

学位論文の要旨

氏名	田畑 周平
学位論文題目	希土類元素を焼結助剤に用いる炭化ケイ素セラミックスのコロイド プロセッシングと力学特性

本研究では、高機能性炭化ケイ素を作製するために、水系サスペンション中でのコロイド状炭化ケイ素粒子と希土類イオンとの相互作用、サスペンションのレオロジー特性、固化した成形体の焼結性及び焼結体の力学特性が調べられた。

第1章は序論であり、セラミック粉体のコロイドプロセッシングについて解説した。サスペンションのレオロジー、固化した成形体の密度と構造を制御するために電荷を帯びた炭化ケイ素粒子、焼結助剤及び分散剤間の相互作用を詳述した。炭化ケイ素の焼結及び力学特性に関する情報についても記述した。それらに基づき、本研究の目的および方向について述べた。

第2章では炭化ケイ素粉体—ポリアクリル酸 (PAA、分散剤) —イットリウムイオン (焼結助剤) 系の相互作用をpH 2-6において調査した。負に帯電したSiC表面と Y^{3+} イオン間の静電引力のため、pHの増加に伴いSiC粒子に吸着する Y^{3+} イオンの量は増加した。一方で負に帯電したSiC表面と解離したPAA間の静電反発のため、SiC粒子に吸着するPAAの量はpHの増加に伴い減少した。 Y^{3+} イオンを含むSiCサスペンションにPAAを添加すると、 Y^{3+} イオンとSiC粒子に吸着したPAA間の強い相互作用のため、SiCに固定される Y^{3+} イオンの量は増加した。SiC—PAA— Y^{3+} イオン間の相互作用は、SiC粒子の凝集とSiCサスペンションのレオロジーに密接に関係している。負に帯電したSiC表面と固定された Y^{3+} イオン間の静電引力のため、SiC粒子は凝集を起こす。結果としてSiCサスペンションの見かけ粘度が増加した。SiC表面への中性のPAAの吸着は、SiCの等電点付近のpHのサスペンションの見かけ粘度を減少させた。しかしながら、 Y^{3+} イオンをともなうSiCサスペンションへ負に帯電したPAAを添加すると、 Y^{3+} イオンの以下の影響によりサスペンションの粘度は増加した。：遊離 Y^{3+} イオンによるPAAが吸着したSiCの電気二重層の圧縮と固定された Y^{3+} イオンによる解離したPAAの中和。 Y^{3+} イオンを介してのSiC粒子の凝集は、Ar中で仮焼したSiC粒子の比表面積を減少させた。 Y^{3+} イオンが共存するSiCサスペンションにPAAを添加すると、仮焼中のSiC粒子の凝集を防いだ。故に

PAAを添加することは焼結の駆動力を増進し（比表面積が減少しない）、SiC表面に均一に吸着する Y^{3+} イオンの量を制御するのに貢献している。

第3章では、メディアン径 $0.8\mu\text{m}$ の炭化ケイ素粉体が、pH5において 0.3M の $R(\text{NO}_3)_3$ 水溶液($R = \text{Yb, Y, Gd, Sm, Nd and La}$)中でPAAと混合された。イットリウムイオンの場合と同様に、 R^{3+} イオンを含むSiCサスペンションにPAAを添加すると、 R^{3+} イオンとSiC粒子に吸着したPAA間の強い相互作用のため、SiCに固定される R^{3+} イオンの量は増加した。添加した希土類イオンによるレオロジー特性の違いは見られなかった。これは吸着量に大きな変化が見られなかったことと一致している。

第4章では第3章で作製した成形体の焼結性を検討した。炭化ケイ素-PAA-希土類イオン系サスペンションを石膏板上で鋳込み成形し、この成形体をAr雰囲気中、 39 MPa において 1950°C で2時間の加圧焼結を行った。焼結体の密度と添加した希土類イオンの関係を調査した。加圧時間と成形体の収縮率の関係から焼結プロセスを推察し、これと密度の関係を考察した。イオン半径の小さい希土類イオンを添加すると緻密化が促進された。このイオン半径の小さい R^{3+} イオンの高い焼結性はSiCの高い溶解性と、液相が高い濡れ性または低い粘度によりSiC粒子の周辺に均質に分布したためである。緻密な焼結体の平均曲げ強度、ワイブル係数はそれぞれYb添加で 731 MPa 、 9.8 、Y添加で 719 MPa 、 6.7 、Gd添加で 612 MPa 、 5.1 となった。これらの結果はSiCと $\text{SiO}_2\text{-R}_2\text{O}_3$ 系液相の相互作用を調査することにより考察された。

第5章は以上の結果を総括し、サスペンション中での炭化ケイ素粒子の相互作用と成形性、焼結性及び力学特性に関する関係を明らかにした。そして今後の展望および残された課題について提唱した。

論文審査の要旨

報告番号	理工研 第 226 号	氏名	田畑 周平
審査委員	主査	平田 好洋	
	副査	伊地知 和也	鮫島 宗一郎

学位論文題目 Colloidal Processing and Mechanical Properties of SiC Ceramics Using Rare-earth Element as Sintering Additive
(希土類元素を焼結助剤に用いる炭化ケイ素セラミックスのコロイドプロセッシングと力学特性)

審査要旨

本研究では、高機能性炭化ケイ素を作製するために、水系サスペンション中でのコロイド状炭化ケイ素粒子と希土類イオンとの相互作用、サスペンションのレオロジー特性、固化した成形体の焼結性及び焼結体の力学特性が調べられた。

