

## ( 材料工学科 )

### ( 区 分 A )

#### 高橋 知司

##### **高強度 $\alpha$ -Cu-Zn-Si系合金の乾燥すべり摩擦と摩耗**

平尾桂一\*1、森山重信\*1、花崎伸作\*1、山根壽己\*1、高橋知司\*2、白井泰治\*1

\*1大阪大学工学部、\*2 新居浜工業高等専門学校材料工学科

銅と銅合金、第45巻1号、pp.243-249、(2006)

高強度 $\alpha$ -Cu-Zn-Si系合金の摩擦・摩耗挙動をピンオンディスク試験法にて、大気中乾燥すべり状態で調べた。回転銅基合金ディスクを切削工具材料ピンやそれらにTiNやDLC被覆したもので摩擦した。摩擦と摩耗の性質を9~25 kg/mm<sup>2</sup>の荷重範囲と0.16~4.25 m/sのすべり速度範囲内で測定した。得られた結果を要約すると以下の通りである。(1) 高強度 $\alpha$ -Cu-Zn-Si系合金と高速度鋼SKH 51ピンは広いすべり速度範囲にわたって良好な耐摩耗性を有している。(2) 摩擦圧力が増加すると、これらの合金の規格化摩耗率は負荷状態に依存する。(3)  $\alpha$ -Cu-Zn-Si系合金とTiN被覆したSKH 51ピンは、それらのディスクと被覆していないSKH 51ピンより、高い摩耗係数と低い規格化摩耗率を有する。

#### 志賀 信哉

##### **材料工学導入教育におけるLEGO・MINDSTORMSの活用**

志賀信哉\*1、松英達也\*1、池内保一\*1

\*1新居浜工業高等専門学校材料工学科

論文集「高専教育」第30号、pp.419-423、2007.3

新居浜高専材料工学科では、1年次において材料工学の基礎学習と技術者としてのセンスを育成するための導入教育として、2003年度から「材料工学入門」を新設した。当該科目において、問題発見・解決能力、創造力および協調性、さらにプレゼンテーション能力の育成を目的とした「ものづくりとプレゼンテーション」に関する実習を行った。その実施状況と評価より次の結果が得られた。①班内における討論が円滑に行えている場合とそうでない場合とで、作製したロボットの完成度に大きな差が生じることを、学生達が客観的に理解できた。②プレゼンテーションの評価については、学生は「他者の評価は甘く、自己評価は厳しい」という傾向が見られた。また、教員評価は1回目の発表に比べて2回目の発表の評価は確実に高くなっているが、自己評価はほとんど変化が見られないことから、学生の自分自身に対する自信のなさが垣間見られる。③学生の感想では、「自分で創造することは楽しい」「人と協力することは大切だ」といった意見が多くみられた。以上のことから、LEGO・MINDSTORMSを活用した自発的学習による教育的効果は大きいといえる。

#### 松英 達也

##### **Alteration of Internal Stresses in SiO<sub>2</sub>/Cu/TiN Thin Films by Synchrotron Radiation due to Heat Treatment**

Tatsuya MATSUE\*1, Takao HANABUSA\*2 and Yasukazu IKEUCHI\*1, Kazuya KUSAKA\*2, Osami SAKATA\*3

\*1Niihama National College of Technology, \*2Faculty of Engineering, Tokushima University, \*3 Japan Synchrotron Radiation Research Institute/SPRING-8

Vacuum・vol.80・836・2006年.

Residual stress is influenced by the undercoat layer in a multi-layered film system. The present

study investigates residual stress in SiO<sub>2</sub>/Cu/TiN film deposited on glass substrates. A TiN layer, as an undercoat, was first deposited on the substrate by arc ion plating and then Cu and SiO<sub>2</sub> layers were deposited by plasma coating. The crystal structure and the residual stress in the deposited multi-layer film were investigated using in-lab. X-ray equipment and a synchrotron radiation device that emits ultra-high-intensity X-rays. It was found that the SiO<sub>2</sub> film was amorphous and both the Cu and TiN films had a strong {111} orientation. The Cu and TiN layers exhibited tensile residual stresses of 220 to 350 MPa and 250 to 600MPa, respectively. Whereas in the multi thin-layer film of SiO<sub>2</sub> (0.1 μm)/Cu (0.1 μm)/TiN (0.1 μm), the Cu and TiN layers exhibited tensile residual stresses of 400 to 570 MPa and 570 to 930 MPa, respectively. In addition, after heating at 400 °C, surface swelling formations, such as bubbles were observed in the multi thick-layer film. However, in the case of the multi thin-layer films, there was no change in the surface morphology following heat-treatment

