

CMC への SiC 高速成膜プロセスの開発

Development of High Speed SiC Coating Process for CMC

久保田 渉 技術開発本部技術基盤センター材料・構造技術部
田 中 康 智 技術開発本部技術基盤センター材料・構造技術部
福 島 康 之 技術開発本部技術基盤センター物理・化学技術部
小 谷 正 浩 技術開発本部技術基盤センター材料・構造技術部

セラミックス基複合材料 (CMC) は、軽量性と優れた高温特性を有することから、航空機エンジンの高温部材などへの適用が望まれている。CMC の母材 (マトリックス) を形成するプロセスの一つである、化学気相含浸 (CVI) プロセスは SiC マトリックスに優れた高温特性を付与するが、プロセス時間が長いことが問題である。本研究では、従来の CVI とは異なる反応メカニズムを利用した高速成膜が可能な CVI プロセスを開発し、CVI プロセスとして必要な機能について評価を行った。その結果、高い成膜速度を持ちながら成膜均一性を維持する条件を確立し、膜の結晶性、組成および CMC の力学特性において良好な結果が得られた。

Ceramic matrix composites (CMC) are desirable for use in high-temperature components of aeroengines due to their light weights and high-temperature properties. The chemical vapor infiltration (CVI) process gives the SiC matrix excellent high-temperature properties, but it takes the long process time. In this study, we have developed a high-speed CVI process using a reaction mechanism different from conventional CVI and evaluated the new CVI process's functions. As a result, we established conditions that get high growth rate and coating uniformity, and achieved good results in terms of film crystallinity, film composition, and the mechanical properties of CMC.

1. 緒 言

国際航空分野における CO₂ 排出量は世界全体の約 1.8% (6.2 億 t) を占める。ICAO (国際民間航空機関) は、CO₂ 排出削減の対策が採られなかった場合、国際航空機における CO₂ 排出量は 2019 年と比較して約 2.5 倍増加すると推計している。このような背景を受けて、同機関は 2022 年総会において、2050 年までのカーボンニュートラルを目指す長期目標を採択した⁽¹⁾。このように気候変動対策を目的とした CO₂ 排出削減に向けて、航空業界において軽量化や燃費向上の開発が進められている。航空機エンジンの場合、タービン材料の耐熱性の向上でタービン入口温度の高温化と冷却空気の削減ができ、燃費の向上につながるため、軽量で高い耐熱性を有する材料が開発されている。現在のエンジン材料の主流であるニッケル基合金はすでに耐熱限界に近い温度で運用されており、その代替材として、セラミックスの長所である軽さと耐熱性を活かし、欠点である脆さを克服したセラミックス基複合材料 (Ceramic Matrix Composites : CMC) が開発されている⁽²⁾。

セラミックスには酸化物系と非酸化物系があり、非酸化

物系の炭化ケイ素 (SiC) 繊維と SiC マトリックスから構成される SiC_f/SiC 系 CMC が、現状では最も高い耐用温度を期待できる。この SiC_f/SiC 系 CMC は多くの製造工程を経て製造される。そのうち、SiC 繊維積層体に対して空洞 (ボイド) の少ない SiC マトリックスを形成する方法として、主原料にメチルトリクロロシラン (MTS) を用いた化学気相含浸 (Chemical Vapor Infiltration : CVI) プロセスが用いられる。一般的に CVI プロセスは緻密で高純度の膜を形成できる一方で、プロセス時間が長くなるという特徴がある。

CVI プロセスの重要な点は、繊維積層体内部の繊維表面に対して成膜できること (成膜均一性) であり、そのためには、プロセス完了まで積層体内部へ拡散する経路 (パス) を維持する必要がある。高速成膜のために反応性を上げるとパスの手前で膜が堆積した結果として閉塞が起こり、内部への拡散が阻害されるため成膜均一性は悪くなり、一方で拡散性を上げる場合には反応の遅い条件を選ぶ必要がある。このように、反応性と拡散性はトレードオフの関係にあることから、拡散性を優先した結果として、従来の CVI は時間がかかるプロセスであるとされている⁽³⁾。

