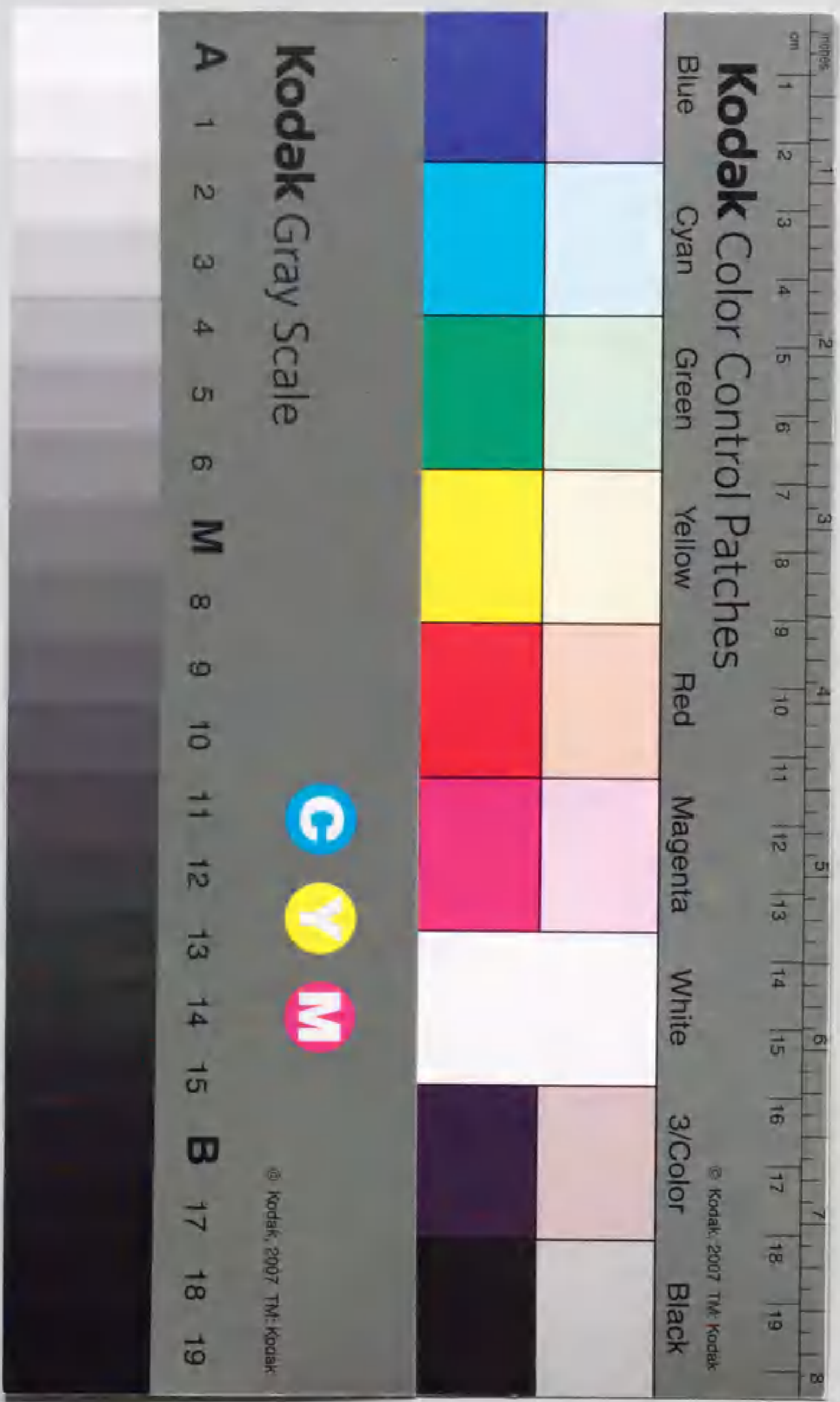


圧力パルスを化学気相成長法による耐熱材料の
作製に関する研究

大澤善美



①
報告番号 乙第 5504 号

圧カパルス化学気相含浸法による耐熱材料の
作製に関する研究

大 澤 善 美

目 次

第1章 序論	1
1.1 化学気相含浸 (CVI) 法の特徴	1
1.2 従来の CVI 法と問題点	3
1.2.1 等温・等圧 CVI (ICVI) 法	3
1.2.2 強制 CVI (FCVI) 法	4
1.3 圧力パルス CVI (PCVI) 法	7
1.4 本研究の目的	9
第2章 粉体プリフォームの緻密化	11
2.1 SiC 粉体プリフォームへの SiC マトリックスの PCVI	11
2.1.1 緒言	11
2.1.2 実験方法	12
2.1.3 結果、及び考察	14
2.1.4 結論	28
2.2 Si ₃ N ₄ 粉体プリフォームへの BN マトリックスの PCVI	29
2.2.1 緒言	29
2.2.2 実験方法	29
2.2.3 結果、及び考察	31
2.2.4 結論	35
第3章 チラノ繊維強化 SiC の作製	37
3.1 緒言	37
3.2 実験方法	38
3.2.1 プリフォームの作製	38
3.2.2 PCVI 装置	39
3.2.3 試料評価	40
3.3 結果、及び考察	41
3.3.1 充填率及び曲げ強度への CVI 温度及びパルス数の影響	41
3.3.2 充填率及び曲げ強度への試料サイズ及び繊維体積分率の影響	45
3.3.3 繊維強化 SiC の破壊挙動	49
3.3.4 SiC 粉体層の積層による層間剪断強度への影響	51
3.4 結論	53

第4章 炭素繊維強化炭素の作製	54
4.1 緒言	54
4.2 実験方法	55
4.2.1 プリフォームの作製	55
4.2.2 PCVI 装置	56
4.2.3 試料評価	56
4.3 結果、及び考察	58
4.3.1 メタン系からの熱分解炭素の PCVI	58
4.3.2 ベンゼン系からの熱分解炭素の PCVI	75
4.4 結論	83
第5章 高通気性多孔質 SiC の作製	84
5.1 緒言	84
5.2 実験方法	85
5.2.1 プリフォームの作製	85
5.2.2 PCVI 条件	87
5.2.3 試料評価	88
5.3 結果	88
5.3.1 CVI 温度及び保持時間の SiC 充填挙動への影響	88
5.3.2 1st PCVI プロセス (パルス数と物性との関係、及びプリフォーム間での比較)	95
5.3.3 酸化処理	109
5.3.4 2nd PCVI プロセス	117
5.4 考察	121
5.4.1 空孔率と平均空孔サイズの関係	121
5.4.2 空孔率と圧力損失の関係	123
5.4.3 平均空孔サイズと圧力損失の関係	127
5.4 結論	131
第6章 総括	133
参考文献	
著者発表論文目録	
謝辞	

第1章 序論

1.1 化学気相含浸 (CVI) 法の特徴

化学蒸着法 (CVD: Chemical Vapour Deposition) は、気相原料を高温の基材表面へ導き、そこで化学反応を行って固相薄膜を析出させる方法であり、エレクトロニクス分野での機能性薄膜の作製法や、工具、金型への耐磨耗膜のコーティング法として広く使用されている。又、薄膜コーティングばかりでなく、高強度耐熱化合物であるウイスキーの製造など、いくつかの分野では素材加工法として重要な地位を占めている。化学気相含浸法 (CVI: Chemical Vapour Infiltration) も CVD 法の一分野であり、多孔質体内部の空隙に原料ガスを流して固相マトリックスを析出、充填させる方法として定義される。

CVI 法の適用例として、多孔質バルクや粉体プリフォーム (仮成形体) の緻密化を目的に、例えば、コークス粒プリフォームへ熱分解炭素や SiC を充填した例²⁾ や、反応焼結法で作製された Si₃N₄ や SiC セラミックスの残存空孔へ SiC マトリックスを充填した例³⁾ が報告されている。又、炭素繊維強化炭素や SiC 繊維強化 SiC など、セラミックスマトリックスを耐熱繊維で強化した繊維強化セラミックスの作製法としても開発が進められている。Table 1.1 に、CVI 法による繊維強化セラミックスの作製に関する報告例を示す。マトリックスとして熱分解炭素や SiC、Si₃N₄、BN など種々のものが検討されている。

さて、繊維強化セラミックスの作製法として特に要求される点²¹⁾ は、まず、最終製品の形状に極力近い形状の成形体 (Near-net-shape) を得ることができることである。繊維強化セラミックスは高硬度、脆性の難加工性材料であるので、得られた成形体を最終製品とするための機械加工コストが非常に高価であり、又、加工工程で繊維を切断するなど成形体に損傷を与えるのを避けるためである。次に、できるだけ低温度、短時間で成形できるプロセスが求められる。長時間高温に曝されることによる強化用繊維の劣化を避けることができ、又、製造コストを低減することもできる。CVI 法以外の繊維強化セラミックスの作製法^{22, 23)} としては、(1) 強化用繊維とマトリックスの原料粉末を混合し、常圧焼結法やホットプレス法などの焼結法を用いて作製する方法²⁴⁻²⁶⁾、(2) マトリックスの前駆体となる有機ポリマーなどを溶剤に溶かして繊維プリ

Table 1.1 Reference for preparation of fiber-reinforced ceramics by CVI

Matrix	Preform	Source gas	CVI condition		Reference
			Temperature (°C)	Pressure (kPa)	
Pyrocarbon	Carbon fiber	C ₃ H ₆ -Ar	760 - 800	100	4
Pyrocarbon	Carbon fiber	CH ₄	1100		5
Pyrocarbon	Carbon felt	CH ₄	300 - 1000		6
SiC	Carbon fiber	CH ₃ SiCl ₃ -H ₂	1000	100	7, 8, 9, 10, 11
SiC	Carbon/Carbon	CH ₃ SiCl ₃ -CH ₄ -H ₂			12
SiC	Mullite fiber	CH ₃ SiCl ₃ -H ₂	1100	100	13, 14
SiC	SiC fiber	CH ₃ SiCl ₃ -H ₂	1050 - 1100	100	13, 14
Si	SiC fiber	SiCl ₄ -H ₂	1040	100	15
Si ₃ N ₄	Carbon fiber	SiF ₄ -NH ₃ -H ₂	1450	0.24	13, 14
TiC	Carbon fiber	TiCl ₄ -CH ₄ -H ₂	950	3.3	10, 16
TiB ₂	Carbon fiber	TiCl ₄ -BCl ₃ -H ₂	700 - 1000		17
BN	BN felt	BCl ₃ -NH ₄ Cl	1100	0.4	18
BN	Carbon fiber	BF ₃ -NH ₃ -H ₂	1720	0.2	13, 14
BN	Carbon fiber	BF ₃ -NH ₃	1150	2.6	19
ZrC	Carbon fiber	ZrCl ₄ -CH ₄ -H ₂	1000 - 1100	0.8 - 4	20

フォームに含浸し熱処理する方法²⁷⁻²⁹⁾などが知られている。これらのうち、(1)の方法では、焼結に高温を必要とし、又、多くの場合は機械加工が必要である。さらに、難焼結性セラミックスをマトリックスにする場合、焼結助剤が必要で不純物が残存することになり、高温での機械的特性の低下の要因となる。(2)のポリマー含浸法は、焼結法に比較し低温でマトリックスの合成が可能で繊維に与える損傷が小さいが、熱処理中の重量減少、体積収縮が大きく、繊維プリフォームの変形が起きやすい。又、ガスが大量に発生し気孔が生じやすく緻密化にはポリマー含浸と熱処理を何回も繰り返す必要があり、成形体の作製には長時間を要する。これら作製法に対し、CVI法は、以下の特徴を有している^{30, 31)}。

- (1) Near-net-shape 成形が可能であるため、機械加工が低減できる。
- (2) 処理温度が低く、又、成形時に加圧が不要なので、繊維の劣化や損傷が少ない。
- (3) 気相から直接マトリックスを析出させるため、高純度のマトリックスが得られる。
- (4) 強化材やマトリックスの選択肢が多い。

一方、典型的な CVI 法の最大の問題点は、成形体の作製に数日から数週間の長時間を要する点である。次節で、これまで報告されている CVI 法を大別し、その技術の詳細と問題点について述べる。

1.2 従来の CVI 法と問題点

1.2.1 等温・等圧 CVI (ICVI) 法^{4-20, 32-46)}

等温・等圧 CVI (ICVI) 法は、反応系を等温 (isothermal)・等圧 (isobaric) の条件に保持して CVI 処理を行う方法である。Fig. 1.1 は、ボルドー大学の Naslain らによる ICVI 装置の概略図である。最終製品と同寸法、同形状のプリフォーム内に原料ガスを専ら拡散により浸入させ、マトリックスを充填するものである^{9, 10, 16, 32-39)}。この方法は、装置が簡単で、大型複雑形状のプリフォームを処理するのに適している。しかし、プリフォーム表層部でのマトリックスの析出により、内部へのガス拡散経路が閉塞するのを避けるため、処理温度を析出下限近くに設定する必要があり、又、拡散によるガス侵透を促進するため減圧条件にする必要がある。さらには、原料ガスはプリフォーム内部からの副生成ガス流に逆らって拡散する必要がある。以上の点から析出速度はかなり遅くなり、処理に長時間を要する。Fig. 1.2 は、二次元織り炭素繊維プリフォームに、TiCl₄-CH₄-H₂ 系から炭化チタンを充填したときの、析出層厚み (b) と初期空孔径 (a) との関係を示したものである¹⁶⁾。100 μm 以上の空孔にマトリックスを充填するには、500 時間でも不足であることがわかる。又、ICVI 法では、プリフォーム深部へのガス通路を再生するため、しばしば CVI を中断して表面を研磨する必要があり、このような処理を行ってもプリフォーム深部でのマトリックス充填は不十分な

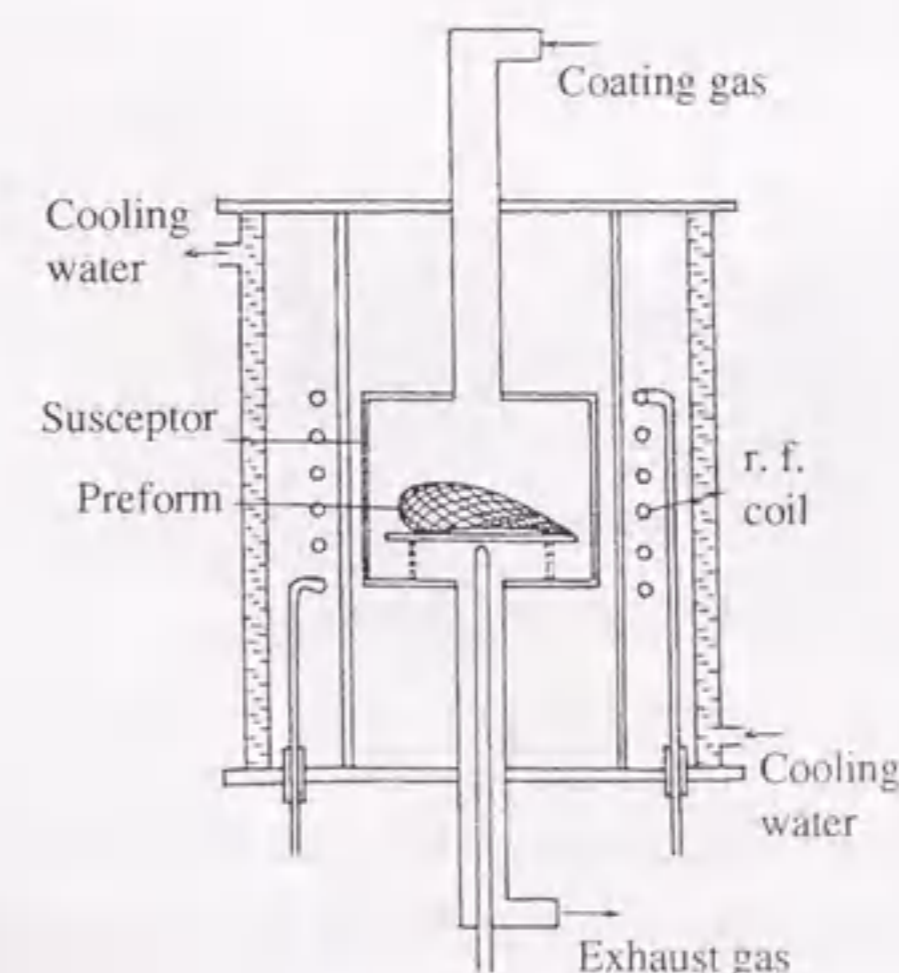


Fig. 1.1 Apparatus for ICVI⁹⁾.

場合が多い。Fig. 1.3に、炭素繊維プリフォームにSiCを充填した試料の厚さ方向での高密度と開孔率分布を示す⁷⁾。中心部の開孔率は表層部より高く、充填が不十分であることがわかる。ICVI法は、Near-net-shape成形が可能な耐熱複合材料の作製法として実用化段階にあるが、処理に数週間を要し、プリフォーム深部でのマトリックス充填は必ずしも十分ではない。

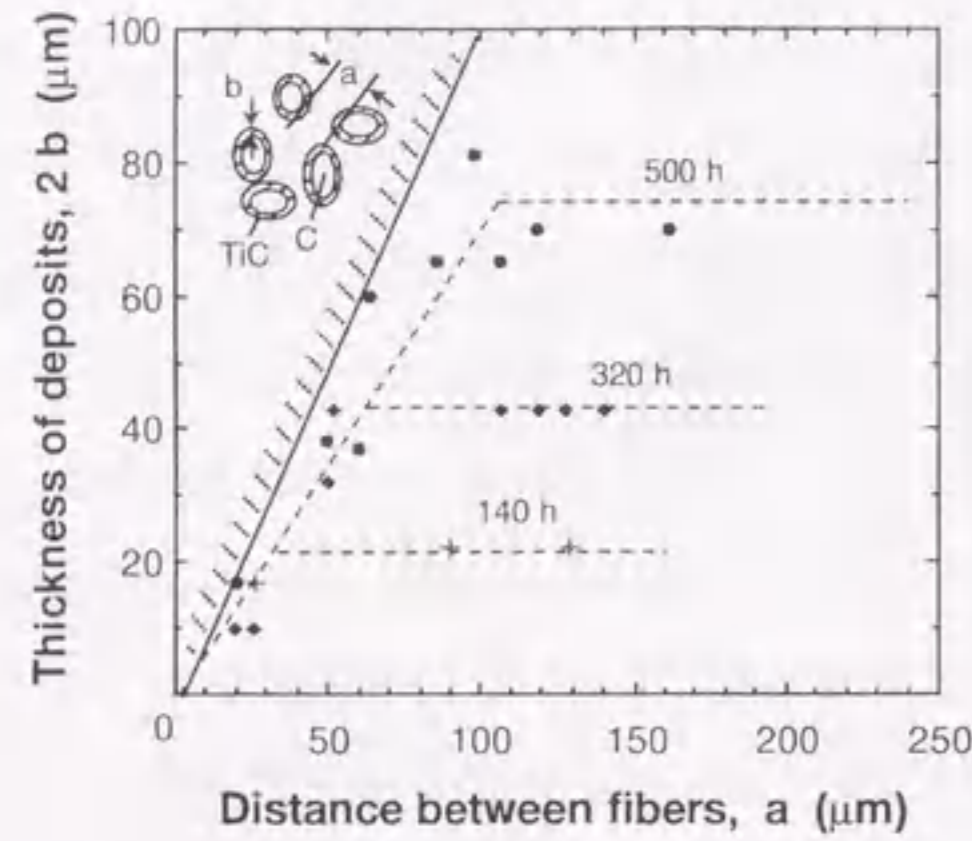


Fig. 1.2 Relation between initial pore size (a) and thickness of deposits (b) during ICVI process of TiC into 2D-C preform¹⁶⁾.

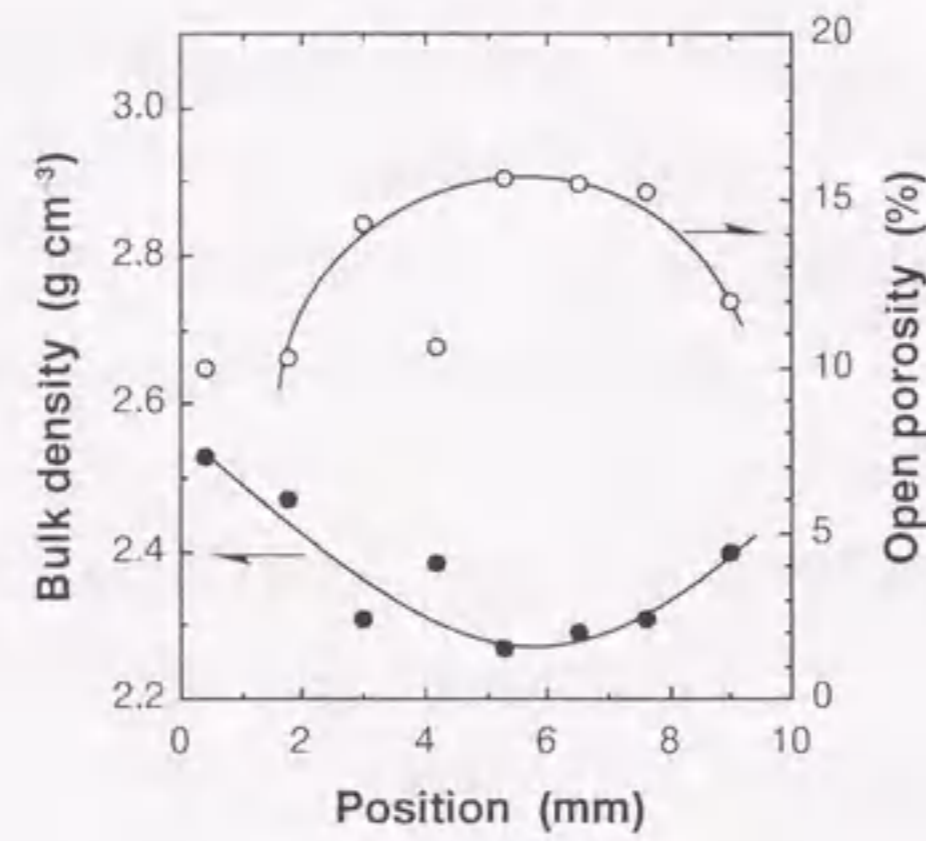


Fig. 1.3 Change of density and porosity with position in depth of C/SiC composite prepared by ICVI process⁷⁾.

1.2.2 強制 CVI (FCVI) 法⁴⁷⁻⁶⁴⁾

強制 CVI (FCVI) 法は、ICVI法の欠点である処理時間が長い点を改良するために、米国オークリッジ研究所の Besmann らにより提案された方法で⁴⁷⁻⁵⁵⁾、プリフォーム厚さ方向に大きな温度勾配と、圧力勾配をつけ、強制的に (forced) CVI 処理を行うものである。Fig. 1.4に、Besmann らによる FCVI 装置の概略図を示す⁴⁸⁾。プリフォーム支持ホルダーに SiC 繊維を詰め、プリフォーム上部を 1200°C に加熱し、下部を 700~1000°C に冷却しながら、下部から CH₃SiCl₃-H₂ ガスを導入する。SiC は高温の上部から析出し始め、空孔を閉塞させる。空孔の閉塞に伴い、上部雰囲気減圧、ガス入口圧を高め、プリフォーム周縁部の側道から強制的にガスを排出させている。このよう

に、温度と圧力の大きな勾配を利用するため、処理時間は大幅に短縮されている。Table 1.2に、FCVI法で作製された SiC 繊維強化 SiC 複合材料の緒特性を示す⁴⁹⁾。18~33 時間の処理で曲げ強度 400 MPa 程度の複合材料が得られている。このように、FCVI 法は、短時間処理が可能であるが、詰められた繊維間にガスを均一に流すために、プリフォームは円柱とか角柱のような単純形状に限られ、複雑な形状の最終製品を得るには、機械加工を必要とする。さらに、大きな圧力勾配を設けるためには、プリフォーム毎に支持ホルダー及びガス導入管が必要で、大量生産には難がある。又、Fig. 1.5は、Fig. 1.4に示したような FCVI 装置を用いて、上部温度を 1200°C に固定し、下部温度を 650~1000°C で変化させたときのプリフォーム頂部、及び底部におけるマトリックス、繊維、及び空孔の体積率の変化を示したものである⁵²⁾。マトリックスの充填率を高くし、残存空孔率を小さくするには底部温度を 900°C 以下にする必要があり、析出温度が頂部と底部で 300°C 以上も違うため、結晶組織や化学組成の異なるマトリックスが析出する可能性が高い点も問題点となる。以上のように、FCVI 法では、短時間での作製が可能となったが、Near-net-shape 成形は困難である。

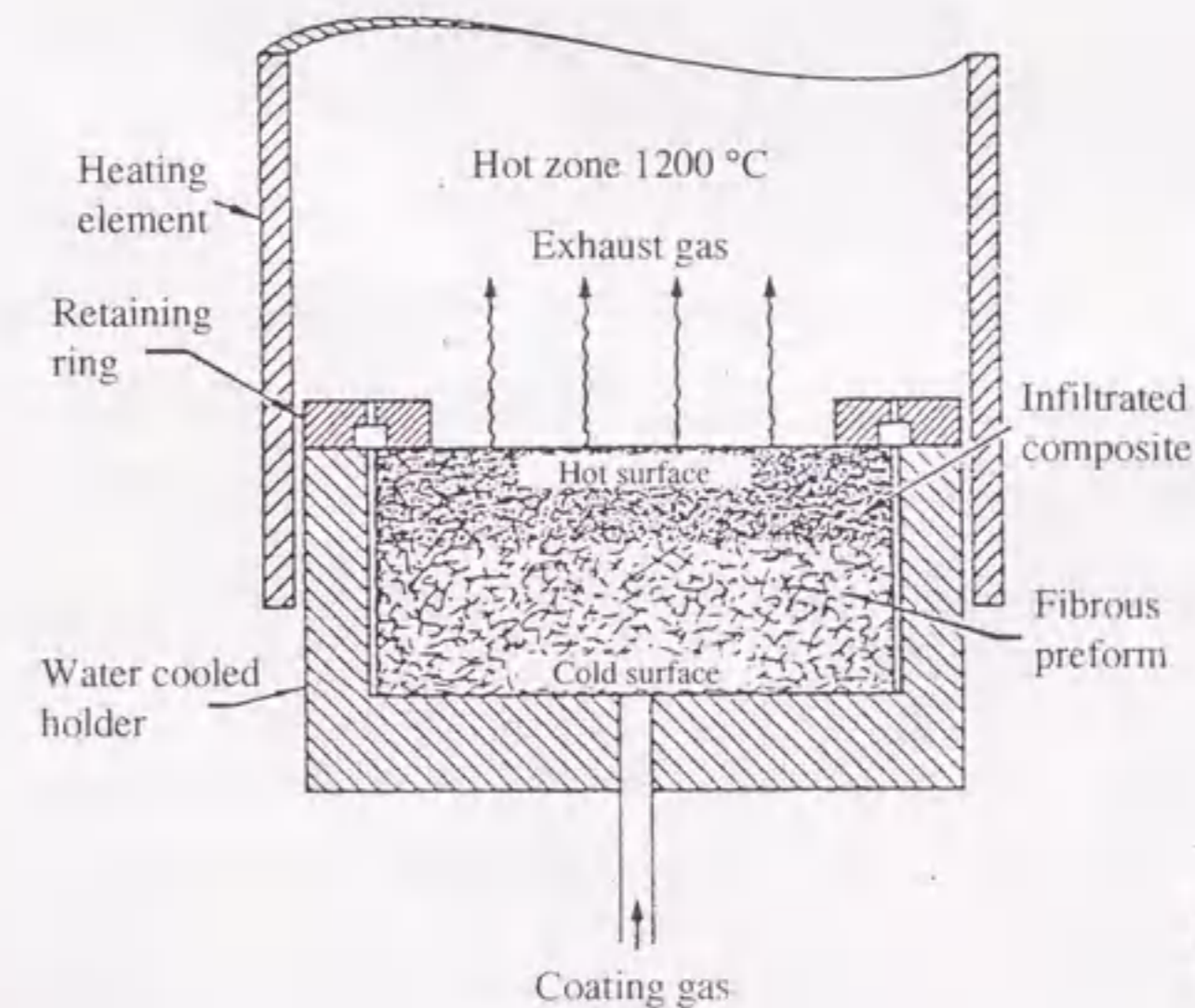


Fig. 1.4 Apparatus for FCVI⁴⁸⁾.