**松英 達也**

### **Thermal relaxation of residual stresses in TiN films deposited by arc ion plating**

Tatsuya MATSUE\*<sup>1</sup>, Takao HANABUSA\*<sup>2</sup> and Yasukazu IKEUCHI\*<sup>1</sup>

\*<sup>1</sup>Niihama National College of Technology, \*<sup>2</sup>Faculty of Engineering, Tokushima University

Metalkunde · vol.97 · 1656 · 2006年.

The present study investigates crystal orientations and residual stresses in TiN films deposited by arc ion plating. TiN films approximately 2.0 μm thick were deposited on a steel substrate. With a bias voltage of 0 V, the TiN film exhibited strong {110} texture, whereas the dominant orientation of the film deposited at -100 V was {111}. TiN films had very high compressive residual stresses: -8.6 GPa in the {110} textured film and -10.0 GPa in the {111} textured film. These residual stresses decreased with increasing annealing temperature and the reduction rate was greater for the {111} than for the {100} film. The behavior of residual stresses in the {111} and {110} textured layers of {111}/{110} textured double-layer film was identical to that for single-layer films.

**松英 達也**

### **材料工学導入教育におけるLEGO・MINDSTORMSの活用**

志賀信哉\*<sup>1</sup>、松英達也\*<sup>1</sup>、池内保一\*<sup>1</sup>

\*<sup>1</sup>新居浜工業高等専門学校材料工学科

論文集「高専教育」第30号、pp.419-423、2007.3

〔 概要は前掲 〕

**日野 孝紀**

### **Modification of the temperature dependance of the dielectric properties by the symmetry controlled superlattice thin film of BaZrxTi<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub>**

Toshio Kawahara\*<sup>1</sup>, Takahiro Ohno\*<sup>1</sup>, Atsuhiko Doi\*<sup>1</sup>, Hitoshi Tabata\*<sup>1</sup>, Tomoji Kawai\*<sup>1</sup> and Takanori Hino\*<sup>2</sup>

\*<sup>1</sup>The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University、\*<sup>2</sup>Department of Materials Science and Engineering, Niihama National College of Technology

Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 45 No. 5B (2006) 4484-4488

Symmetry-controlled ferroelectric superlattice thin films of BaZrxTi<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> (BZT) were fabricated

by a pulse laser deposition technique.