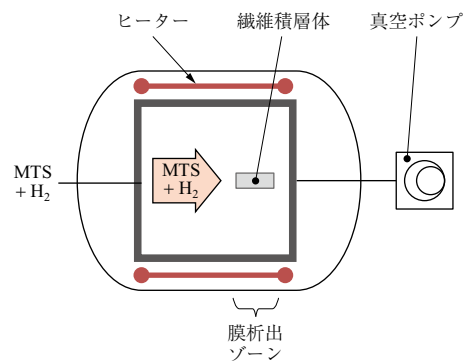
本研究では、従来の CVI とは異なる反応メカニズムを利用した高速成膜が可能な新規 CVI プロセス（以下、高速 CVI プロセス）を提案し、CVI プロセスとして求められる機能について評価を行った。

2. 高速 CVI プロセスの提案

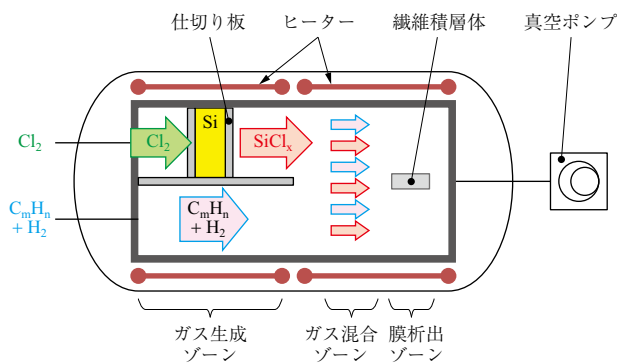
従来の CVI プロセスと高速 CVI プロセスのコンセプト模式図を第 1 図に示す。従来の CVI プロセスの反応メカニズムに関する近年の報告によると、原料として用いる MTS は、低拡散成膜種と高拡散成膜種の大きく二つの成膜種が気相中で生成されることが明らかにされている⁽⁴⁾。メチルラジカル（ $\text{CH}_3\cdot$ ）などの低拡散成膜種は、繊維積層体の表層部で直ちに析出し、内部へ拡散するパスを閉塞することから、拡散速度を低下させ、CVI プロセスの成膜速度に制限を与える要因となっている。

一方、高速 CVI プロセスは高拡散成膜種のみを使用して SiC を成膜するプロセスである。高拡散成膜種は C 源として CH_4 、Si 源として SiCl_x を使用した。これらの成膜種は拡散性が高いため、反応性を上げた場合でも、パスの閉塞を抑制することができ、成膜均一性を維持したまま、高速成膜を可能にすることが期待される⁽⁵⁾。

CVI プロセスの装置模式図を第 2 図に示す。高速 CVI プロセスの装置はガス生成ゾーン、ガス混合ゾーン、膜析出ゾーンの 3 ゾーンから構成される。ガス生成ゾーンの反応式を (1) 式に示す。

