

# 博士論文（要約）

緻密なセラミックス基複合材料の製造に向けた  
化学気相含浸プロセスの構築

嶋 紘平

本論文の目的は、航空宇宙分野の次世代材料として期待される SiC/SiC セラミックス基複合材料 (Ceramic Matrix Composite ; CMC) を緻密に製造するための化学気相含浸 (Chemical Vapor Infiltration ; CVI) プロセスを開発し、材料の設計自由度を向上させることである。CVI プロセスは、BN 界面層がコーティングされた SiC 繊維上に SiC を析出させ、SiC 繊維の織物を一体化・緻密化するプロセスである。CVI プロセスは熔融含浸や液相含浸プロセスと比較して SiC の埋め込み均一性に優れる手法であるが、cm スケールの肉厚を有するタービン部材を完全均一に埋め込むことが現状できていない。また、CVI プロセスは一般的に数百時間の長時間プロセスであるため緻密化と同時にプロセス時間の短縮も要求される。

SiC の埋め込み均一性と高速性を両立させるためには、CVI プロセスの気相反応および表面反応の素過程と反応速度を理解する必要がある。特に、表面における反応機構は非常に複雑であるため、気相反応のようにコンピュータシミュレーションにより精度良く素過程を予測することができず、実験的手法により究明する必要がある。表面反応はさらに、BN 下地の上の SiC 成長 (初期成長) 段階と、SiC 下地の上の SiC 成長 (連続成長) 段階に分類される。CVI プロセスの初期成長は、製膜遅れ時間など埋め込みに悪影響を及ぼす問題を有しているものの、これまで体系的に理解されておらず対策がなされていない。また、CVI プロセスの連続成長はこれまで多くの検討が行われてきたものの、実験手法の限界により、製膜種の付着確率および分圧の測定精度が低かった。そのため、CVI 炉内の SiC 製膜速度分布や織物の含浸挙動をうまく説明できていなかった。

そこで、本論文は CVI プロセスの初期成長および連続成長の反応機構をモデリングすることに焦点を当てた。研究の順序は次の通りである。まず、付着確率の解析精度を向上させるために新規テスト基板を開発した。次に、このテスト基板を用いて連続成長段階における CVI プロセスの付着確率を精密に測定した。これにより CVI プロセスの連続成長モデルが精緻化され、埋め込みの均一性と高速性を両立するためのプロセス設計指針を導き出した。次に、連続成長モデルに基づいて初期成長のモデリングに取り組んだ。これにより初期成長の観点から CVI 埋め込み均一性を向上させるためのプロセス設計指針を導き出した。さらに、CVI プロセス条件の最適化だけに留まらず、連続成長モデルで明らかになった埋め込み均一性を著しく阻害する製膜パスを除去するための新規 CVI プロセスを開発した。以上の検討により、均一性と高速性を両立させた最適 CVI プロセス設計指針を論理的に導き出した。以下に実験結果に関する詳細 (論文第 3 ~ 6 章) を示す。

第 3 章では、プリフォーム内における CVI 製膜現象を理解するため、超高アスペクト比 (深さ/孔径の比) マイクロチャネルを有するテスト基板を開発した。テスト基板は、構造が単純かつ寸法が厳密に定義されているため、織物よりも CVI 表面反応の素過程を理解したり付着

確率を精密に測定するのに適している。なお、本章では CMC 製造のための CVI プロセスに限らず、近年盛んに研究されている深い 3 次元構造内壁への均一製膜を狙う気相製膜プロセス全般を対象として、本テスト基板の有用性を示した。結果として、本テスト基板は従来のテスト基板よりもアスペクト比が 100 倍近く高いため、これまで観察されなかった製膜パスの特定や  $10^{-6}$  台の低い付着確率の精密測定に役立った。さらに、マイクロチャネル内壁に自由な下地材料を自由な手法で深さ方向に均一に製膜できる特徴や、製膜後に基板を分解し堆積した膜の物理化学的性質を様々な手法により解析することができる特徴を示した。