### 日野 孝紀

#### **BaTiO<sub>3</sub>-SrTiO<sub>3</sub>積層薄膜の誘電特性**

日野孝紀\*1、西田 稔\*2、荒木孝雄\*2

\*1新居浜工業高等専門学校材料工学科、\*2愛媛大学工学部

溶接学会論文集 第24巻 第3号 (2006) 259-264

(Ba, Sr)TiO<sub>3</sub>積層薄膜を作製し、積層条件の検討および誘電特性に及ぼす積層周期の影響について検討した。

### 日野 孝紀

#### **強誘電体BaZr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub>の超格子による温度特性の制御**

河原敏男\*1、大野隆裕\*1、村杉政一\*1、田畑 仁\*1、川合知二\*1、日野孝紀\*2

\*1新居浜工業高等専門学校材料工学科、\*2大阪大学産業科学研究所

超音波TECHNO、U0604-07(2006) p.31-34

比誘電率の温度特性に及ぼす超格子周期構造の影響について検討した。

### 朝日 太郎

#### **硫黄含有ホウケイ酸塩系ガラスの作製と局所構造解析**

朝日太郎\*1、中山 享\*2、三浦嘉也\*3、難波徳郎\*3、山下 浩\*4、前川 尚\*4

\*1新居浜工業高等専門学校材料工学科、\*2新居浜工業高等専門学校生物応用化学科、\*3岡山大学環境理工学部環境物質工学科、\*4愛媛大学工学部応用化学科

Journal of the Ceramic Society of Japan、Vol.114[8]、p.697-704、2006

硫黄を含有したホウケイ酸塩ガラスを通常の熔融急冷法で作製し、ガラス中の硫黄の化学結合状態について、X線光電子分光法、<sup>29</sup>Si及び<sup>11</sup>B MAS-NMR測定から検討を行った。作製したガラス試料には残存硫黄による着色が見られ、その着色はガラス組成に対応して青から赤茶色に変化した。この現象はガラス構造と深い相関がある。ガラス試料のS2p光電子スペクトル測定から、ガラス試料中の硫黄は電荷密度の大きい低原子価状態で存在していることが分かる。そして、茶色や赤茶色に着色する試料においては非架橋酸素成分の生成がO1sスペクトルから観測された。さらに、<sup>29</sup>Si MAS-NMR測定から、この組成領域においては硫黄を配位したシリコンに帰属されるシグナルが観測された。これらの結果から、非架橋酸素生成領域において硫黄はシリコンと結合し、ガラス中でのこれらシリコンと硫黄の結合が試料の着色変化を引き起こすと考えられる。

## ( 区 分 C )

### 朝日 太郎

#### **海砂を原料としたシリカゲルの作製と吸湿特性評価**

朝日太郎\*1、中山 享\*2

\*1新居浜工業高等専門学校材料工学科、\*2新居浜工業高等専門学校生物応用化学科

新居浜工業高等専門学校紀要、第43巻、p.43 - 46、2007.3

シリカゲルのようなケイ酸塩化合物に関連する反応として、高校化学の教科書では二酸化ケイ素からケイ酸ナトリウムを経てケイ酸に至る反応式が紹介されているが、二酸化ケイ素と水酸化ナトリウム、または炭酸ナトリウムと反応させるためには1500°C程度の高温が必要なため、学生実験などの題材として取り込むには設備的な問題が生じる。今回の実験では、一般化学の教科書では記載の少ないケイ素およびケ

イ素化合物に関する反応の実験化を容易にすることを目的として、二酸化ケイ素と強塩基との反応をガスバーナーとマッフル程度の簡便な装置で実施可能となるように、実験過程を工夫した。加えて、海砂のような身近に存在する自然物を原料に用いてシリカゲルをこれらの装置を用いて作製することを試み、試料の吸湿特性評価を行った。

### 朝日 太郎

#### NH<sub>4</sub>Zr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>の熱処理温度とSr固定化特性の関係

中山 享<sup>\*1</sup>、戸田裕美<sup>\*2</sup>、辻 久巳<sup>\*3</sup>、塩見正樹<sup>\*3</sup>、朝日太郎<sup>\*4</sup>

<sup>\*1</sup>新居浜工業高等専門学校生物応用化学科、<sup>\*2</sup>ソニーセミコンダクタ九州(株)、<sup>\*3</sup>新居浜工業高等専門学校技術室、<sup>\*4</sup>新居浜工業高等専門学校材料工学科

新居浜工業高等専門学校紀要、第43巻、p.35 - 46、2007.3

ZrOCl<sub>2</sub>、H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>、H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の混合液から水熱合成法によって得られたNH<sub>4</sub>Zr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>を450～800°Cで熱分解して、結晶性プロトン型リン酸ジルコニウム (Hx(NH<sub>4</sub>)<sub>1-x</sub>Zr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>) を作製した。モル比Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/Hx(NH<sub>4</sub>)<sub>1-x</sub>Zr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>=0.5でSr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>水溶液にHx(NH<sub>4</sub>)<sub>1-x</sub>Zr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>を加えて、オートクレーブ中にて250°C-24時間処理することによってSrイオンをHx(NH<sub>4</sub>)<sub>1-x</sub>Zr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>中に固定化した。575°Cで熱処理したHx(NH<sub>4</sub>)<sub>1-x</sub>Zr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>を用いた調製したSr固定化体が、Sr固定化量が最も多く、160°Cでの1mol·dm<sup>-3</sup>-HCl に対するSr浸出率も最も少なかった。

### 朝日 太郎

#### 大気開放型MOCVD法によるPZT膜の作製

中山 享<sup>\*1</sup>、辻 久巳<sup>\*2</sup>、塩見正樹<sup>\*2</sup>、朝日太郎<sup>\*3</sup>、勇 浩二<sup>\*4</sup>、池末明生<sup>\*5</sup>

<sup>\*1</sup>新居浜工業高等専門学校生物応用化学科、<sup>\*2</sup>新居浜工業高等専門学校技術室、<sup>\*3</sup>新居浜工業高等専門学校材料工学科、<sup>\*4</sup>ヒートシステム(株)、<sup>\*5</sup>(財)ファインセラミックスセンター