Table 1.2 Properties of SiC fiber-reinforced SiC prepared by FCVI⁴⁸⁾

Preform Type	Fiber content (vol %)	Sample location	Composite density		Flexural strength (MPa)	Total infiltration time (h)
			(g/cm ³)	(%, theor.)		
Unidirectional	45.5	Top	2.05	70.4	230	31
		Middle	2.02	69.4	223	
		Bottom	2.26	77.7	213	
Unidirectional	39.5	Top	2.01	68.3	257	33
		Middle	2.02	68.6	224	
		Bottom	2.22	75.4	410	
Cloth	41.6	Top	2.65	90.3	437	24
		Middle	2.37	80.7	476	
		Bottom	2.21	75.3	419	
Cloth	37.9	Top	2.64	89.2	187	19
		Middle	2.43	82.1	217	
		Bottom	2.17	73.3		
Chopped	25.4	Top	2.47	81.0	177	18
		Middle	2.23	73.2	170	
		Bottom	1.57	51.4	90	
Chopped	21.9	Top	2.38	77.7	94	21
		Middle	2.19	71.3	74	
		Bottom	2.24	73.1	53	

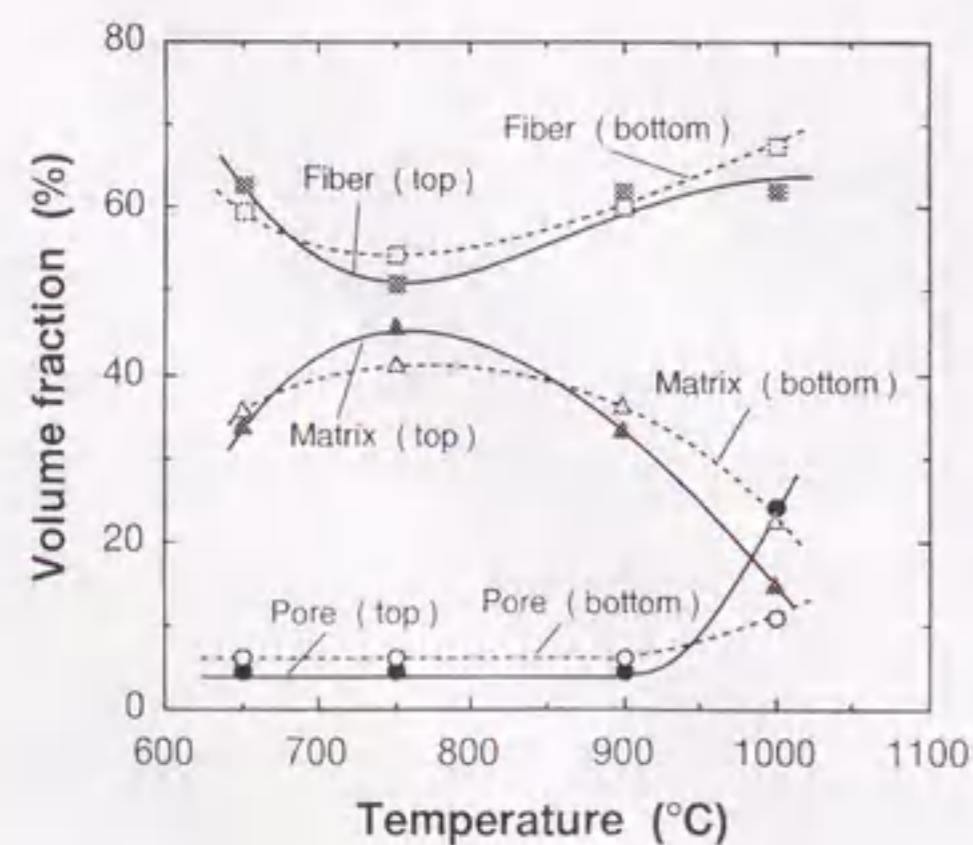


Fig. 1.5 Dependence of volume fraction of fiber, matrix and pore on bottom temperature in FCVI process⁵²⁾.

1.3 圧力パルス CVI (PCVI) 法

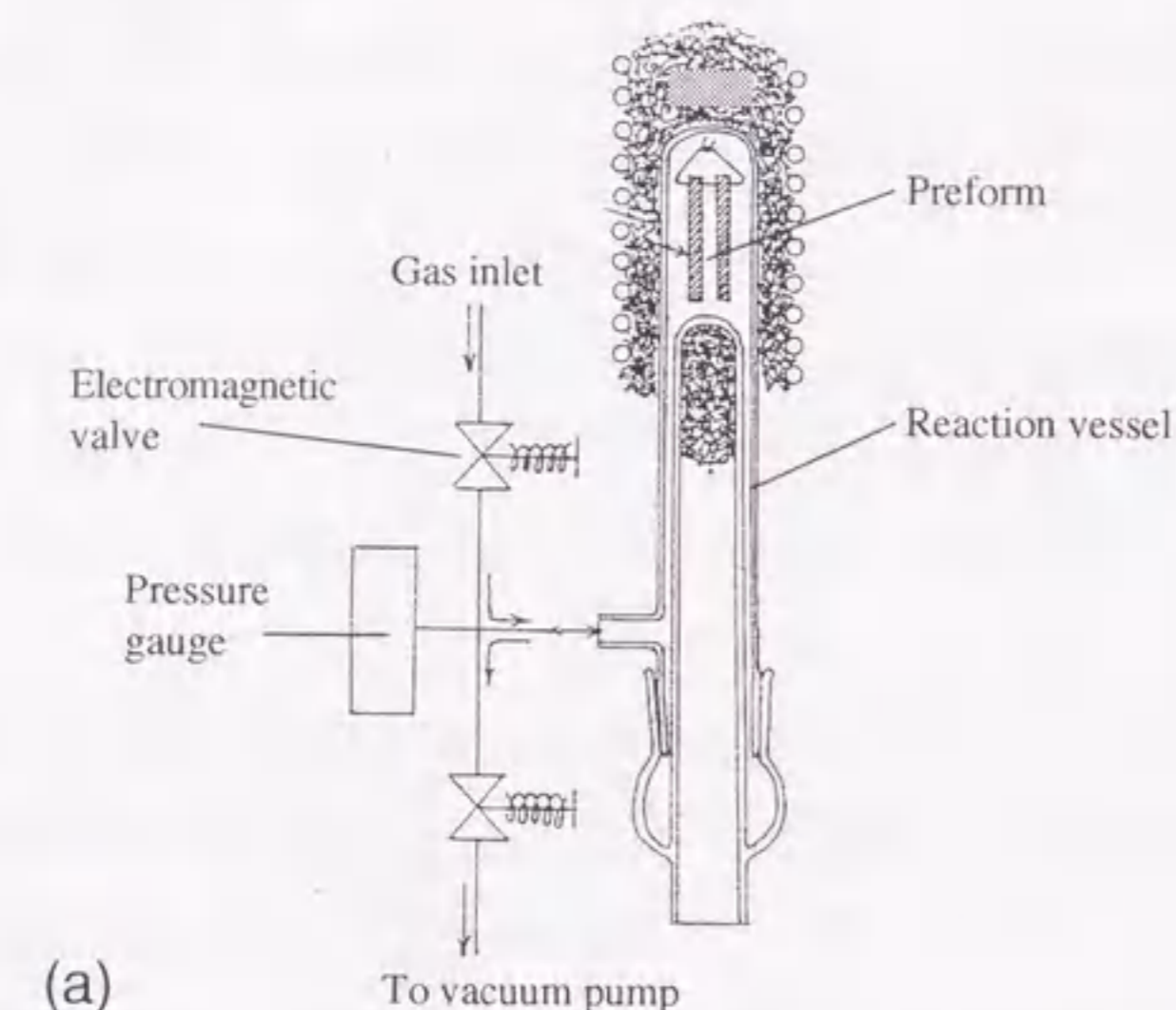
1970年、Beatyらは、増殖炉用黒鉛をHe不透過性にするため、黒鉛を入れた反応炉を750~950℃に加熱し、0.5~1秒の真空引きの後、ブタジエンを0.15MPaまで充填し、7.5~60秒の保持ののち、再び真空に移る操作を2~30時間繰り返し、He透過性を百万分の一に減少させている⁶⁵⁾。又、1976年、Bryantは、長尺の下地上に均一厚み、均一組成、均一組織のTa-W合金を析出させるため、TaCl₅-WCl₆-H₂系から、Beatyらと同様の操作で処理をし、均一蒸着に成功している⁶⁶⁾。Bryantは、本手法を、通常の流通方式のCVD法とは区別し、パルスCVD法と名付けている。流通系のCVDでは、ガス流の上流部と下流部で各種の不均一が起きるが、パルスCVD法では、原料ガスが瞬間的に導入されるため、全容器に亘って均一な雰囲気となり、均一蒸着が可能となる。

Sugiyamaらは、パルスCVD法の操作をCVIの目的に適用し、圧力パルスCVI(PCVI)法と呼んでいる⁶⁷⁾。Fig. 1.6 (a)に典型的PCVI装置の概略図を、(b)に反応容器内の圧力変化の模式図を示す。容器内が真空引きされた後、原料ガスが瞬間的に導入される。ここで析出のため所定の時間保持したのち、再度容器内を真空引きする。この一連の操作を1パルスとしてサイクルを繰り返すものである。

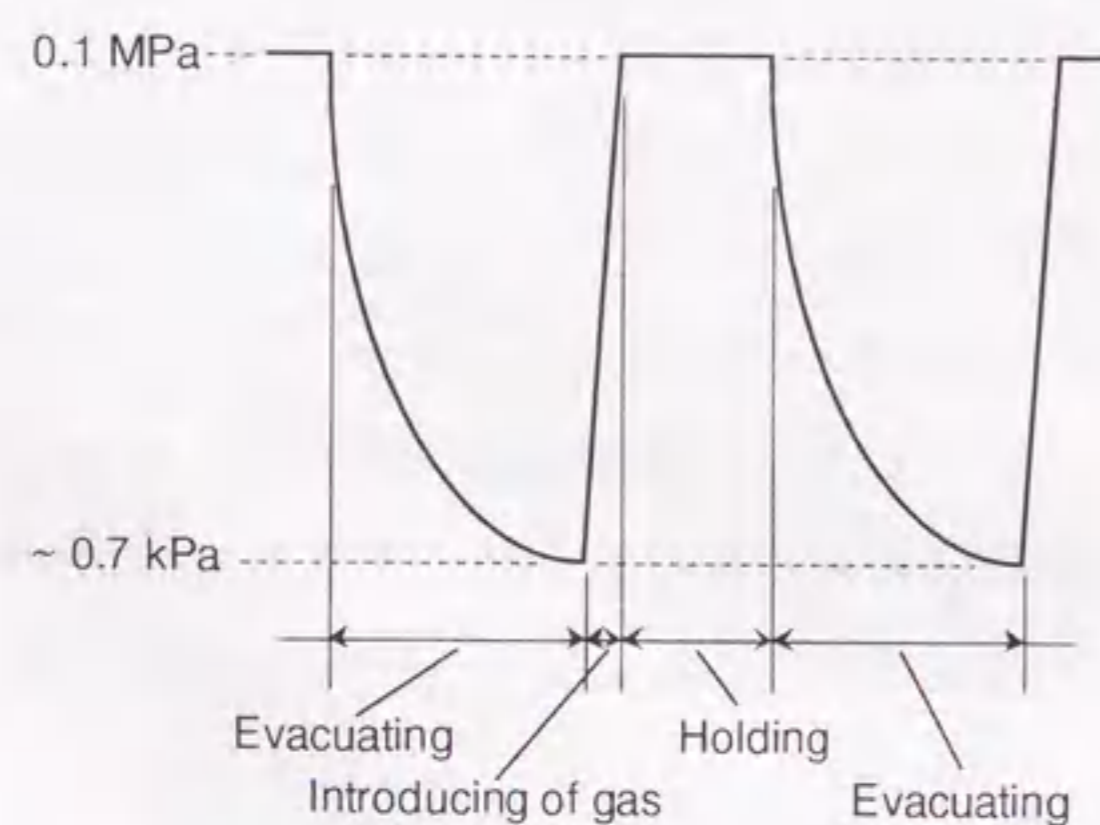
PCVI法に期待される特徴を以下に記す。

- (1) 原理的にプリフォームの形状の自由度が高く、Near-net-shape成形が可能である。
- (2) ICVI法では、原料ガスがプリフォーム内からの副生成ガス流に逆らって拡散する必要があり、処理時間が長くなる一因となっていたが、PCVI法では、プリフォーム空孔内部の副生成ガスが真空引きによって強制的に排除されるため、迅速なマトリックス充填が期待できる。Sotirchosらは各種CVI法の充填速度をモデル計算により比較し⁶⁸⁻⁷⁰⁾、PCVI法は、ICVI法に比較し、孔径が小さい場合には、充填速度は10⁴倍程度速いとしている。
- (3) 真空引きされた空孔内に原料ガスが瞬間的に導入されるので、プリフォーム深部の微細な空孔へも充填が期待できる。Sugiyamaらは、孔径0.2~0.5μmの微細孔を有する多孔質炭素の内部に、PCVI処理により、TiNマトリックス⁷¹⁾、及びSiCマトリックス⁷²⁾を析出させており、又、内径1μmの石英毛细管内にTiN⁷³⁾を析出させている。

以上のように、PCVI法は、装置はやや複雑になるが、比較的短時間でNear-net-shapeの製品を得ることができる方法と考えられる。



(a)



(b)

Fig. 1.6 Apparatus for PCVI(a) and pressure variation in reaction vessel during pulse (b).

1.4 本研究の目的

以上述べてきたように、ICVI法は、繊維強化SiCや炭素繊維強化炭素のような繊維強化セラミックスに代表される耐熱複合材料を、Near-net-shape成形することができる作製法として開発が進められ、その一部は既に実用化段階にある。しかし、処理時間が長い、プリフォーム深部の微細な空孔へのマトリックスの充填は不十分である等の問題点を残している。FCVI法のように、処理時間を大幅に短縮した作製法が提案されているが、CVI法の最大の特徴であるNear-net-shape成形は困難である。これに対し、PCVI法は、その原理上、Near-net-shape成形という特徴を有したまま、迅速なマトリックス充填が可能と期待される。又、 $1\ \mu\text{m}$ 以下の微細な細孔へのマトリックスの充填も可能である。そこで、本研究では、PCVI法を用いて、セラミックス粉体プリフォームやセラミックス繊維プリフォームに、SiCや熱分解炭素のような耐熱マトリックスを充填するプロセスについて検討し、粒子分散強化、あるいは繊維強化セラミックス耐熱複合材料の作製を試みた。

一方、CVI法のこれまでの報告例のほとんどは、上述の耐熱複合材料の作製法として適用したものであったが、ごく最近、Sugiyamaらは、耐熱多孔質材料の作製法として適用した例について報告している⁷⁴⁾。耐熱複合材料の作製においては、プリフォーム内部にできるだけ緻密にマトリックスを充填することに主眼が置かれているが、これに対し、部分的にマトリックスが充填した段階でCVI処理を中断し多孔質体を得ようとするものである。Sugiyamaらは、空孔率65%、孔径 $50\ \mu\text{m}$ 程度の多孔質炭素板を基材として用いて多孔質SiC成形体を得ているが、高い空孔率を有するプリフォームを種々検討し、CVI条件を制御することで、例えば、高温排ガス浄化フィルターや高温触媒担体として適した物性（空孔率、細孔径分布、ガス通気性、強度等）を持つ耐熱多孔質体が作製できるものと考えられる。本研究では、高い空孔率を有するプリフォームの候補として各種有機質繊維の炭化物を選定し、PCVI法によってSiCマトリックスを部分充填させるプロセスについて検討し、SiC基耐熱多孔質体の作製を試みた。

以下に、本論文の各章の検討項目を記す。

第2章では、まず、孔径 $0.2\sim 0.5\ \mu\text{m}$ の開孔を有する多孔質炭素をモデル基質として用い、高周波誘導加熱を利用したPCVI法による、多孔質基質内の微細細孔への

CH₃SiCl₃-H₂系からのSiCマトリックスの充填挙動とCVI条件との関係を明らかにし、つづいて、SiC粉体プリフォームのSiCマトリックスによる緻密化プロセスについて検討した。又、Si₃N₄粉体プリフォームへのBNマトリックスの充填挙動に対する、CVI条件の影響について検討した。

第3章では、二次元織りチラノ繊維プリフォームを用いて、PCVI法により、SiCl₄-CH₄-H₂系から単一相SiCマトリックスを内部充填させることによるチラノ繊維強化SiCの作製プロセスについて検討した。

第4章では、CH₄-H₂系、CH₄-N₂系、及びC₆H₆-H₂-N₂系を原料ガスとして用いたPCVI法による、二次元織り炭素繊維プリフォームへの熱分解炭素マトリックスの充填プロセスについて検討した。

第5章では、綿布炭化物、脱脂綿炭化物、セルロース短繊維炭化物、及び再生紙短繊維炭化物からなる各種炭化繊維プリフォームに、PCVI法によってSiCを部分充填することによる、繊維状多孔質SiCの作製プロセスについて検討し、プリフォーム種類、及びPCVI条件と、得られる多孔質SiCの物性（空孔率、細孔径分布、圧力損失、強度等）との関係を評価した。

第2章 粉体プリフォームの緻密化

2.1 SiC粉体プリフォームへのSiCマトリックスのPCVI

2.1.1 緒言

炭化ケイ素(SiC)は、耐熱性、耐酸化性、耐食性、耐熱衝撃性に優れ、高温高強度、高硬度、高熱伝導率であり、又、電気的性質として半導体であることなどから、高温構造材料、発熱体、高温用電子材料をはじめとして幅広い分野で実用化され、あるいは応用が期待されている⁷⁵⁾。SiC成形体は、通常、常圧焼結法、反応焼結法、ホットプレス法などの焼結法で作製法されているが⁷⁶⁾、これら焼結法では、一般に1700℃以上の高温が必要とされ、又、空隙が焼結体内に残存するが多い。さらには、SiCは共有結合性が強いので、緻密な焼結体を得るには焼結助剤が必要で、結晶粒界に低融点ガラス相が残存する場合があります、高温強度の低下の一因となっている。

一方、原料にSi及びCを含むガスを用いて、気体から直接固体を合成するCVD法では、焼結温度よりはるかに低い温度で、不純物をほとんど含まない理論密度に近い緻密なSiC薄膜(CVD-SiC)が得られ、焼結SiCに比べ高温強度が高い等、優れた性質を有することが報告されている⁷⁷⁾。しかし、薄膜形成を目的としたCVD法では、構造材料として適用可能な、良質の厚膜バルク材を高速合成するのは困難である。これに対し、CVI法を利用し、SiC粉体仮成形体(プリフォーム)内の細孔にCVD-SiCを析出させプリフォームを緻密化すれば、不純物を含まないSiCバルク材料を作製することが可能と考えられる。しかし、1章で述べたように、通常の等温・等圧CVI(ICVI)法では、処理時間が長い、プリフォーム厚さ方向深部の微細な細孔へのマトリックスの含浸が不十分等の課題が残されている。圧力パルスCVI(PCVI)法では、真空引きされた空孔内に原料ガスが瞬間的に導入されるため、微細な空孔へ短時間でマトリックスを充填できるものと期待される。

又、CVD、あるいはCVIにおける基質の加熱方法としては、抵抗体等により基質を周囲から加熱する外熱方式と、高周波誘導等により基質を直接加熱し、炉壁の温度は上がらない内熱方式に大別される⁷⁸⁾。これらのうち、内熱方式は量産性に難があるものの、基質の内部が表面より高温となるため、基質内部へのマトリックス析出を目的とするCVIには有利であると考えられる。

本章では、まず、孔径 $0.2\sim 0.5\ \mu\text{m}$ の開孔を29%有する多孔質炭素をモデル基質として用い、高周波誘導加熱を利用したPCVI法による、多孔質基質内の微細空孔へのSiCマトリックスの充填挙動とCVI条件との関係を明らかにし、つづいて、SiC粉体プリフォームのSiCマトリックスによる緻密化プロセスについて検討した。

2.1.2 実験方法

(1) プリフォームの作製

多孔質黒鉛基質は、市販の黒鉛ブロック(CZR-1; Poco社製)から、形状 $10\ \text{mm} \times 20\ \text{mm} \times 0.7\ \text{mm}$ の板を切り出し、超音波洗浄後、 N_2 中、 1000°C で6時間、加熱することで作製した。CZR-1の平均孔径は $0.2\sim 0.5\ \mu\text{m}$ で、空孔率は29%であり、閉気孔は存在しない。

SiC粉体プリフォームは、昭和電工製の平均粒径 $4\ \mu\text{m}$ 、もしくは $50\ \mu\text{m}$ のSiC粉末に、少量のデンプン質バインダーを加え、形状 $180\ \text{mm}^2 \times 1.5\ \text{mm}$ の小判形にプレス成形(プレス圧 $100\ \text{MPa}$)し、 N_2 中、 1000°C で6時間、加熱することで作製した。作製した粉体プリフォームには、約0.4wt%の炭素が残存している。又、粒径 $4\ \mu\text{m}$ の粉末を用いたプリフォーム(4 $\ \mu\text{m}$ 粉体プリフォーム)の空孔率は45~50%であり、粒径 $50\ \mu\text{m}$ の粉末を用いたプリフォーム(50 $\ \mu\text{m}$ 粉体プリフォーム)のそれは、42~48%である。

(2) PCVI装置

Fig. 2.1 (a) に、SiCのPCVI装置の概略図を示した。SiCの原料ガスとして用いたメチルトリクロロシラン(CH_3SiCl_3 ; 東京化成工業(株)製)は、氷で冷却した飽和器を用いて H_2 に飽和させ、さらに CH_3SiCl_3 の濃度が6%となるように H_2 で希釈した。この混合ガスを、容量約1.3 $\ \ell$ のリザーバータンク内に一旦蓄えた。これは、反応容器内へのガスの吸気の際の装置内の圧力変化を小さくし、又、容器内の圧力の立ち上がりを良くするためである。リザーバー内に蓄えられた原料ガスを、電磁弁を通して炉内に約 $0.1\ \text{MPa}$ まで瞬時的(0.1秒以内)に導入した。ここで、SiC析出のため保持(1秒)した後、2段の真空ポンプを用いて $200\ \text{Pa}$ 以下まで2秒かけて真空引きした。この一連の操作(ガス導入→保持→真空引き)を1パルスとして所定のパルス数まで繰り返した。

反応容器は石英製とし、内径 $15\ \text{mm}$ の外管に外径 $13\ \text{mm}$ の一端封じした内管を挿入することで、容器内の空き容積(デッドスペース)を $30\ \text{cm}^3$ まで小さくしてある。多孔質炭素板は、一度に5枚を内管の底部に取り付けたMo線フックに吊り下げることで炉内に設置した。SiC粉体プリフォームの場合は、Fig. 2.1 (b) に示したように、2枚の炭素板の間に挿入するかたちでセットした。多孔質炭素板、及び粉体プリフォームは、高周波コイル(400kHz)により誘導加熱した。なお、粉体プリフォームの場合、それのみでは所定の温度まで昇温させることが困難であったため、プリフォーム両側にセットした炭素板を誘導加熱し、その放射熱を利用し所定温度まで昇温させた。外管底部には透明石英を用い、パイロメーターによって温度測定を行った。

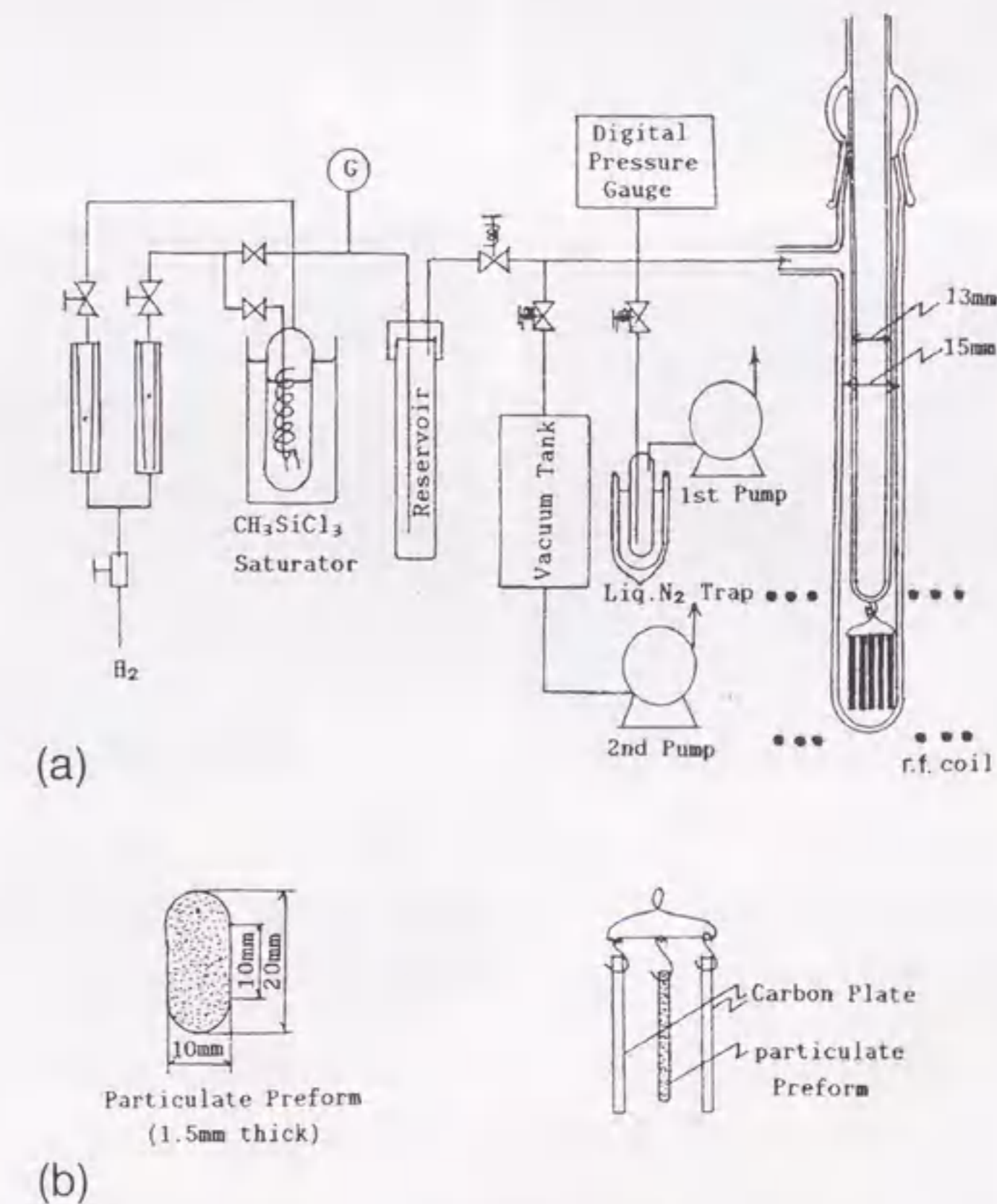


Fig. 2.1 Apparatus for pressure-pulsed CVD of SiC. (a) apparatus, (b) oval-shaped SiC particulate preform and setting arrangement.

