研 究

高温から急冷した BaTiO₃ 系半導体磁器の PTC 効果*

山 本 修 之**

Nobuyuki Yamamoto: PTC Effect of Semiconducting BaTiO₃ Quenched from High Temperatures.

Relations between PTC effect and reactions observed in DTA were investigated in the temperature range of 25 to 1400°C on the specimens prepared by adding SiO₂ or Si₃N₄ to Y-doped BaTiO₃. Two kinds of eutectic reactions were observed in DTA, i.e. reaction A at 1184~1238°C, and B at 1290~1327°C. Resistivity was measured on the specimens quenched before and after these reactions took place. Compared to the specimen quenched after reaction A, remarkable reduction in PTC effect was observed in the specimen quenched before reaction A. Quenching from much higher temperature, i.e. above reaction B temperature, however, gave a larger PTC effect. Microstructures of boundary phases suggested that Ti-rich phase (Ba₆Ti₁₇O₄₀) played an important role on the appearance of PTC effect.

(Received February 17, 1986)

I 結 言

チタン酸バリウム系半導体磁器は、いわゆる PTC 現象と呼ばれる、キュリー点 (T_c) 以上の温度でその抵抗率が急激に増加する特性を有する。この特性を利用して各種のヒーターやセンサー等に広く用いられている。

この PTC 現象は焼結時の雰囲気、或いは冷却速度等の諸条件に大きく影響し、良好な特性を得るためには、酸化雰囲気中で焼成し、冷却は徐冷が必要であるとされている。

焼成時における PTC 現象の出現状況については、これまで、上岡¹⁾あるいは松岡²⁾の研究があり高温からの急冷により T_c 以上での抵抗増加が見られなくなる、或いはその変化率 ($\rho_{\text{MAX}}/\rho_{\text{MIN}}$) が減少すること、及び PTC 現象の出現に焼成時の反応あるいは粒界相の組織が深い関係を持つことなどが指摘されている。

我々は先に、Y を半導体化剤とする系において、焼結助剤としての Si₃N₄ の効果を検討した³⁾。これはサイアロンの例に見られるように、酸化物と窒化物との間の相互作用により、SiO₂ のような酸化物の添加とは異なる効果の得られる事が期待されたからであり、Si₃N₄ の添加が粒成長並びに半導体化剤の拡散を促進するという結果が得られている。そしてそのなかで、この系の昇降温過程に 2 つの反応があることを報告した。

今回はこれらの反応と PTC 現象の出現過程との関連を調べた。その結果、従来から言われているように、お

よそ 1200°C 以上からの急冷により抵抗変化率は減少するが、更に高い温度からの急冷では再び抵抗変化率が大きくなるという、従来とはやや異なる現象が認められたので報告する。

II 実験方法

BaCO₃ (試薬特級, 主要不純物; SrO 0.51, CaO 0.015%), TiO₂ (試薬, 純度 99.6~99.7%), 及び Y₂O₃ (99%) を原料とし, (Ba_{0.997}Y_{0.003})TiO₃ を目標組成として配合し, 約 20 時間混合した後 1100°C で 2 時間, 電気炉にて仮焼した。なお混合は, めのう玉石及びポリエチレン製容器を用いイオン交換水にて湿式ボールミルによった。

この仮焼粉に Si₃N₄ (α 型, 平均粒径 0.75 μm , 主要不純物; C 0.37, Fe 0.04, Ca 0.04%) あるいは比較のための SiO₂ (沈降製) をそれぞれ 1wt% 添加し再び約 20 時間混合した。乾燥後ステンレス製ふるいにて整粒し, 金型にて直径 20 mm, 厚さ約 4 mm の円板状に成形した。この成形体から直径 3~4 mm 長さ約 4 mm の小片を切りだしこれを試料とした。この試料を DTA 装置にて室温と 1400°C との間を 10°C/min で昇降温させ所定の温度に到達後直ちに空中に急冷した。急冷は装置付属の炉体を取りはずすことにより行った。この方法で 1360°C

* 昭和 59 年 11 月本協会秋季大会にて発表, 昭和 61 年 2 月 17 日受理。

** (株) 豊田中央研究所, 〒480-11 愛知県愛知郡長久手町大字長瀬字横道 41-1。

Fig. 1 DTA curves. Arrows (a) to (e) indicate quenching temperatures. Symbols (A) to (D) indicate the corresponding reactions.