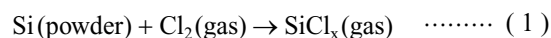


(a) 従来 CVI プロセス

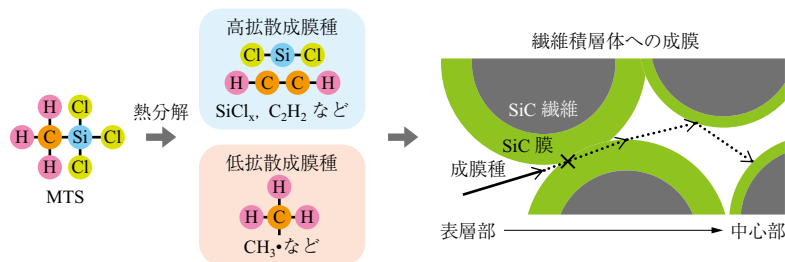


(b) 高速 CVI プロセス

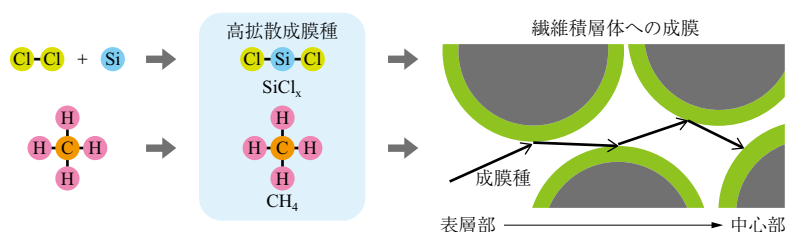
第 2 図 CVI プロセスの装置模式図
Fig. 2 Schematics of CVI process systems



Si 粉末へ Cl_2 ガスを供給することで、高拡散成膜種である SiCl_x ガスを選択的に生成している。類似したプロセスに Hydride Vapor Phase Epitaxy (HVPE) 法があり、



(a) 従来 CVI プロセス



(b) 高速 CVI プロセス

(注) 高拡散成膜種: CH_4 , C_2H_4 , C_2H_2
低拡散成膜種: $\text{CH}_3\cdot$, $\text{C}_2\text{H}_3\cdot$, $\text{C}_2\text{H}_5\cdot$

第 1 図 CVI プロセスのコンセプト模式図
Fig. 1 Conceptual diagrams of CVI processes

窒化ガリウム (GaN) 結晶を 50 nm/h 以上という高い成長速度で得られることが報告されている⁽⁶⁾。HVPE 法は成膜種の原料を塩化ガス化することで、気体の状態で輸送し、被成膜物へ成膜する技術であり、高速 CVI プロセスは本技術を応用している。HVPE 法と異なる点は、高速 CVI プロセスは繊維積層体内部の織物表面に対する成膜に注目している点であり、高拡散成膜種のみを選択的に生成することで繊維積層体において高速成膜を実現している。

3. 試験方法

3.1 コンセプト検証

まずは、高速 CVI プロセスについて 2 章で示したコンセプトが成立しているかどうかを検証した。第 1 表に示す高速 CVI プロセスの成膜条件の中で、-(a)、-(b) がコンセプト検証のために実施した成膜条件である。SiCl_x ガスが選択的に生成されていることを確認するために、排気配管に四重極形質量分析計 (QMS) を接続し、反応後のガス分析を行った。次に、SiCl_x ガス生成量に影響する因子を確認するために、ガス生成ゾーン温度の異なる試験を行い、試験前後の Si 粉末重量から Si 消費速度を算出した。

3.2 成膜速度評価

3.1 節から得られた結果を参考に、繊維積層体に対する高速 CVI プロセスの成膜速度の評価を行った。この評価をするために実施した高速 CVI プロセスの成膜条件を第 1 表-(c) に示す。成膜後の積層体内部の断面を走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察し、繊維上に形成した SiC 膜の膜厚から成膜速度を算出し、従来 CVI プロセスと比較した。

第 1 表 高速 CVI プロセスの成膜条件
Table 1 High-speed CVI process parameters for testing

評価項目	単位	(a) ガス分析	(b) Si 消費量	(c) 成膜速度評価 膜質評価
圧力	kPa	1.3 ~ 40	1.3	1.3 ~ 6.7
温度 *1	℃	400 ~ 1,200	800 ~ 1,200	1,000 ~ 1,100
時間	h	0.5	8	2
Cl ₂	10 ⁻⁴ m ³ /h	300	150	180 ~ 540
CH ₄	10 ⁻⁴ m ³ /h	72	0	90 ~ 300
H ₂	10 ⁻⁴ m ³ /h	72	0	6 ~ 30
Si	g	100	250	1,000 ~ 1,100
基材	-	繊維積層体	-	繊維積層体 グラファイト板

