

氏 名	佐々木 真 <sup>まこと</sup>
授 与 学 位	博 士 (工 学)
学位授与年月日	平成 4 年 3 月 18 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 2 項
最 終 学 歴	昭 和 54 年 3 月 東京都立大学大学院工学研究科工業化学専攻 修士課程修了
学 位 論 文 題 目	炭化ケイ素／炭素系傾斜機能材料の化学気相析出法 による合成と諸性質に関する研究
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 平井 敏雄      東北大学教授 渡辺 龍三 東北大学教授 高橋 秀明

## 論 文 内 容 要 旨

### 第 1 章 緒 論

近年、航空・宇宙、核融合などの極端環境下において実用可能な材料の開発が期待されている。例えば、宇宙往還機に使用される熱遮蔽材料の片面は2000Kまで加熱され、他面は1000K以下に冷却されるので、1000K以上の温度落差に耐える必要がある。このような極端環境下で使用される材料には、遮熱性のもとより優れた耐酸化性、耐熱性に加えて、この材料自身の内部に発生する熱応力を最小に抑える必要があり、一つの材料に複数の機能が要求される。

単一の機能しかない Monolithic な材料に他の機能を付与する試みとして、材料の複合化があり、新しい複合材料として「ナノ・コンポジット」が提案されている。この材料では、分散相のサイズが数 nm から数10nm と極めて小さいことが特徴である。一般に複合材料では、分散相は材料内部に均一に分散している。

用いられる環境が厳しくなればなるほど、材料自身の置かれる環境は均一ではなく、材料の置かれる環境および場所に依りて異なる機能が必要とされる場合がある。その場合、材料の内部で性質を変化させることにより、従来の複合材料では使用が困難な用途にも使える新しい材料の開発に関心が寄せられている。

材料の内部で性質を変化させた材料「傾斜機能材料」(Functionally Gradient Materials ; FGM) を作製するための様々な試みがなされている。傾斜機能材料は、材料内部で組成を変化さ

せることにより、それぞれの組成に対応した性質と機能を発現させるところに特徴がある。

本論文は、超高温酸化雰囲気で使用可能な新しい熱防御材料を開発するための基礎研究として、化学気相折出 (CVD) 法を用いて炭素 (C) から炭化ケイ素 (SiC) に至るまで種々の組成の SiC-C 複合材料を合成し、組成、組織および構造と熱的および機械的性質との関係を調べ、これらの結果から熱応力が最小となるように SiC/C 傾斜機能材料を設計・作製し、同材料の遮熱性および耐熱衝撃特性について調べた結果をまとめたものである。

## 第 2 章 Si-C-H-Cl の CVD 平衡組成計算

CVD 法により得られる生成物の組成は、合成温度、全ガス圧力、原料ガス組成などの CVD 条件に左右される。多元系のガスを出発原料として CVD 法により複合材料の合成を行う場合、CVD パラメーターが多く、膨大な CVD 実験を必要とする。従って、あらかじめ CVD 実験の前に熱力学的平衡計算を行い、CVD 条件を変えたときの固相つまり平衡生成物を予測することは極めて有効である。

本研究では SiC-C 系複合材料さらには SiC/C FGM を合成することを目的としており、そのためには合成条件 (合成温度、全ガス圧力、ガス組成など) の一つを変化させて C, C-SiC, SiC-C, SiC の組成制御を容易に行える CVD 条件を選択する必要がある。また、融点の低い遊離 Si の生成を避けなければならない。

従来の研究のほとんどが、単相の SiC あるいは SiC-C の生成領域を求めるための定性的な検討を行っているにすぎず、生成物の組成に対する定量的検討をした研究はほとんどない。そこで本章では、SiC/C FGM を CVD 法により合成するための基礎研究として、種々の組成の SiC-C 複合材料を合成するための CVD 条件を選定するために、自由エネルギー最小化法を用いて Si-C-H-Cl の熱力学数値計算を行った。

$\text{SiCl}_4\text{-CH}_4\text{-H}_2$  すなわち Si-C-H-Cl の CVD に関する熱力学数値計算の結果、原料ガスモル比  $m_{\text{Si}}/\text{C} = 0 \sim 1.26$  では、 $P_{\text{tot}} = 1.3\text{kPa}$  の条件で  $T_{\text{top}} = 1073 \sim 2073\text{K}$  の全温度範囲で、C 単相、SiC-C 混合相、SiC 単相からなる全組成範囲の SiC-C 系複合材料の合成が可能であることがわかった。耐酸化性を考慮すれば、C を含まない SiC 単相領域の合成が重要で、さらに SiC/C 傾斜機能材料を作製するためには、遊離 Si を含まない CVD 条件が必要であり、Si-C-H-Cl が適していることも示唆された。