から急冷すると、およそ60秒以内に 200°C 以下になる。急冷温度は昇温過程の DTA で観測される吸発熱反応の起こる前後の温度とし、昇温過程の (a) 1300°C , (b) 1360°C , 降温過程の (c) 1350°C , (d) 1250°C (1290°C); 括弧内は SiO_2 を添加した系, 以下同じ), 及び (e) 1150°C で行った。Fig. 1 に DTA 曲線を示し、試料を急冷した温度 (a)~(e) と反応 A~D との関係を示した。

なお反応温度は、それぞれ A: 1238 (1238°C), B: 1327 (1326°C), C: 1290 (1298°C), D: 1203 (1184°C) である。

また、保持時間の影響を見るために、 Si_3N_4 を添加した試料について、 1300°C あるいは 1350°C でそれぞれ 1 hr 保持した後急冷した。

冷却後の試料の両端面に Ni を無電解メッキし電気抵抗測定用の電極とした。PTC 特性の測定は、YHP 製 4274A 型 LCR メータ (100 Hz) により、室温から 400°C まで大気中で行った。

また試料の断面を鏡面研磨し、光学顕微鏡による組織観察、並びに EPMA による粒界近傍の組成分析を行った。EPMA 分析は Si_3N_4 を添加した系で、Fig. 1 の c~e 点から急冷した試料について行った。ビーム径を $1\text{ }\mu\text{m}$ とし、約10箇所の粒界近傍の定量分析を行った。

III 実験結果

Fig. 2 に各温度で急冷した試料の室温抵抗率を示す。 Si_3N_4 あるいは SiO_2 のいずれを添加した系においても、

Fig. 2 Room temperature resistivity vs. quenching temperatures.

反応 A を経た 1300°C (a 点) からの急冷により青色を呈するとともに抵抗率が下がり、半導体化する。 1360°C (b 点) からの急冷ではさらに低い抵抗率を示す。最高温度の 1400°C を経過し降温過程に入ると SiO_2 を添加した系ではわずかに抵抗率が下がるが、 Si_3N_4 を添加した系では一旦増加する。この後、反応 C, D 間で何れの系もわずかに低下する傾向を示す。室温まで徐冷した試料では双方の系で抵抗率にあまり大きな差はみられない。

Fig. 3 には a~e の各温度から急冷した試料の PTC 特性を示す。図から分かるように、昇温過程の反応 A を経過した試料にすでに PTC 現象が認められる。

Fig. 4 は、変化率の比較を容易にするために、Fig. 3 をキュリー点近傍の抵抗率が重なるようにプロットしなおした図である。 SiO_2 , Si_3N_4 のいずれを添加したものでも、抵抗変化率は、昇温過程では a 点からの急冷が最も小さく、高温側の b 点ではやや大きい。降温過程では、d 点からの急冷が最も小さく、c 点からの急冷のほうがこれよりも大きい。e 点からの急冷はこれらよりも大きな変化率を与え、更に室温まで徐冷したものは最も大き

Fig. 3 Resistivity vs. temperature of quenched specimens. (a) to (e) indicate the quenching temperature shown in Fig. 1, respectively. (f) indicates the specimen slowly cooled to r.t.

Thin lines: quenched in heating process
Thick lines: quenched in cooling process

Fig. 4 Resistivity vs. temperature. Individual PTC curves in Fig. 3 were shifted to provide the same resistivity at the Curie-temperature, for easy comparison of PTC effects.

Fig. 5 Resistivity vs. temperature. Specimens were held for 1 hr before quenching at each temperature shown in the figure.

な変化率を与える。

以上のことを反応と対応させると、昇降温それぞれの過程において、反応 AB 或は CD 間が最も抵抗変化率が小さく、BC よりも高い温度からの急冷はこれより大きい変化率を示す。反応 D 以下からの急冷もしくは徐冷は最も大きな抵抗変化率を与える。

Fig. 5 には比較のために、1300°C (a 点) 及び 1360°C (b 点) でそれぞれ 1 時間保持した後に急冷した試料の PTC 特性を示す。この実験には Si₃N₄ を添加した試料を用いた。1360°C (b 点) に保持した試料の方が抵抗変化率が高い。また Fig. 3 の結果と比較すると、所定温度に到達後直ちに急冷した場合よりも抵抗変化率が高いことが分かる。

PTC 効果のこのような挙動と吸発熱反応との関連を調べるために、次に、各反応に伴う微細組織の変化を観察した。

Photo. 1 に Si₃N₄ を添加した系で a ~ e の各温度から急冷した試料の粒界近傍の光学顕微鏡組織を示す。半導体化直後の試料 (a) では BaTiO₃ の外にはほぼ粒状の灰色

Photo. 1 Microstructures observed under optical microscope. (a) to (e) correspond to the quenching temperatures shown in Fig. 1.