(3) 試料評価

プリフォーム内部への SiC の充填率は、内部充填した SiC の体積をプリフォームの初期空孔体積で割ることで計算し求めた。ここで、内部充填した SiC の体積は、まず全重量増加量を SiC の密度 (3.2 g cm^{-3}) で割り、析出した SiC の体積を計算し、そこからさらに、プリフォームの外表面に析出した膜の体積を差し引くことで求めた。なお、外表面に析出した膜の体積は、プリフォーム断面の走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察より見積もった。

SEM 観察、及び電子線プローブ微量領域分析 (EPMA) は、それぞれ日立 S-501、及び堀場 EMAX-1770 を用いて行った。又、X 線回折の測定には、理学 4012-C1 を用いた。試料曲げ強度は、マルシヨウ M-501E 万能試験機を用いて、室温で、3 点曲げ試験法によって測定した。

2.1.3 結果、及び考察

(1) 多孔質炭素への SiC の PCVI

CVI 温度と多孔質炭素基質内の細孔への SiC の充填状況との関係を調べるため、1000 °C から 1300 °C で 3000 パルスの PCVI 処理を行った後の試料の断面の、EPMA Si 面分析を行った。その結果を Fig. 2. 2 に示す。1300 °C では、基質の外表面へ厚い膜が析出しているのはみられるが、基質内部への SiC の析出はほとんどみられない。1100 °C、及び 1200 °C では、SiC が基質内部に析出していることが認められるが、外表面への膜生成も起きており、これ以上、パルス CVI 処理を行っても内部充填は困難と考えられる。これに対し、1000 °C では、SiC の析出は基質内深部でのみ起きていることがわかる。又、Fig. 2. 3 は、種々の温度で得られた試料の X 線回折パターンを示したものである。これより、析出相は β -SiC 単相であることがわかる。又、基質の炭素の回折ピーク強度が蒸着温度の上昇と共に弱くなっているが、これは、基質の外表面に析出した SiC 膜が厚くなるためである。以上のように、1100 °C 以上の高温では表面での膜生成が優勢となり、1000 °C と低温では逆に多孔質基質内部へのみ SiC が析出することがわかったが、この理由を 1 パルス内での基質の温度変化より定性的に考察する。Fig. 2. 4 は、基質厚さ方向各位置での、1 パルス内での温度変化を概念的に示したものである。PCVI 法では、室温の原料ガスがほとんど予熱されないまま導入されるため、ガス導入の

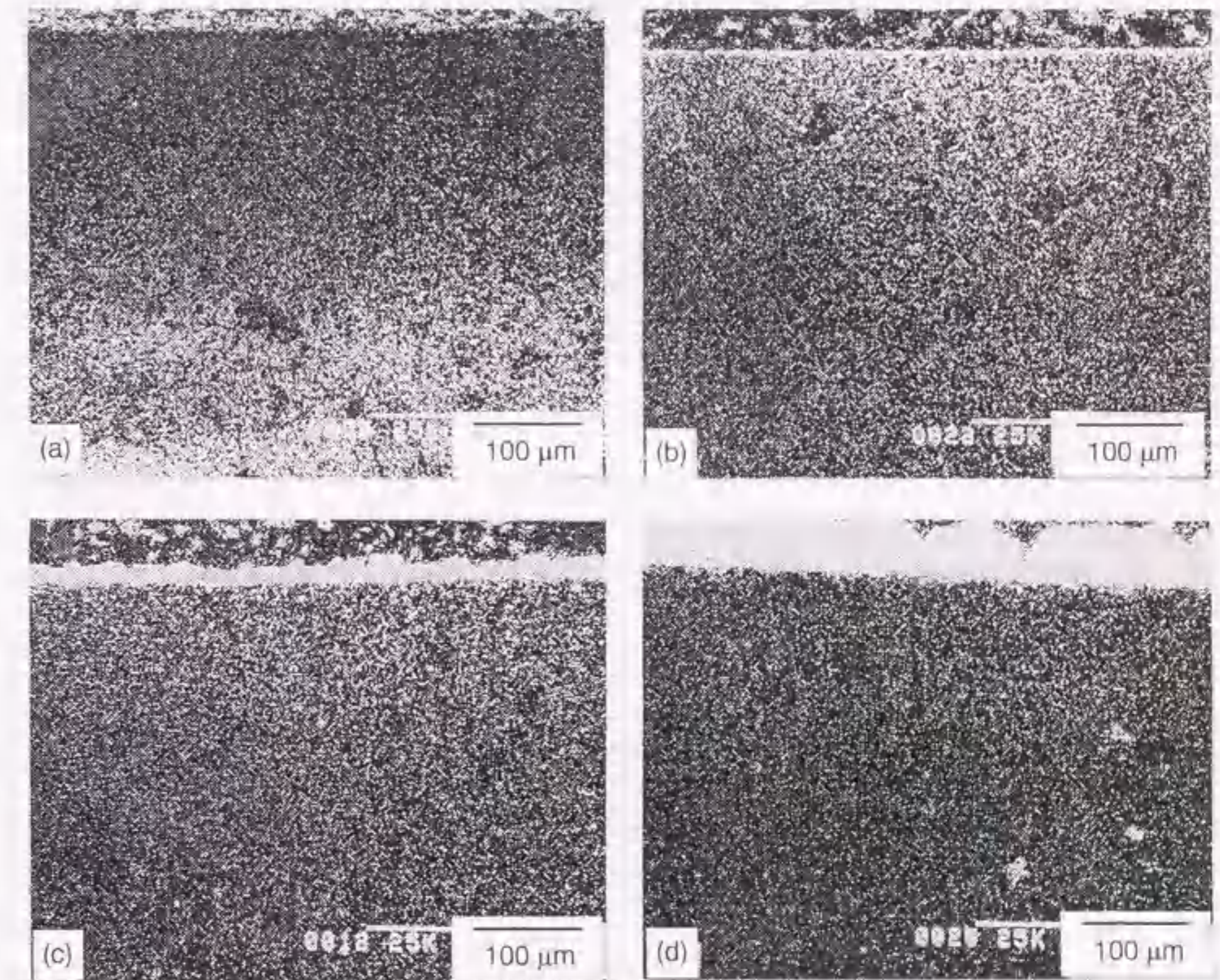


Fig. 2. 2 EPMA silicon images of the cross-section after 3 000 pulses of CVI. CVI temperature: (a) 1000 °C, (b) 1100 °C, (c) 1200 °C, (d) 1300 °C.

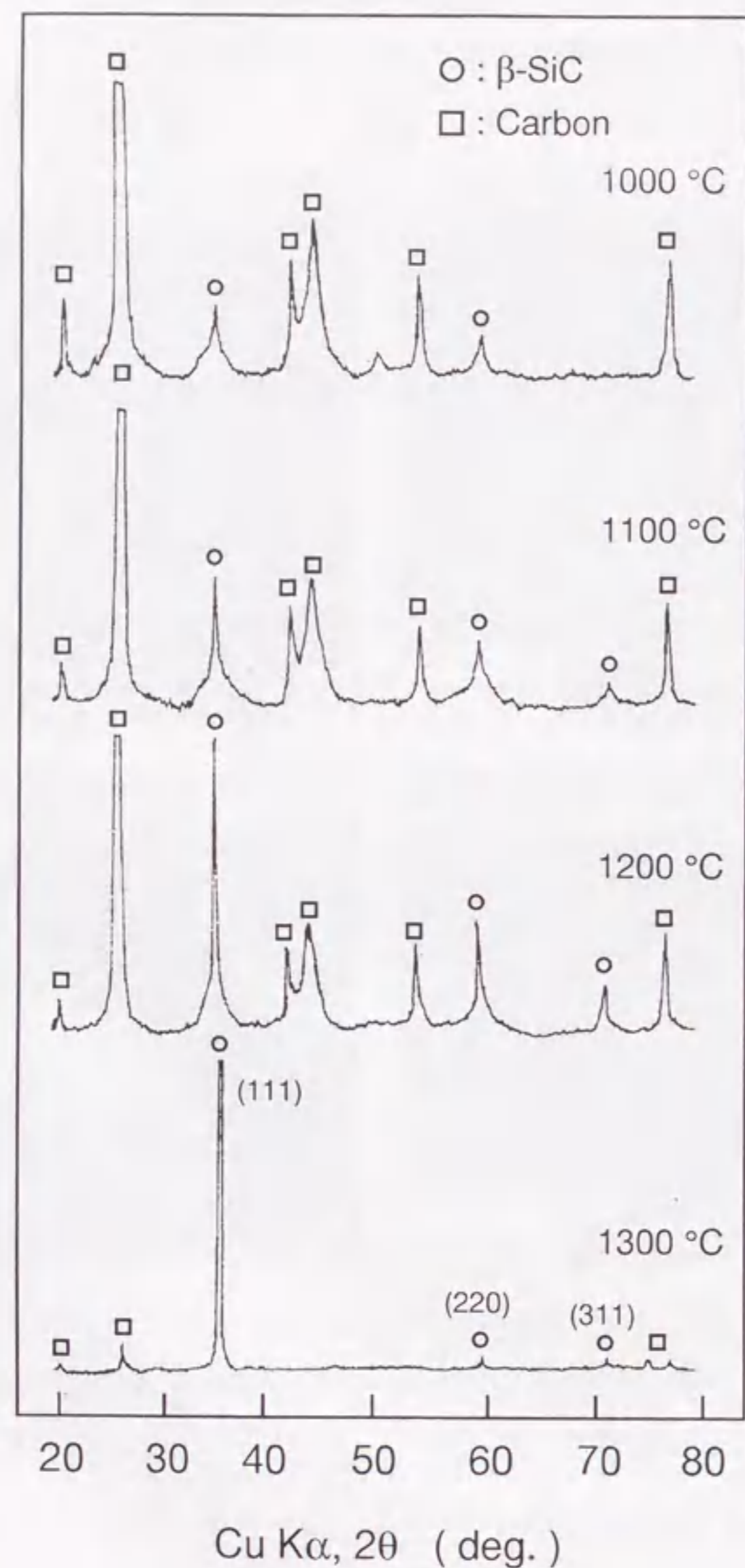


Fig. 2.3 X-ray diffraction diagrams of deposits after 3000 pulses of CVD.

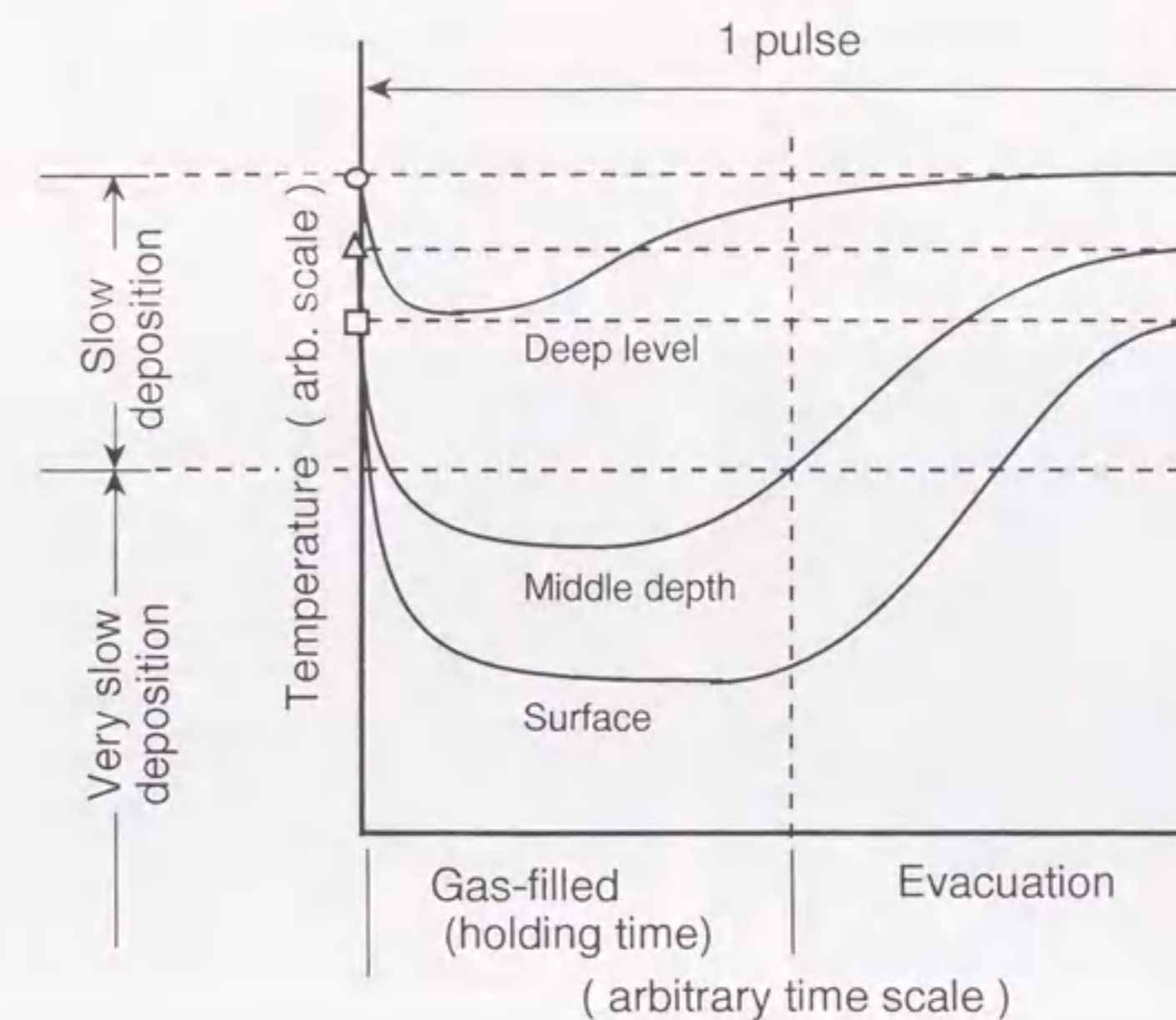


Fig. 2.4 Schematic diagram showing the variation in temperature at several positions in substrate during a pulse for an r.f. heating system.

瞬間に基質表面、及び中程度の深部が冷却され、特に、初期設定温度が比較的低い場合（本実験では1000℃）、SiCの析出下限温度以下にまで冷却されることが考えられる。しかし、基質内に浸入したガスは、細孔内で次第に加熱されるので、基質深部は析出温度領域にとどまっておき、深部にのみSiCが析出するものと考えられる。本系では内熱方式であるため、原料ガス導入前では基質深部の方が基質表面近傍より高温となっており、深部と表層部の温度差は顕著となる。一方、初期設定温度が高い場合は、基質表面は析出下限温度まで冷却されず、PCVD処理の初期の段階で表面に膜が生成し、原料ガスの基質深部への浸入が阻害され、それ以上の内部充填は進行しない。

次に、パルス数の増加に伴いSiCの内部充填がどのように進行していくか検討した。Fig. 2.5は、パルス数と充填率との関係を示した結果である。1100℃では3000パルス以上、1050℃では5000パルス以上で、充填率の増加がみられなくなり飽和に達してい

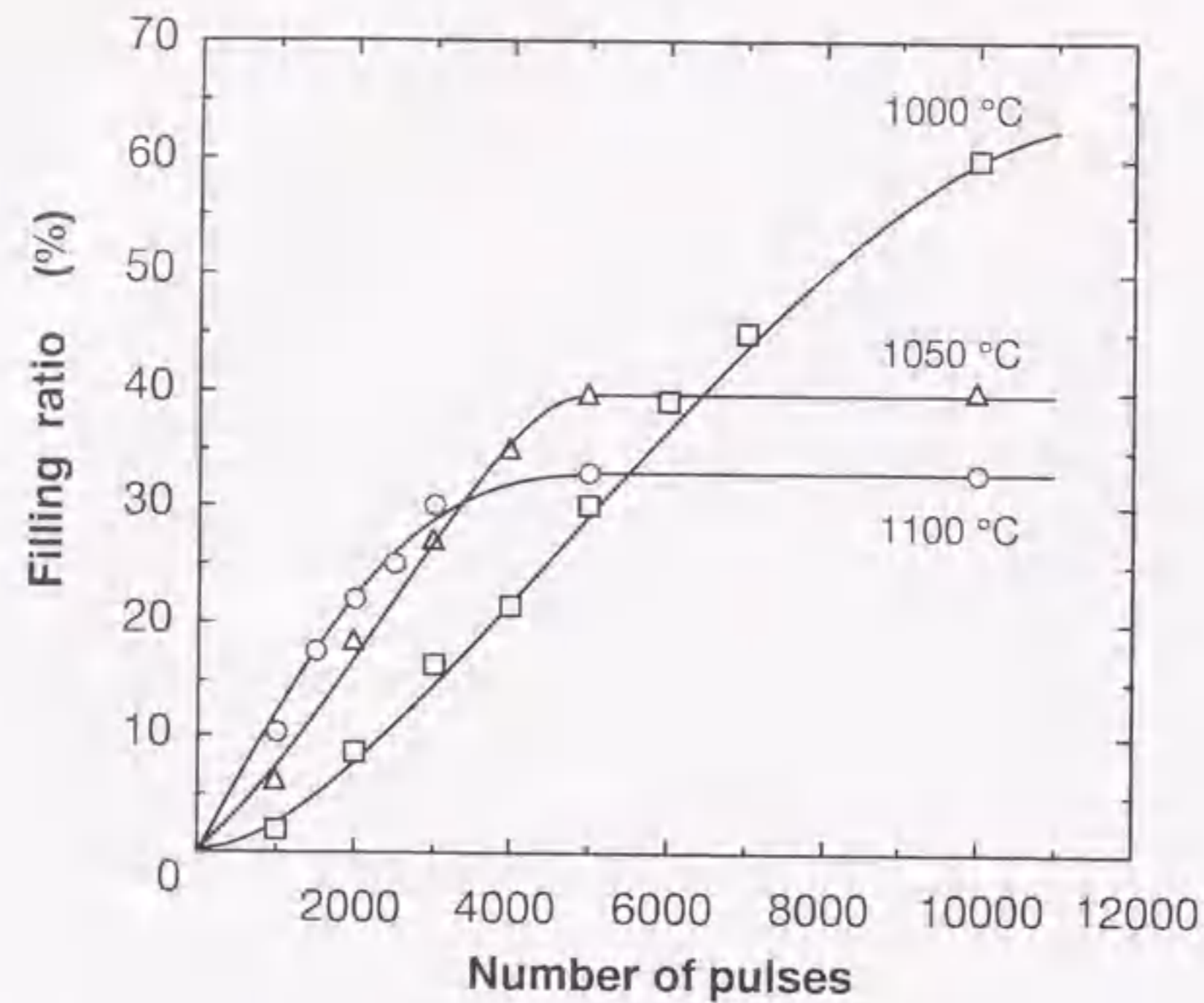


Fig. 2.5 Relation between number of pulses and filling ratio of SiC into porous carbon.

ることがわかる。これは、この PCVI 処理段階で、基質外表面での膜生成により細孔入口が閉塞し原料ガスの内部浸入が阻害されたことを示している。一方、1000°Cでは、充填率は少なくとも 10000 パルスまで増加していることがわかる。1000°Cで、1000、3000、5000、及び 10000 パルスの CVI 処理を行った試料内部の SiC の充填状況を、EPMA Si 面分析で調べた結果を Fig. 2.6 に示す。前述した室温の原料ガスの瞬間導入による基質の冷却効果により、SiC の充填は、最も温度の高い位置である基質の厚みの中心部から始まり、パルス数の増加と共に、中心部から表層部に向かって進行していることがわかる。10000 パルス後では、基質の厚さ方向全域にわたり、SiC が析出していることがわかる。Fig. 2.7 に、1000°Cで、10000 パルス処理後の試料の深さ方向各位置での SEM 写真を示す。細孔は完全に SiC で充填されてはいないが、析出している SiC 膜の基質厚さ方向に対する均一性は良好である。

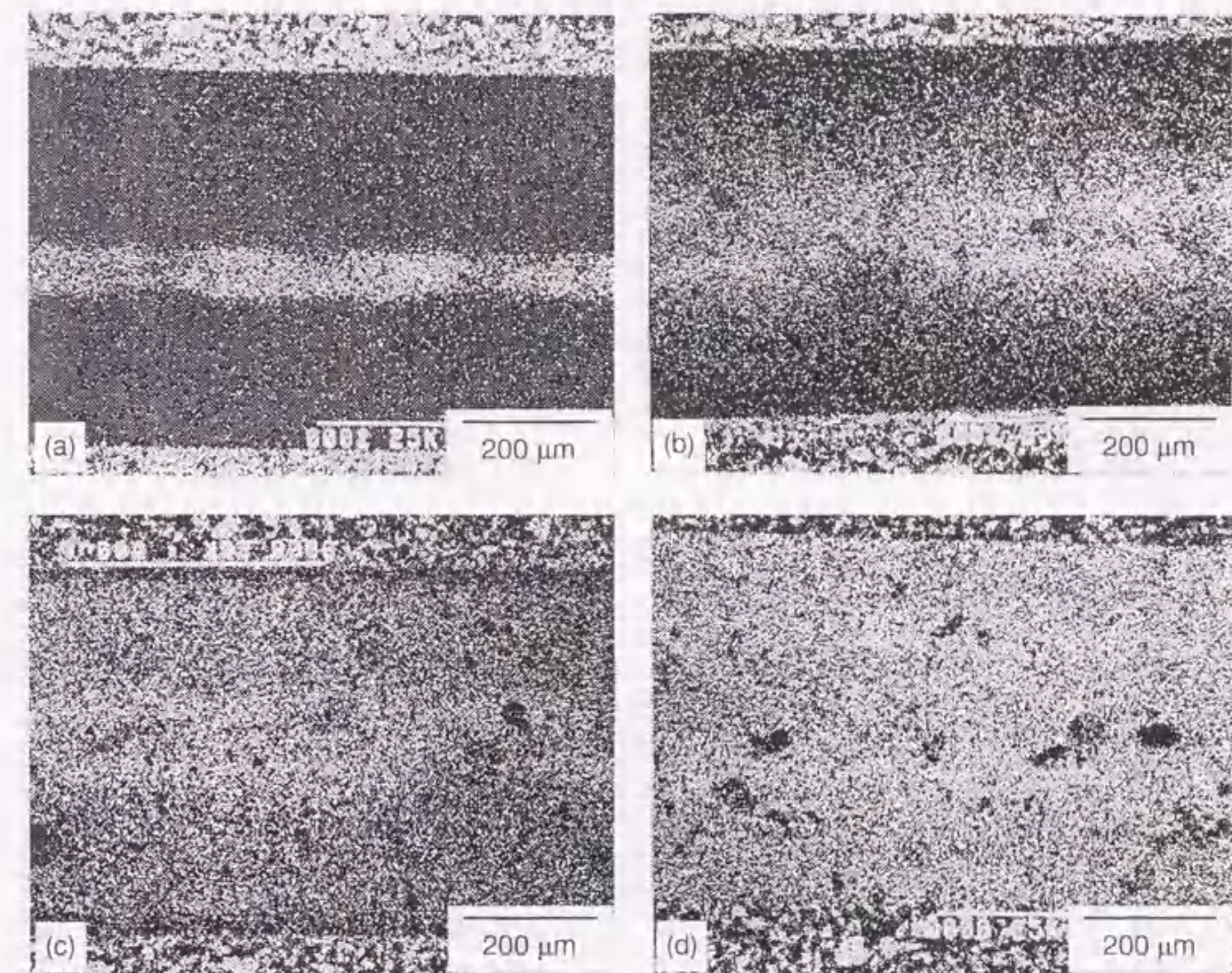


Fig. 2.6 EPMA silicon images of the cross-section after CVI at 1000 °C. Number of pulses: (a) 1000, (b) 3000, (c) 5000, (d) 10000.

