

## 審査の結果の要旨

氏名 佐藤 登

SiC/SiC セラミックス基複合材料 (Ceramic Matrix Composite, CMC) は、軽量かつ高温酸化環境での機械強度に優れ、次世代ジェットエンジン材料として期待されている。本材料は SiC 繊維織物内部に SiC マトリクスを含浸し作製されるが、織物内の空隙は機械・化学特性を劣化させるため、SiC を緻密に充填できる化学気相含浸 (Chemical Vapor Infiltration, CVI) プロセスが CMC の性能を支配する重要なプロセスとなっている。メチルトリクロロシラン ( $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ , MTS) と水素を原料とする反応系が有望であるが、本反応系では、気相および表面における複数の反応が関与しており、経験的最適化では効率的なプロセス設計は困難である。実験結果と量子化学計算を活用して反応モデルを構築し、計算機シミュレーションによりプロセス設計を行うコンピュータ支援反応設計 (Computer Assisted Reaction Design, CARD) が有効であるが、精度の高い反応機構が構築できていない。また、CVI 炉排気口に爆発性副生成物が堆積するという安全上の課題もある。

本論文は、「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」と題し、素反応計算により精緻な気相・表面反応モデルを構築し、CARD による CVI プロセス最適設計を検討したものであり、7 章からなる。

第 1 章は序論であり、本研究の背景、目標などをまとめている。第 2 章は研究手法であり、気相および表面での反応速度定数の計算手法を説明している。

第 3 章では、気相素反応モデルを構築しまとめている。既存の気相素反応モデルの不完全性を指摘し、新たな素反応を追加すると共に、単分子分解反応を圧力依存型へと修正した。構築した素反応モデル UT2017 は原料分解速度や反応性中間体生成速度の実験値をよく再現しており、適切なモデルと評価できる。また、本モデルを用いて気相化学反応シミュレーションを行い、実験結果と比較し、高活性な製膜種の一つが MTS の気相分解物である  $\text{CH}_2\text{SiCl}_3$  であると指摘している。この知見は、CVI プロセスの緻密化・高速化を検討するうえで重要な示唆を与えるものである。

第 4 章では、量子化学計算を用いて精緻な表面反応モデルを構築している。量子化学計算と遷移状態理論に基づき製膜種 (MTS および  $\text{CH}_2\text{SiCl}_3$ ) の表面

反応速度と反応副生成物 (HCl) の脱離速度を算出した。また、MTS の付着経路を検討し、二つの隣接するダングリングボンドに  $\text{CH}_2\text{SiCl}_3$  と H として解離吸着することを見出した。他方、MTS の気相分解物である  $\text{CH}_2\text{SiCl}_3$  の付着経路も検討し、ダングリングボンドに吸着することを明らかにした。これらの表面吸着  $\text{CH}_2\text{SiCl}_3$  は HCl を放出し  $\text{CHSiCl}_2$  となった後、 $\text{CHSiCl}_2$  同士が反応し SiC を形成することを提案している。以上が表面反応モデルの概略であり、実験により得られた製膜速度の温度・炉内径依存性等をよく再現している。

第 5 章では CVI 炉排気口における爆発性副生成物の生成機構を検討し、まとめている。爆発性副生成物は MTS の気相分解により発生した  $\text{SiCl}_2$  が重合した  $(\text{SiCl}_2)_n$  である可能性が高く、 $\text{SiCl}_2$  の重合反応モデルを構築した。これを UT2017 に加え、MTS から  $(\text{SiCl}_2)_n$  に至る過程を計算できる気相素反応モデル UT2019 を構築した。実験結果との比較からモデルの妥当性も確認した。本モデルを利用した気相化学反応シミュレーションを行い、高温の CVI 炉内では副生成物は発生せず、排気口での降温中 ( $500^\circ\text{C}$  以下) に  $\text{SiCl}_2$  同士が急速に重合し、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。

第 6 章では、UT2019 を活用し爆発性副生成物の根絶策を検討しまとめている。具体的には、CVI 炉排気口に改質炉を設置し、その温度制御および添加ガス供給により  $\text{SiCl}_2$  を重合させることなく無害な  $\text{SiCl}_4$  等の分子に転換する方法である。添加ガス種により 2 案に大別できる。降温直前に  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  等の塩化メタンを添加する場合、 $\text{SiCl}_2$  は添加ガスから放出された Cl と反応し安定な  $\text{SiCl}_4$  となる。 $10^{-2}$  秒以下という短い時間で処理できるが、煤が生成し炉を汚染する懸念がある。他方、改質炉を  $600^\circ\text{C}$  前後に保持して  $\text{CH}_3\text{Cl}$  を添加する場合は、 $\text{SiCl}_2$  と反応し MTS が生成されるため、これを回収・再利用することにより、原料利用効率の改善も見込める。これらの温度管理・ガス添加による排出ガス無害化案は、UT2019 を利用した素反応シミュレーションにより最適な条件を構築しており、その効果実証も進んでいる。素反応機構を活用した反応設計の強みを示している。第 7 章は総括であり、CMC の効率的な製造を実現する SiC-CVI プロセス最適設計の指針をまとめ、さらなる展開と展望を述べている。

以上、本論文は SiC-CVI における論理的プロセス設計に向け、量子化学計算と反応シミュレーションを活用し、精緻な気相・表面素反応モデルを構築したものである。SiC-CVI プロセスの最適化により、次世代航空機エンジンなどに重要な CMC の量産展開に結実し、マテリアル工学への貢献は大きい。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。