の相が観察される。高温側の反応 B を経過したあとには、(b) に示したように灰色の相の中に白い相が微粒子として観察される。この組織はこの後、1400°C を経て降温過程に入り c 点から急冷した組織とほとんど同じである (c)。反応 CD 間では、(d) に示したように、灰色の相の中に白色の針状晶が認められる。反応 D を経過した後の粒界相は、光学顕微鏡ではほぼ灰色の相のみが観察される。

このように粒界相の組織にも昇降温過程の反応に対応した変化が認められる。

なお、1360°C 及び 1300°C に 1 hr 保持し急冷した試料の組織はそれぞれ Photo. 1 (c), (d) と同様の組織を示す。これらの組織を構成する相については、Photo. 1 に見

Fig. 6 Compositions of boundary phases, analyzed by EPMA and plotted in cation molar ratio. (a) to (c) correspond to quenching temperatures (c) to (e) shown in Fig. 1, respectively. Open circle: Observed data. Solid circle: Phases reported in literature.

られるように、チタン酸バリウム粒子と、粒界の灰色の相、並びにその中の微粒子、あるいは針状晶、と3~4種類の相が観察されるがX線回折ではBaTiO₃ (以下BT相)とBa₂TiSi₂O₈ (Fresnoite, 以下F相)の2種類が検出されるのみである³⁾。

そこで次にEPMAによって、各相の組成分析を試みた。結果を構成元素のうち、Yを除いたBa, Ti, Siの3成分の原子比で整理し、Fig. 6に示した。Fig. 6(a)~(c)はそれぞれPhoto. 1(c)~(e)に示した粒界相の分析結果である。Ba-Ti-Siの3元素のBT相近傍には、F相の外にTiに富む相としてBa₆Ti₁₇O₄₀ (以下T相)が報告されている。これらを図中に黒丸印で示した。測定点はこれらの相を頂点とする三角形内の組成域に分布する。

Fig. 6(a)で測定点がほぼ一箇所に集まっているのは、ビーム径に比べて各相の粒径が充分に大きくないために、各相の平均組成として検出された結果である。(b), (c)で測定点が分散するのは、相の分布がPhoto. 1(d)に示したように不均質であることを反映している⁴⁾。

このような分析個所の不均質性や、顕微鏡で観察される相の数、並びに報告されている相の種類、等を考慮にいと、この測定点の分布からBT相、F相以外にT相の存在が示唆される。

IV 考 察

PTC現象は、粒界ないし粒界近傍特有の現象と言われる。そしてその発現機構としては、粒界にアクセプタ型の表面状態にもとづくポテンシャル障壁が存在するというHeywangのモデル⁵⁾が一般に受け入れられている。そしてこの障壁の原因となる表面状態に関しては、結晶粒界への不純物の偏析⁶⁾、酸素の吸着或いは酸化^{7,8)}、Ba欠陥の形成⁹⁾等が考えられている。

今回用いた試料のように、液相焼結によって焼結が行われる試料では焼成過程で粒界に液相が存在する。この液相は冷却過程でBT相を晶出し更に第2相を晶出する。

従って、上述の障壁の形成にはこれらの粒界近傍の相が深い関連を持ち、これらを形成する冷却過程の反応は、PTC現象の発現に重要な役割を果たすものと思われる。

なお、今回用いた試料で形成される粒界相は、添加されたSiO₂またはSi₃N₄が、完全にBT相と反応しF相とT相を形成すると仮定すると、1wt%のSi₃N₄で、7vol%のF相と2.6vol%のT相が、また1wt%のSiO₂で5.5vol%のF相および2.1vol%のT相が形成されることになる*。

また、Fig. 2に見られる、降温過程での室温抵抗率がSi₃N₄添加とSiO₂添加とで異なるのは、冷却過程におけるBT, T, F, の各相や、不純物等の溶解度、或は、欠