(注) *1: 温度はいずれもガス生成ゾーンの温度を示している。

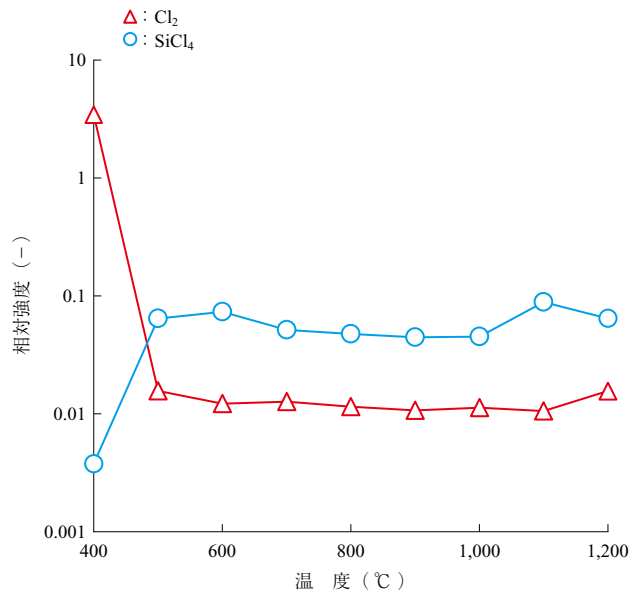
3.3 膜質評価

CMC におけるマトリックスの役割は、弾性変形域での剛性を保持する機能、および高温酸化雰囲気下にて繊維、界面層の酸化を防ぐ機能である。反応メカニズムが変わることで、膜質が変化し、マトリックスとしての機能を低下させる可能性が考えられる。よって、マトリックスの機能発現に重要と考えられる膜質の評価を行う必要がある。本研究では、高速 CVI プロセスで得た SiC 膜の成膜均一性、結晶性、組成、力学特性を確認した。膜質の評価に使用した成膜条件は、3.2 節と同じで、第 1 表-(c) に示すとおりである。成膜均一性は、繊維積層体内部の断面を SEM で観察した。結晶性および組成は、基材にグラファイト板を使用し、それぞれ X 線回折法 (XRD) および X 線光電子分光法 (XPS) を用いて分析した。力学特性を評価するに当たり、繊維積層体に対して、高速 CVI プロセスを行った後、低温溶融含浸プロセス⁽⁷⁾によって、緻密なマトリックスを持つ SiC_f/SiC 系 CMC 試験片を作製した。その試験片を用い、室温および 1,100℃ 大気中の静的引張試験によって、力学特性を評価した。

4. 結果と考察

4.1 コンセプト検証

QMS から取得した、反応後ガス組成の温度依存性を第 3 図に示す。ここでは代表として Cl₂ ガスと SiCl₄ ガスのみ表示している。400℃ では Cl₂ が多く存在しているが、500℃ 以上では SiCl₄ が多く確認された。以上から、

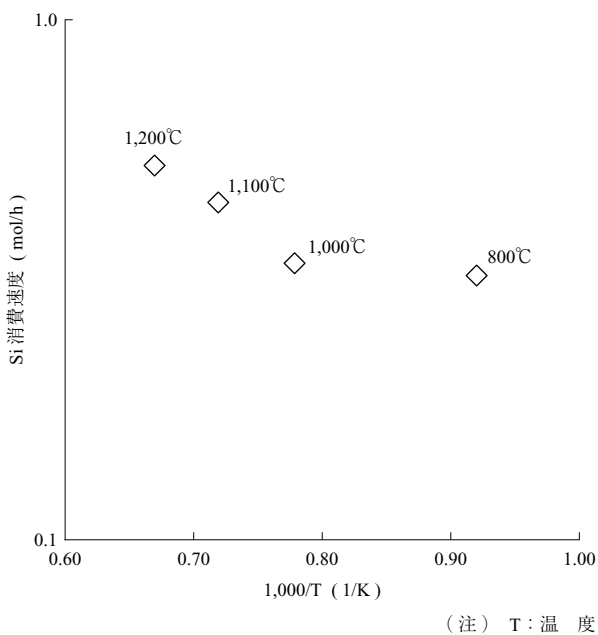


第 3 図 QMS から取得した反応後ガス組成の温度依存性
Fig. 3 Temperature dependency of relative composition of gas species by QMS