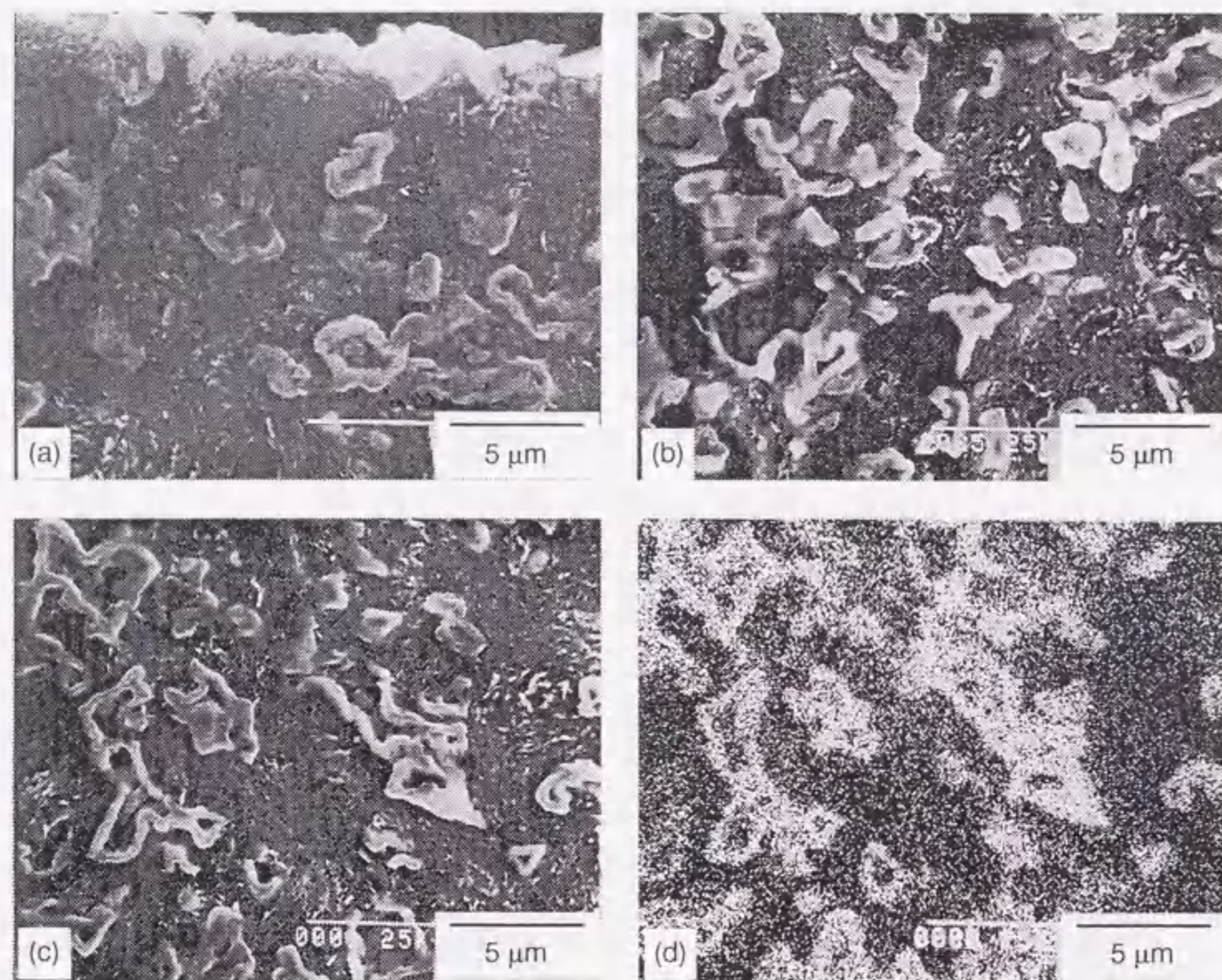


Fig. 2.7 SEM (a, b and c) and EPMA silicon images (d) of the cross-section after 10000 pulses of CVI at 1000 °C. Depths from surface: (a) 20 μm, (b) 200 μm, (c) and (d) 300 μm.

試料曲げ強度のパルス数に対する変化を、Fig. 2. 8に示す。1100°CでCVI処理を行った試料の曲げ強度は、約4000パルス以上で飽和していることがわかる。このパルス数は、基質外表面での膜生成により内部へのSiC充填の進行が止まるパルス数に対応している。一方、1000°Cでは、6000パルス程度まで強度は指数関数的に増加し、その後は強度の増加は小さくなっている。10000パルスの処理により試料強度は、初期値の約3倍に達している。以上の結果から、細孔内へのSiCの充填は、強度増加に効果が大きい、外表面へ析出した膜の強度増加への寄与は小さいことが示唆される。

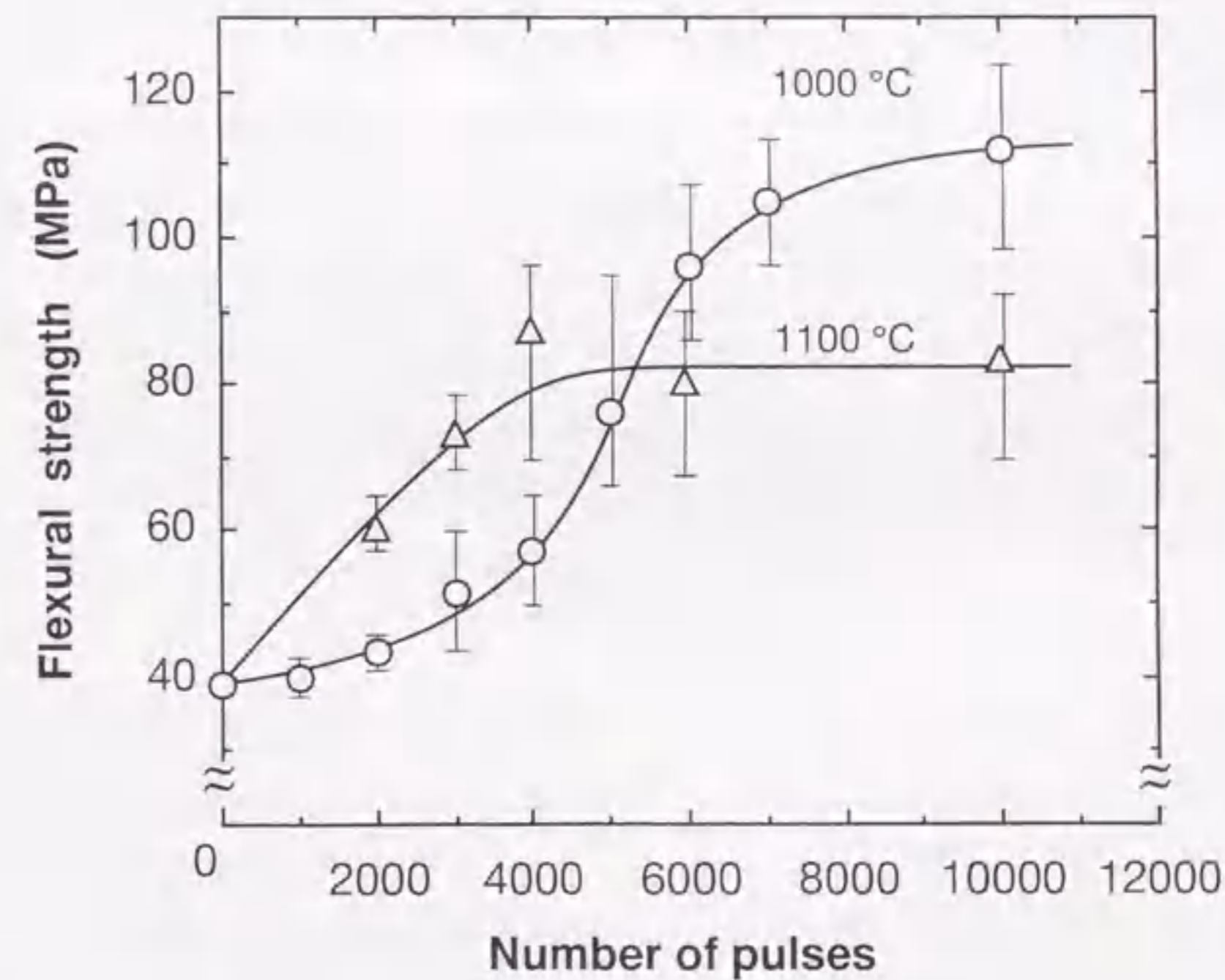


Fig. 2.8 Dependence of three-point flexural strength on number of pulses.

(2) SiC 粉体プリフォームへの SiC の PCVI

Fig. 2. 9 に、粒径 $4\ \mu\text{m}$ の SiC 粉体を用いたプリフォーム ($4\ \mu\text{m}$ 粉体プリフォーム)、及び粒径 $50\ \mu\text{m}$ の SiC 粉体を用いたプリフォーム ($50\ \mu\text{m}$ 粉体プリフォーム) について、10000 パルス処理した段階での SiC の充填率と CVI 温度との関係を示した。 $4\ \mu\text{m}$ 粉体プリフォームの場合は、 1050°C まで充填率は増加し、それ以上では急激に減少している。 $50\ \mu\text{m}$ 粉体プリフォームでは、最大の充填率が得られる温度は、 $4\ \mu\text{m}$ 粉体プリフォームの場合より 50°C 程度高く 1100°C であり、又、それ以上の温度でも比較的高い充填率が得られている。高温で充填率が低下するのは、10000 パルス以前の段階で、プリフォーム外表面での膜生成により SiC の内部充填の進行が止まるためである。又、 $50\ \mu\text{m}$ 粉体プリフォームの空孔の大きさは、 $4\ \mu\text{m}$ 粉体プリフォームより大きいため、

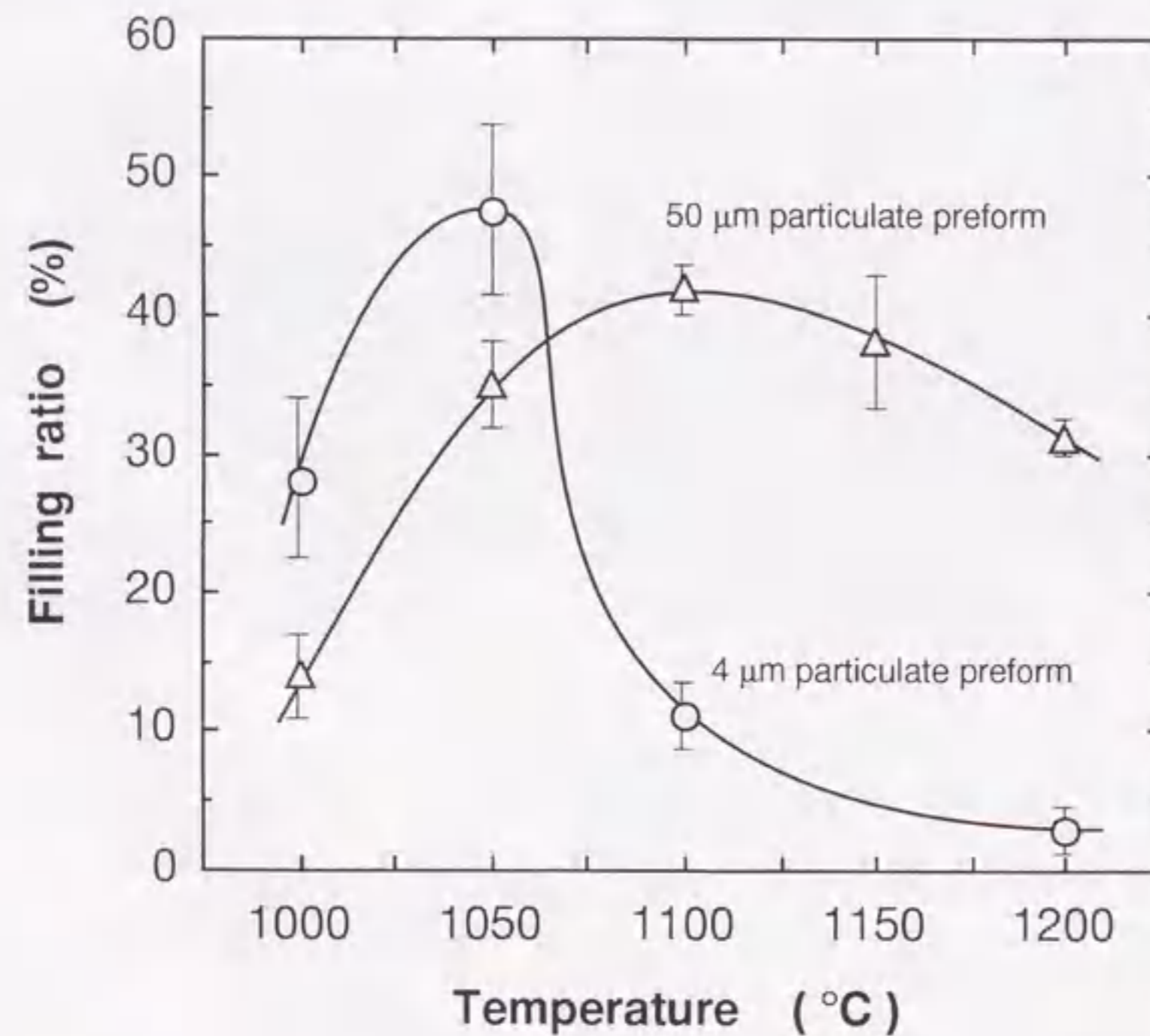


Fig. 2. 9 Dependence of filling ratio on deposition temperature after 10000 pulses of CVI.

プリフォーム表層部での空孔の閉塞に長時間を要し、高温では $50\ \mu\text{m}$ 粉体プリフォームでの充填率が、 $4\ \mu\text{m}$ 粉体プリフォームでの充填率より高くなったものと考えられる。なお、低温で充填率が低いのは、SiC の析出速度が小さいためで、パルス数を増加させればさらに充填率は増加するものと推定される。Fig. 2. 10 は、 $50\ \mu\text{m}$ 粉体プリフォームから得られた試料の厚さ方向各位置での破断面 SEM 写真を示したものである。写真 (a) ~ (c) は、 1000°C で 20000 パルス処理した試料で、写真 (d) ~ (f) は、 1200°C で 10000 パルス処理した試料である。 1000°C では、多孔質炭素内への SiC の充填挙動と同様、プリフォーム深部にのみ SiC の析出がみられ、表層部ではこのパルス数ではまだ SiC の析出はみられない。一方、 1200°C では、深部から表層部にわたり SiC が析出しているが、析出した SiC の膜厚は深部ほど薄くなっている。従って、プリフォーム深部まで緻密化するには低温で CVI 処理を行う必要がある。

次に、パルス数に対する充填率の変化を Fig. 2. 11 に示した。 1100°C では、 $4\ \mu\text{m}$ 粉体プリフォームでは 5000 パルス、 $50\ \mu\text{m}$ 粉体プリフォームでは 10000 パルス以上で、充填率は飽和に達している。これに対し、 1000°C では、 $4\ \mu\text{m}$ 粉体プリフォームでは約 30000 パルスまで充填率は増加し 85% に達しており、 $50\ \mu\text{m}$ 粉体プリフォームでは 40000 パルスでもまだ増加していることがわかる。これらの結果より、高い充填率を得るには、用いる粉体のサイズによらず 1000°C 以下の低温での CVI 処理が必要であるといえる。しかし、 $50\ \mu\text{m}$ 粉体プリフォームのように大きな空孔を有するプリフォームの緻密化には長時間の処理を必要とする。

Fig. 2. 12 は、 $4\ \mu\text{m}$ 粉体プリフォームに 1000°C で 30000 パルス処理した試料の、厚さ方向各位置での断面 SEM 写真を示したものである。なお、断面は鏡面研磨した後、大気中、 1300°C で 2 時間酸化処理し、さらにフッ酸でエッチングして、SiC 粒子と蒸着 SiC マトリックスとの界面が観察できるようにした。写真より、プリフォーム表層部では SiC マトリックスが粒子間の空孔に緻密に充填されているが、 $300\ \mu\text{m}$ 以上の深部では未充填の空孔が残存しているのがわかる。 30000 パルスでは、すでにプリフォーム外表面では膜が生成しており、これ以上の内部充填は進行しない。又、本研究で用いた SiC 粒子は形状がかなり不規則であり、粒子間に形成される空孔のサイズも不規則となる。サイズの小さい空孔は早い段階で閉塞し、原料ガスの浸入を阻害するため、比較的大きな空孔は未充填のまま残存することとなる。より緻密な SiC マトリックス

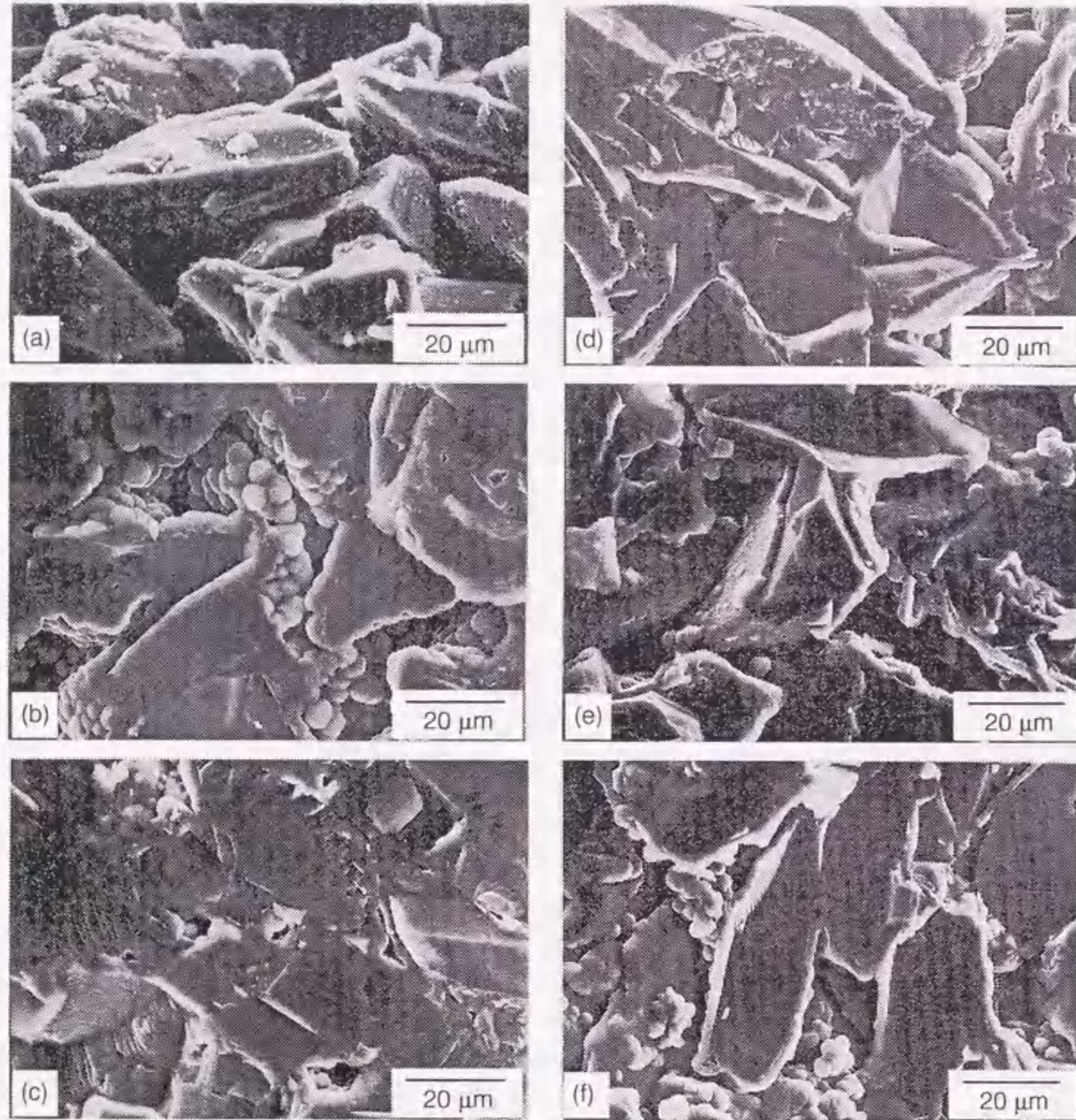


Fig. 2.10 Ruptured sections at various depths infiltrated into 50 μm particulate preform. CVI temperature and number of pulses: (a to c) 1000 $^{\circ}\text{C}$, 20 000; (d to f) 1200 $^{\circ}\text{C}$, 10 000. Depths from surface: (a) 5 μm , (b) 500 μm , (c) 700 μm , (d) 25 μm , (e) 200 μm and (f) 700 μm .

の充填を達成するには、例えば球状のような均一な形状の粒子を選定する必要があると考えられる。又、プリフォーム表層部での空孔の閉塞を避けるため、プリフォーム厚さ方向での粒子サイズの制御（例えば深部では細かい粒子を用い、表層部では粗い粒子を用いる）が必要と考えられる。

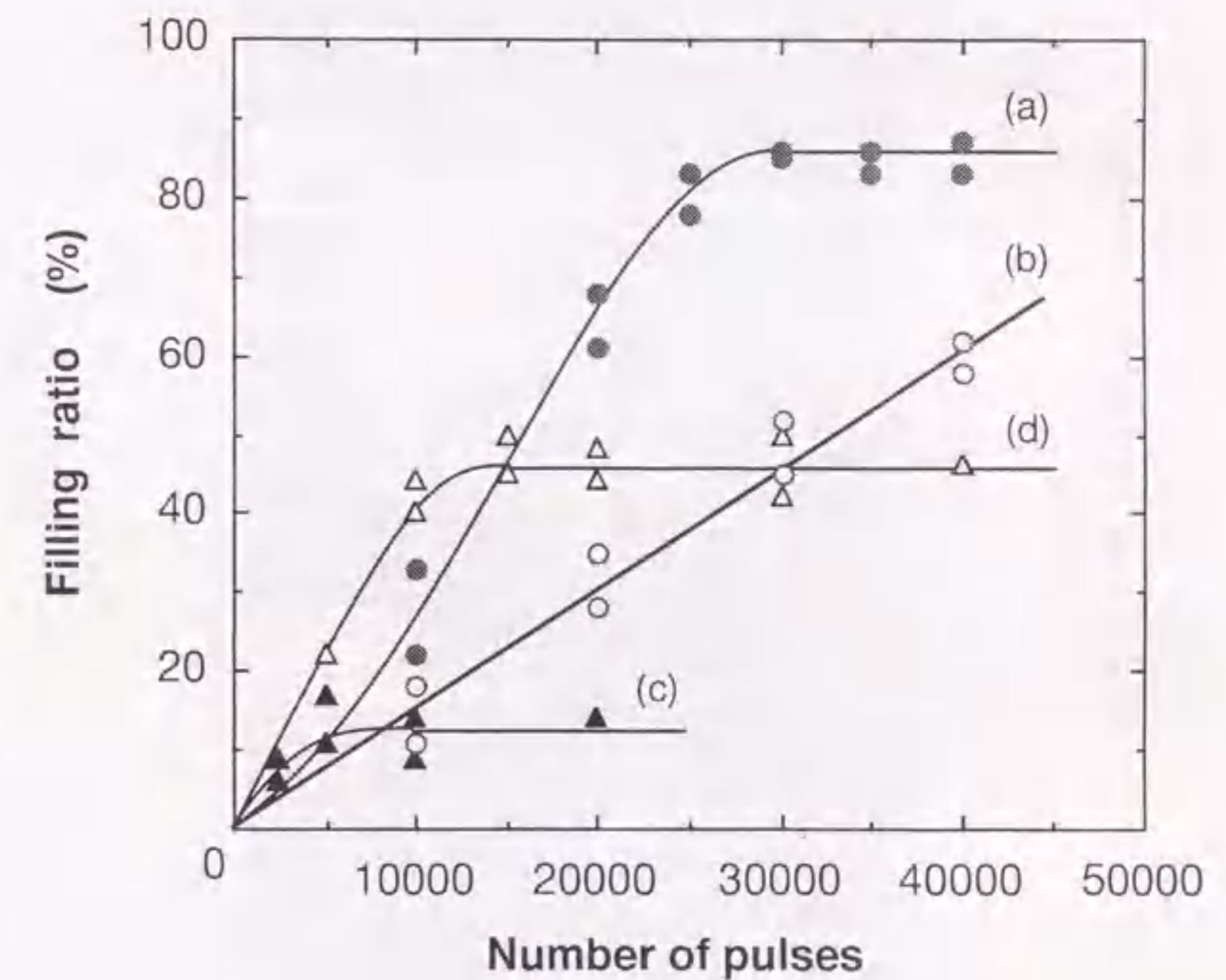


Fig. 2.11 Relationship between number of pulses and filling ratio. (a) 1000 $^{\circ}\text{C}$, 4 μm particles; (b) 1000 $^{\circ}\text{C}$, 50 μm particles; (c) 1100 $^{\circ}\text{C}$, 4 μm particles; (d) 1100 $^{\circ}\text{C}$, 50 μm particles.

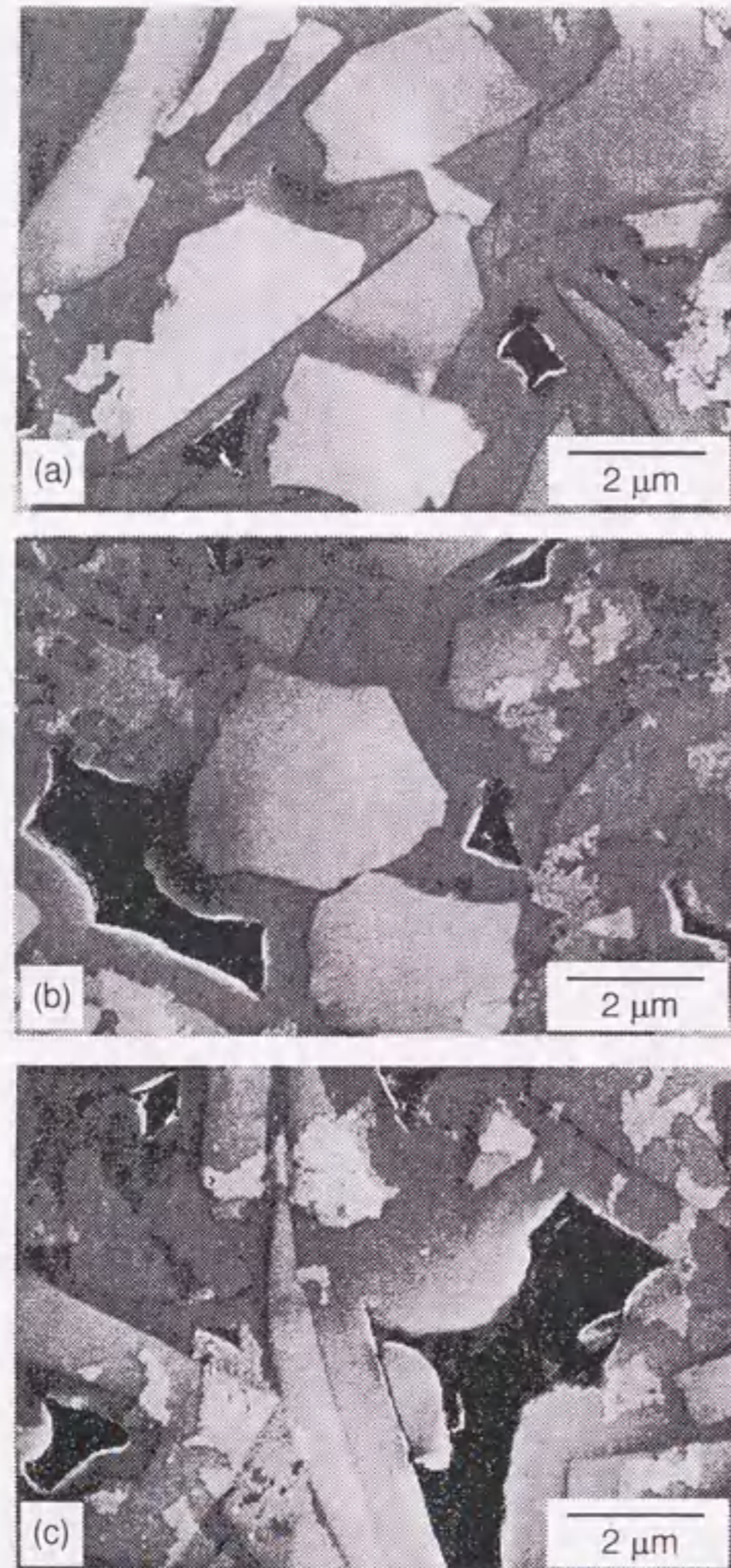


Fig. 2. 12 Cross-sections at various depths after 30 000 pulses of CVI into 4 μm particulate preform at 1000 $^{\circ}\text{C}$.
 Depths from surface: (a) 20 μm , (b) 300 μm , (c) 500 μm .