陥の生成等がSi₃N₄とSiO₂とで異なり、障壁の形成に差が生ずるためではないかと考えられるが詳細については今後の検討が必要である。

さて今回の結果は、前述のようにPTC効果が、急冷温度及び保持時間により大きな影響を受けることを示している。

このことはPTC現象の発現に対して加熱温度の効果と加熱時間の効果の二種類が存在することを示唆する。

加熱温度の効果に対しては前述のように、焼成過程の反応あるいは、その結果である粒界近傍の組織が重要な役割を持っているように思われる。

今回の試料を構成する主な相は、X線回折の結果からBaTiO₃ (BT相)、Ba₂TiSi₂O₈ (F)相が検出され³⁾、またFig. 6のEPMA分析結果からBa₆Ti₁₇O₄₀ (T相)の存在が考えられる。なお、このT相はその後、TEMにより観察されている¹⁰⁾。

これらの相が関与する3元素の詳細な状態図は現在分かっていない。2元素についてはBT相とF相**、及びBT相とT相との間にはそれぞれ共晶反応のあることが知られている¹⁴⁾。

反応A, D及びB, Cは相の構成、反応温度等を考慮するとそれぞれ上記の反応に対応するように思われる。

しかし、1400°Cを経て1000°Cまで冷却した試料を再加熱しDTAを行うと、反応A, Dに相当する低温側の反応ピークが二つに分離する傾向を示し、更に別種の反応の存在することが示唆された¹³⁾。この反応の詳細については今後の検討が必要である。

いずれにしても、BT相は反応A, Dよりも高温側では液相であり、a~d点から急冷した試料の抵抗変化率がe点から急冷した試料よりも小さいのは液相からの急冷のためと考えられる。液相から晶出するBT相は還元状態にあると考えられており¹³⁾、更にこれが急冷されるために障壁が形成されずその結果急冷した試料の抵抗変化率が小さいのであろう。

ところで、今回の実験では液相からの急冷の中でも高温側のb, c点から急冷した試料の方が抵抗変化率が大きいのが認められた。これは次に述べる特徴的な微細組織と深い関連があるように思われる。

Photo. 1の光学顕微鏡組織に見られる灰色の相はEPMA或いは分析電顕¹⁵⁾によりSiが検出されF相と考えられる。またFig. 6に示した分析結果は、前述のようにT相の存在を示唆しており、Photo. 1の組織と対比すると、(c), (d)の細かく分散した白い相あるいは針状の相がT相に相当し微粒子から針状への変化は反応を経た

** BT-SiO₂系の状態図は、Rase and Roy¹¹⁾により提案され、BTとBaTiSiO₅との間に共晶が報告されているが、その後BaTiSiO₅とF相とは同一物質であることが指摘された¹²⁾。

* $\rho(\text{BT}) = 5.9 \text{ g/cm}^3$ ²⁰⁾, $\rho(\text{F}) = 4.4 \text{ g/cm}^3$ ²¹⁾, $\rho(\text{T}) = 4.8 \text{ g/cm}^3$ ²¹⁾として計算。

結果と考えられる。

また、この T 相が (e) で観察されなくなるのは、前述したように再加熱の試料の DTA で示唆された、低温側の 2 種類の反応の一つにより、再熔融したのではないかと考えられる。Fig. 6 の EPMA, あるいは透過電顕¹⁰⁾ では T 相の存在が認められるので、晶出に際しその分布状態が変化したと考えられる。詳細については今後の検討が必要である。

T 相はこのように反応によりその形状や分布状態が異なる。またその微細構造は b 或いは c 点からの急冷ではモザイク状の乱れた構造を呈し、d 点からの急冷でこの乱れが無くなる¹⁰⁾。

このような T 相の挙動は、T 相が PTC 現象の発現に深く関連していることを示唆しているが、この T 相の分布、形状等の微細組織が直接影響を及ぼしているのか、或は、これらの微細組織を形成する過程が影響を及ぼしているのかについては、粒界相自体の物性を明らかにすることを含め、今後詳細な検討が必要である。

しかし今回の実験結果に対し、例えば次に述べるような機構により、T 相がその晶出過程で、障壁の形成に影響を及ぼし、そのために高温からの急冷によっても抵抗変化率が低下しないという現象が観察されたのではないかと考えられる。

Daniels and Wernicke⁹⁾ は PTC 効果の原因となる障壁が Ba 欠陥であることを示し、Wernicke¹⁶⁾ は Ba 欠陥の形成に粒界相が強い影響を及ぼすことを示唆した。