SiCl_x ガスという形で Si 源を膜析出ゾーンまで輸送することが可能であり、成膜が成立する条件は 500℃以上であることを明らかにした。次に、ガス生成ゾーンにおける Si 消費速度に対するアレニウスプロットを第 4 図に示す。成膜温度 1,000℃付近を境にして、消費速度の変化率が異なる挙動が得られた。得られたプロットから活性化エネルギーを算出すると、800 ～ 1,000℃の領域では 1.0 kJ/mol だが、1,000 ～ 1,200℃の領域では 14.1 kJ/mol と比較的高い Si の反応が行われている。この結果は、1,000℃付近において、SiCl_x 生成に関する反応経路や生成ガス種に変化が生じていることを示唆している。14 kJ/mol は、ファンデルワールス力と同程度のエネルギーであることから、Si 粉末表面で生成した SiCl_x が、逐次的に脱離していく過程が、SiCl_x 生成における律速段階である可能性が推測される。以上から、ガス生成ゾーンを 1,000℃以上に維持することで、多くの原料ガスを供給することが可能であり、反応性および成膜速度を上げることが期待できる。

4.2 成膜速度評価

従来 CVI プロセスと高速 CVI プロセスの SiC 成膜速度を第 2 表に示す。高速 CVI プロセスでは短時間で多くの SiC 膜を形成することに成功しており、従来 CVI プロセスに比べて、10 倍以上の成膜速度であることを確認した。



第 4 図 ガス生成ゾーンにおける Si 消費速度に対するアレニウスプロット
Fig. 4 Arrhenius plot for the weight-loss rate of Si within source zone

第 2 表 SiC 成膜速度比較

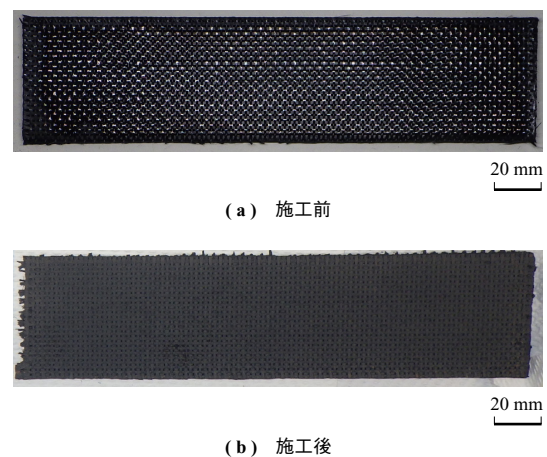
Table 2 Comparison of deposition rate for SiC coating by CVI processes

項目	単位	従来 CVI プロセス	高速 CVI プロセス
成膜時間	h	15	2
SiC 膜厚	μm	0.6	1.2
成膜速度	μm/h	0.04	0.6

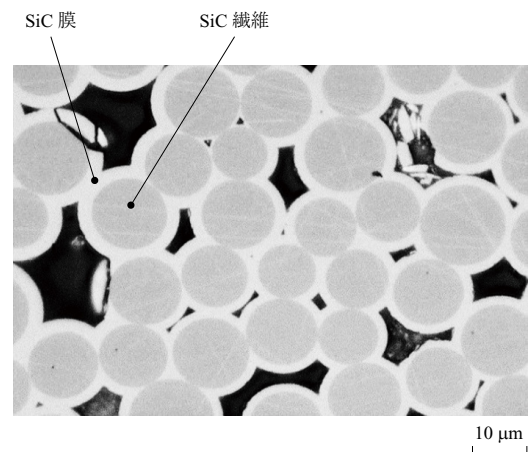
4.3 膜質評価

4.3.1 成膜均一性

高速 CVI プロセス施工前後の繊維積層体の外観を第 5 図に示す。施工後の繊維積層体は一様に灰色を呈しており、緻密なマトリックスが形成していることが分かる。繊維積層体内部の断面 SEM 像を第 6 図に示す。繊維が密集した繊維束の内部において、積層体表層部と同等の膜厚を有していることを確認した。このことから、高い成膜速度でも閉塞が起らず良好な成膜均一性の被膜が得られることが示された。



