

博士論文 (要約)

論文題目 SiC 化学気相含浸法の最適化を目指した
マルチスケール解析による反応モデル構築

氏名 福島 康之

1. 研究の背景

2013年度の日本航空機開発協会(JADC)によれば、世界的な航空機需要は今後20年間(2013年~2032年)で年率平均4.8%で増加していくと予測されている。一方で燃料である石油の需要も年々伸び価格が高騰しており、各航空会社にとって燃料費の増大は損益に大きな影響を与えている。このような背景を元に、航空機の環境負荷低減化と燃料費の低コスト化が要望されており、航空機のエンジンの高効率化が解決策の一つとして挙げられている。

ジェットエンジンの低燃費化のためには、ジェットエンジンの高温部位で使用する部品において、軽量かつ高温でも機械的強度に優れる材料が常に求められている。しかし、従来用いられてきたニッケル基超合金の特性改善は限界に近づいている事が知られている。そこで、セラミックス基複合材料(CMC, Ceramics Matrix Composite)が、上記要請に応える次世代材料として注目を集めており、数年後の量産が検討されている。CMCは、セラミックス繊維(強化材)で構成したプリフォーム(織物)に、セラミックスをマトリックス(母材)として含浸させた複合材料である。なかでも、強化材とマトリックス両方にSiC(炭化ケイ素)を使ったSiC(強化材)/SiC(母材)-CMCは従来のニッケル基超合金よりも軽量・高耐熱性であるため、次世代材料の筆頭と目されている。

2. 研究の課題

SiC/SiC CMCの製造手順は、SiCフィラメント(SiC繊維)上に中間層をコーティングし、フィラメントを束ねたヤーン(繊維束)を織り込むことでプリフォームを作製する。このプリフォーム中のフィラメント上に化学気相含浸法(Cheical Vapor Infiltration : CVI法)処理によりSiCマトリックスを含浸形成することでフィラメント同士及びヤーン同士を一体化し、固相法または液相法によって大きな空隙をセラミックスマトリックスで埋め込むプロセスで構成される。

CVI法は、プリフォームを1000℃前後に加熱し、Si及びCを含んだ原料を連続供給し、フィラメント上で反応させることでSiCを析出させる手法である。CVI法を使ったSiCマトリックスの含浸形成に求められる役割は、ヤーン中のフィラメント同士の一体化と、プリフォームを構成するヤーン同士を一体化させることである。CVI法のこれら目的の達成と量産性の向上を実現するため、「含浸率の向上」「SiC製膜時間の低減」「CVI装置の炉内製膜速度分布の均一化」「原料収率の向上」「排気ガスに含まれる副生成物の低減または根絶」が求められている。

3. 研究の取組み

本論文は、上記課題を解決する手法として、Computer-Assisted Reactor Design (CARD)の概念を提案している。CARDは「素反応シミュレーション」及び「Computational Fluid Dynamics (CFD)」で構成され、各々「新しい反応系の設計」及び「新しい装置の設計」によって課題を効果的に克服する事を最終目標としている。SiC-CVI法の最適化を目指したCARD実現のため、マルチスケール解析による反応モデル構築に取り組んだ内容をまとめた。

4. 研究の成果

第1章は本論文の序論として、SiC/SiC CMC 製造プロセスの一つである CVI 法の背景・課題・取組み内容についてまとめた。本論文は CVI 法を最適化するため、CARD の活用

を提案しており、その必要性や狙いについて述べた。また、MTS（メチルトリクロロシラン、 CH_3SiCl_3 ）等を原料とした SiC 製膜の CVD（Chemical Vapor Deposition, 化学気相成長法）及び CVI 法の既往の研究についてもまとめ、本論文の取り組みの位置づけを明確化した。

第 2 章は、本論文で使用した実験装置や解析装置についての詳細と、本論文の解析の中心であるマルチスケール解析について詳細を述べた。マルチスケール解析は、(1)マクロスケール解析として速度論に従った円管型反応器の解析、(2)ミクロスケール解析として微細構造（トレンチ基板）上の製膜解析に分類される。これらミクロとマクロの解析結果を組み合わせることで、MTS/ H_2 混合ガスを用いた SiC-CVI 法の反応機構全体像の構築を目指した。マルチスケール解析では、トレンチ基板上の製膜解析にマイクロキャビティ法及びモンテカルロシミュレーション法、気相組成の解析に素反応シミュレーション、を活用したので各々の概要を説明してある。

第 3 章ではプリフォーム中・ヤーン中への原料拡散&製膜現象のモデル化を行った。具体的には原料拡散の物質収支の式を解き、その解の中に含まれるシーレ数による「拡散」と「反応」のバランスの議論が中心となる。SiC-CVI 法では、「フィラメントの一体化」と「ヤーンの一体化」が求められている。第 3 章で重要な事は、プリフォーム中へ原料を十分に拡散させつつ、最大の製膜速度を達成するために必要な反応速度（付着確率）を見積もることにある。そのためにプリフォームやヤーンの構造をモデル化し、定式化して数値解析できる形にまとめた。本章による「拡散」と「反応」のモデル化及び定式化が、CVI 法最適化の基本骨子である。