即ち、Wernicke によれば、焼成時に BT 相が形成されるに際し BT 相から遊離した Ba イオンは、(1) Ba に富む粒界相を形成する、或は(2) Ti に富む粒界相と反応し、新たな BT 相を形成する、等の機構で捕獲され、もとのサイトに戻らないために Ba 欠陥が形成される。

今回用いた系では、昇温過程の反応 A よりも低い温度で、Si との反応により Ba に富む F 相が形成され、このとき Ti に富む T 相も同時に形成されると考えられる¹⁰⁾。従って主として(2)の機構、即ち高温で遊離した Ba が、T 相との反応によって捕獲されることにより Ba 欠陥が生ずると考えられる。

高温側の反応温度よりも高い b または c 点では粒界近傍は BT 相、T 相、F 相の各相の成分を含む液相であり、ここからの急冷によって晶出した T 相は、徐冷によって晶出した T 相 (d 点) よりも構造的に不安定であると推察される。従って遊離した Ba に対する反応性が高いため、Ba 欠陥が形成され易く、このため高温側で抵抗変化率が大きくなるのではないかとと思われる。

また、e 点からの急冷で再び抵抗変化率が大きくなる現象に対しても、再熔融したと考えられる T 相が上述と同様の機構で関与しているのではないとも考えられる。粒界相の役割に関してはこの他に Ihrig^{17,18)} が、第

2 相 (我々の試料における T 相と同じ) の量を増し、BT 相の接触面積が減少しても室温抵抗率が変化しないことから、この相が粒界の障壁を減少させる効果を持つことを示し、第 2 相が Ba 欠陥を減少させるとしている。また、第 2 相が Ba 欠陥のバッファーとして作用することも示唆されている⁹⁾。粒界相が BaTiO₃ 系半導体の特性に与える影響については、今後のより詳細な検討が必要と思われる。

一方、一定温度に保持している間の抵抗変化率の変化は松岡⁹⁾ らの報告にも見られるが、この変化に対しては、上述のような温度に対する組織の変化では説明できない。上に述べたように、保持している温度では粒界近傍の BT 相は液相であり、冷却時にはこれらが凝固し新たな粒界を形成する。従ってこの液相の中の変化を考える必要がある。液相中での変化として考えられるのは、酸素の吸着、或いは Ba²⁺ の揮散、等による濃度変化、或いはまた固相の BT からの不純物の溶出、等がある。イオン濃度の変化は、冷却後の粒界近傍の欠陥濃度に反映し、また不純物は粒界に偏析し、いずれも障壁の大きさに影響を与えらると思われる。しかし今回の実験ではこれらに関する直接的な知見は得られず、今後の検討が必要である。

ところで、今回得られた温度に対する変化の様子は、上岡ら、或いは松岡らの結果とやや異なる傾向を示す。

上岡らは TiO₂ 及び SiO₂ をそれぞれ単独、或いは双方共に過剰に加えた系について検討を加え、1200~1300°C にそれぞれ 1 種類の反応を認め、この反応よりも高温から急冷すると抵抗変化率が著しく減少することを報告している。

一方、松岡らは、Al₂O₃、SiO₂、TiO₂ を添加した系について検討し、1350°C までの昇温過程で 2 種類の吸熱反応と降温過程で 1 種類の発熱反応を観測している。そしてこの昇降温過程で急冷した試料の抵抗変化率は、降温過程の反応が起こる温度 (1150°C) まで増加を続け、この温度でさらに急激に増加することを示している。

このように報告によって昇降温過程の反応やそれに関与する相が異なるのは、それぞれの報告に用いられている試料の組成が異なるためと思われる。

反応は粒界近傍で起こること、及び添加剤の過剰分は粒界に偏析しやすいこと等を考えると、全体としては微量の添加剤も反応に関与する粒界近傍では相の構成に対して大きな影響を与えるものと考えられる。

V. 結 言

Si₃N₄ 或いは SiO₂ を添加したチタン酸バリウム系半導体を用い、1400°C までの昇降温過程の DTA で観測され、焼結に関与と思われる 2 種類の吸発熱反応と PTC 現象の出現過程との関連を調べた。

次のような知見が得られた。

(1) 2種類の反応のうち、低温側の反応 (1184~1238°C) より高い温度から急冷した試料では、抵抗変化率 (ρ_{MAX}/ρ_{MIN}) の著しい減少が見られる。