Fig. 2. 13に、パルス数と曲げ強度の関係を示した。50 μm 粉体プリフォームに1100 $^{\circ}\text{C}$ で処理した試料では、強度は10000パルスで約80 MPaとなり飽和に達している。又、4 μm 粉体プリフォームに1000 $^{\circ}\text{C}$ で処理した試料では、約30000パルス以上で飽和に達し、その強度値は約220 MPaである。このパルス数は、SiCの充填が飽和するパルス数 (Fig. 2. 11) にはほぼ一致している。50 μm 粉体プリフォームで、1000 $^{\circ}\text{C}$ の場合には、40000パルスでまだSiCの内部充填が進行しているため強度値の飽和は起きていない。

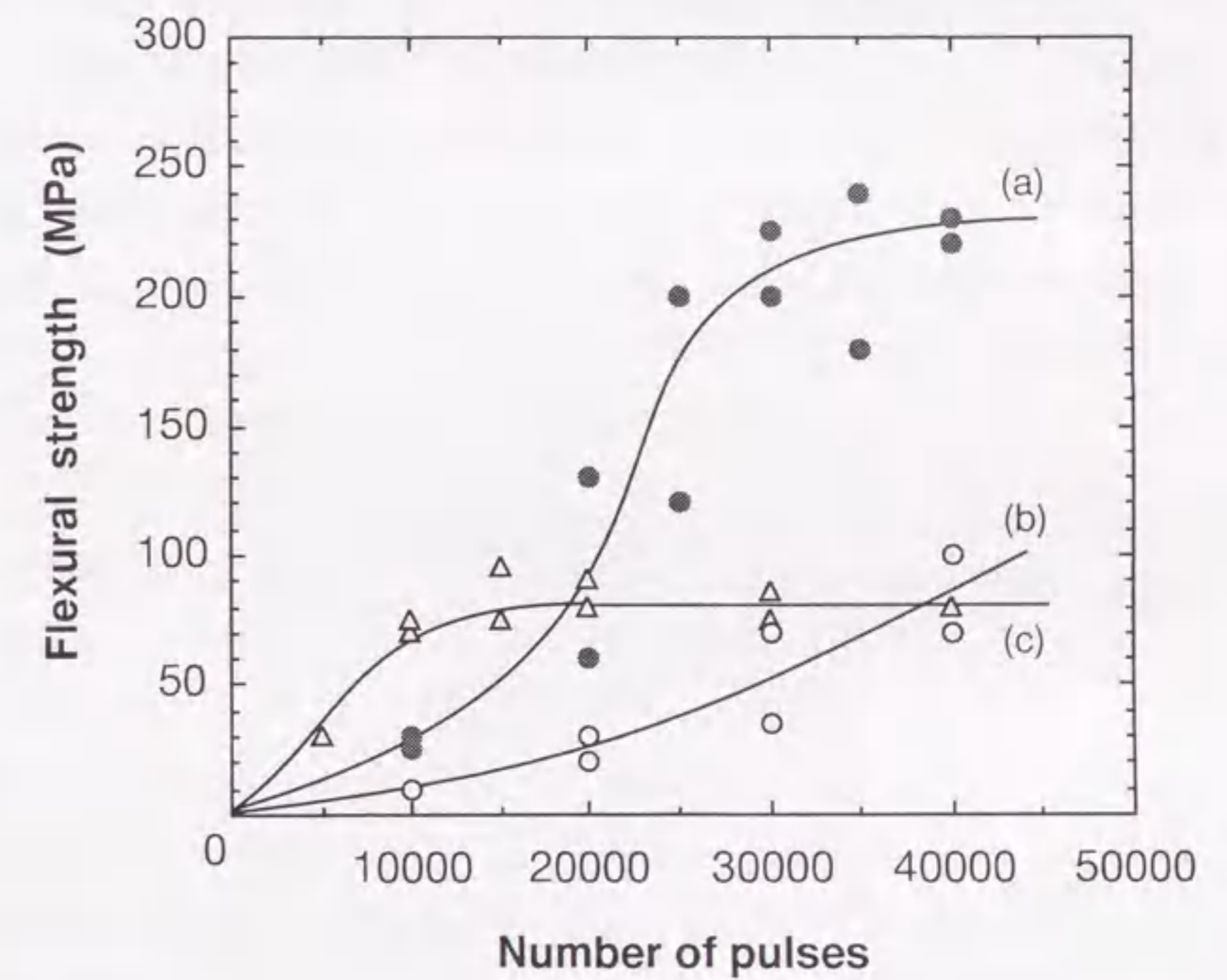


Fig. 2. 13 Dependence of flexural strength on number of pulses.
 (a) 1000 $^{\circ}\text{C}$, 4 μm particles; (b) 1000 $^{\circ}\text{C}$, 50 μm particles;
 (c) 1100 $^{\circ}\text{C}$, 50 μm particles.

2.1.4 結論

多孔質炭素、及び SiC 粉体プリフォームを基質として用いて、高周波誘導加熱方式を利用した圧力パルス CVI 法による、基質内の微細細孔への SiC マトリックスの充填プロセスについて検討した結果、以下の結論を得た。

- (1) 1050℃以上では、基質のマクロ表面での膜生成が優勢であり、1000℃では、プリフォーム深部への SiC の析出が優先した。従って、CVI に最も適した温度は、1000℃と考えられた。
- (2) 1000℃での CVI においては、SiC 充填は基質の厚みの中心部からはじまり、順次、表面方向へと進行した。
- (3) 1000℃で 10000 パルスの CVI 処理により、多孔質炭素の曲げ強度は 3 倍に増加した。
- (4) 粒子径 4 μm の SiC 粉体プリフォームを、1000℃で 30000 パルスの CVI 処理により SiC マトリックスで緻密化した結果、マトリックスの充填率は 85% (残存空孔率 7%)、曲げ強度は 220MPa に達した。

2.2 Si₃N₄ 粉体プリフォームへの BN マトリックスの PCVI

2.2.1 緒言

窒化ホウ素 (BN) には、六方晶 BN (h-BN)、菱面体晶 BN (r-BN)、ウルツ鉱型 BN (w-BN)、立方晶 BN (c-BN) の多形があり、その他にも h-BN の六角網面の積み重なり方が乱れた乱層構造 BN が知られている。h-BN は、GaAs などの III-V 族化合物半導体単結晶の引き上げるつぼ等に使用されているが、工業的に実用化されている BN のほとんどは、ハロゲン化ホウ素とアンモニアのガス系⁷⁸⁾ や、ジボランとアンモニアのガス系⁷⁹⁾ 等から CVD 法で合成された熱分解 h-BN の成形体である。熱分解 h-BN は、乱層構造を多く持った鱗片状 h-BN 粒子が積み重なった層状構造を持ち⁸⁰⁾、従って、その成形体では構造、及び特性上の異方性が強い。そのため、層間剥離を生じやすく、例えばるつぼ製品の繰り返し使用を妨げる大きな要因となっている。又、CVD セラミックスに特有の合成速度が低いという制約がある。これに対し、適当なセラミックス粒子や繊維を強化材として、これらのプリフォームに BN マトリックスを CVI 法によって充填すれば、作製した成形体はマクロ的に異方性が緩和されるものと予想される。

本章では、Si₃N₄ 粉体プリフォームをモデル基質として用いて、PCVI 法による BN マトリックスの充填挙動に対する、CVI 温度や保持時間の影響について検討した。

2.2.2 実験方法

(1) プリフォームの作製

Si₃N₄ 粉体プリフォームは、平均粒径 5 μm の Si₃N₄ 粉末に、少量のデンプン質バインダーを加え、形状 180 mm² × 1.4 mm の小判形にプレス成形 (プレス圧 100 MPa) し、N₂ 中、1000℃で 6 時間、加熱することで作製した。作製した粉体プリフォームには、約 0.4 wt% の炭素が残存している。プリフォームの空孔率は 45% である。

(2) PCVI 装置

Fig. 2.14 に、BN の PCVI 装置の概略図を示した。BN の原料ガス系、及び濃度は、0.5% B₂H₆、16% NH₃、8% Ar、及び 75.5% N₂ とした。B₂H₆-Ar、及び NH₃-N₂ 混合ガスは、別々のリザーバタンク内に一旦蓄え、そこから電磁弁を通して炉内に約 0.097 MPa まで瞬時的 (0.01 秒) に導入した。ここで、BN 析出のため所定の時間保

持（保持時間； t_h 秒）をしたのち、真空ポンプを用いて 200Pa 以下まで 5 秒で真空引きした。この一連の操作（ガス導入→保持→真空引き）を 1 パルスとして所定のパルス数まで繰り返した。反応容器の原料ガス導入部は、室温の部位で B_2H_6 と NH_3 が混合しないよう 2 重管構造とした。 Si_3N_4 粉体プリフォームは、反応管の底部に取り付けた Mo 線フックに吊り下げることで容器内に設置した。

(3) 試料評価

走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察、及び電子線プローブ微小領域分析 (EPMA) は、それぞれ日立 S-501、及び堀場 EMAX-1770 を用いて行った。試料曲げ強度は、マルシヨウ M-501E 万能試験機を用いて、室温で、3 点曲げ試験法によって測定した。

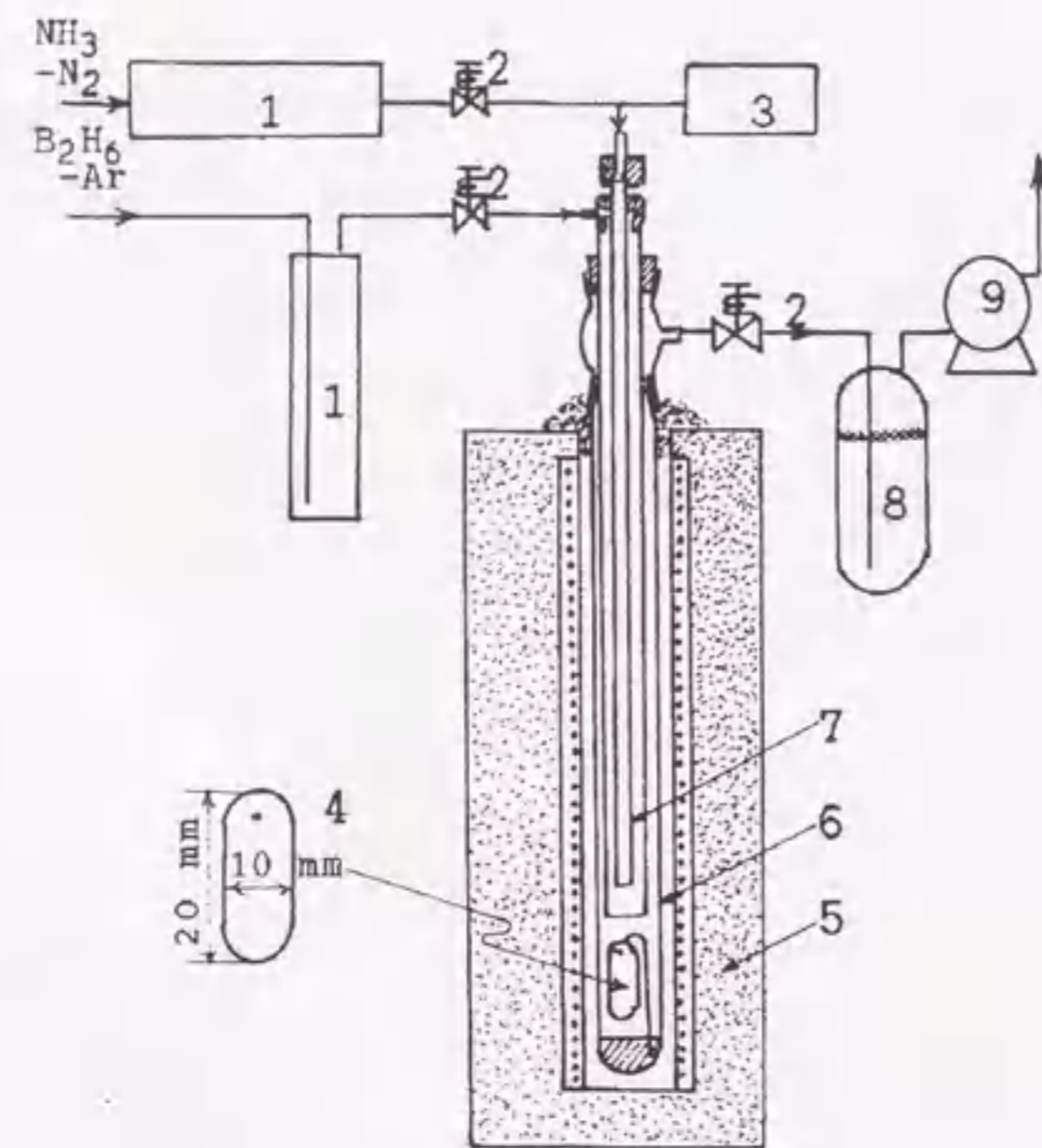


Fig. 2. 14 Apparatus for pressure-pulsed CVD of BN into Si_3N_4 particulate preform.

- 1, reservoir; 2, magnetic valve; 3, pressure gauge;
- 4, preform; 5, furnace; 6, vessel; 7, concentric tube;
- 8, filter; 9, vacuum pump.

2. 2. 3 結果、及び考察

Fig. 2. 15 に、1200°C で保持時間 1 秒の PCVD を 2000 パルス加えた試料の表面から深さ方向 25 μm の位置の断面 SEM 写真 (a)、及び EPMA Si 像 (b) を示す。BN マトリックスが Si_3N_4 粒子間の細孔に緻密に充填されているのが観察される。

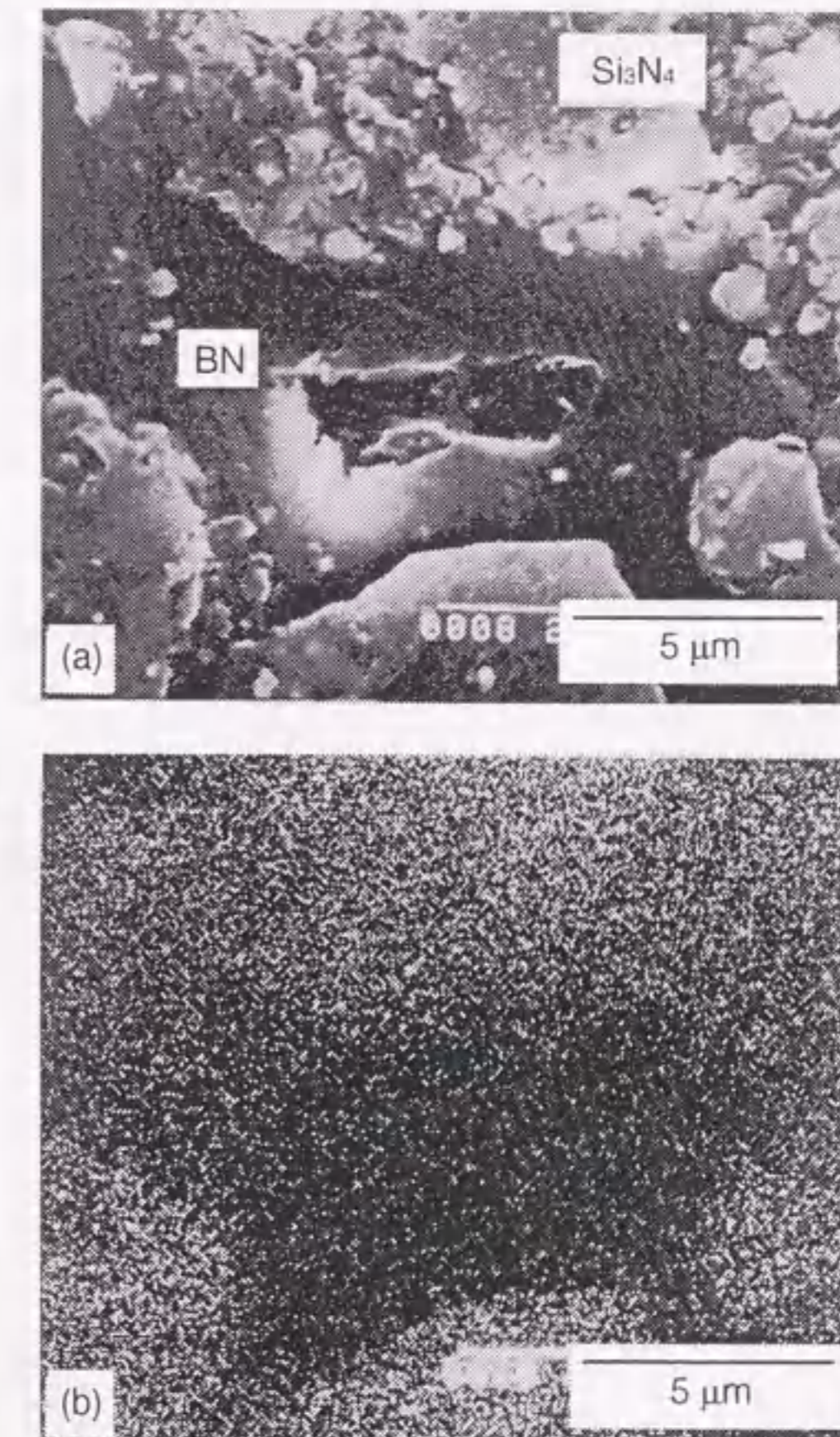


Fig. 2. 15 Appearance of cross-section at a depth of 25 μm after CVD under conditions of 1200 °C, 2000 pulses and a holding time of 1 sec. (a) SEM image, (b) EPMA silicon image.

Fig. 2. 16 は、1パルスあたりの重量増加と保持時間との関係を示した結果である。1200℃では析出速度が速いため、反応は0.3秒で完結し、それ以上保持時間を長くしても重量増加は一定である。それに対し、1000℃では、蒸着が完結するのに5秒以上を要している。析出速度が速い場合、プリフォームの外表面に CVI の初期段階で膜が形成し、プリフォーム内深部への原料ガスの浸入を阻害する。従って、プリフォームの深部にまで BN マトリックスを充填するには、析出速度が遅い条件にする、つまり温度を低くする必要がある。本系では、1000℃以下が適当な条件と考えられる。Fig. 2. 17 に、パルス数とプリフォーム内に充填した BN の重量との関係を示す。なお、プリフォーム内に充填した BN の重量は、2. 1. 2 節で述べた SiC のパルス CVI の場合と同

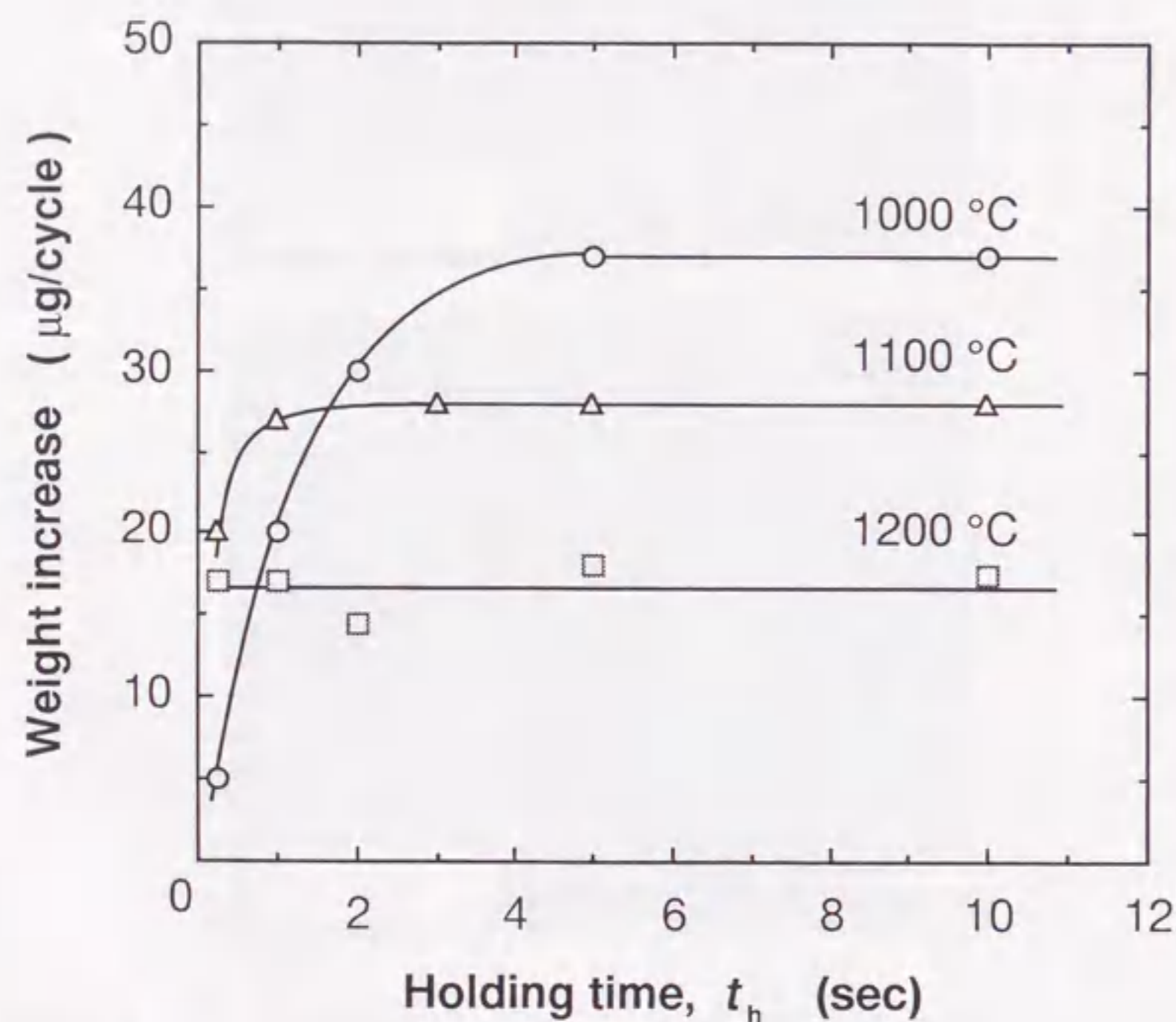


Fig. 2. 16 Relation between weight increase per pulse and holding time.

様に、プリフォーム表面に析出した膜の重量を、全析出量から差し引いて求めた。図から、1200℃、保持時間1秒の条件では、1000パルス以上で充填 BN 重量は一定となっていることがわかる。この結果は、1000パルスの処理段階でプリフォームの外表面に緻密な膜が生成したことを示している。これに対し、同じ保持時間でも低温の1000℃では、3000パルス以上でも BN 充填が進行していることがわかる。しかし、低温で CVI 処理を行っても保持時間を5秒と長くすると、パルス数の少ない段階(1000パルス)で BN の内部充填が止まることわかる。これは、炉内のプリフォーム周辺のデッドスペースの原料ガスからプリフォーム表面に BN が析出し、膜形成が起きるためと考えられる。

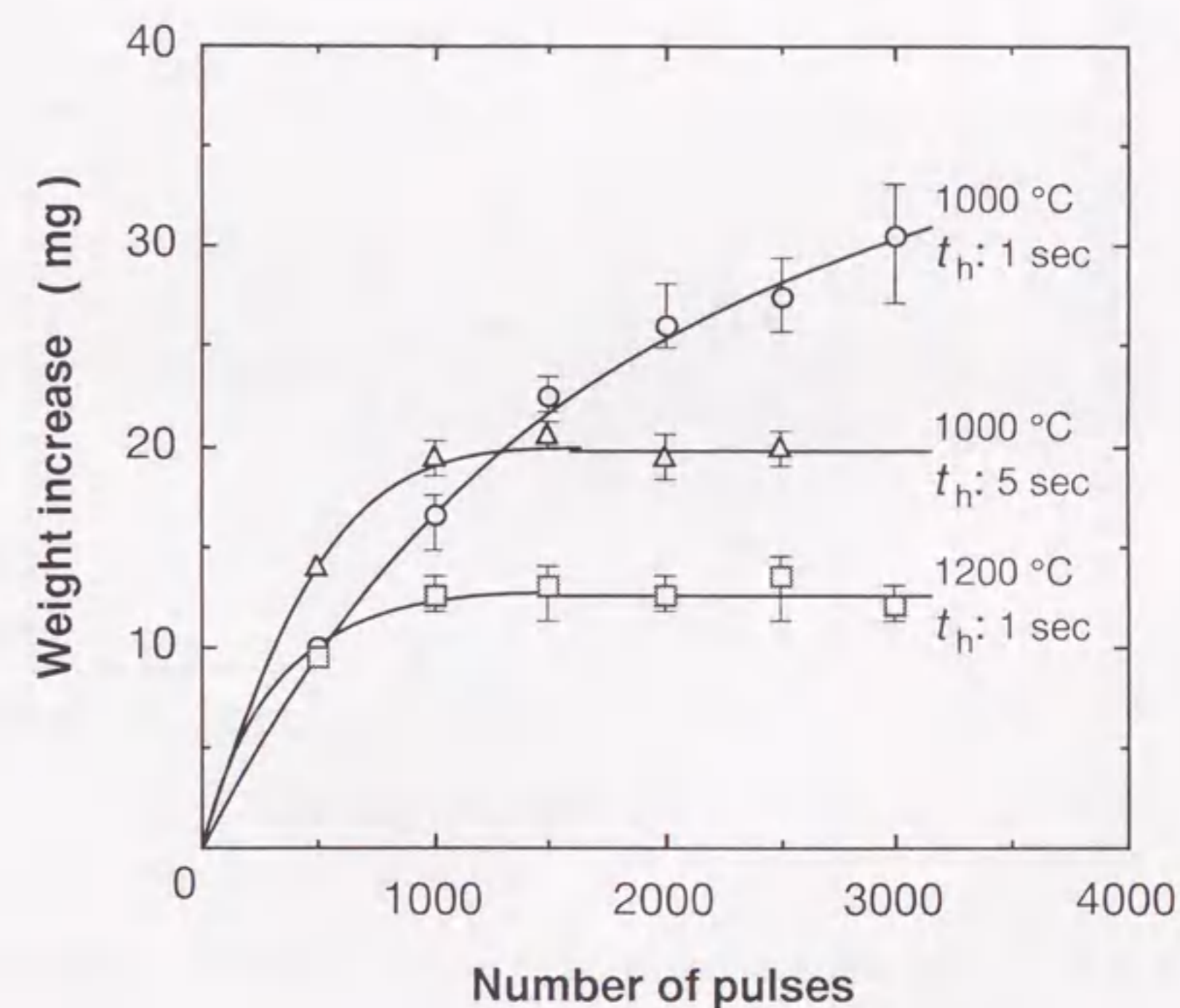


Fig. 2. 17 Relation between weight of infiltrated BN and number of pulses.