第 5 図 高速 CVI プロセス施工前後の繊維積層体の外観
Fig. 5 Appearance of SiC fibrous preform before and after high-speed CVI process



第 6 図 繊維積層体内部の断面 SEM 像
Fig. 6 Cross-sectional SEM image at the inside of SiC fibrous preform

4.3.2 結 晶 性

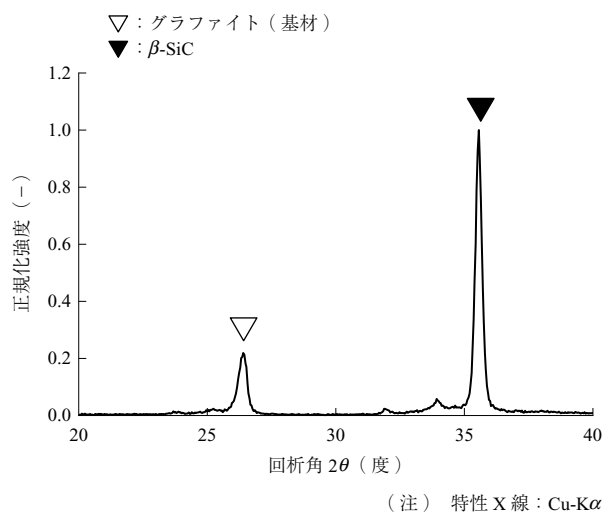
高速 CVI プロセスにて形成した SiC 膜の X 線回折パターンを第 7 図に示す。得られた回折パターンの SiC 膜のピーク位置は 35.56° 、回折角 2θ の半値幅は 0.28° であり、高速 CVI プロセスでは非常に高結晶の β -SiC 膜が得られることを確認した。高結晶の β -SiC のマトリックスを有することで、優れた高温安定性が期待できる。

4.3.3 組 成

XPS から得た高速 CVI プロセスにて形成した SiC 膜の組成比を第 3 表に示す。基材に対して少なくとも $1\ \mu\text{m}$ 以上の SiC 膜を成膜し、アルゴンイオンビームスパッタにより表面から深さ $200\ \text{nm}$ 程度の位置に対して分析した。分析結果によると組成比はほぼ $\text{Si}:\text{C} = 1:1$ であり、化学量論的組成で不純物の少ない SiC 膜が得られている。化学量論的組成のマトリックスを有することで、結晶性と同様に、優れた高温安定性が期待できる。

4.3.4 力学特性

高速 CVI プロセスを用いて製造した SiC_f/SiC CMC の室温および $1,100^\circ\text{C}$ 大気中の静的引張試験結果を第 8 図



第 7 図 XRD から得た高速 CVI プロセスにて形成した SiC 膜の X 線回折パターン

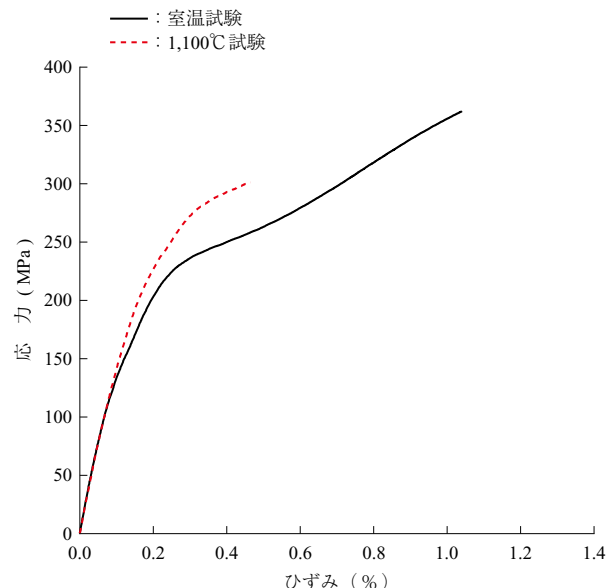
Fig. 7 X-ray diffraction pattern of SiC coating obtained by high-speed CVI process with XRD