(2) 高温側の反応 (1290~1327°C) よりも、さらに高い温度からの急冷では、再び抵抗変化率が大きくなる。

(3) 高温側の反応は、Ti に富む相 $Ba_6Ti_{17}O_{40}$ が関与する反応と考えられることから、(2) の現象はこの相が PTC 現象の出現に深く関与することを示唆しているように思われる。

謝 辞

本稿をまとめるにあたり、(株)豊田中央研究所、取締役上垣外修己博士、磯谷彰男博士、土井晴夫博士に多大の御助言を頂いた。また、同所・小澤正邦氏には分析並びに討論を通じ多くの御助力、御助言を頂いた。ここに記して深甚なる謝意を表する。

文 献

- 1) (a) 上岡, 峯崎, 山口, 淀川: 粉体粉末冶金協会昭和46年度秋季大会講演概要集, (1971), 141.
(b) 上岡: エレクトロニク・セラミックス, **3** [4] (1972), 16.
- 2) 松岡, 藤村, 松尾, 早川: National Tech. Rep., **21**

- (1975), 329.
- 3) 山本, 上垣外: 窯業協会誌, **93** (1985), 237.
- 4) Isogai: Japan. J. Appl. Phys., **9** (1970), 1142.
- 5) W. Heywang: J. Amer. Ceram. Soc., **47** (1964), 484.
- 6) W. Heywang: J. Mater. Sci., **6** (1971), 1214.
- 7) Ueda and Ikegami: J. Phys. Soc. Japan, **20** (1965), 546.
- 8) Asahida and Toyoda: Japan. J. Appl. Phys., **5** (1966), 269.
- 9) J. Daniels and R. Wernicke: Philips Res. Repts, **31** (1976), 544.
- 10) 山本, 小澤: 粉体粉末冶金協会昭和60年度春季大会講演概要集, (1985), 196.
- 11) D. E. Rase and R. Roy: J. Amer. Ceram. Soc., **38** (1955), 389.
- 12) C. R. Robbins: J. Res. N.B.S.-A, **74A** (1970), 229.
- 13) M. Drogenik, A. Porović, L. Irmančnik, D. Kolar and V. Kraševic: Commu. Amer. Ceram. Soc., (1982), c-203.
- 14) H. M. O'Bryan, Jr and J. Thomson: J. Amer. Ceram. Soc **57** (1974), 522.
- 15) 山本, 小澤: 未発表.
- 16) R. Wernicke: Philips Res. Repts, **31** (1976), 526.
- 17) H. Ihrig: Phys. Stat. Sol. (a), **47** (1978), 437.
- 18) H. Ihrig: Ber. Dt. Keram. Ges., **55** (1978), 319.
- 19) 山本: 未発表.
- 20) C. R. Robbins: J. Res. NBS (A), **74A** [2] (1970), 229.
- 21) T. Negas, R. S. Roth, H. S. Parker and D. Minor: J. Solid State Chem., **9** (1974), 297.

会 告

第30回シンポジウム

『最近のアルミニウム合金の 粉末冶金技術』

主 催: 軽金属学会

日 時: 昭和62年3月9日(月) 10:00~18:00

場 所: 日本大学会館(東京) 2F大講堂

協 賛: 粉体粉末冶金協会他

講演時間: 1 講演50分(質疑応答10分を含む)

プログラム:

10:00~12:30

1. アルミニウム粉末冶金の展望
住友電気工業(株) 武田 義信
2. アルミニウム粉末の製造法
東洋アルミニウム(株) 岩尾 修

3. Al 粉末冶金における脱ガス処理

スカイアルミニウム(株) 土田 繁雄

12:30~13:30 昼 食

13:30~16:10

4. 粉末鍛造法による Al-Si 系粉末冶金合金

三菱金属(株) 河野 通, 大槻 真人

5. 噴霧ロール法による急冷凝固粉末合金

住友軽金属工業(株) 山内 重徳

6. 耐熱性材料としての粉末冶金合金

(株)神戸製鋼所 吉川 克之

16:10~17:50

7. メカニカルアロイングによる P/M 合金

三菱アルミ(株) 小林 保夫, 後藤 博己

8. Al-Si 系耐摩耗性粉末冶金合金

昭和電工(株) 平野 忠男

世話人 勝田基嗣・三木 功