Fig. 2. 18 は、BN を充填した試料の曲げ強度とパルス数との関係を示したものである。1200℃で得られた試料の曲げ強度は、約2000パルス以上で飽和し一定となっている。Fig. 2. 17 で述べたように、1200℃ではBN の内部充填は約1000パルスで止まっており、それ以上では外表面の膜成長のみが起きていることから、表面膜の強度増加への寄与は小さいことが推察される。一方、1000℃では、3000パルスの段階でまだBN の内部充填が進行しているため、強度値の飽和はみられない。

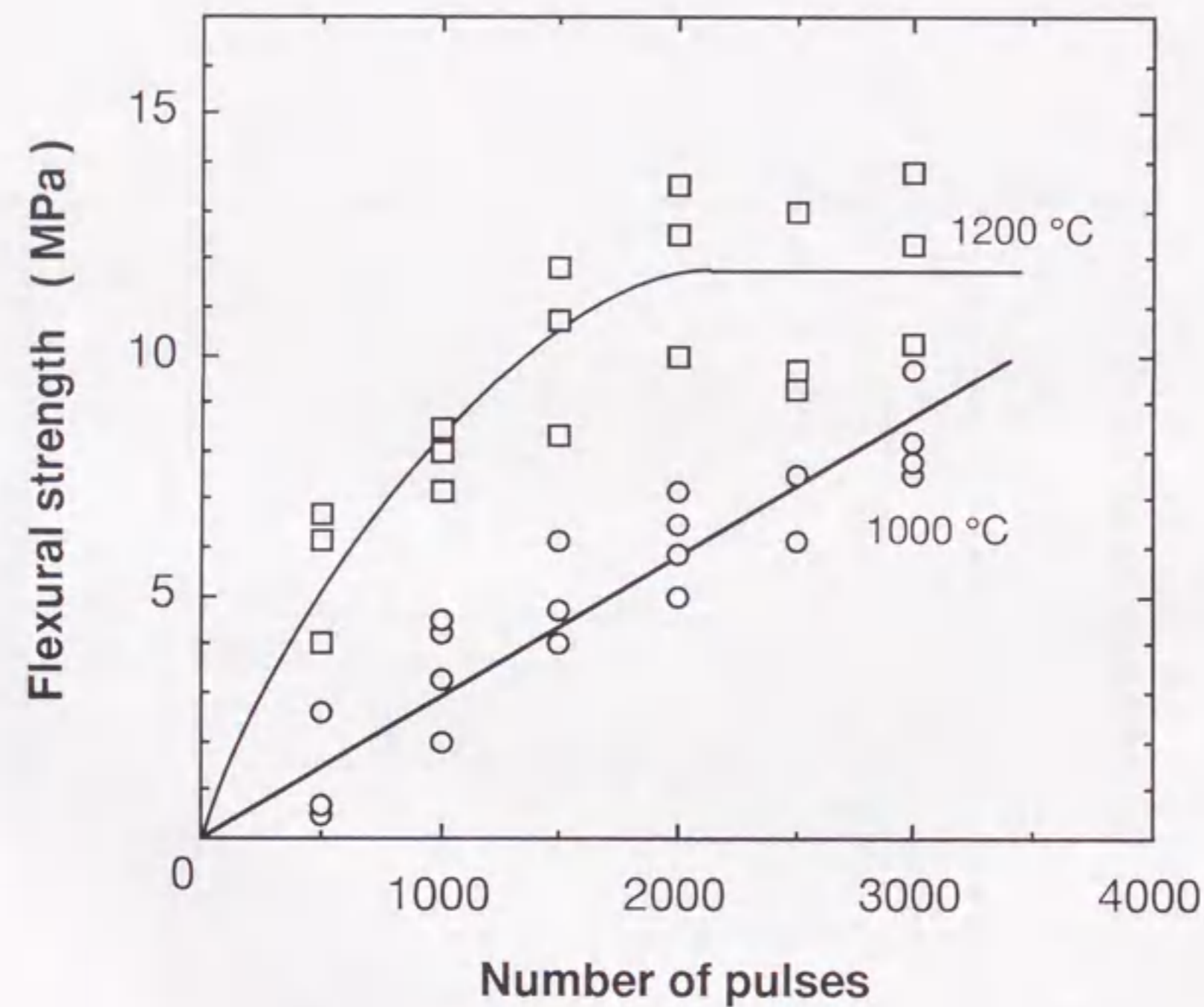


Fig. 2. 18 Relation between three-point flexural strength and number of pulses.
Holding time, 1 sec.

Fig. 2. 19 に、1000℃、保持時間1秒で、2000パルス処理後の試料の、表面からの厚さ方向25 μm (a)、50 μm (b)、及び100 μm (c) の位置の断面SEM 写真を示した。50 μmまでの表層部では比較的緻密なBN 充填がみられるが、100 μmの位置では、BN の析出はみられるものの、析出膜の厚さは表層部に比べ非常に薄いことがわかる。深部にまで緻密にBN マトリックスを充填するには、2.1節でも述べたように、プリフォーム表層部での空孔の閉塞を避けるため、例えば深部では細かい粒子を用い、表層部では粗い粒子を用いる等の、プリフォーム厚さ方向での粒子サイズの制御が必要と考えられる。

2.1.4 結論

Si₃N₄ 粉体プリフォームを基質として用いて、PCVI 法による、基質内の微細細孔へのBN マトリックスの充填挙動と CVI 条件との関係について検討した結果、プリフォーム内部にBN を充填させるには、析出温度を1000℃以下と低くし、保持時間を1秒と短くする必要があることがわかった。又、BN マトリックスの内部充填は、プリフォームの強度を増加させるのに効果があるが、プリフォームの外表面に析出したBN 膜の強度増加への寄与は小さいことがわかった。

第3章 チラノ繊維強化 SiC の作製

3.1 緒言

繊維強化 SiC は、モノシリック SiC 成形体の欠点である靱性の低さ（もろさ）を克服することを目的に、SiC マトリックスを、炭素繊維や SiC 系繊維等で強化したセラミックス複合材料で、高温高強度、高靱性、耐酸化性等を有した耐熱構造材料として、宇宙船や高温ガスタービン等への適用が期待されている²¹⁻²³。繊維強化 SiC の作製法としては、大別して、(1) 固体原料粉末と強化用繊維を混合し、常圧あるいは加圧下で焼結する方法²⁴⁻²⁶、(2) 液相無機ポリマーを繊維プリフォームに含浸し熱処理する方法^{27,28}、(3) 気相原料ガスから繊維プリフォームに SiC マトリックスを充填する CVI 法が検討されている。これらのうち (3) の CVI 法は、1 章で述べたように、処理温度が低く強化繊維の劣化が少ない、最終製品に近い形での成形 (Near-net-shape 成形) が可能で、仕上げ工程での機械加工が低減できる等の特徴を有するが、通常の ICVI 法による繊維強化 SiC の作製では処理に数百時間を要し、又、プリフォーム中心部での充填は不十分である。これに対し、PCVI 法は、2-1 節で示したように、プリフォーム中心部からマトリックス充填がはじまり、プリフォーム厚さ方向における充填の均一性に優れている。

一方、CVD において SiC を析出させるための原料ガス系としては、 CH_3SiCl_3 (MTS) - H_2 系、及び SiCl_4 - CH_4 - H_2 系が知られている。MTS は、SiC の最低析出温度が 850°C 前後と低い、1 分子中に Si と C を 1 原子ずつ持ち SiC 析出のためのガス制御が容易、等の特徴を有するため、SiC マトリックスの CVI においては、もっぱら MTS の系が使用されている。しかし、CVD における SiC の析出において、 1000°C 以下の温度条件下ではしばしば SiC と共に Si が共析出することが指摘されている⁸¹⁻⁸³。Si の共析出は、高温での析出相の機械的強度の低下の要因となり好ましくない。Si の共析出を避けるには、蒸着温度を 1100°C 以上に上昇させればよいが、MTS - H_2 系では、2-1 節でも述べたように、 1000°C 以上では析出速度が極めて速くなりプリフォーム表面での膜生成が優勢となるため、SiC マトリックスをプリフォーム内部に充填させることが困難となる。これに対し、 SiCl_4 - CH_4 - H_2 系からの SiC の析出温度は、MTS - H_2 系に比較し $150^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ 程度高いため、Si の共析出を避けることが可能と考えらる。Sugiyama ら

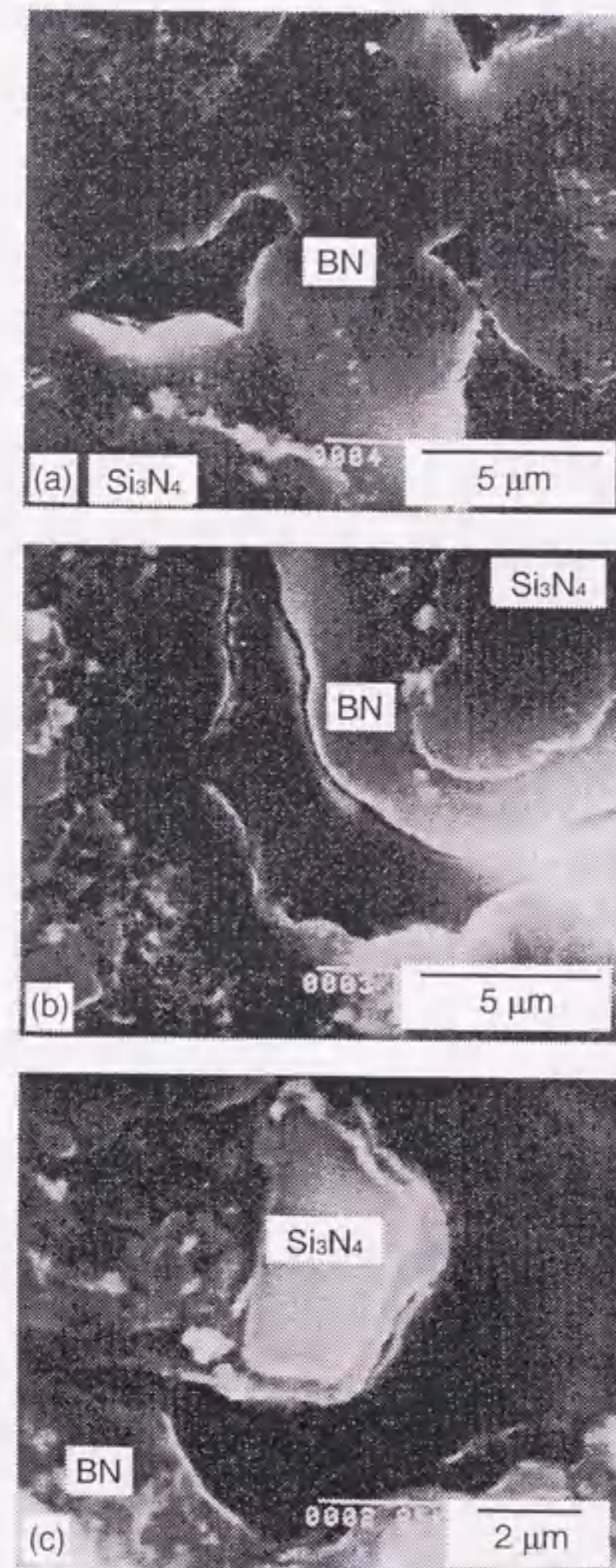


Fig. 2.19 SEM images of cross-sections at various depths. CVI temperature, 1000°C ; number of pulses, 2000; holding time, 1 sec; depths (a) $25\ \mu\text{m}$, (b) $50\ \mu\text{m}$, (c) $100\ \mu\text{m}$.

は、PCVI法により SiCl_4 - CH_4 - H_2 系から SiC を析出させる場合、 SiCl_4 と CH_4 の濃度比が 1:1 で、保持時間が 0.3 秒では、1100°C 程度以上の温度で、単一相 SiC が得られることを報告している⁸⁴⁾。

次に、 SiC 基複合材料の強化繊維としては、炭素繊維、 Si-C-O 系繊維（ニカロン繊維）、 Si-Ti-C-O 系繊維（チラノ繊維）が検討されており、作製した複合材料の機械的特性の異方性を小さくするため、2000 本程度の繊維を束ねた繊維束を二次元織り、あるいは三次元織りにした織布の形で使用されている。これら織布から成型したプリフォームには、繊維間の比較的小さな空孔（数 μm 以下）と、繊維束間あるいは織布層間の比較的大きな空孔（数十から数百 μm ）が混在した状態となっている。CVI 法では、プリフォーム表面での膜生成を避けるため、析出速度をできるだけ遅い条件に設定する必要がある。数百 μm 程度の空隙にマトリックスを充填するには長時間処理を必要とする。さらに、サイズの異なる空孔が混在すると、小さな空孔が先に閉塞するため、サイズの大きな空孔は未充填のまま残存することになり、作製した複合材料の曲げ強度や、織布間の接着強さの目安となる層間剪断強度等の機械的特性の低下の原因となる。従って、織布間の大きな空隙を極力無くしたプリフォームを用いるのが好ましいが、その一手法として、 SiC 粉体をフィラーとして用いて大きな空隙にあらかじめ充填しておく方法が考えられる。

本章では、二次元織りチラノ繊維/ SiC 粉体積層プリフォームを用いて、PCVI 法により、 SiCl_4 - CH_4 - H_2 系から単一相 SiC マトリックスを内部充填させる最適条件を明らかにし、又、チラノ織布層と SiC 粉体層を積層することの効果について評価した。

3.2 実験方法

3.2.1 プリフォームの作製

二次元織りチラノ繊維/ SiC 粉体積層プリフォームの作製工程を以下に示す。まず、 SiC 粉末（昭和電工製、平均粒径 5 μm ）をエタノール溶液に分散させ、フェノール樹脂（大日本インク製、Phenolite #3000）をバインダーとして加えた（ SiC に対し 30wt%） SiC スラリーを調整し、この SiC スラリーを二次元織りチラノ織布（宇部興産製）の両側に塗布した。次に、織布を積層し、プレスし、室温で 24 時間乾燥させた。つづい

て、 Ar 流中で、1000°C で 4 時間仮焼し、所定のサイズに機械加工した。異なったサイズ、及び繊維体積含有率を持つ、3 種類のプリフォーム（プリフォーム A、B、及び C）を作製した。各プリフォームの緒特性を Table 3.1 に示す。又、用いたチラノ繊維の物性は、組成（wt%）： Si , 48-57； C , 30-32； Ti , 2.0； O , 12-18、1 ヤーン（繊維束）あたりのフィラメント（繊維）数：1600、フィラメント直径：8.5 μm 、密度：2.3 g cm^{-3} 、引張強度：3.0-3.6 GPa である。

Table 3.1 Specific properties of preforms

Type	Dimension (mm)	Porosity (%)	Volume fraction of fibres (%)	Volume fraction of SiC particles (%)
A	20 x 9 x 1.8	30	29	41
B	35 x 9 x 2.1	30	25	45
C	35 x 8 x 1.1	30	48	22

3.2.2 PCVI 装置

Fig. 3.1 に、 SiC の PCVI 装置の概略図を示した。 SiCl_4 を、氷で冷却した飽和器を用いて H_2 に飽和させ、 CH_4 とともに、容量約 1.3 ℓ のリザーバータンク内に一旦蓄えた。次に、リザーバー内に蓄えた原料ガスを、電磁弁を通して炉内に約 0.1 MPa まで瞬時的（0.1 秒以内）に導入した。ここで、 SiC 析出のため保持（1 秒）をした後、700 Pa 以下まで 1 秒かけて真空引きした。この一連の操作（ガス導入→保持→真空引き）を 1 パルスとして所定のパルス数まで繰り返した。1 パルスは約 2 秒であるので、 10^4 パルスには約 5.6 時間要する。 SiCl_4 と CH_4 の濃度は、どちらも 4% とした。反応炉は外熱方式とし、原料ガスが炉内プリフォーム位置に到達するまでに極力予熱されないよう倒立炉とした。又、3 枚のプリフォームを炉内頂部にセットし、同時に CVI 処理を行った。

3.2.3 試料評価

プリフォーム内への SiC マトリックスの充填率は、2-1 節と同様にして計算した。
試料曲げ強度 (F_f) は、室温での3点曲げ試験法にて測定し、以下の式によって求めた。

$$F_f = 3 PL / 2 b d^2$$

ここで、P: 破壊荷重、L: 支持スパン長さ、b: 試験片幅、d: 試験片厚さ、である。又、層間剪断強度 (F_s) は、ASTM D-2344 (short beam bending method) に従い、室温において測定し、次式によって計算した。

$$F_s = 3 P / 4 b d$$

なお、層間剪断強度の測定においては、L/d 比は 4 (ASTM の推奨値) で一定とした。

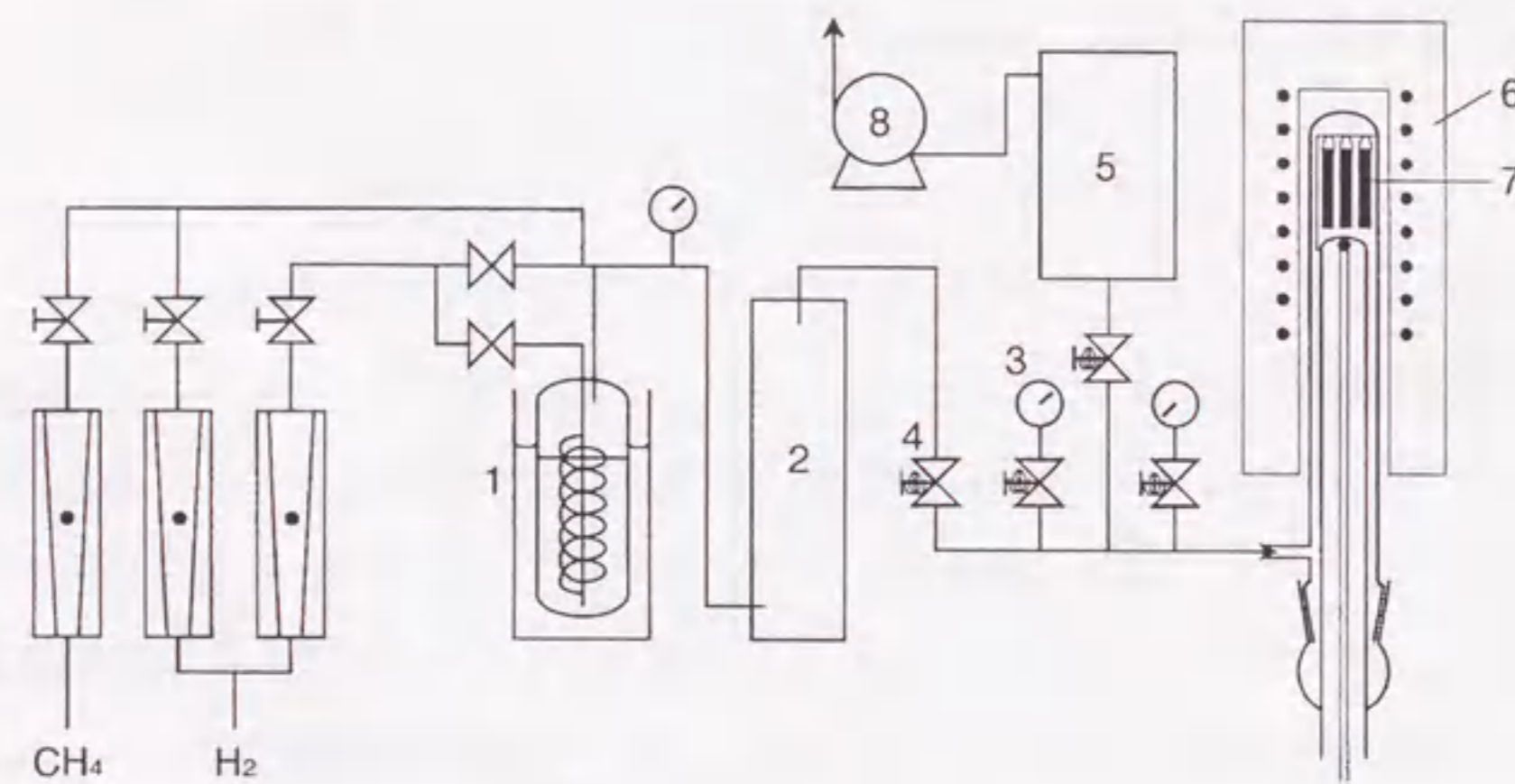


Fig. 3.1 Apparatus for pressure-pulsed CVI of SiC.

1; SiCl₄ saturator, 2; reservoir, 3; pressure gauge, 4; electromagnetic valve, 5; vacuum tank, 6; furnace, 7; preform, 8; vacuum pump.

3.3 結果、及び考察

3.3.1 充填率及び曲げ強度への CVI 温度及びパルス数の影響

Fig. 3.2 に、プリフォーム A に種々の温度で SiC を充填させた場合の、パルス数と充填率との関係を示す。1100°C では、充填率は、 7×10^4 パルスまでパルス数の増加に伴って増加し、75% で飽和している。なお、充填率 75% は、残存空孔率 7.5% に相当する。又、1150°C では、充填率は 3×10^4 パルスで飽和し、その値は 30% と 1100°C の場合に比較し低いことがわかる。一方、1075°C と温度を低くすると、 7×10^4 パルス後でも充填率の飽和はみられない。1150°C では、SiC の析出速度が速く、CVI 処理の初期の段階でプリフォームの外表面に膜が形成され、プリフォーム内部への原料ガスの浸入を阻害するものと考えられる。従って、SiCl₄-CH₄-H₂ 系からの SiC マトリックスの充填において高い充填率を得るには、CVI 温度は 1100°C 以下にする必要がある。又、Fig. 3.3 には、種々の温度で得られた試料の外部表面からの XRD パターンを示す。処理前の

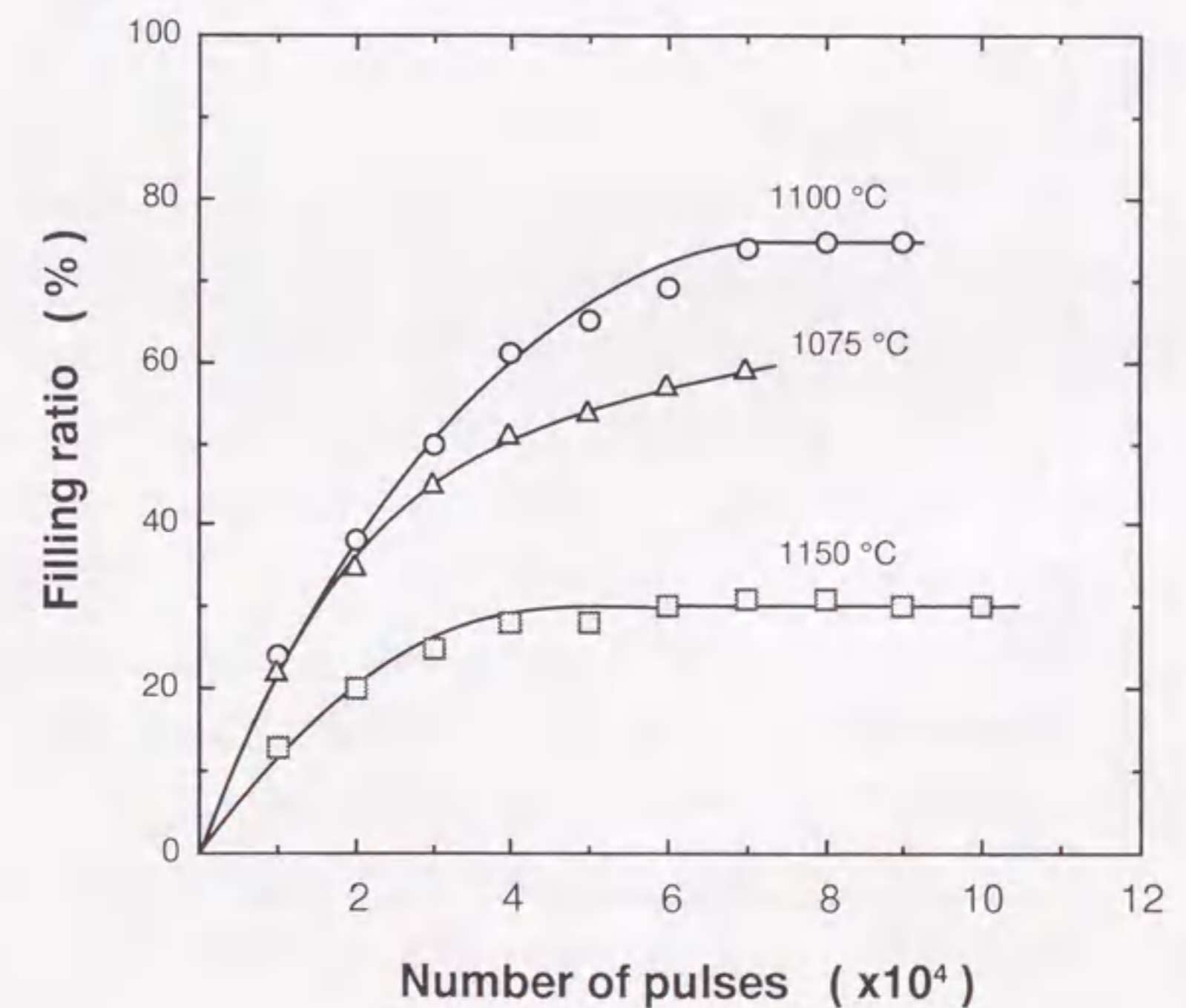


Fig. 3.2 Relation between number of pulses and filling ratio of SiC infiltrated into an A-type preform at various temperatures.

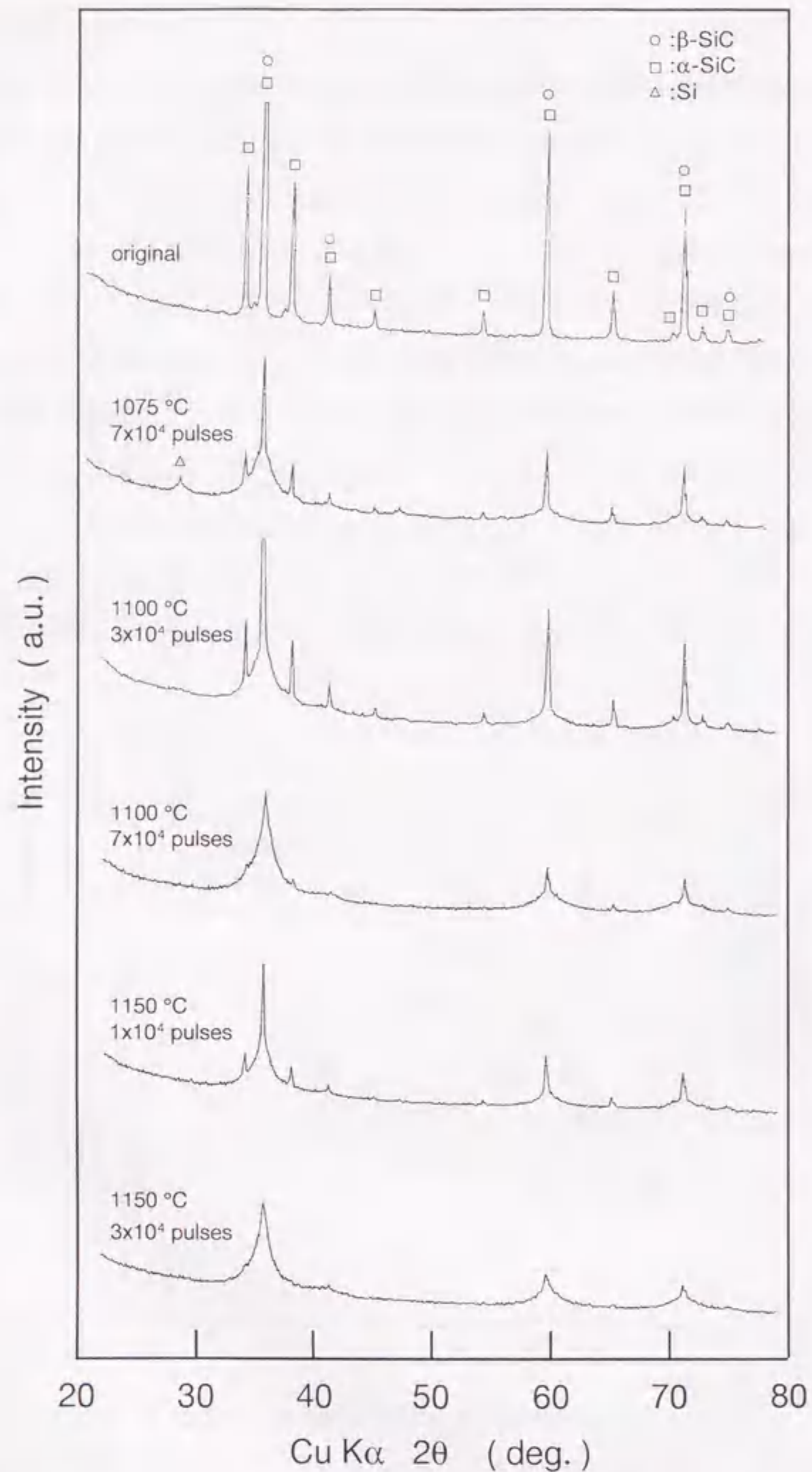


Fig. 3.3 XRD patterns of the external surface of the A-type original preform and related infiltrated samples.