第 3 表 XPS から得た高速 CVI プロセスにて形成した SiC 膜の組成比

Table 3 Composition ratio of SiC coating obtained by high-speed CVI process with XPS

元 素	単 位	元素濃度
Si	at. %	52.1
C	at. %	44.7
O	at. %	3.2

(注) C/Si 比 = 1.17



第 8 図 高速 CVI プロセスを用いて作製した CMC の引張試験結果 (応力-ひずみ線図)

Fig. 8 Tensile test results of CMC prepared by high-speed CVI process (Stress-strain curve)

に示す。CVI プロセスにて形成した SiC マトリックスは、高い剛性と高耐熱性から CMC の力学特性を発現させるうえで重要であり、特に初期剛性と破壊挙動に大きな影響を与える。今回の試験結果は、室温および高温雰囲気 of のいずれにおいても、一般的な CMC に見られる $170\ \text{GPa}$ 程度の高い初期剛性と擬延性挙動を発現している。また、力学特性は従来 CVI プロセスを用いて製造した CMC と同等であることを確認した。以上から、高速 CVI プロセスによって形成されたマトリックスは CMC の力学特性発現に寄与していることを示している。

5. 結 言

本研究では、従来の CVI とは異なる反応メカニズムを利用した高速 CVI プロセスを提案し、CVI プロセスとして求められる機能について評価を行い、以下の結論を得た。

- (1) 高速 CVI プロセスのコンセプトが成立する成膜条件を見いだした。
- (2) 高速 CVI プロセスは、従来 CVI と比較して、10 倍以上の高い成膜速度を持ちながら成膜均一性を維持することが可能である。
- (3) 高速 CVI プロセスにて形成した SiC 膜の結晶性、組成および高速 CVI プロセスを使用して作製した CMC の力学特性はいずれも良好である。

今後、高速 CVI プロセスの実用化に向けて、さらなる

基礎特性の取得や製造能力の把握が必要である。

参 考 文 献

- (1) ICAO : Environmental Trends, <https://www.icao.int/environmental-protection/Pages/environmental-trends.aspx>, (参照 2024. 11. 18)
- (2) 中村武志, 岡 尚志, 今成邦之, 篠原健一, 石崎雅人 : 航空機エンジン用 CMC タービン部品の開発, IHI 技報, Vol. 53, No. 4, 2013 年 12 月, pp. 34 – 37
- (3) R. Naslain : Design, preparation and properties of non-oxide CMCs for application in engines and nuclear reactors: an overview, Composites Science and Technology, Vol. 64, No. 2, (2004), pp. 155 – 170
- (4) Y. Fukushima, N. Sato, Y. Funato, H. Sugiura, K. Hotozuka, T. Momose and Y. Shimogaki : Multi-Scale Analysis and Elementary Reaction Simulation of SiC-CVD Using $\text{CH}_3\text{SiCl}_3/\text{H}_2$: I. Effect of Reaction Temperature, ECS Journal of Solid State Science and Technology, Vol. 2, No. 11, (2013), pp. 492 – 497
- (5) 株式会社 IHI : 複合材料の製造方法, 特許第 7052570 号
- (6) K. Fujito, S. Kubo, H. Nagaoka, T. Mochizuki, H. Namita and S. Nagao : Bulk GaN crystals grown by HVPE, Journal of Crystal Growth, Vol. 311, No. 10, (2009), pp. 3,011 – 3,014
- (7) 金澤真吾, 山崎直樹, 朝倉勇貴, 久布白圭司, 石川毅彦, 小笠原俊夫 : 直交 3 次元非晶質 SiC 繊維 / SiC/ YSi_2 -Si 基複合材料の開発, 材料, Vol. 70, No. 2, 2021 年, pp. 86 – 92