新居浜工業高等専門学校紀要、第43巻、p.39 - 42、2007.3

大気中で操作する簡易型MOCVD (有機金属化学気相法) 装置を開発した。MOCVD装置を用いて、Si (110)基板上にPZT(Pb(ZrxTil-x)O<sub>3</sub>)薄膜の調製を検討した。(111)面に配向したPZT薄膜が500～650°Cの基板温度で成長した。650°Cの基板温度で得られたPZT薄膜の膜厚は、成膜時間15分間で0.75μm程度であった。

## ( 区 分 E )

### 相根 博道

#### Ni濃度の異なるCu-Ni-Si系合金における相変態

毛利廣義<sup>\*1</sup>、相根博道<sup>\*2</sup>

<sup>\*1</sup>新居浜工業高等専門学校生産工学専攻、<sup>\*2</sup>新居浜工業高等専門学校材料工学科

日本材料科学会 四国支部 第15回講演大会 2006年6月

NiおよびSi濃度の低いCu-3.6at%Ni-3at%Si合金では、電子回折図形に<110>方向のストリーク状の反射とL1<sub>0</sub>型規則格子反射が現れ、時効に伴って、核生成・成長により斜方晶構造を持つNi<sub>2</sub>Si析出物とL1<sub>0</sub>型規則構造をもつ析出物が形成されると考えられる。Ni濃度の高いCu-10at%-2at%Si合金では、X線回折図形の200回折線の周りにサイドバンドが出現し、この強度プロファイルは一次元矩形波を仮定した層状構造に対する回折理論により再現できる。ことからスピノーダル分解による変調構造が形成され、その中のSi濃度の高い領域にL1<sub>2</sub>型規則構造をもつ析出物が形成されているものと考えられる。

## 高橋 知司

### Ti-Al-Co系合金の2、3の性質と拡散に関する研究

高橋知司\*1、小澤卓矢\*1、渡部祐也\*1

\*1新居浜工業高等専門学校材料工学科

日本材料科学会 四国支部 第15回講演大会(愛媛大学)(2006年6月)

大部分の実用β型Ti合金は、V、Mo、Crなどのβ相(bcc)安定元素に加え、数%程度のAlを、置換型固溶元素の中、唯一のα相(hcp)安定元素として含んでいる。本研究はチタン基3元系の相互拡散に関する一連の研究の一つであり、Ti-Al-Co系の相互拡散についての基礎研究である。得られた結果以下のようである。(1)Ti-Co系合金における組織は、Coが低濃度ではマルテンサイト組織であり、高濃度ではTi<sub>2</sub>Coが析出する。2元系合金の相互拡散係数は、 $D_{Ti-Al} > D_{Ti-V}$ である。また、相互拡散係数 $D$ は、顕著な濃度依存性を有しない。(2)Ti-Al系合金中のCo、CrおよびVの不純物拡散係数は、 $D^*_{Co(Ti-Al)} > D^*_{Cr(Ti-Al)} > D^*_{V(Ti-Al)}$ である。

## 高橋 知司

### Ti-Al-Co系合金の2、3の性質と相互拡散

小澤卓矢\*1、渡部祐也\*1、高橋知司\*1

\*1新居浜工業高等専門学校材料工学科

社団法人 軽金属学会第111回秋期大会(芝浦工業大学)(2006年11月)

大部分の実用β型Ti合金は、V、Mo、Crなどのβ相(bcc)安定元素に加え、数%程度のAlを、置換型固溶元素の中、唯一のα相(hcp)安定元素として含んでいる。本研究はチタン基多元系拡散における一連の研究の一つであり、1373 Kおよび1473 KでのTi-Al-Co系の相互拡散に関する研究報告である。得られた結果以下のようである。(1)2元合金の相互拡散係数は、 $D_{Ti-Co} > D_{Ti-Al}$ である。また、相互拡散係数 $D$ は、顕著な濃度依存性を有しない。(2)多くの拡散対において、拡散路はS字型の形状を呈している。(3)3元系合金の直接および間接相互拡散係数は正の値である。Coの直接係数 $D^{Ti}_{CoCo}$ は、Alの直接係数 $D^{Ti}_{AlAl}$ よりも大きい。

