

学位論文の要旨

氏名

日高 宣浩

学位論文題目

液相焼結による炭化ケイ素の微構造及び力学物性の制御

炭化ケイ素のSi-Cの化学結合は高い共有結合性を有し、SiとCの自己拡散係数は低い。そのため、炭化ケイ素は重要な構造用セラミックスとして認識されている。一方、上記の性質のために焼結助剤なしでは、2000°Cにおいても炭化ケイ素を高密度に緻密化させることは難しい。本研究では、焼結助剤として0.2 μm のアルミナ粒子とイットリウムイオンが用いられた。SiC粒子の周りに酸化物助剤を均一に配置させるために、SiC- Al_2O_3 - Y^{3+} イオン間の相互作用が研究された。固化したSiC成形体は、アルゴン雰囲気中、1850°-1950°Cで加圧焼結された。液相焼結で緻密化されたSiCの力学特性が測定され、多くの論文で報告されているデータと比較された。

第1章の序論では、SiC粉体の合成法、SiCの焼結プロセスと力学特性を記述している。報告されている情報に基づき、本研究の目的と概要について述べた。

第2章では、SiC粒子の周りに焼結助剤を均一に配置させるために、SiC- Al_2O_3 - Y^{3+} イオン系の水系サスペンションの特性を研究した。pH 5.0、0.3 Mの硝酸イットリウム溶液中で負に帯電したSiC表面に0.854 mg/m^2 の Y^{3+} イオンが吸着した。正に帯電した Al_2O_3 表面と Y^{3+} イオン間には静電反発力が働き、 Al_2O_3 上に Y^{3+} イオンは吸着しない。pH 5.0のSiCサスペンションへ Al_2O_3 (SiCに対して1.17 vol%)と Y^{3+} イオン(SiCに対して0.94 vol% Y_2O_3)を添加すると、吸着した Al_2O_3 と Y^{3+} イオンを介してのヘテロ凝集によりSiC粒子のネットワーク構造が形成された。凝集した粒子のサイズとサスペンションの見掛け粘度は次の順に高くなった：助剤なし $<$ Al_2O_3 $<$ Y^{3+} イオン $<$ Al_2O_3 + Y^{3+} イオン。助剤の添加にかかわらず、SiC成形体の相対密度は52-55%であった。SiCのかさ密度は、1850°-1950°Cの常圧焼結において液相量の増加に伴って増加した。SiCの緻密化は粒成長を伴って次の順に向上した：助剤なし $<$ Y^{3+} イオン $<$ Al_2O_3 $<$ Al_2O_3 + Y^{3+} イオン。 Al_2O_3 と Y^{3+} イオンを添加したSiC成形体に39 MPaの圧力を負荷すると、1850°-1950°Cで相対密度は95-99%に著しく増加した。1950°CにおいてSiC成形体は、SiCの溶解-再析出機構と液相による粘性流動の混合物質移動機構によって粒成長を伴って緻密化した。破壊確率(F)50%における炭化ケイ素の強度とワイブル係数は、1850°C加圧焼結体において666 MPaと5.9、1950°C焼結体において565 MPaと11.4、1850°C常圧焼結体において319 MPaと4.0であった。

第3章では $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系の焼結助剤を加えたSiCの焼結性と力学特性が比較された。少量の $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ 粉体(1-2 vol% Al_2O_3 , 0.94-1.6 vol% Y_2O_3)あるいは Al_2O_3 粉体(0.2-3.5 vol%)は、1800°-1850°Cでの加圧焼結におけるSiCの緻密化に効果があった。 Y_2O_3 (Y^{3+} イオン添加)のみの添加は、緻密化に対してより高い加圧焼結温度(1950°C)が必要であった。一方、少量の Y_2O_3 の添加は、 Al_2O_3 あるいは $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ 系の助剤よりもSiCの強度を高める効果があった(平均強度719 MPa)。 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ の添加により緻密化したSiCの平均強度は、565-666 MPaであった。強度と破壊靱性はSiCの粒子サイズに依存した。SiCの粒成長の抑制は強度と破壊靱性を向上させた。 Al_2O_3 と Y_2O_3 を添加したSiCサスペンションへのポリアクリル酸(PAA)の添加は、強度のワイブル係数と破壊靱性を向上させた。