## 第 3 章 CVD・SiC-C 複合材料の合成と性質

本章では、耐熱性および耐酸化性に優れた SiC と、遮熱性および耐衝撃性に優れた C からなる傾斜機能材料を合成するための第一段階として、原料ガスの選択や合成条件の制御により組成制御が容易な CVD 法を利用して種々の組成を有する SiC-C 複合材料の合成を行った結果を述べる。合成条件と作製した CVD・SiC-C 複合材料の組成との関係や、組成と微細組織・構造との関係が調べられた。さらに、傾斜材料設計のために合成した板状試料のヤング率、熱膨張係数および熱伝導率などの物性値が測定された。

SiCl<sub>4</sub>-CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub> の CVD により SiC 単相および SiC-C 複合材料を合成した結果、CH<sub>4</sub> 流量一定の条件で高 T<sub>dep</sub>、低 P<sub>tot</sub> ほど SiC-C 複合材料で C の量が多くなることがわかった。この傾向は熱力学数値計算の結果とも対応した。SiC に C が共析出しはじめると厚さ生成速度が増加した。この傾向は SiCl<sub>4</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>-H<sub>2</sub> の結果とも良く対応した。mSi/C を増加させると種々の組成の SiC-C 複合材料が合成され、SiC 量は mSi/C の増加に伴って増加する傾向を示した。

SiC および SiC-C 複合材料について組織と構造を調べた結果、SiC 単相では緻密で粒界の強度も高いものが合成された。SiC-C 複合材料中の C 量の増加に伴って空隙が形成され、試料の密度は計算密度に比べて小さくなった。SiC-76mol% C では繊維状の SiC のマトリックスに沿って C がネットワークを形成した骨格構造をしている。SiC-C 複合材料のヤング率は C の導入によって SiC 単相よりも小さくなった。SiC-13mol% C の破壊強度は著しく低下した。これは C 導入に伴うヤング率の低下に比べて、空隙の形成による欠陥の増大が原因と考えられる。

#### 第 4 章 CVD・SiC/C 傾斜機能材料の設計と合成

燃焼ノズルを想定した無限円筒の内面 (1600K) の周方向に発生する熱応力  $\sigma$  を計算した結果、この円筒が SiC 単相からなる場合および厚み方向に SiC から C へ組成傾斜している場合の  $\sigma$  は、それぞれ 1.95GPa および 140MPa となり組成傾斜化により熱応力を SiC の破壊強度 (650MPa) 以下に軽減できることが予想された。

そこで SiCl<sub>4</sub>-CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub> を原料とする CVD 法により、C から SiC に組成傾斜した SiC/C FGM の合成が試みられた。得られた SiC/C FGM 膜は、いずれの T<sub>dep</sub> でも Si 供給量の多い条件の方が厚いことがわかった。原料ガス中の Si 濃度が低い条件では、SiC-C 混合相の膜厚が小さく傾斜組成が実現しなかった。1773K-1.3kPa で合成された試料は、膜全体に空隙が見られた。

応力が最小となるとき組成分布に最も近いのは、1773K-1.3kPa (中濃度 Si 供給条件) と、1673K-1.3kPa (高濃度 Si 供給条件) で合成された試料であった。原料中の Si と C の比の時間変化を連続的に制御することにより、C から SiC へ組成傾斜した比較的空隙の少ない SiC/C FGM が初めて合成された。

#### 第 5 章 CVD・SiC/C 傾斜機能材料の遮熱性

本章では、FGM 材料の基礎評価試験として最大出力が 30kW のキセノンアークランプを加熱源として、試料裏面を液体窒素で強制冷却させたときの FGM 材料の遮熱性および耐熱疲労特性を調べた結果が述べられている。

黒鉛基板 (直径 30mm, 厚さ 5mm) 上に SiC (厚さ 0.4mm) をコーティングした試料 (SiC NFGM) および SiC/C FGM (厚さ 0.4mm) をコーティングした試料 (SiC/C FGM) が実験に用いられた。

出力密度が約 0.7MWm<sup>-2</sup> の条件で、キセノンアークランプを用いて、SiC/C NFGM および SiC/C FGM の遮熱性および耐熱疲労特性を評価した。

シャッターの開閉により低サイクル熱疲労試験を行い、一定回数毎の定常加熱データからサイクル数に対する有効熱伝導率の変化を調べた。SiC NFGM および SiC/C FGM は、いずれも平均

温度が上昇しても有効熱伝導率は変わらず、SiC NFGM で  $25\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 、SiC/C FGM で  $20\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  とほぼ一定であった。実験に用いた黒鉛基板の熱伝導率は  $30\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  と、SiC-C 複合材料の熱伝導率よりも大きいため、FGM が遮熱性に優れていることが確かめられた。

