

## 論文の内容の要旨

論文題目     SiC化学気相含浸法における気相・表面素反応モデルの  
構築と最適反応設計

氏     名     佐藤   登

繊維強化セラミックス基複合材料(Ceramics Material Composite ; CMC)は、セラミックス母材をセラミックス繊維で強化した複合材料である。脆性破壊してしまうセラミックス材料に破壊許容性を持たせることにより、軽量でありながら金属材料と同等あるいはそれ以上の強度・耐熱性をもつ構造材料である。比強度が大きいことから、機体を出来る限り軽量化したい航空・宇宙分野で活用されている。中でも、SiC基をSiC繊維により強化したCMC( $\text{SiC}_f/\text{SiC}$  CMC)は、高耐熱性・高耐酸化性などの優れた特長をもつことから、高温、高圧、高遠心力環境下で使用される次世代ジェットエンジンのタービンブレードへの適用が期待されている。 $\text{SiC}_f/\text{SiC}$  CMCは以下の通り作製される。1)界面材をコーティングしたSiC繊維を織り込んで最終製品形状に近い織物を作製し、2)繊維織物内部にSiCを含浸し、3)機械加工・耐酸化・断熱コーティングを施す。 $\text{SiC}_f/\text{SiC}$  CMCは、織物内部にSiCが緻密に充填されている必要があるため、段差被覆性に優れる気相化学含浸法 (Chemical Vapor Infiltration ; CVI) が、繊維と繊維の間の微細かつ細長い隙間を埋め込むために用いられる。SiCを製膜するための原料ガスにはいくつかの候補があるが、 $1000^\circ\text{C}$ 以下の温度でも製膜できることや安全性の観点から有機クロロシランが用いられ、中でも埋め込み性の高いメチルトリクロロシラン( $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$  ; MTS)と水素( $\text{H}_2$ )の組み合わせがよく用いられている。

SiC-CVIプロセスには高い期待が寄せられており、40年以上にわたり研究されてきた。しかしながら、まだ十分とは言えず、さらなる検討が必要である。SiC-CVIプロセスは原料が

気相および繊維表面において反応するため、実験条件の変更によるプロセスへの影響を予測するのが非常に困難である。CVIプロセスの操作パラメータには投入ガス流量、投入ガス種、全圧と各ガス分圧、温度等多岐に渡るため、経験に基づく最適条件探索は行われているものの、真に適切な条件は得られていないと思われる。実験結果を元に簡易な反応モデルを作成した後に、計算機シミュレーションにより反応設計を行う、コンピュータ支援反応設計(Computer Assisted Reaction Design ; CARD)なども試されてきたが、MTS/H<sub>2</sub>系の反応は複雑であり、十分精度の高い反応機構が構築できず、最適な反応を設計するには至っていない。そのため、依然として本質的な課題が未解明のままである。例えば、析出速度が十分でないため、タービンプレード等にSiCを含浸させるには数百時間におよぶ長いプロセスが必要である。また、本プロセスはMTSからSiCへの変換効率が10～20%程度と低く、大半のMTSは未反応のまま、あるいは気相で分解し別の物質として排気される。他にも、CVI炉の排気口に粘性の高い爆発性の副生成物が堆積することが知られているが、適切な対策は立てられていない。プロセスを効率化し、CMCが大量かつ安価に生産できたとしても、装置を運用する人間の命が危険にさらされるのであれば、倫理的な観点からCVIは運用されるべきではない。このように依然としてSiC-CVIにおける最適反応の設計はなされていないが、CARDを用いたプロセス開発手法自体は効果的であるため、精度の高い反応機構を構築することが最大の焦点である。

本研究では、CARDに基づき安全かつ量産性に優れるSiC-CVIプロセスを開発するべく、精緻な気相・表面反応モデルを構築し、構築したモデルを用いたCARDによる新規CVIプロセス設計に取り組んだ。まずは、CVI炉内でのSiC製膜から排気口における爆発性副生成物の生成までのSiC-CVIプロセス全体において気相および繊維表面で進行する反応を素反応により表現し、SiC-CVIの反応機構を明らかにした。続いて、得られた反応機構を活用した気相化学計算により、副生成物の抑制手法を論理的に導出した。なお、対象はMTS/H<sub>2</sub>を原料とするSiC-CVIとした。

1章では、上記を序論としてまとめた。2章では、気相および表面での反応速度定数の計算手法を説明した。

3章では、アイオワ州立大学のGeらによる素反応機構(Iowa State University model ; ISUモデル)に新たな素反応の追加、単分子分解・再結合反応の圧力依存型速度式への修正を行った。構築した素反応機構UT2017モデルは、実際のMTSの分解速度やラジカルの生成をよく再現できており、CVI炉内での気相反応を適切に表現する反応モデルを構築できた。また、本反応機構を用いた気相化学反応シミュレーションと、実験により取得した製膜種分圧の既報値を比較することで、製膜種の一つをCH<sub>2</sub>SiCl<sub>3</sub>と結論付けた。過去には、限られた条件下で行われた実験結果に基づき、様々な物質が製膜種として推定されてきたが、いずれも

決定的な証拠を示せてはいなかったが、本論文では信頼性の高い素反応モデルを使用しての結論であり、その確度は非常に高い。実験による反応速度論的検討を通じて多くの速度データは得られているものの、製膜種の特定には至っていない中、物質を特定できたことの意義は大きい。