プリフォームからの回折パターンにみられる α -SiC 及び β -SiC の鋭いピークは、フィラーとして用いた SiC 粒子からのピークであり、処理後の試料の回折パターンにみられるブロードなピークが析出したマトリックスからのピークとなる。1100°C、及び 1150°C で得られた試料のブロードなピークは、すべて β -SiC のピークと同定されるが、1075°C では、Si と同定されるブロードなピークも観察され、Si が SiC とともに共析出していることが示唆される。又、1100°C 以上で CVI 処理を行った試料において、パルス数の増加と共に、SiC 粒子からの鋭いピークが、順次、弱くなっているが、これは、プリフォーム表面に SiC の厚い膜が形成されたことを示している。以上、Fig. 3.2、及び 3.3 の結果より、Si の共析出の無い SiC マトリックスを、高い充填率でプリフォーム内に充填するための最適温度は、1100°C であると考えられる。

1100°C で、 9×10^4 パルス処理後の試料断面（研磨面）の SEM 写真を Fig. 3.4 に示す。なお、写真において、position 1、2、3 は、低倍率写真（左上）上の番号の位置の拡大写真に対応する。低倍率写真から、作製した複合材料は、二次元織りチラノ織布層と SiC 粉体層が交互に積層した構造であり、SiC 粉体はチラノ織布間の数百 μm の空隙に緻密に充填されていることがわかる。本ガス系からの 1100°C での SiC の 1 パルスあたりの析出速度は、0.1nm 程度 (1×10^4 パルスで $1 \mu\text{m}$) であった。従って、例えば 100 μm の空隙を充填するには 1×10^6 パルス以上、つまり 500 時間以上の処理を必要とする。以上のことから、SiC 粉体をフィラーとして用いて比較的大きな空隙をあらかじめ充填しておくことは、処理時間の短縮の点で非常に効果的であると考えられる。次に、position 1 の写真は、板状試料の長さ方向に平行であるチラノ繊維束と垂直である繊維束との界面付近を示したものである。この写真から、2つの直交する繊維束間の密着性は良好であることがわかる。position 2 は、チラノ織布層と SiC 粉体層の界面の写真であり、SiC 粉体が繊維束内にアンカー状に埋め込まれ密着していることがわかる。position 3 は、繊維束内の拡大写真であり、SiC が、チラノ繊維のまわりに析出しているのが観察されるが、7 μm 程度以下の細孔はまだ残存している。

Fig. 3.5 に、パルス数に対する曲げ強度の変化を示す。1100°C で得られた試料では、曲げ強度は、 9×10^4 パルスまでパルス数の増加とともに増加し、処理前のプリフォームの強度の 8~9 倍の 270MPa に達している。一方、1150°C では、 3×10^4 パルスで 100MPa に達した後、一定となっている。強度値が飽和するパルス数は、Fig. 3.2 で示した充

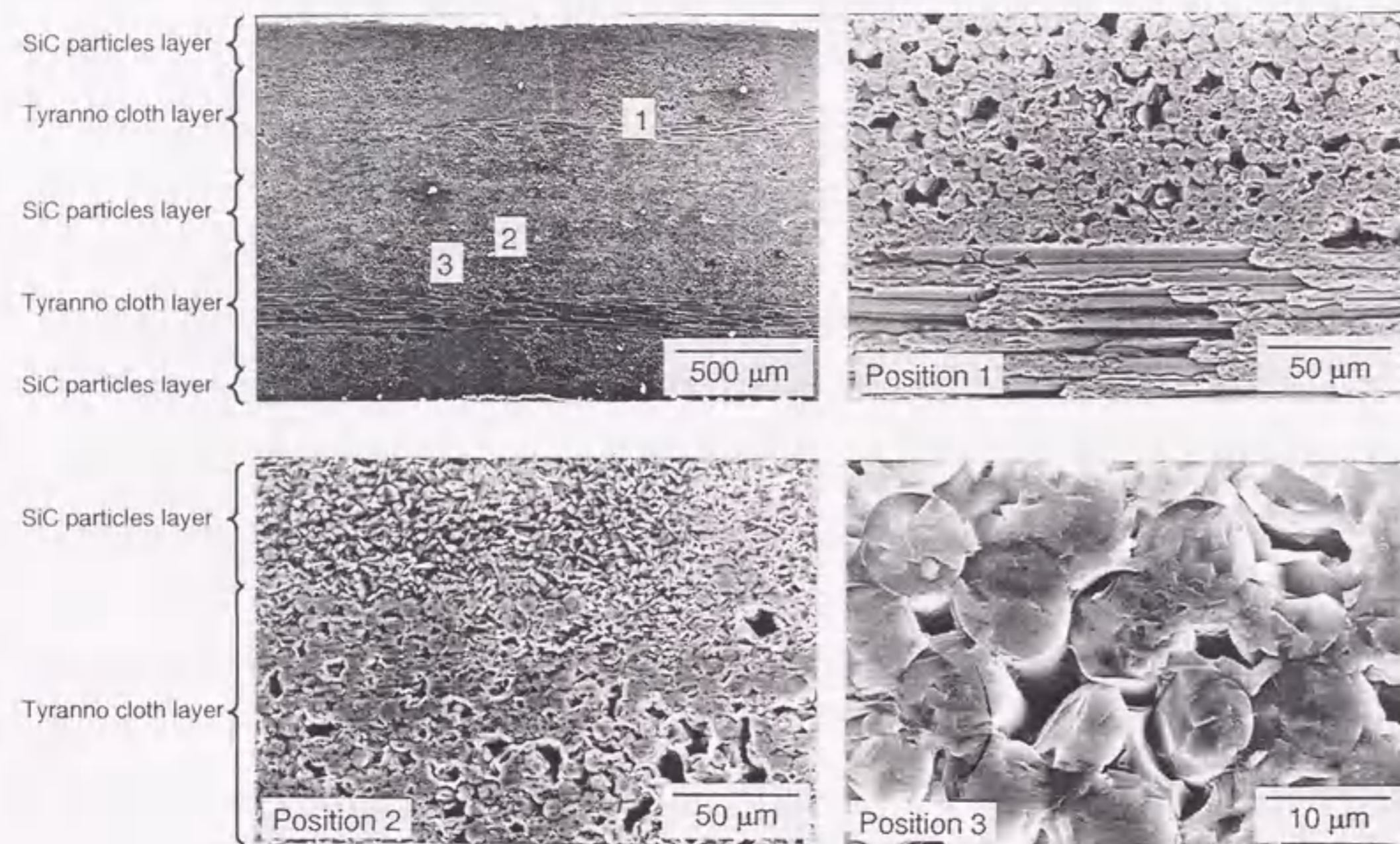


Fig. 3. 4 SEM images of the polished cross-section of the sample obtained at 1100 °C after 90000 pulses, from a preform of type-A. The numbered position areas in the low-magnification photograph (left-top) are shown in the high-magnification photographs again.

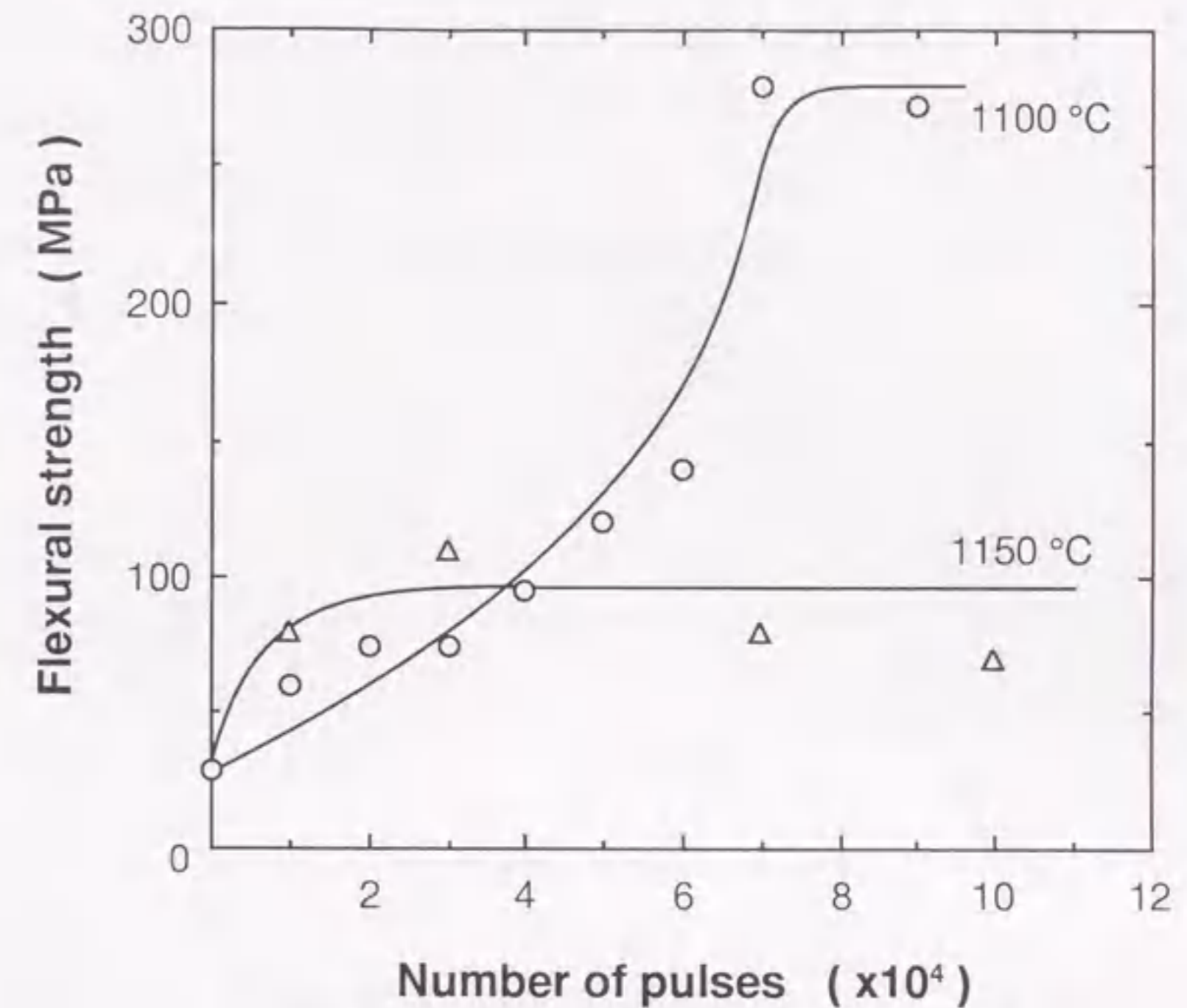


Fig. 3. 5 Dependence of flexural strength on number of pulses. Preform, type-A. L/d ratio for bending test, 8.3, where L: support span length, d; thickness of sample.

充填率が飽和するパルス数に対応している。又、1150°Cで得られた試料の強度が、1100°Cで得られた試料の強度より低いのは、充填率が低いためと考えられる。

3. 3. 2 充填率及び曲げ強度への試料サイズ及び繊維体積分率の影響

プリフォーム B、及び C を用いて、1100°C で SiC を充填させた場合の、パルス数と充填率との関係を Fig. 3. 6 に示す。プリフォーム B の場合は 6×10^4 パルス、プリフォーム C の場合は 5×10^4 パルスまで充填率は増加し、その後、それぞれ、79%、及び 73% で一定となっている。プリフォーム B は、プリフォーム C より厚いが、両者の充填率

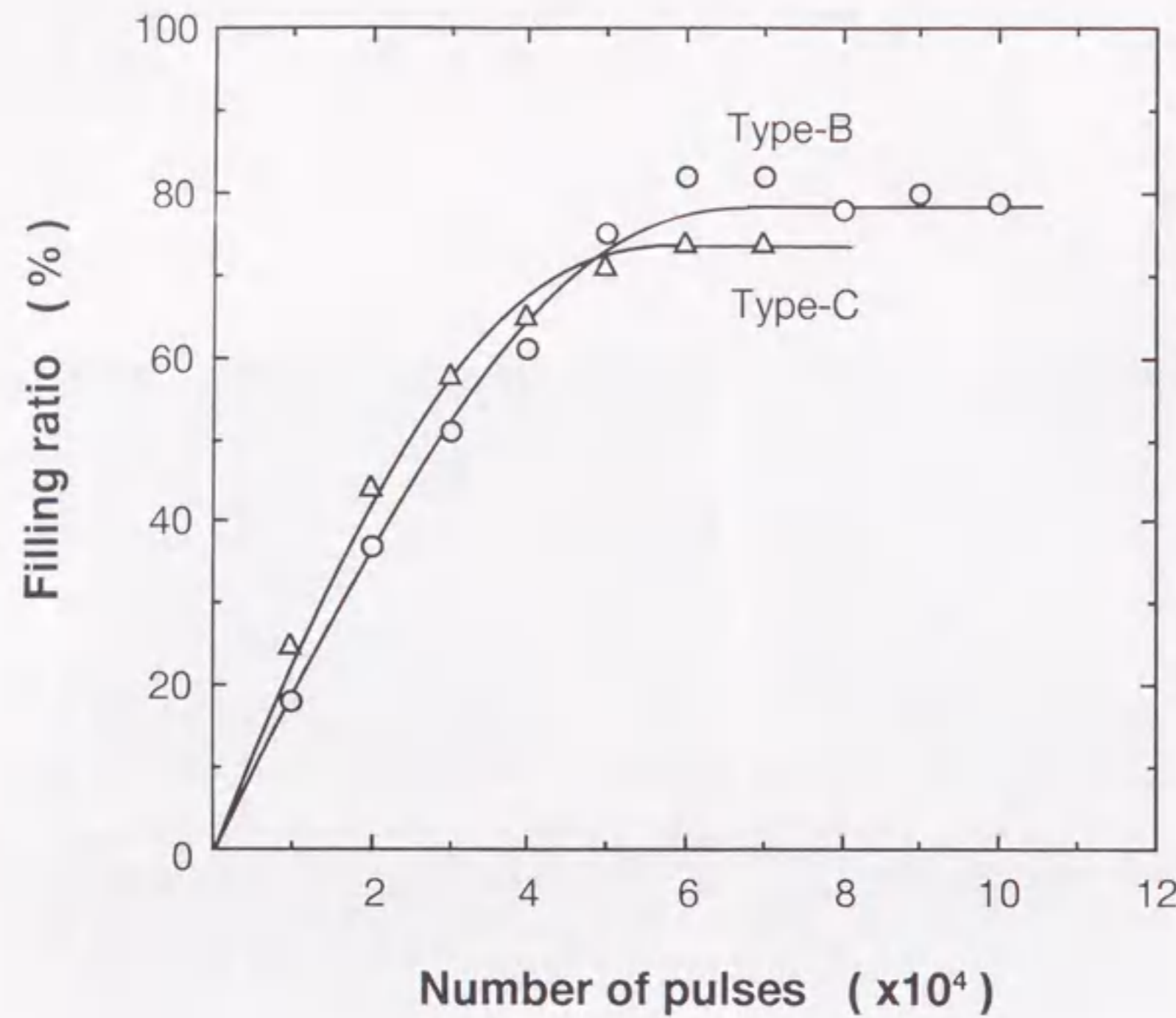


Fig. 3.6 Relation between number of pulses and filling ratio of SiC infiltrated at 1100 °C into B and C-type preforms.

はほぼ等しく、又、Fig. 3.2で示したように、プリフォームA（プリフォームB、及びCより長さが短い）において最終的に得られる充填率とも近い値である。以上のことから、CVI温度が等しければ、プリフォームサイズによらず、ほぼ等しい充填率が得られるものと考えられる。

次に、プリフォームB、及びCを用いて、1100°CでSiCを充填させた試料について、パルス数と曲げ強度との関係をFig. 3.7に示す。プリフォームBから得られた試料Bでは約 6×10^4 パルス、試料Cの場合は 4×10^4 パルスで強度はほぼ一定となっているが、このパルス数は、Fig. 3.6で示した充填率が飽和するパルス数にはほぼ一致している。しかし、試料Cの飽和後の充填率と、試料Bの充填率の値はほぼ等しいにもかかわらず、

飽和後の強度値は、試料Cでは325MPa、試料Bが200MPaで、試料Cの方が高い値が得られている。試料BとCでは、(1) 曲げ試験における（スパン長さ）/（試料厚さ）の比（L/d比）、及び（2）強化繊維の含有率、が異なっている。まず、(1)の影響を調べるため、充填率飽和後の試料A、B、及びCを用いて、L/d比を変化させ、曲げ強度を測定した。その結果をFig. 3.8に示す。L/d比が8以下の場合、L/d比の増加に

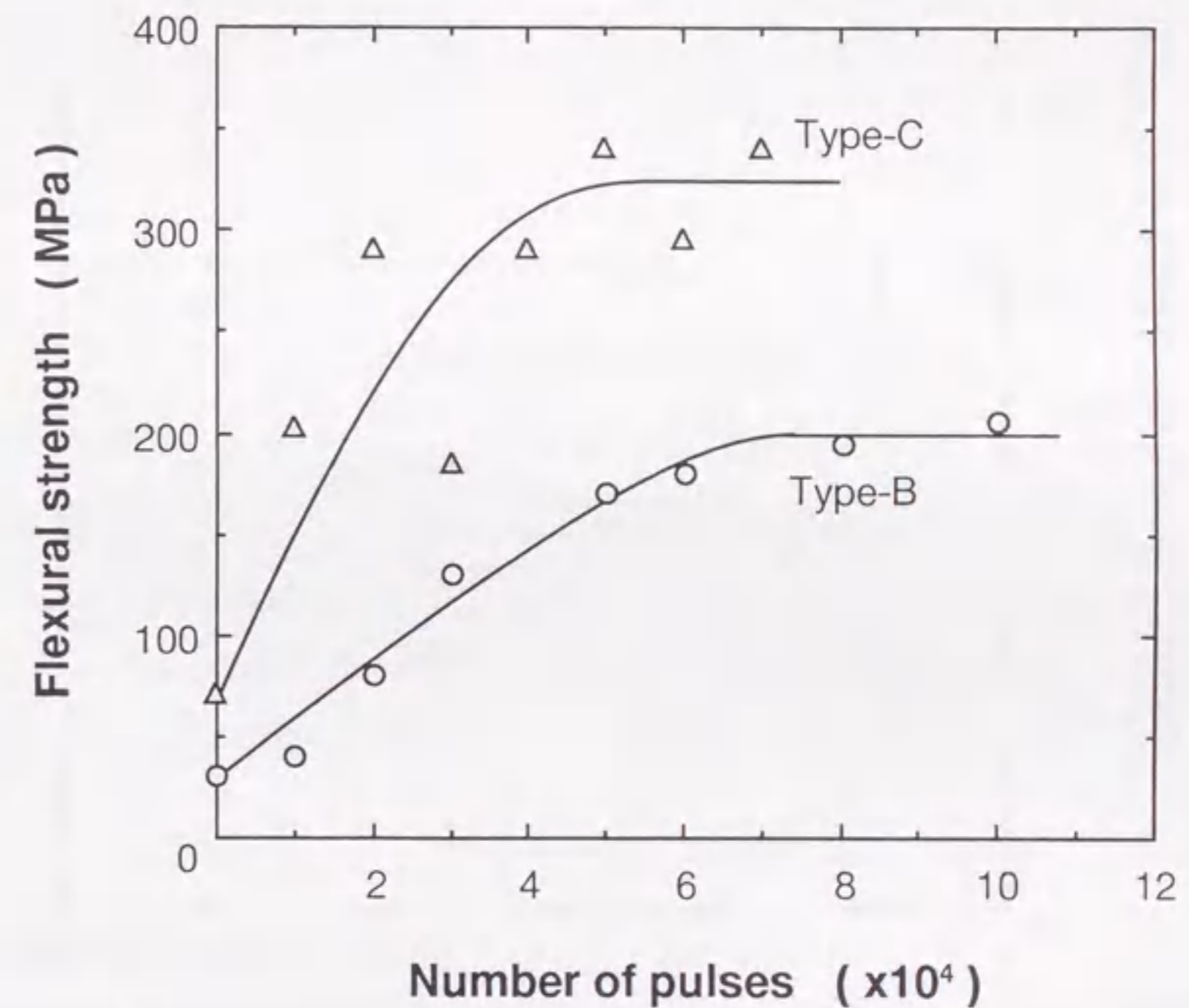


Fig. 3.7 Dependence of flexural strength on number of pulses. CVI temperature, 1000 °C, L/d ratio: B-type sample, 14.3; C-type sample, 27.3.

伴い曲げ強度が増加しているのがわかる。しかし、 L/d 比が8以上では、強度値は一定となっている。Fig. 3.7において、曲げ強度は、試料Bでは L/d 比が14.3、試料Cでは27.3で測定されているため、 L/d 比の影響は無いものと考えられる。一方、(2)の影響をみるため、Fig. 3.9に、試料A、B、及びCの飽和後の曲げ強度を繊維体積含有率に対してプロットした結果を示した。繊維含有率が高いほど、曲げ強度は高くなっていることがわかる。以上、Fig. 3.8、及び3.9から、試料B、及びC間の強度の差は、繊維体積含有率に起因すると推定される。

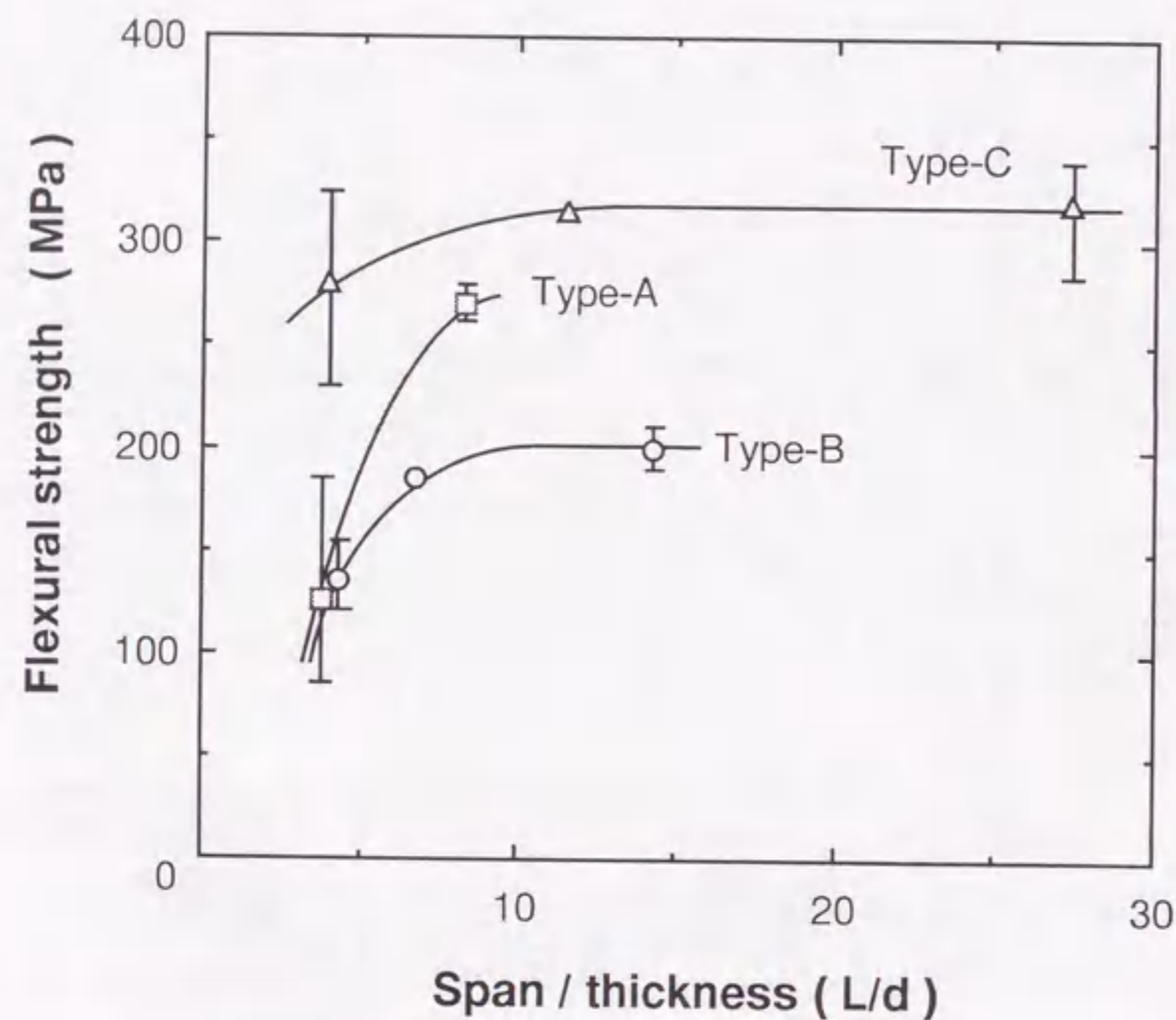


Fig. 3.8 Relation between flexural strength and span length / thickness ratio for the bending test. CVI temperature, 1373 K. Number of pulses: type-A, $7 \times 10^4 - 9 \times 10^4$; type-B, $6 \times 10^4 - 1 \times 10^5$; type-C, $4 \times 10^4 - 7 \times 10^4$. (Flexural strength saturates in the range of number of pulses mentioned above.)

