi-Cr-Alを溶射し、さらにその上にAlを溶射した複合溶射皮膜の、拡散熱処理による金属間化合物相の生成と、溶射拡散処理材の高温酸化特性について検討した。

【方 法】

市販のオーステナイト系ステンレス鋼 (JIS SUS304) 基材に、Ni-Cr-Al合金を合金粉末あるいは Ni-Cr合金粉末にAl粉を添加して溶射し、さらにその上にAlを溶射した。溶射後の試験片に大気中1423 K, 3.6 ksの熱処理をほどこし、生成された金属間化合物相の同定を行うと共に、高温酸化試験に供した。高温酸化挙動は、酸素気流中で1273 Kに7.2 ks加熱保持し冷却する熱サイクルを試験片に与え、重量増加を測定することにより評価した。X線回折による酸化生成物の同定も併せて行った。

【結 果】

Ni-Cr-Al系複合溶射拡散処理材の高温酸化試験の結果、第一層目にNi-Cr-Al合金分を溶射した試料では、2, 3回の熱サイクル試験で皮膜表面が剝離し、良好な皮膜は得られなかったが、Ni-Cr+Al混合粉を溶射した場合は、皮膜および酸化生成物の剝離は認められず、優れた耐高温酸化特性を示した。

熱処理による生成相は、溶射皮膜表面から AlNi, AlNi<sub>3</sub>, Ni固溶体の順であり、表面付近のAlNi相中に AlCr<sub>2</sub>が島状に分布していた。また、溶射第一層目にNi-Cr+Al混合粉を用いた場合には、Ni固溶体層中にもAlNiおよび AlNi<sub>3</sub>相が分布し、これらの相が皮膜表面の剝離を防ぎ良好な高温酸化特性を示すものと考えられる。

EFFECTS OF THE  $Al_2O_3$  :  $SiO_2$  RATIO ON THE STARTING MIXTURE ON THE COMPOSITION, MICROSTRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF MULLITE PRODUCED BY REACTION SINTERING.

P.D.D. Rodrigo, Department of Materials Engineering, University of Horatura Sri Lanka.

The effects of the  $Al_2O_3$ : $SiO_2$  ratio of the starting mixture on the composition and microstructure of resulting mullite and the densification and mechanical properties of the final product were investigated using mixtures of  $\alpha$ -alumina and amorphous silica of different compositions. It was established that the composition of mullite formed by reaction sintering of these mixtures for sufficiently long periods of time at temperatures near 1550°C varies from 70.4 to 74.8 wt%  $Al_2O_3$  depending on the bulk composition of the starting mixture. 3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.2SiO<sub>2</sub> stoichiometric mullite (71.8 wt%  $Al_2O_3$ ) leads to the best densification and finest grain size. Both densification and grain size of mullite rich in silica (i.e. 29.6 wt%  $SiO_2$ ) is very close to that of 3:2 stoichiometric mullite. In contrast, mullite rich in alumina (i.e. 74.8 wt%  $Al_2O_3$ ) exhibits rather poor densification and excessive grain growth. A small amount of silica in excess of the solubility limit, which is present in the form of a vitreous phase, has no significant effect on either the densifications or the grain growth whereas a small amount of excess alumina resulting in  $\alpha$ -alumina precipitates (often intergranular) reduces the excessive grain growth and improves the densification of mullite rich in alumina. Therefore the rapid growth of grains in mullite rich in alumina is not due to the presence of any vitreous phase. It may be a result of an improved lattice diffusion caused by the substitution of  $Si^{4+}$  by  $Al^{3+}$  in cationic sublattices.

A study of the evolution of the composition of mullite formed and its unit cell parameters with time during reaction sintering of  $Al_2O_3$ / $SiO_2$  mixtures showed that mullite begins to develop with a composition close to 70.4 wt%  $Al_2O_3$  irrespective of the  $Al_2O_3$ : $SiO_2$  ratio of the starting mixture. This composition of mullite remains unchanged until all free silica is consumed after which the remaining alumina progressively dissolves into mullite. Mechanical properties of mullite are not sensitive to its composition. Presence of a small amount of vitreous silica leads to a higher mechanical strength at elevated temperatures (up to 1200°C) and  $\alpha$ -alumina precipitates improve fracture toughness, but the monoclinic content of 80mol% $Al_2O_3$  composite powder is less than 5% at 1300°C and 35% at 1550°C. The phenomena can be explained thermodynamically with a simple model.



Phase Transformation Characteristics of  
Nan-sized  $ZrO_2-Al_2O_3$  Composite Powder

J.L. Shi, Z.X. Lin, T.S. Yan  
(Shanghai Inst. of Ceramics, Academia Sinica)