## 高橋 知司

### 銅および銅合金の熱伝導度と電気伝導度の関係

山根壽己\*1、南埜宜俊\*1、高橋知司\*2、平尾桂一\*1、小泉雄一郎\*1

\*1大阪大学工学部、\*2新居浜工業高等専門学校材料工学科

第46回 銅および銅合金技術研究会講演大会(電気通信大学)2006年11月

銅および銅合金は、良好な熱伝導性と電気伝導性を有するため、これらの性質を利用した用途、例えば、電線、配線、熱交換器等に用いられている。純金属において、熱伝導度と電気伝導度との間の比例関係、すなわちWiedemann-Franz-Lorenz(WFL)則が、50Kより高温で、よく成立すると言われている。しかし、合金になると話は複雑になる。本研究は約7000の文献を整理し、希薄銅合金、Cu-Zn合金および時効Cu-Ti合金に対しWFL則からみた解釈を報告したものである。

## 新田 敦己

### 酸化ビスマス系低融点ガラスの耐酸性評価

新田敦己\*、大内忠司\*

\*新居浜工業高等専門学校材料工学科

日本セラミックス協会 2007年年会 2007年年会講演予稿集 2007年、P. 266

An acid resistance of (60-x)Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-(30+x)B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10Li<sub>2</sub>O glass was studied by means of a powder method. The glass powder was treated at 35°C for 30 minutes in 0.1(mol/l)HCl. The acid resistance

improves with increasing in the content of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  in the glass. The reaction product which is analyzed by XRD is a crystal of bismuth oxychloride ( $\text{BiOCl}$ ). The  $\text{BiOCl}$  formed on the surface of the glass powder plays a role of protection coat which prevents the elution of the glass components. Therefore, the acid resistance of the glass containing more  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  improves.

## 志賀 信哉

### メカニカルアロイング法を用いた $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$ 熱電材料の作製

日野雅也\*1、志賀信哉\*2

\*1新居浜工業高等専門学校生産工学専攻、\*2新居浜工業高等専門学校材料工学科

日本材料科学会 四国支部 平成18年度 第15回講演大会 平成18年6月24日

$\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$ 組成に配合した混合粉末に回転式ボールミルによるメカニカルアロイングを施し、その粉末を高周波誘導加熱式ホットプレス装置で焼結した。得られた焼結体の密度、硬さ、X線回折パターンと熱電特性を調査した。主な結果は次の通りである。①100時間までのメカニカルアロイングでは合金化には至らず、微細に混合された状態である。②973(K)以外の焼結温度では焼結後に試料が粉々となり固化成形できない。また、メカニカルアロイングしていない混合粉末についてはいずれの温度でも同様に粉々となる。③473(K)以下の温度範囲ではMA100h試料の熱伝導率はMA62h試料のそれよりも10%以上小さくなる。これは、メカニカルアロイングにより結晶粒が微細になったためであると考えられる。④MA62h試料の性能指数は $10^{-5}(1/\text{K})$ 、無次元性能指数は最大0.0437である。この値は、従来から知られている高性能熱電材料と比較するとそれほど高い値ではない。

## 松英 達也

### 硬質積層薄膜によるアルミニウム合金の性能改善に関する研究

近江 将\*1、松英達也\*2、池内保一\*2

\*1新居浜工業高等専門学校専攻科、\*2新居浜工業高等専門学校材料工学科

第15回 日本材料科学会四国支部講演大会・2006年6月

軽量合金の代表的な存在であるアルミニウム合金の性能改善を目的に、AIP法を用いて様々な条件化でのTiNおよびCrNの薄膜を形成し耐摩耗性評価などから被膜材の最適である処理条件についての検討を行った。その結果、次のような知見が得られた。薄膜の表面形態としては全体的に表面の凹凸が大きく、薄膜表面の表面粗さは基板のみの場合と比べ2~4倍程度 ( $R_a=0.30\sim 1.45\mu\text{m}$ ) 大きくなる傾向がある。また、A2017基板上への成膜のみCrN積層薄膜にはく離が発生した。耐摩耗特性については硬質薄膜の形成によりアルミニウム合金は約20~40%の性能改善が確認できた。また、積層化する場合は柔らかい皮膜を最表面にするより硬い皮膜を最表面に持ってきたものの方が耐摩耗特性に優れる。