4章では、量子化学計算を用いてSiC-CVIにおける表面素反応機構の構築を試みた。まず始めに、SiC表面上からの水素脱離速度定数を求め、既往研究の実験値と比較を行った。本研究で推定した値は実験値の60%程度の数値となったことから、本研究手法にある程度の妥当性があることを確認した。同様の手法でHClの脱離速度、製膜種(MTS、 $\text{CH}_2\text{SiCl}_3$ )の表面反応速度の推算を行った。MTSは隣り合うダングリングボンドを有する表面に対し非常に低い活性化エネルギー( $\sim 5 \text{ kJ/mol}$ )で解離吸着する。このときMTSは解離吸着によりHと $\text{CH}_2\text{SiCl}_3$ に分かれる。 $\text{CH}_2\text{SiCl}_3$ はダングリングボンドに対して吸着・共有結合をした後、HClを気相中に放出する形で $\text{CHSiCl}_2$ になる。その後、 $\text{CHSiCl}_2$ 同士が反応することでSiCを形成することを予想した。以上の検討を基に表面反応機構を構築した。構築した反応機構は、実験により得られた製膜速度の炉内径依存性、温度依存性等をよく再現しており、総括反応による従来モデルに比べ大幅に精度が向上した。しかしながら、意図的にHClを添加した実験の製膜速度は再現できず、塩化物が関与した反応に改善の余地を残した。

5章では、CVI炉排気口における気相反応を検討することにより、爆発性副生成物の生成機構を検討した。MTS/ $\text{H}_2$ を用いたSiC-CVIで生成される爆発性副生成物は、 $\text{SiHCl}_3$ (TCS)/ $\text{H}_2$ を用いたSiの気相化学堆積法(Chemical Vapor Deposition ; CVD)の爆発性副生成物と同様に、気相中で発生した $\text{SiCl}_2$ が重合した $(\text{SiCl}_2)_n$ である可能性が高く、 $\text{SiCl}_2$ が $(\text{SiCl}_2)_3$ になるまでの反応機構を構築した。これをUT2017モデルに加えることにより、MTSの分解から $(\text{SiCl}_2)_n$ 生成に至るまでの気相反応過程を計算できる反応機構UT2019モデルを構築した。得られた反応機構の妥当性は類似反応系である $\text{SiHCl}_3$ 系における実験結果との比較から確認した。本反応機構を利用した気相化学計算を行い、副生成物は $900^\circ\text{C}$ 以上のCVI炉内では発生せず、炉外に排出されて温度が下がり $500^\circ\text{C}$ 以下になったところで $\text{SiCl}_2$ 同士が急速に反応し、爆発性副生成物の前駆体である $(\text{SiCl}_2)_3$ が生成するとの知見を得た。

6章では、これまでに構築した反応機構を活用し、爆発性副生成物の低減策として、CVI炉排気口に改質炉を設置することを提案した。いずれも、改質炉に添加ガスを加える必要があり、添加ガスの種類により2案に大別できる。一つは、排気ガスが $900^\circ\text{C}$ 以上の時に $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{CHCl}_3$ 、 $\text{CCl}_4$ 等の塩化系メタンガスを添加する手法である。添加ガスが熱分解によりClを放出しそれが $\text{SiCl}_2$ と反応して、 $(\text{SiCl}_2)_3$ のかわりに安定ガス種の $\text{SiCl}_4$ を生成する。滞留時間が $10^{-2}$ 秒以下で副生成物の前駆体となる $\text{SiCl}_2$ をほぼ根絶できるが、添加ガスの熱分解により煤が生成して炉を汚すことが懸念される。もう一つは、排気ガスを $600^\circ\text{C}$ 前後に維持した状

態で $\text{CH}_3\text{Cl}$ を添加する方法である。この方法では、副生成物の前駆体となる $\text{SiCl}_2$ を根絶でき、かつ、前手法に比べて反応温度が低く、この温度帯では $\text{CH}_3\text{Cl}$ が熱分解しにくいので、煤の心配は少ないと思われる。この時、 $\text{SiCl}_2$ は連鎖反応を経由してMTSに転換されるため、MTSの回収・再利用が期待でき、本プロセスの課題の一つである原料利用効率の低さを解決できる可能性も出てきた。一方、処理時間は1秒程度必要であるため前手法に比べ大きな改質炉が必要である。本コンセプトは共同研究者による実証実験によりその有効性を確認しており、素反応機構を活用した反応設計の強みを物語っている。

以上、本研究では、SiC-CVIプロセスでのCARDの実用化に向けて、量子化学計算を活用して精緻な気相・表面素反応機構を構築した。実験結果との比較を通じた検証により、気相素反応機構は高い精度を有していることを確認した。一方、表面素反応機構も多くの実験結果を再現することに成功した。また、得られた反応機構を活用し、爆発性副生成物を根絶する手法を提案した。本手法は、CVI炉出口に改質炉を設置し排気ガスを一定温度に保ちながら塩化系メタンガスを添加するという従来にない手法である。本手法は、原料の再利用を通じて、本プロセスの課題である原料利用効率の低さを克服できる期待が高い。