Department of Materials Science and Engineering,  
Tianjin University, China

Abstract

A series of highly homogeneous  $ZrO_2-Al_2O_3$  composite powder was prepared by the spray-drying and calcination of mixed oxalate complex solution with any desired component ratio. The homogeneity extent (separation range between  $ZrO_2$  and  $Al_2O_3$ ) is below 10Å as determined experimentally. The homogeneous mixing between  $ZrO_2$  and  $Al_2O_3$  leads to a postponed crystallization of the tetragonal zirconia phase from amorphous phase at elevated temperatures with the critical size for the occurrence of the t- $ZrO_2$  equals to around 10nm in spite of the difference in component ratios. The grain growth of zirconia is greatly restrained by  $Al_2O_3$  present in the composite powder as soon as  $ZrO_2$  particles appear as an isolated phase surrounded by  $Al_2O_3$  matrix. For calcined at 1000°C-25min pure  $ZrO_2$ , 50mol% $Al_2O_3$ -doped, and 80mol% $Al_2O_3$  doped composite powders the average grain sizes are 100nm, 30nm and 13nm (by XRD-Line Broadening) respectively. In the mean time, with grain growth restraining, the phase transformation of zirconia particles from tetragonal to monoclinic is also obviously repressed by the  $Al_2O_3$  surroundings. The temperature and the critical grain size for phase transformation are largely dependent on the  $Al_2O_3$  content in the composite powder. Higher temperature and larger critical grain size are needed for the phase transformation of composite powders with higher  $Al_2O_3$  contents. For pure  $ZrO_2$  powder calcined at 800°C, the monoclinic content is higher than 95% (its critical grain size of phase transformation is equal to about 30nm at 600°C); but the monoclinic content of 80mol% $Al_2O_3$  composite powder is less than 5% at 1300°C and 35% at 1550°C-3h. The phenomena can be explained thermodynamically with a simple model.

## Mullite Composites and Their Applications for Adiabatic Engine

Q.M.Yuan, Z.F.Yang, Q.Liu

Department of Materials Science and Engineering,  
Tianjin University, China

### Abstract

Mullite composites were exploited as pioneer experimental components for thermal insulation purpose of the combustion chamber of a diesel engine type AE1135, in which the internal diameter of the cylinder was 135 mm. The ceramic cylinder upper liner, top plate and piston cap were fabricated by both pressureless sintering and hot pressing technique. Chemical compositions of mullite composites were in the following range: electrically fused mullite of high purity ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  72.8 wt%,  $\text{SiO}_2$  26.15 wt%), 15 vol% to 35 vol%  $\text{ZrO}_2$  (with 0.6 to 3 mol%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  content) and 0 to 20 vol% SiC whisker. Compared with same components made of Mg-PSZ and Y-TZP ceramic materials, mullite composites gave much better results in the sense of safety and life time in severe operating conditions of high loading and without water cooling. The reason was obviously due to much lowered thermal stresses developed in the case of mullite composites, the coefficient of thermal expansion of which was only 1/2 of those of Mg-PSZ and Y-TZP, and higher mechanical strength and toughness at elevated temperatures of 800 to 1000°C. Compound mechanisms of strengthening and toughening were discussed including stress-induced transformation of t- $\text{ZrO}_2$ , micro-cracking, plastic flow of grain boundary phase, whisker reinforcement and effect of surface compressive stresses layer formed by negative temperature surface quenching. The maximum values of flexural strength and fracture toughness at room temperature and 800°C for mullite/ $\text{ZrO}_2$  composites were 542 MPa, 474 MPa, 5.0  $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$  and 3.5  $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$  respectively. The same values for mullite/ $\text{ZrO}_2$ /SiC whisker composites were 559 MPa, 425 MPa, 7.5  $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$  and 7.4  $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ .

# 先進材料科学・技術研究会入会申込

(Advanced Materials Science and Engineering Society)

1. 会員の特典 会員の特典は次のとおりです。
- ・ 学術大会、研究会、講演会への割引価格での参加
  - ・ 研究、調査への参加
  - ・ 会誌への投稿、会誌の配布
  - ・ 学術大会等のプロシーディングの割引価格での配布

年会費	個人会費	年額	10,000円
	学生会費	"	2,000円
	法人会員(事業所単位)1口	"	100,000円
	海外会員(OECD加盟国の者)	"	10,000円
	(上記以外の者)	"	2,000円
振込先	安田信託銀行溝の口支店 普通預金 No.609680 先進材料科学・技術研究会		

2. 会員の種別 法人会員/個人会員/学生会員により、別紙の入会申込書に所定の内容を御記入の上、下記事務局まで御送付ください。

#### 4. 事務局(問合せ先)

213 川崎市高津区坂戸100-1 西304

株式会社ケイエスピー一気付

先進材料科学・技術研究会

(担当 あがた)

Tel.044(819)2001 Fax.044(819)2009

3. 初年度年会費 会費は次の通りです。下記銀行口座へお振込みください。なお、請求書が必要なときは事務局までお申し出下さい。

### 入会申込書(個人/学生会員用)

### 入会申込書(法人会員用)

年 月 日

年 月 日

先進材料科学・技術研究会の主旨に賛同し、個人会員・学生会員として入会を申込みます。

先進材料科学・技術研究会の主旨に賛同し、法人会員として入会を申込みます。

所属機関	所在地 (Address)	〒 Tel. Fax.
	(ふりがな) 名称 (Affiliation)	
	職名等 (Title)	
氏名 (Name)	(ふりがな)	
住所 (Address)	〒 Tel. Fax.	
専門分野 (Specialty)		
学生会員の場合は指導教授等の確認印 (修了見込)		印 ( 年 月 課程修了見込)
特に関心のある分野・シンポジウム/講演会テーマがあればご記入ください。		

(ふりがな) 法人名・事業所名	
研究会への代表者	英 文 所属・職名 (ふりがな) 氏 名
研究会への事務連絡者	所在地 〒 Tel. Fax. 法人名 所属・職名 (ふりがな) 氏 名
専門分野	
入会申込口数	口 (請求書 要/不要)
特に関心のある分野・シンポジウム/講演会テーマがあればご記入ください。	