## 松英 達也

### 放射光による熱処理された硬質薄膜の残留応力測定

松英達也\*1、英 崇夫\*2、池内保一\*1、日下一也\*2、坂田修身\*3

\*1新居浜工業高等専門学校材料工学科、\*2徳島大学工学部、\*3財団法人高輝度光科学研究センター

第41回 日本材料学会X線材料強度に関するシンポジウム・2006年7月

本研究では、AIP法によって膜厚を変化させたTiN薄膜を単層もしくは積層化して形成した試料に熱処理を施した場合の各層の結晶状態および残留応力状態の変化について検討を行った。その結果、次のような知見が得られた。(1) イオンプレーティング法によりステンレス基板上に形成されたTiN薄膜の結晶状態はバイアス電圧に依存し-100Vでは{111}配向、0Vでは{110}配向性を有するが、-100Vの場合においても膜厚が約 $0.2\mu\text{m}$ のときは{110}配向膜となる。さらに、熱処理に対して回折ピークの形状がシャープになるものの結晶状態に変化は認められない。(2) バイアス電圧-100Vおよび0Vで形成されたTiN薄膜

の表面にはドロップレットが確認されるが、膜厚が薄くなるにともない。ドロップレットの数が減少し、平滑となる。また、熱処理においてはバイアス電圧-100V、膜厚約0.7 $\mu$ m以下において、白い斑点状の析出物が確認できる。(3) TiN薄膜の残留応力は、バイアス電圧値-100Vでは約-10GPaもしくは-8.0GPaの圧縮残留応力が存在しており、熱処理によって熱残留応力レベルまで緩和される。一方、{110}配向膜では成膜時に約-8.6GPaの圧縮残留応力が存在し、熱処理によって緩和されるがその緩和率は低い。(4) 異なるバイアス電圧値でTiN薄膜を積層化した各層の残留応力はそれぞれ単層の場合とほぼ同じ値であり、熱処理に対してもほぼ同じ傾向で推移し、その値もほぼ同じであった。

### 日野 孝紀

#### **Dielectric properties of Ba(Zr, Ti)O<sub>3</sub> thin films fabricated by pulsed laser deposition**

Takanori Hino\*<sup>1</sup>, Takahiro Ohno\*<sup>2</sup>, Toshio Kawahara\*<sup>2</sup>, Hitoshi Tabata\*<sup>2</sup>, Tomoji Kawai\*<sup>2</sup>

\*<sup>1</sup>Department of Materials Science and Engineering, Niihama National College of Technology \*<sup>2</sup>The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University

Proceedings of the 4th International Congress on Laser Advanced Materials Processing  
06-41WeP-6 222 (2006) p.1-6

The temperature dependences of dielectric constant in BZT film at 100mPa and 1Pa were almost constant, however the film at 8Pa was not stable. The oxygen pressure influenced dielectric properties in particular composition region (x=0.25) where relaxor phenomenon existed.