第 4 章では、連続成長の反応モデル精緻化のため、テスト基板を用いて製膜種の数、付着確率、分圧を測定した。従来の手法よりもテスト基板のアスペクト比を増加することにより、低い付着確率を精密に測定することが可能となった。その結果、製膜種は 2 種類存在しそれぞれ MTS (原料) および MTS が気相で分解した反応中間体であることを特定した。MTS は付着確率が低く均一埋め込みに適するのに対して、中間体は MTS よりも付着確率が 1000 倍高く均一性を著しく損なう原因であることが判明した。さらに、アスペクト比が数百を超える領域においては製膜表面に残留した Cl により MTS の製膜が阻害され、見かけの付着確率が 1/10 倍に低下することが明らかになった。また、MTS および中間体の付着確率は、温度に対して熱活性型であり、分圧に対して一次反応を示した。従って、埋め込み均一性を向上させるためには温度を低下させる一方で、高速性を向上させるためには原料分圧を増加させればよいという方針が得られた。原料分圧を単純に増加させるという方針は、MTS 原料の直接反応パスを特定した結果明確になった方針である。以上の反応速度に関する検討に加え、プリフォーム内部に製膜した SiC 膜の物理化学的性質も究明した。本テスト基板を活用し、これまで検討が不可能であったプリフォーム内部における化学組成、結晶性、表面粗さを測定した。このような検討は、プロセスウィンドウを絞る上で有用な情報となる。最終的に、タービン部材に使用される 3 次元織物の含浸をターゲットとした際には、高原料分圧条件を採用することにより均一性を維持したまま埋め込みに要する時間を低減できることを示した。

第 5 章では、これまで検討されてこなかった SiC-CVI 初期成長を、超高アスペクト比マイクロチャネルを活用してモデリングした。材料学的には下地材料と SiC は濡れ性が悪いため、SiC-CVI プロセスは Volmer-Weber モードの 3 次元核成長を伴う。さらに、インキュベーションタイム (製膜遅れ時間) が 3 次元構造の中部から底部にかけて選択的に発生する問題が実際に観察された。中部～底部における選択的なインキュベーションタイム発生は、CVI の埋め込み均一性を阻害することを明らかにした。一方で、C 過剰組成の膜の生成は CMC の耐酸化性能の低下を引き起こす可能性が高い。これら 2 つの問題を解決すべく、初期核発生モデルに立ち返り、最適に CVI プロセスを設計した。インキュベーションタイムは原料分圧を増加することにより解決し、C 過剰組成の膜の発生は製膜温度を低減することにより解決した。

高原料分圧かつ低温のプロセス条件により2つの問題が同時に解決することを実証した。従って、CVI プロセス条件を初期成長段階と連続成長段階で変調する新しいプロセス設計指針を論理的に導き出した。

第6章では、CVI プロセス条件の最適化だけに留まらず、均一性を著しく阻害する中間体製膜種を除去する新しい CVI プロセスを開発した。具体的には、プリフォームの周囲に繊維体積含有率が小さい不織布（フェルト）を犠牲層として巻きつけ、そこで中間体製膜種をトラップするという手法である。中間体製膜種は MTS 製膜種よりも付着確率が 1000 倍高いため、犠牲層の比表面積および厚みを最適に設計することにより、中間体製膜種をほぼ 100% 除去するが MTS 製膜種を 80% 程度透過させることが可能になる。犠牲層をテスト基板の上部に設置し、テスト基板の細孔内に堆積する SiC 膜の製膜速度および均一性の変化から製膜種のトラップ率を測定した。その結果、予測通り中間体製膜種をほぼ 100% 除去できることを実証した。中間体製膜種の除去により、埋め込み均一性が向上した。さらに、犠牲層を用いて CVI による埋め込み均一性を向上させた一次元方向 CMC（ミニコンポジット）を試作し、その材料特性を評価した。その結果、CVI マトリックスの付着総量が同じ場合でも、ミニコンポジット表面から深部にかけての CVI マトリックス付着量の均一性が向上することにより破断強度が改善する傾向が見られた。従って、犠牲層による埋め込み均一性の制御は、将来的に SiC/SiC セラミックス基複合材料の設計自由度を増加させる可能性がある。

以上のように、CVI プロセスの表面反応をモデリングすることにより、埋め込み均一性を向上させるとともにプロセス時間を短縮するプロセスを合理的に設計することに成功した。さらに、CMC の緻密度を制御することが、将来の CMC の設計自由度を向上させられる可能性を示した。