第1章は序論であり、セラミック粉体のコロイドプロセッシングについて解説した。サスペンションのレオロジー、固化した成形体の密度と構造を制御するために電荷を帯びた炭化ケイ素粒子、焼結助剤及び分散剤間の相互作用を詳述した。炭化ケイ素の焼結及び力学特性に関する情報についても記述した。それらに基づき、本研究の目的および方向について述べた。

第2章では炭化ケイ素粉体-ポリアクリル酸 (PAA、分散剤) -イットリウムイオン (焼結助剤) 系の相互作用をpH 2-6において調査した。負に帯電したSiC表面と Y^{3+} イオン間の静電引力のため、pHの増加に伴いSiC粒子に吸着する Y^{3+} イオンの量は増加した。負に帯電したSiC表面と解離したPAA間の静電反発のため、SiC粒子に吸着するPAAの量はpHの増加に伴い減少した。 Y^{3+} イオンを含むSiCサスペンションにPAAを添加すると、 Y^{3+} イオンとSiC粒子に吸着したPAA間の強い相互作用のため、SiCに固定される Y^{3+} イオンの量は増加した。 Y^{3+} イオンを介してのSiC粒子の凝集は、Ar中で仮焼したSiC粒子の比表面積を減少させた。 Y^{3+} イオンが共存するSiCサスペンションにPAAを添加すると、仮焼中のSiC粒子の凝集を防いだ。故にPAAを添加することは焼結の駆動力を増進し(比表面積が減少しない)、SiC表面に均一に吸着する Y^{3+} イオンの量を制御するのに貢献している。

第3章では、メデアン径 $0.8\mu\text{m}$ の炭化ケイ素粉体が、pH5において0.3Mの $R(\text{NO}_3)_3$ 水溶液($R = \text{Yb}, \text{Y}, \text{Gd}, \text{Sm}, \text{Nd}$ and La)中でPAAと混合された。イットリウムイオンの場合と同様に、 R^{3+} イオンを含むSiCサスペンションにPAAを添加すると、 R^{3+} イオンとSiC粒子に吸着したPAA間の強い相互作用のため、SiCに固定される R^{3+} イオンの量は増加した。添加した希土類イオンによるレオロジー特性の違いは見られなかった。これは吸着量に大きな変化が見られなかったことと一致している。

第4章では第3章で作製した成形体の焼結性を検討した。イオン半径の小さい希土類イオンを添加すると緻密化が促進された。このイオン半径の小さい R^{3+} イオンの高い焼結性はSiCの高い溶解性と、液相が高い濡れ性または低い粘度によりSiC粒子の周辺に均質に分布したためである。これらの結果はSiCと SiO_2 - R_2O_3 系液相の相互作用を調査することにより考察された。

第5章は以上の結果を総括し、今後の展望および残された課題について提唱した。

以上、本論文はサスペンション中での炭化ケイ素粒子の相互作用と成形性、焼結性及び力学特性に関する関係を明らかにした。SiCセラミックスの新しいプロセッシングに指針を与え、学術的に高く評価できる。よって、審査委員会は博士(工学)の学位論文として合格と判定する。

最終試験結果の要旨

報告番号	理工研 第226号	氏名	田畑 周平
審査委員	主査	平田 好洋	
	副査	伊地知 和也	鮫島 宗一郎

平成18年2月7日に審査委員3名とその他11名の聴講者に対して田畑氏の論文発表会が開催された。田畑氏が博士論文の内容について約30分の説明を行い、その後、その内容に対する質疑応答が行われた。質疑応答の主要なものは以下の通りである。

- SiCに対して添加したポリアクリル酸と希土類イオンが競争吸着するとは、どういうことか。
(答) ポリアクリル酸 (PAA) を添加するとSiCに固定される希土類イオンの量は増加する。したがってPAAと希土類イオンが共存していることになる。PAA添加時と無添加のときの希土類イオンの吸着量の差が、PAAに吸着した希土類イオンの量となる。pH5では、全吸着量の20%程度がPAAに吸着している。
- 測定された見かけ粘度に再現性はあるのか。また測定時間を長くすると添加したPAAが切断されて見かけ粘度が下がることはないのか。
(答) せん断速度を上げるときと下げるときの両方でサスペンションの見かけ粘度を測定している。両者の値は等しく、データの再現性は確認できている。また6分間のせん断応力下では、粘度に変化がなかった。PAAの切断は考えられない。
- イオン半径の小さな希土類イオンを添加すると強度、ワイブル係数が増加しているが、これは何故か。
(答) 強度は破壊靱性、欠陥サイズ、欠陥形状因子により支配される。イッテルビウム、イットリウム、ガドリニウムを添加したSiC焼結体の破壊靱性はほぼ同じ値であった。すなわち、強度には、欠陥サイズ、欠陥形状因子が影響を与えている。またSiO₂-希土類酸化物系液相とSiCの反応性を調査した結果から、イオン半径のより小さい希土類を含む液相がSiCに対する濡れ性、反応性がともに大きいことが確認された。よって小さな希土類を含む液相がSiCの回りにより均一に分布することで粗大な欠陥ができず、強度、ワイブル係数ともに増加したと考えられる。
- どうすれば破壊靱性値を向上させることができるのか。
(答) 破壊靱性値は粒子の大きさや形状により変化する。現在の粒子形状は等軸状であり、熱処理により柱状に変化できれば、クラックのブリッジング効果により破壊靱性値が向上すると期待される。

上記のように田畑氏は与えられた質問に対して的確に回答した。これらの質疑応答の学術レベルは高いものであった。以上に基づき、3名の審査委員は申請者が大学院博士後期課程修了者としての学力を有していると判断し、最終試験を合格と判定した。