第4章では、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ 系助剤を含むSiCの緻密化、微構造、力学特性へ及ぼすポリチタノカルボシラン(PTC)添加の影響について考察した。酸化物助剤を添加したSiC成形体に0.04-5.3 vol%のPTCを含浸させると、固相焼結(粒界拡散と体積拡散)に関連した物質移動を向上させ、SiCの焼結性が高められた。PTCの添加は加圧焼結中のSiCの粒成長を抑制した。SiC成形体へのPTC添加は、加圧焼結体の強度、破壊靱性、ワイブル係数を増加させた。

第5章は800 nm-SiC粒子(SiC A)に30nm-SiC粒子(SiC B)を添加した水系サスペンション特性、SiC成形体の緻密化、加圧焼結したSiCの力学特性についてまとめてある。SiC AとBは類似したゼータ電位の挙動を示した。SiCサスペンションへのPAAの添加は、負に帯電したPAAとイットリウムイオン間の静電引力によりSiC表面に吸着するイットリウムイオンの量を増加させた。SiC AへのSiC Bの添加は粒子ネットワークの生成を促進し、サスペンションの粘度を増加させた。その結果、SiC成形体の充填密度はSiC Bの添加により減少した。混合粉体((75-95) vol% SiC A - (5-25) vol% SiC B)の多孔質成形体は1000°C付近から緻密化が始まり、1950°Cでの加圧焼結後に97.3-99.4%に達した。SiC AへのSiC Bの添加は密度を増加させ、SiC焼結体の粒子サイズと欠陥サイズを減少させた。SiC B(5-25%)の添加は曲げ強度の増加に効果的であった。しかしながら、SiC Bの添加は破壊靱性の向上には、十分な効果を有していなかった。焼結助剤量の増加は焼結性の向上には効果的であったが、強度と破壊靱性を減少させた。本研究のSiC焼結体のワイブル係数は5.9から12.1であり、SiC Bの添加によるワイブル係数の増加はほとんど認められなかった。ワイブル係数はSiC中の欠陥サイズの分布の大きさと密接に関係している。

第6章では、以上の結果を総括し、今後に残された研究について記述した。

論文審査の要旨

報告番号	理工研 第227号	氏名	日高 宣浩
審査委員	主査	平田 好洋	
	副査	末吉 秀一	鮫島 宗一郎

学位論文題目 Control of Microstructures and Mechanical Properties of SiC Using Liquid Phase Sintering
(液相焼結による炭化ケイ素の微構造及び力学物性の制御)

審査要旨

提出された学位論文及び論文目録等を基に学位論文審査を実施した。高い耐熱性を有する炭化ケイ素(SiC)はSi-C間の共有結合性が著しく高く、その緻密材料の作製には酸化物粒子などの焼結助剤の添加を必要とする。本論文は焼結助剤をSiCの回りに均一に配置させるための湿式プロセッシング、それから得られた焼結体の微構造と力学特性について述べたもので、全文は6章より構成されている。

第1章は序論で、SiC粉体の合成法、SiCの焼結プロセスと力学特性を記述している。これらに基づき、本研究の目的と概要について述べた。

第2章では、SiC-Al₂O₃-Y³⁺イオン系の水系サスペンションの特性を検討した。pH 5.0、0.3 Mの硝酸イットリウム溶液中で負に帯電したSiC表面にY³⁺イオンが吸着した。正に帯電したAl₂O₃表面にY³⁺イオンは吸着しない。pH 5.0のSiCサスペンションへAl₂O₃とY³⁺イオンを添加すると、SiCに吸着したAl₂O₃とY³⁺イオンを介してのヘテロ凝集によりSiC粒子のネットワーク構造が形成されることを明らかにした。Al₂O₃とY³⁺イオンを添加したSiCは1850°-1950°Cの加圧焼結で相対密度95%以上に緻密化した。破壊確率50%におけるSiCの強度とワイブル係数は、1850°C加圧焼結体において666 MPaと5.9、1950°C焼結体において565 MPaと11.4、1850°C常圧焼結体において319 MPaと4.0であった。

第3章では、SiO₂-Al₂O₃、SiO₂-Y₂O₃、SiO₂-Y₂O₃-Al₂O₃系の焼結助剤を加えたSiCの焼結性と力学特性が比較された。少量のY₂O₃の添加は、Al₂O₃あるいはAl₂O₃-Y₂O₃系の助剤よりもSiCの強度を高める効果があった(平均強度719 MPa)。Al₂O₃-Y₂O₃の添加により緻密化したSiCの平均強度は、565-666 MPaであった。強度と破壊靱性はSiCの粒子サイズに依存した。SiCの粒成長の抑制は強度と破壊靱性を向上させた。