### 日野 孝紀

#### **次世代積層セラミックコンデンサの高速創製（合成・焼成）技術の開発**

日野孝紀\*<sup>1</sup>

\*<sup>1</sup>新居浜工業高等専門学校材料工学科

技術情報協会セミナー (2006. 11) 東京・御茶ノ水・総評会館

大容量化・縮小化を可能にする薄膜作製法、バインダーレス、高速焼成法をキーワードに最近の動向を紹介した。

### 日野 孝紀

#### **PLD法により作製したBaTiO<sub>3</sub>-SrTiO<sub>3</sub>超格子薄膜の誘電特性に及ぼす結晶成長制御の影響**

足立慎太郎\*<sup>1</sup>、荒木孝雄\*<sup>1</sup>、西田 稔\*<sup>1</sup>、日野孝紀\*<sup>2</sup>

\*<sup>1</sup>愛媛大学工学部、\*<sup>2</sup>新居浜工業高等専門学校材料工学科

第67回レーザ加工学会講演論文集、(2006) 223

BaTiO<sub>3</sub>-SrTiO<sub>3</sub>超格子薄膜の誘電特性に及ぼす結晶成長制御の影響について考察した。

### 日野 孝紀

#### **PLD法によるセラミックコンデンサ配合粉末の薄膜化**

松本倫幸\*<sup>1</sup>、荒木孝雄\*<sup>1</sup>、西田 稔\*<sup>1</sup>、日野孝紀\*<sup>2</sup>

\*<sup>1</sup>愛媛大学工学部、\*<sup>2</sup>新居浜工業高等専門学校材料工学科

第67回レーザ加工学会講演論文集、(2006) 221

セラミックコンデンサ配合粉末の薄膜化に際して、成長基板方位の影響を調査した。

### 朝日 太郎

#### **タリウム-希土類-シリケートガラスと電気特性**

猪谷和成\*1、朝日太郎\*2、中山 享\*3

\*1新居浜工業高等専門学校生産工学専攻、\*2新居浜工業高等専門学校材料工学科、\*3新居浜工業高等専門学校生物応用化学科

第13回 ヤングセラミスト・ミーティング in 中四国 2006.11.25 (高知大学)

Tl<sup>+</sup>イオン伝導を示すことがすでに報告されているTlNO<sub>3</sub>とSiO<sub>2</sub>から作製した(Tl<sub>2</sub>O)<sub>x</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>100-x</sub>ガラスと異なり、Tl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とSiO<sub>2</sub>から作製した(Tl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>x</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>100-x</sub>ガラスは電子伝導性を示すことが分かった。今回は、その(Tl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>x</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>100-x</sub>系ガラスの電気特性について検討を行った。

### 朝日 太郎

#### 各種ペロブスカイト酸化物の炭素酸化特性

渡邊孝允\*1、朝日太郎\*2、中山 享\*3

\*1新居浜工業高等専門学校生産工学専攻、\*2新居浜工業高等専門学校材料工学科、\*3新居浜工業高等専門学校生物応用化学科

第13回 ヤングセラミスト・ミーティング in 中四国 2006.11.25 (高知大学)

固相反応法、共沈法、錯体法の各調製法により作製した前駆物質から熱処理によって得られたLaFeO<sub>3</sub>、及び、La部分を同じ希土類元素 (RE) で置き換え固相反応法から得たREFeO<sub>3</sub>の酸化触媒特性について検討を行った。

### 朝日 太郎

#### (依頼講演) 酸化物ガラス中に導入された硫黄の分光測定 -X線光電子分光法と固体NMRによる状態分析

朝日太郎\*1

\*1新居浜工業高等専門学校材料工学科

第15回分析化学愛媛地区講演会 2007.1.31 (松山)

ガラス製品の品質・生産性を左右する要素として、原料溶融時に発生する微小泡の問題があり、微小泡が融液中で消失せずガラス中に残存した場合には欠陥の原因ともなるので、融液中で泡の生成と合一を促進し、脱泡作用を行う清澄過程の制御はガラス工学的に重要な課題であり、ガラス製造工業的には芒硝(Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)に代表される硫黄化合物が低環境負荷物質としての有用性を付加した清澄剤として広く使用されている。しかし、清澄剤としてこれら硫黄化合物を用いた場合に微量の硫黄が系外に放出されずにガラス中に残存する可能性がある。硫黄が引き起こすガラスの着色現象は、ガラス組成(=塩基性度)・溶融条件・硫黄濃度等の諸条件に依存していると考えられるが、ガラス中の硫黄の存在状態と着色現象との相関性についての系統的な報告例はほとんど見られず、不明な点が多いのが現状である。

本研究では、酸化物ガラス中に導入された硫黄を追跡するためのモデル系として、系内に硫黄を多量に含有することのできるオキシスルフィド系ガラスを選択し、硫黄がガラス中でどのような状態で存在しているか、また、硫黄がガラス構造に及ぼす影響と着色との相関性を明らかにすることを目的として各種分光学的手法を用いて検討を行った。

