

化学気相反応法によるSiC合成のマルチスケールシミュレーションと最適設計

著者	船門 佑一
学位授与年月日	2018-03-22
URL	http://doi.org/10.15083/00078079

審査の結果の要旨

氏名 船門 佑一

航空宇宙分野や原子炉分野における次世代材料として、高温環境下での機械特性に優れる SiC (炭化ケイ素) をベースにした、SiC_f/SiC CMC (Ceramic Matrix Composites, セラミックス基複合材料) の使用が期待されている。この複合材料は SiC 繊維を 3 次元的に束ねた SiC 繊維織物 (プリフォーム) 内部に、さらに SiC を含浸することにより作製される。SiC の含浸プロセスとしては、CVI (Chemical Vapor Infiltration, 化学気相含浸) プロセスが有望である。CVI プロセスは、気相原料ガスである MTS (Methyltrichlorosilane, CH₃SiCl₃) の化学反応を利用して SiC を製膜するプロセスであり、材料の高温耐性や強度、CMC 作製コストなどを大きく左右する基幹プロセスである。

本論文は「化学気相反応法による SiC 合成のマルチスケールシミュレーションと最適設計」と題し、CVI プロセスにおける SiC の含浸挙動を予測するためのシミュレーション体系を構築し、これを用いて CVI プロセス条件および反応装置の設計案を示すものである。全 8 章からなる。

第 1 章は序論であり、SiC_f/SiC CMC に関する背景と CVI プロセスの概要の後に、CVI プロセスをシミュレーションすることの難しさとして、m スケールの反応炉 (マクロ空間)、mm スケールの繊維束間空間 (メソ空間)、 μm スケールの繊維間空間 (マイクロ空間) という 3 つの異なるサイズスケール空間への同時計算の収束が難しいことを説明している。これに対し、CVI プロセスを製膜に関与する物質のみを考えた総括反応モデルという形でモデル化し、また繊維織物への含浸予測手法簡略化により計算負荷を低減する方針を示している。

第 2 章では、総括反応モデル構築に向けて気相反応の検討をまとめている。近年の計算機性能の発展により、第一原理計算を活用した計算精度の高い気相素反応モデルが報告されている。一方で、これらのモデルの実験的検証は十分とは言えず、質量分析計を用いた検討を通じて、素反応モデルの精緻化に取り組んでいる。用いた質量分析は、気相反応だけでなく、反応炉内壁面での反応にも影響されるため、反応炉サイズを変更させ、気相反応と表面反応の独立評価を可能にした。検討を通じて、既存の素反応モデルには、原料の高速分解パスが抜けていることを突き止め、モデルの精度向上に大きく貢献した。

続いて第 3 章では、総括反応の構築に向けて表面反応に関する検討をまとめている。気相反応とは異なり、表面反応は第一原理計算による予測が難しいため、表面反応の速度情報は実験結果から抽出する必要がある。過去にはマイクロキャビティ法と呼ばれる基板に形成されたトレンチ構造内部への製膜状況から

速度情報を抽出する手法が報告されている。しかし、この手法はいくつかの仮定に基づくため、条件によっては精度が低いという問題があった。これをより汎用性の高いモデルに修正することで、正しい速度情報抽出が可能となり、本プロセスの理解に向けた大きな前進となった。

第 4 章では、総括反応モデルの構築に関してまとめている。本 SiC 堆積には原料である MTS が基材表面で反応するパスと、気相中での MTS 分解により生成される反応中間体が基材表面で反応するパスの 2 つが存在することが知られているが、前者にはラングミュアヒンシャルウッド型非線形反応速度式を、後者には 1 次反応速度式を考えることで、少ない化学種および反応式にて気相および表面の実験結果を良好に再現する総括反応モデルを構築した。使用した化学種は素反応モデルの 10 分の 1 程度であり、製膜再現性を犠牲にすることなく計算負荷の小さなモデルの構築に成功している。計算負荷の大きなマルチスケールシミュレーションにおいて、軽量かつ精度の高いモデルを構築できたことは本論文の大きな成果の 1 つである。

第 5 章では、繊維織物への含浸挙動を予測するための計算体系に関してまとめている。マイクロ空間は大量の繊維により構成され、1 本 1 本を対象とした製膜計算は困難である。そのため、製膜を空隙率変化にて代表させることを発案し大幅な計算負荷低減を達成した。これにより、従来はサイズの違いから同時に計算できなかったマイクロ空間とメソ空間の同時計算が可能となった。一連の手法は大幅な近似は行わずに計算負荷を低減しており、このプロセス以外でも繊維織物を扱う際に使用できる新たな手法となっている。

第 6 章では、繊維織物周囲の空間と繊維織物の 2 つの計算モジュールに対して第 4 章の総括反応モデルと第 5 章の繊維織物簡略化を用いて並列計算（マルチスケールシミュレーション）を行っている。実際、計算負荷の高いマルチスケールシミュレーションにおいても計算が収束している。計算に対応する含浸実験にも取り組んでおり、計算結果が実験結果を再現することを示した。このことは、第 5 章までの検討内容の妥当性の検証にもなっている。

第 7 章には、これまでの計算に基づくプロセス改善の設計案を示している。MTS のみが繊維織物への含浸に影響していることを示し、塩素添加によりこの埋込性を向上させること、また量産炉を想定した時にはプリフォーム同士の距離の制御による量産性向上を提案している。プリフォーム間距離を制御するアイデアは従来の概念では想像できなかったものであり、本研究独自の成果の一つと言える。最後に第 8 章にてこれらを総括している。

このように、本論文は次世代の構造材料として有望な SiC_f/SiC CMC に関して、作製プロセスの観点から理解を深めており、マテリアル工学への貢献が大きい。よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。