第 4 章は、反応機構のモデル化を目指し、具体的な実験結果についてまとめている。MTS/ H_2 混合ガスを原料に用いた SiC-CVI 法について、マルチスケール解析、素反応シミュレーションを活用し、SiC 製膜の反応機構について詳細に検討した結果を示した。SiC 製膜の全体像を明確にするため、「製膜温度」及び「原料分圧」を系統的に変化させ実験を行った。実験結果から SiC 製膜の反応経路に関与している製膜種について議論した。この議論では、「速度論による SiC 製膜の解析」「マイクロキャビティ法によるトレンチ上の SiC 製膜の解析」「素反応シミュレーションによる気相組成の解析」を活用した。反応機構のモデル化を容易にするため、1 次反応を仮定して解析している。本論文は反応表面に Si 製膜種が飽和吸着し、C 製膜種によって SiC 製膜が律速している反応モデルを構築した。すなわち、Si 製膜種については Langmuir-Hinshelwood (LH)機構を前提として解析した。一方、C 製膜種については 1 次反応モデルを用いており、全体としては Eley-Rideal(ER)機構で議論した。既往の研究ではほとんど製膜種 1 種モデルで考察されてきたが、本論文ではマルチスケール解析によって SiC 製膜を律速する C 含有の 2 種製膜種が存在することを初めて明らかにした。微細構造（プリフォームやトレンチ基板）上に SiC 製膜する場合に、低付着確率の製膜種 1 と高付着確率の製膜種 2 が 2 種存在するモデルであれば実験結果を上手く説明できることを示したのが重要な点である。この 2 種の製膜種は C 含有製膜種と推測され、製膜速度と付着確率の関係から気相中の分圧を見積もった。この結果を素反応シミュレーションと比較する事で C 含有製膜種の化学種候補を絞った。一方、Si 含有製膜種についても、MTS/ H_2 原料濃度の検討で得られた製膜速度、SiC 組成の実験結果と気相の素反応シミュレーシ

オンを組み合わせることで化学種候補を絞った。

第5章では、第4章の結果を受け、「SiC 製膜を律速している製膜種の候補」及び「製膜阻害効果*を引き起こす化学種の候補」の添加ガス実験についてまとめた。実際に用いた添加ガスは製膜種候補の CH_4 、 C_2H_2 、 C_2H_4 、 C_2H_6 の炭化水素ガスと、製膜阻害効果に関係していると思われる HCl の計5種類で実施した。製膜阻害効果とは、 MTS/H_2 混合ガスによる SiC-CVI において、炉内下流側（滞留時間の大きい位置）で MTS 原料の枯渇だけでは説明がつかない製膜速度の減少の事を指す。本章の実験結果としてこれら添加ガスにより SiC 組成、製膜速度、含侵率が影響される事がわかった。これらの結果を考察することで、 MTS/H_2 ガス系からの SiC 製膜の反応機構について分かったことをまとめた。

第6章では、第4章～第5章の結論を基にして、 MTS/H_2 混合ガスを使った SiC 製膜の総括反応モデルについて検討した。本論文の総括反応モデルは、MTS が熱分解する事で「SiC 製膜を律速する2種の製膜種」と「その他の中間体」が生み出されるとモデル化し、これらの物質収支式を立て、製膜結果（製膜速度、QMS による MTS 分解率）に合うようにフィッティングする事で速度定数を決定した。製膜温度を $900\sim 1000^\circ\text{C}$ で解析し、その活性化エネルギーも求めた。この検討で、単純に2種の製膜種が生成されて SiC に製膜するモデルでは実験結果を上手く説明できなかった。そこで、総括反応モデルに「製膜阻害効果」又は「エッチング効果」を考慮する数式を加える検討を行った。その結果、「エッチング効果」で考えた場合に実験結果を最も良く再現できることを示した。

第7章では、原料中に含まれる CH_3 及び Cl の数の違いに起因した反応機構の違いを理解する目的で、原料に DDS（ジメチルジクロロシラン, $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ ）を用いた SiC 製膜の実験を行ったことについて MTS との比較でまとめた。第4章の場合と同様に、DDS による SiC 製膜の反応機構についてマルチスケール解析を使って解析した結果をまとめた。

第8章では、最後に本論文の成果をまとめ、CVI 法の最適化例について具体的に見積もった計算を示した。CVI 法に求められている役割を SiC マトリックス析出による「フィラメント同士の一体化」と「ヤーン同士の一体化」に分けて区別し、CVI 法の最適化に必要な SiC 製膜条件を考えている。具体的には、第3章の「拡散」と「反応」の定式化を元にし、第4章で明らかにした反応モデルと第6章で構築した総括反応モデルを使い、フィラメントを束ねたヤーンで構成されたプリフォーム中の「拡散」と「反応」の最適化を試算した。最後に今後の展望をまとめている。