### ( 区 分 F )

### 朝日 太郎

#### 酸化物ガラス中の硫黄の存在状態と着色に関する研究

朝日太郎\*

\*新居浜工業高等専門学校材料工学科

博士(工学)・乙 愛媛大学(主査 前川 尚 教授)平成18年11月30日

ガラス製品の品質・生産性を左右する要素として、原料溶融時に発生する微小泡の問題があり、微小泡が融液中で消失せずガラス中に残存した場合には欠陥の原因ともなるので、融液中で泡の生成と合一を促進し、脱泡作用を行う清澄過程の制御はガラス工学的に重要な課題である。従来は、亜硫酸や酸化アンチモンのような多価重金属酸化物が清澄剤として広く使用されてきたが、作業安全性や環境問題の観点から使用制約を受けつつある状況で、ガラス製造工業的には芒硝 ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) に代表される硫黄化合物が低環境負荷物質としての有用性を付加した清澄剤として広く使用されている。出発原料に少量加えられた硫酸塩に代表される硫黄化合物は、原料溶融時に融液中で分解して $\text{SO}_2$ のようなガスを発生し、泡の生成を促進して系外に放出されるが<sup>1)</sup>、清澄剤としてこれら硫黄化合物を用いた場合に微量の硫黄が系外に放出されずにガラス中に残存する可能性がある。そのような場合には、最終製品において着色現象の発現にもつながるため、それらは微小泡とともに最終ガラス製品の品質に多大な影響を及ぼす要因になることが一方で知られている。このような背景から、硫黄の融液中での酸化還元挙動やガラス中での存在状態を把握することは、より均質な欠陥の少ない目的組成のガラス製品を得るという工業的な側面からも非常に重要な事と考えられる。硫黄が引き起こすガラスの着色現象は、ガラス組成 (=塩基性度)・溶融条件・硫黄濃度等の諸条件に依存していると考えられるが、ガラス中の硫黄の存在状態と着色現象との相関性についての系統的な報告例はほとんど見られず、不明な点が多いのが現状である。

本研究では、ガラス組成、溶融条件及び冷却方法などにより、ガラス中で複雑に変化する硫黄の存在状態を明らかにすることを目的とする。それらのキャラクターゼーションとして、大気雰囲気下の溶融急冷法で酸化物ガラス内に多量の硫黄を導入することができるオキシスルフィド系ガラス ( $\text{R}_2\text{S}-\text{MxOy}$  ( $\text{R}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$   $\text{MxOy}$ : ガラス網目構成酸化物)) を対象にして、X線光電子分光法 (XPS) と MAS-NMR測定を中心とした分光法を用いて検討を行った。XPS測定から得られる $\text{S}2\text{p}$ 軌道の光電子束縛エネルギーの化学シフトからはガラス中での硫黄の化学結合状態、硫黄アニオン種の存在割合についての情報が、MAS-NMR測定からはガラス網目構成カチオンの周辺構造についての情報 (すなわち硫黄とガラス網目構成カチオンとの配位状態) が分かる。両測定法から得られる情報をもとに、ガラス組成とガラス中での硫黄の存在状態との関連を系統的に調べ、硫黄の存在状態を支配する因子を解明することを目的とし、以下に要約される結果を得た。

- ① いずれのガラス系列においても大気雰囲気下での溶融急冷法を用いてのガラス化が可能で、それらのガラス化領域は酸化物系ガラスと類似していることが判明した。
- ② ガラス系列によって導入できる硫黄量に違いがあることが確認された。
- ③ 従来の測定手法では困難であった絶縁体でのXPS測定を、新しく開発された帯電中和法を用いて実施し、 $\text{S}2\text{p}$ 光電子束縛エネルギーの詳細な検討を行うことで、ガラス中に導入された硫黄はイオン結合性の強いアニオン種として存在していることが判明した。
- ④  $^{29}\text{Si}$ 及び $^{11}\text{B}$  MAS-NMR測定から、ガラス中の硫黄は酸素と一部置換してガラス網目構成カチオンに配位していることが判明した。
- ⑤ 今回作製したオキシスルフィド系ガラスは、すべての系列において導入された硫黄による着色現象が確認されたが、特に $\text{R}_2\text{S}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系ガラスや $\text{Na}_2\text{S}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系ガラスにおいては、ガラス組成に対応した着色の変化が明瞭に観測された。
- ⑥  $\text{O}1\text{s}$ 光電子スペクトルから、ガラス組成によって非架橋酸素成分が観測されない領域があることが判明した。さらに、ガラス中の非架橋酸素成分の有無により着色が青から茶に変化することが確認された。この結果と④の結果から、非架橋酸素が生成する組成領域において、硫黄はガラス網目構成カチオンと結合し、これらガラス網目構成カチオンと硫黄との結合の有無が試料の着色変化を引き起こすと考えられる。さらに、高アルカリ組成領域においては、光吸収スペクトル測定からガラス中に多硫化物イオンの存在が確認され、ガラス中に導入された硫黄の一部はガラス網目形成に関与せず、アルカリイオンとクラスターを形成し、ガラス網目空隙中に存在していると判断した。