繰り返し加熱時の有効熱伝導率の変化を調べた結果、SiC NFGM では急激に有効熱伝導率が変化したのに対し、SiC/C FGM ではほとんど変化しなかった。

以上の結果、SiC/C FGM コーティングによって遮熱性を向上させ、かつ温度落差環境時のコーティング層内の熱応力を緩和できることが本実験により明らかになった。

## 第 6 章 CVD・SiC/C 傾斜機能材料の耐熱衝撃性

本章では、基板との熱膨張差を発生させないように熱的に等方的な組成域を選択して FGM を作製し、その耐熱衝撃性を評価した結果について述べられている。

SiC/C FGM について、最大出力  $5\text{kW}$  の炭酸ガスレーザーを用いた熱衝撃試験を空気中で行った結果、クラックが発生するレーザー出力密度は SiC FGM では  $5.8\text{MWm}^{-2}$  であったのに対し、SiC/C FGM では  $7.4\text{MWm}^{-2}$  と大きいことがわかった。また SiC/C FGM 層の厚さが  $0.8\text{mm}$  から  $1.8\text{mm}$  と増大すると、試料表面と裏面の温度差は  $390\text{K}$  から  $560\text{K}$  と増大することがわかった。クラックが発生するレーザー出力密度はいずれの FGM でもほぼ  $7.4\text{MWm}^{-2}$  と同じ値を示した。SiC/C FGM に発生する AE の振幅は、SiC NFGM のそれに比べて非常に小さく、熱応力破壊に対する抵抗が大きいことがわかった。

以上の結果、SiC/C FGM は優れた耐熱衝撃性（出力密度、 $5.8\text{MWm}^{-2}$ ）と遮熱性（膜厚、 $1.8\text{mm}$ ；温度落差、 $850\text{K}$ ）を有することが示された。

## 第 7 章 総 括

本研究は、超高温酸化雰囲気で使用可能な熱防御材料を開発するための基礎研究として、化学気相折出 (CVD) 法を用いて C から SiC まで種々の組成の SiC-C 複合材料を合成し、得られた SiC-C 複合材料の組成、組織および構造と熱的および機械的性質との関係を調べ、これらの結果から熱応力が最小となるように SiC/C 傾斜機能材料を設計・作製し、これらの材料の遮熱性および耐熱衝撃特性について明らかにした。

以上のように本論文では、CVD・SiC/C FGM が超高温熱防御材料として必要な遮熱性、および遮熱性の付与に伴って発生する熱応力を緩和し、かつ耐熱衝撃性を合わせ持つ有望な材料であることを示した。さらに組成傾斜による新しい機能の発現の可能性を提示し、今後の傾斜機能材料開発のための基礎を確立した。

## 審査結果の要旨

超高温酸化雰囲気などの極端環境下で使用可能な熱防御材料の開発が期待されている。本論文は、炭素 (C) から炭化ケイ素 (SiC) までの種々の組成の SiC-C 複合材料を化学気相折出 (CVD) 法を用いて合成し、得られた SiC-C 複合材料の組成、組織、熱的・機械的性質との関係を明らかにし、さらにこれらの結果に基づき熱応力が最小となるように設計した SiC/C 傾斜機能材料 (FGM) を CVD 法により合成し、SiC/C FGM の耐熱疲労性、遮熱性および耐熱衝撃性におよぼす組成傾斜化の有効性を明らかにしたもので、全編 7 章よりなる。

第 1 章は緒論で、本研究の背景と目的について述べている。

第 2 章では、熱力学数値により、 $\text{SiCl}_4\text{-CH}_4\text{-H}_2$  を用いて SiC-C 複合材料を合成するための CVD 条件を検討し、C 単相、SiC-C 混合相、SiC 単相からなる全組成範囲の SiC-C 複合材料の合成条件に関する知見を得ている。

第 3 章では、 $\text{SiCl}_4\text{-CH}_4\text{-H}_2$  の CVD により合成された SiC-C 複合材料の組成、密度、組織について調べ、SiC と C の複合化によって、熱伝導率、熱膨張係数およびヤング率を制御できることを示している。

第 4 章では、CVD 法を用いて、原料ガス中の Si と C の比を変化させることにより、C から SiC に組成傾斜した SiC/C FGM の合成を行い、CVD 条件と空隙および組成分布との関係を調べ、熱応力解析により定めた最適組成分布を有する SiC/C FGM の合成条件を見出している。

第 5 章では、キセノンアークランプを用いて SiC/C FGM の遮熱性および耐熱疲労性を調べ、組成傾斜化により、繰り返し加熱下における耐熱疲労性および遮熱性が向上することを示している。

第 6 章では、炭酸ガスレーザーを用いて熱衝撃試験を行い、弾性波計測の結果とも合わせて、SiC/C FGM が耐熱衝撃性に優れていることを明らかにしている。

第 7 章は総括である。

以上要するに本論文は、CVD・SiC-C 複合材料の合成条件、組成、組織、熱的・機械的性質に関する研究結果に基づき、CVD・SiC/C 傾斜機能材料を設計・合成し、キセノンアークランプおよび炭酸ガスレーザーを加熱源にして、CVD・SiC/C 傾斜機能材料の耐熱疲労性、遮熱性および耐熱衝撃性を調べ、組成傾斜化の有効性を明らかにし、さらに傾斜機能材料の実用化の可能性を示したもので、材料物性学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士 (工学) の学位論文として合格と認める。