第4章では、Al₂O₃-Y₂O₃系助剤を含むSiCの緻密化、微構造、力学特性へ及ぼすポリチタノカルボン(PTC)添加の影響を明らかにした。酸化物助剤を添加したSiC成形体に0.04-5.3 vol%のPTCを含浸させると、SiCの焼結性が高められた。PTCの添加は加圧焼結中のSiCの粒成長を抑制した。SiC成形体へのPTC添加は、加圧焼結体の強度、破壊靱性、ワイブル係数を増加させることを明らかにした。

第5章では、800 nm-SiC粒子(SiC A)に30nm-SiC粒子(SiC B)を添加した水系サスペンションの特性、SiC成形体の緻密化、加圧焼結したSiCの力学特性についてまとめている。SiC AへのSiC Bの添加は粒子ネットワークの生成を促進した。SiC AへのSiC Bの添加は焼結体密度を増加させ、SiC焼結体の粒子サイズと欠陥サイズを減少させた。SiC B(5-25%)の添加は曲げ強度の増加に効果的であった。本研究のSiC焼結体のワイブル係数は5.9から12.1であり、SiC Bの添加によるワイブル係数の増加はほとんど認められなかった。ワイブル係数はSiC中の欠陥サイズの分布の大きさと密接に関係していることを明らかにした。

第6章は以上の結果を総括し、今後に残された研究について記述した。

本論文は、SiC-Al₂O₃-Y³⁺イオン系の水系サスペンションの特性と固化した焼結体の微構造及び力学特性の関係を実験的に明らかにした。この結果は先進セラミックスの製造に大きく寄与する。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227号	氏名	日高 宣浩
審査委員	主査	平田 好洋	
	副査	末吉 秀一	鮫島 宗一郎

平成18年2月7日に審査員3名とその他13名の聴講者に対して日高氏の論文発表会が開催された。学位申請者の日高氏が申請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。

1. 加圧焼結下では原子の拡散係数は変化するのか。
 (答)焼結中に加える圧力が、原子の粒界拡散係数や体積拡散係数に与える影響は小さいと考えられる。しかしながら、本研究のSiCの液相焼結においては、生成した液相による粒子再配列は圧力下で促進される。そのことが、緻密化を進める一因である。
2. ナノメートルサイズのSiC粒子の添加によって強度が上昇した理由はなぜか。一方、ワイブル係数には影響を与えていない。その理由とワイブル係数を上げるための手法はあるのか。
 (答)ナノメートルサイズのSiC粒子を添加すると、欠陥サイズが減少したために強度が増加した。出発原料のサブマイクロメートル粉体にナノメートルサイズのSiCを混合すると、焼結体中の粒度分布が広くなり、結果としてワイブル係数が低下した。成形体の開気孔にナノメートルサイズSiCの前駆体であるポリチタノカルボシランを含浸すると、低強度側の欠陥サイズが減少し、ワイブル係数を11.3にまで高めることができた。
3. ナノメートルサイズのSiC粒子を添加すると、それらのSiCが凝集し粒成長した粗大欠陥が見られるが、どのような手法を用いれば分散するか。
 (答)本研究では、マグネティックスターラーを用いてポリプロピレンビーカー中で原料粉体を分散させている。しかし、近年超音波によってナノメートルサイズの粒子の分散性を制御することが報告されている。そのような手法を用いることで高分散が可能であると考えられる。
4. 焼結体の破断面をみると粒界破壊が起きている。測定した破壊靱性は粒界の材質で決まるのか、あるいは破壊モードの影響を受けるのか。
 (答)本実験で測定した破壊靱性は材質と破壊モードの両方の影響を受けている。実験結果の比較より、そのことが言える。
5. 金属粒子がナノメートルサイズになると融点が下がり、焼結温度が低下する。セラミックスでも融点が下がるのか。
 (答)粒子径が小さくなると液相への溶解度が高くなり焼結温度を低下できる。またSiCの融点は2800℃である。本研究のプロセスは2000℃以下で行っており、融点低下の影響はほとんど考えられない。

上記のように申請者に与えられた質問に対して明瞭かつ的確に回答した。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十分有していると判断し、最終試験を合格と判定した。