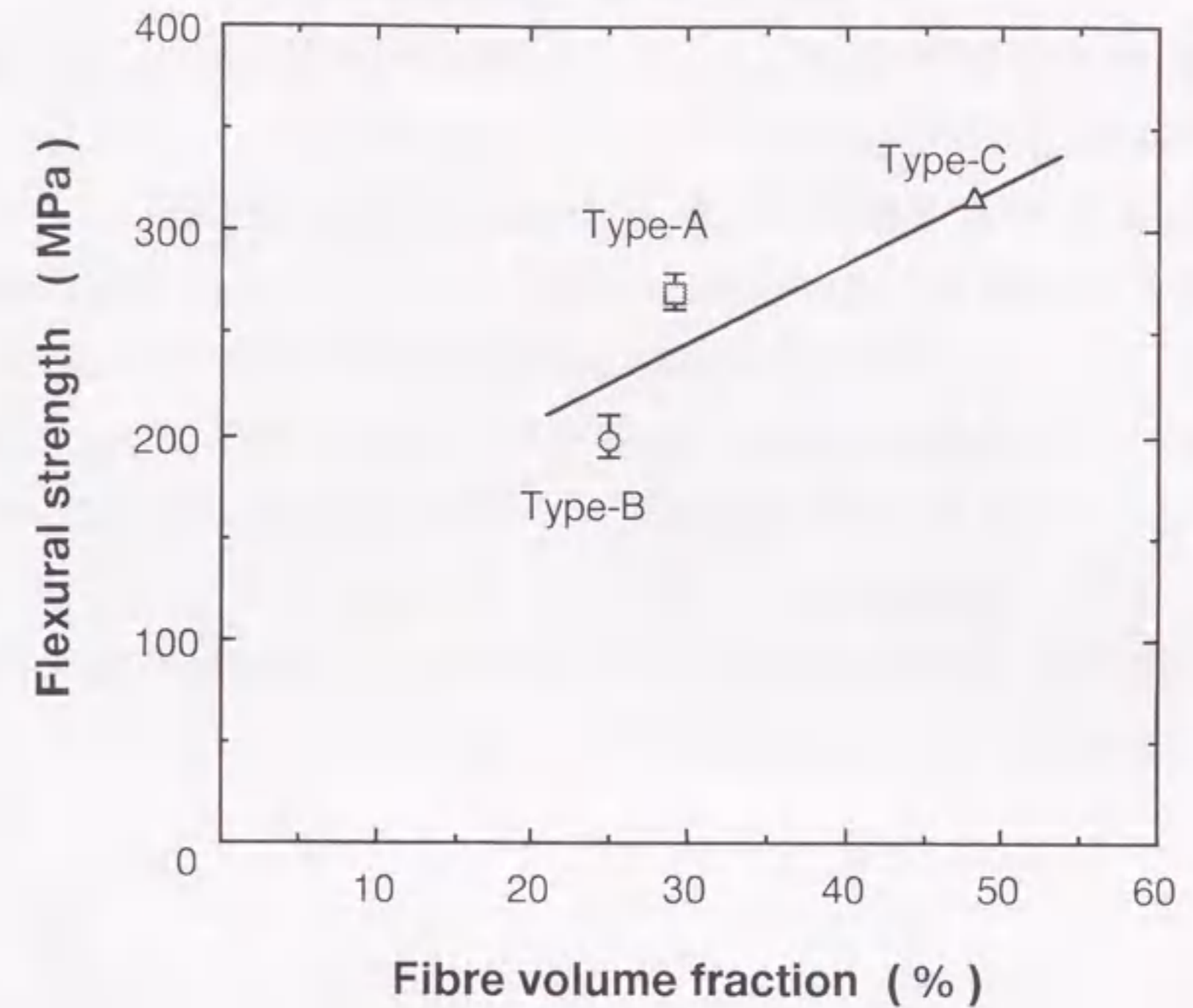


Fig. 3.9 Dependence of flexural strength on fibre volume fraction. CVI temperature, 1100 °C. (□), (○) and (△) correspond to flexural strength values of the A-type, B-type and C-type sample in L/d ratio range from 8.3 to 14.3 in Fig. 3.8, respectively.

3.3.3 繊維強化SiCの破壊挙動

一般に、繊維強化SiCに限らず、二次元織り繊維を積層して作製した繊維強化セラミックスでは、曲げ試験における L/d 比が小さい場合、強度値が低く見積もられることが指摘されている⁸⁵⁾。曲げ試験の際には、試料に加わる曲げモーメントが曲げ破壊を引き起こし、剪断応力が層間剪断破壊を引き起こす。曲げモーメントはスパン長さ L の増加と共に増加するが、剪断応力は L 値に関係なく一定である。従って、二次元織り繊維強化セラミックスのように曲げ強度に対し層間剪断強度が著しく低い試料の曲げ試験において、 L/d 比を極端に小さくすると、曲げ破壊の前に層間剪断破壊が起こ

り、結果として曲げ強度は、L/d 比が大きい場合に比し小さく見積もられることになる。本試料の場合でも、Fig. 3. 8で示したように、L/d 比が8以下では曲げ強度値は低く見積もられている。

次に、Fig. 3. 10には、曲げ試験後の試料Cの破断面のSEM写真を示した。ここで、荷重は写真上の試料の上面方向から加わっている。写真から、チラノ繊維の引き抜きが観察され、特に、曲げ試験の際、引張応力が加わる試料下部のチラノ繊維層において著しいのがわかる。繊維強化セラミックスでは、マトリックスと繊維の界面結合をあまり強固にならないよう適切に制御することで、界面剥離、及び繊維の引き抜きを生じさせ、その引き抜きエネルギーの消費により高靱性化を図っている^{21,23)}。図3. 10において、繊維の引き抜き現象が観察されたことより、本試料のチラノ繊維とSiCマトリックスの界面密着性はそれほど強固でないと推察される。

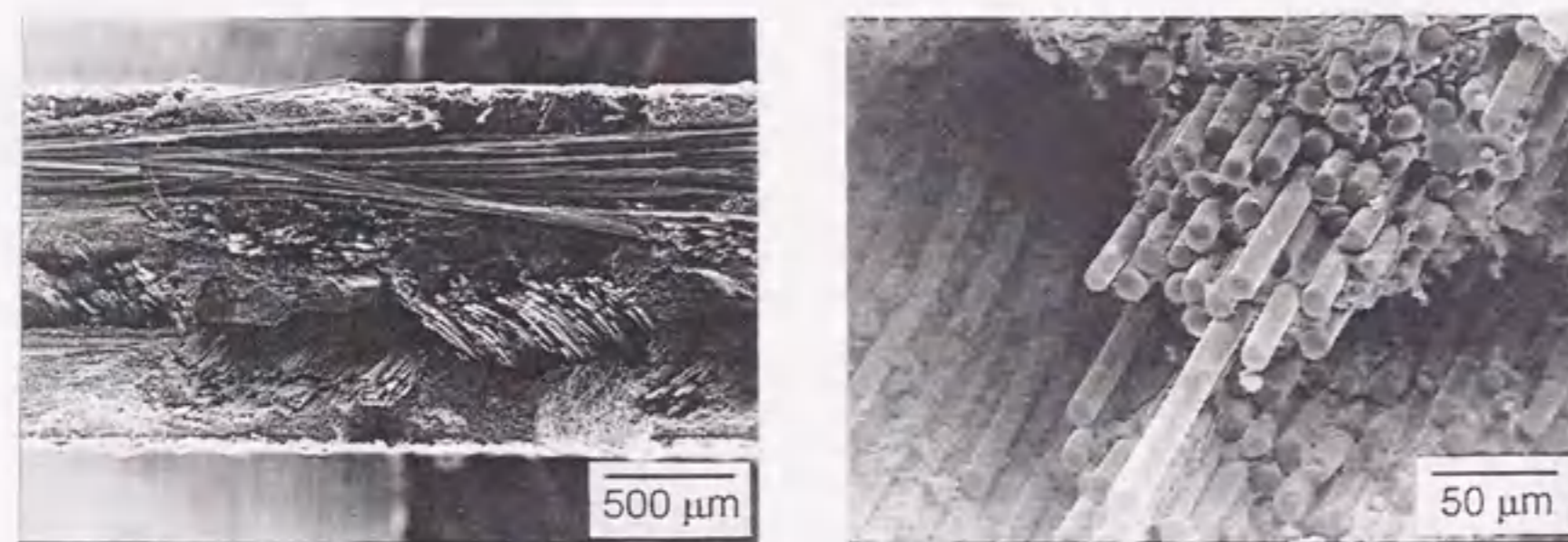


Fig. 3. 10 SEM images of the ruptured section of the sample after bending test. CVI temperature, 1100 °C; number of pulses, 7×10^4 ; preform, type-C; L/d ratio, 27.3.

3. 3. 4 SiC 粉体層の積層による層間剪断強度への影響

Fig. 3. 11に、プリフォームB、及びCを用いて、1100°Cで得られた試料の層間剪断強度をパルス数に対してプロットした結果を示す。層間剪断強度は、両試料ともパルス数の増加に伴い増加し、試料Bでは 1×10^5 パルスで20MPa、試料Cでは 7×10^4 パルスで40MPaに達している。一般に、二次元織り繊維を積層した構造のセラミックス基複合材料では、二次元織布間の密着性が低いことが問題とされている。例えば、実用化されている繊維強化プラスチックの層間剪断強度が90~110MPaであるのに対し、繊維強化SiCでは20~30MPa、炭素繊維強化炭素では5~15MPa程度である⁸⁵⁻⁸⁷⁾。本試料では、繊維強化プラスチックの値よりは低いものの、繊維強化セラミックスで報告されている値より高い値が得られている。これは、チラノ織布間に形成される大きな

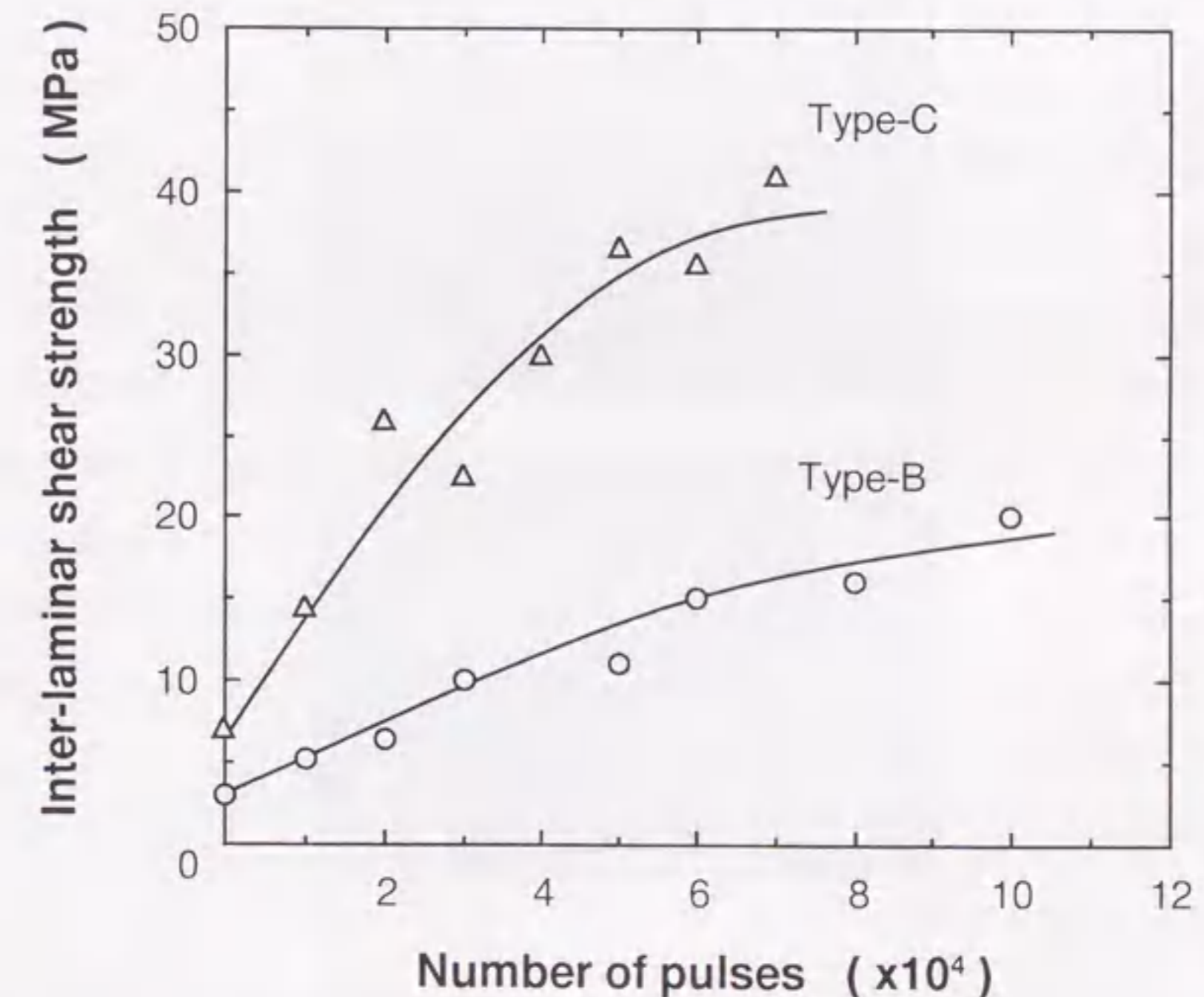


Fig. 3. 11 Dependence of inter-laminar shear strength on number of pulses. CVI temperature, 1100 °C; L/d ratio, 4.

空隙に SiC 粉体をフィラーとして充填し、SiC マトリックスの CVI 処理により緻密化することで、織布間の密着性が向上したためと考えられる。又、Fig. 3. 12 には、層間剪断強度試験後の試料の断面 SEM 写真を示す。クラックが、チラノ織布と SiC 粉体層との界面、及び SiC 粉体層内を複雑に屈曲、あるいは枝分かれしながら進展しているのがわかる。クラックが SiC 粒子に到達した際、粒子の破壊が起きるよりも、粒子とマトリックス間の剥離が生じ、クラックの進展の方向を変え屈曲、及び枝分かれが起き、これがマクロな層間剥離に対する抵抗となっていることも層間剪断強度が向上した要因の一つと推察される。以上、SiC 粉体層の積層は織布間の層間強度の向上に効果があると考えられるが、過度の量の粉体の使用は、試料の繊維体積含有率の低下となり、Fig. 3. 7、及び 3. 9 で示したように曲げ強度の低下を引き起こすため、好ましくない。

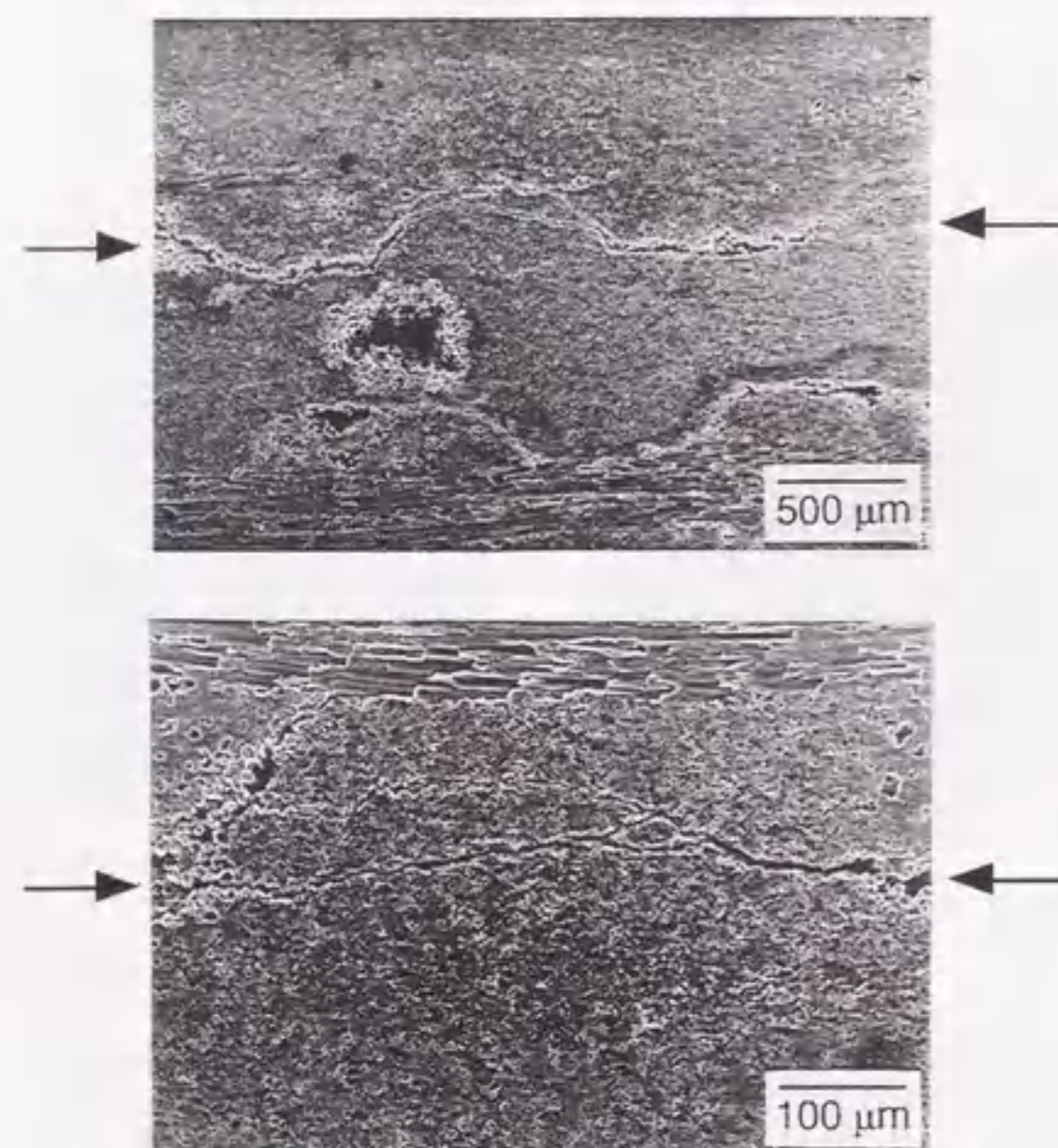


Fig. 3. 12 SEM images of the polished cross-section of the sample after inter-laminar shear strength test. CVI temperature, 1100 °C; number of pulses, 1×10^5 ; preform, type-B; L/d ratio, 4. Arrows indicate the fractures (cracks).

3. 4 結論

SiCl₄-CH₄-H₂系を原料ガスとして用いた PCVI 法による、チラノ織布 / SiC 粉体積層プリフォームへの SiC マトリックスの充填プロセスについて検討し、又、チラノ織布層と SiC 粉体層を積層することの効果について評価した結果、以下の結論を得た。

- (1) 1100°C 以上では、SiC 単一相の析出であったが、1075°C では、Si の共析出がみられた。
- (2) 1150°C では、プリフォーム表面での膜生成が優勢であった。一方、1100°C では、プリフォーム内部への SiC マトリックスの充填率は 75% (残存空孔率 7.5%) に達した。従って、Si の共析出の無い SiC マトリックスを、高い充填率でプリフォーム内に含浸するための最適温度は、1100°C であるとみなされた。
- (3) 試料曲げ強度は、SiC マトリックスの充填率、及び試料内の繊維体積含有率の増加と共に増加した。1100°C で $5-7 \times 10^4$ パルス (処理時間 28~40 時間) の CVI 処理後の試料 (繊維含有率 48%) の曲げ強度は、290 - 340MPa であった。
- (4) SiC 粉体は、チラノ織布間の数百 μm の空隙に緻密に充填されていた。1 パルスあたりに析出する SiC の膜厚は、1100°C で約 0.1 nm であったため、数百 μm の空隙をマトリックスのみで充填するには、非常に長時間を要すると考えられた。以上より、SiC 粉体をフィラーとしてあらかじめ大きな空隙に充填しておくのは、処理時間の短縮に効果が大きいと考えられた。
- (5) 試料の層間剪断強度はパルス数の増加と共に増加し、 7×10^4 パルスで 40 MPa に達した。試験後の試料には、クラックの複雑な屈曲が観察され、これより、層間強度の向上は、SiC 粉体をチラノ織布間に積層し、CVI 処理で緻密化することで、織布間の密着性、及び破壊に対する抵抗が向上したためと考えられた。

第4章 炭素繊維強化炭素の作製

4.1 緒言

炭素繊維強化炭素は、炭素マトリックスを、炭素繊維で強化した複合材料で、不活性雰囲気下では3000℃を越す耐熱性を有し、2000℃以上でも強度低下が無い等の特性を持つことから、宇宙船や原子炉の壁材など耐熱構造材料としての適用や、高い熱伝導度を有し、又、高温域まで摩擦係数が変化しない等の特性から、航空機や高速車両のブレーキ材料としての適用が期待されている⁸⁸⁾。炭素繊維強化炭素の作製法としては、大別して、(1) ピッチや樹脂などの有機質前駆体を炭素繊維プリフォームに含浸し炭化処理を行う方法^{29,88)}、(2) 炭化水素ガスから繊維プリフォームに熱分解炭素を充填するCVI法がある。これらのうち(1)の樹脂含浸法は、樹脂の炭素化収率が高くないため、嵩密度を上げるのに、含浸、炭化を繰り返す必要があり作製に長時間を要し、又、炭素化過程での収縮により、繊維プリフォームの変形やマトリックスに亀裂が発生しやすい等の問題点がある。一方、1章で述べたように、(2)のCVI法(ICVI法)では、繊維プリフォームの形を変形させること無く Near-net-shape 成形が可能であるが、樹脂含浸法と同様、処理には長時間を要する。迅速処理を狙った、FCVI法が検討されているが、作製される成形体の形状は、円柱状等単純形状に限られ、又、プリフォーム内に大きな温度差を設けるため、プリフォーム位置により析出した熱分解炭素の組織、微構造に差が生じる問題点がある。これに対し、PCVI法では、原料ガスが瞬間的に導入されるため、プリフォーム内の位置によらず、均一な組織を有した熱分解炭素を充填可能と期待できる。

さて、CVI法において析出する熱分解炭素の組織としては、大別すると、繊維の周りでの炭素の六角網目構造の配向性が高い層状組織(Laminar structure)と、配向が比較的ランダムである等方的組織(Isotropic structure)に分けられる^{89,90)}。構造材料やブレーキ材料への適用を狙った炭素繊維強化炭素の炭素マトリックスとしては、機械的特性、及び熱的特性の点で、層状組織を有する方が良いとされている^{88,90)}。析出する熱分解炭素の組織は、炭化水素ガス種、温度、分圧等の条件に強く依存する。Liebermanは、炭素析出の気相前駆体としては、ベンゼンに代表される芳香族系と、アセチレン系の2種類であるとし、気相平衡下において前者が多い場合、層状組織を持つ炭素が、

後者が多い場合、等方性組織の炭素が析出するというモデルを提唱している⁹¹⁾。Liebermanのモデルに従えば、ベンゼンを直接、原料ガスとしてCVIを行えば、層状組織の熱分解炭素を充填するのに有利と考えられるが、ベンゼンを用いた場合、凝縮によりタール状の生成物が生じやすい、又、気相反応によりすすが生成し、これが基質表面に堆積しやすいとされており⁹¹⁾、ベンゼンを原料ガスとしてCVIを行った報告例は比較的少ない。しかし、温度やベンゼン濃度を適切に制御し、すす生成を抑制すれば、層状組織の熱分解炭素の充填に適した原料ガスとなりうると考えられる。一方、Dupelらは、60~320 μmの貫通孔を開けた炭素板をモデル基質として、PCVI法により、メタン-水素系から熱分解炭素を充填させた結果について報告しており、反応のための保持時間が1秒以下と短い場合は等方性組織の炭素が、保持時間が10秒程度と長いときは層状組織の炭素が孔内に析出するとしている^{92,94)}。繊維プリフォームへの炭素の充填を考えた場合、Dupelらが検討した孔径より小さな径の空孔へCVIを行う必要があるが、PCVI法で保持時間が長い条件は、プリフォーム周辺のデッドスペースの原料ガスからの析出によりプリフォーム表面への膜生成が起きるため好ましくない。従って、Dupelらの結果によれば、メタン-水素系から層状組織の炭素を微細な空孔に充填するのは困難と考えられる。しかし、Liebermanのモデルによれば、CVD法により析出する炭素の組織は、炭化水素種のみでなく希釈用に用いるガスの種類にも影響され、アルゴンや窒素のような炭化水素の反応には不活性なガスを希釈ガスとして用いると層状組織の炭素が析出しやすいことが予想されている。従って、希釈ガス種によっては、メタンを原料ガスとして用いたPCVIにおいて、保持時間の短い条件でも、層状組織の炭素マトリックスを充填させることができる可能性もある。

本章では、メタン-水素、メタン-窒素系、及びベンゼン-水素-窒素系を原料ガス系として用いたPCVI法における、多孔質炭素、及び炭素繊維/SiC粉体プリフォーム内の微細空孔への熱分解炭素の充填挙動とCVI条件との関係を明らかにし、又、原料ガス系の種類と充填される熱分解炭素の組織との関係について検討した。

4.2 実験方法

4.2.1 プリフォームの作製

多孔質黒鉛基質として、市販の黒鉛ブロック(CZR-1;Poco社製)から、形状10mm

x 20 mm x 1 mm の板を切り出し、超音波洗浄後、100℃で12時間、乾燥させたものを用いた。CZR-1の平均孔径は0.2~0.5 μmで、空孔率は29%であり、閉気孔は存在しない。

又、二次元織り炭素繊維/SiC粉体積層プリフォームの作製工程を以下に示す。まず、SiC粉末（昭和電工製、平均粒径5 μm）をエタノール溶液に分散させ、フェノール樹脂（大日本インク製、Phenolite #3000）をバインダーとして加えた（SiCに対し30wt%）SiCスラリーを調整し、このスラリーを二次元織り炭素織布（東レ製M-40高弾性PAN系炭素繊維、繊維束あたりのフィラメント数：1000）の両側に塗布した。次に、織布を積層し、プレスし、室温で24時間乾燥させた。つづいて、Ar流中で、1000℃で4時間仮焼し、35 x 10 x 1.2 mm³のサイズに機械加工した。作製したプリフォームの初期空孔率は約30%で、繊維体積含有率は約48%である。

4.2.2 PCVI 装置

Fig. 4.1に、メタン系からの熱分解炭素のPCVI装置、Fig. 4.2には、ベンゼン系からの熱分解炭素のPCVI装置の概略図を示した。メタン系の場合は、所定のメタン濃度に調整したメタン-水素、あるいはメタン-窒素混合ガスを、リザーバー内に一旦蓄えた。ベンゼン系の場合は、液体ベンゼンを、40℃に保持した飽和器を用いてH₂に飽和させ、所定のベンゼン濃度になるよう水素、あるいは窒素で希釈し、リザーバータンク内に導入した。次に、リザーバー内に蓄えた原料ガスを、電磁弁を通して炉内に約0.1MPaまで瞬時的（0.1秒以内）に導入し、ここで、熱分解炭素析出のため保持（保持時間、 t_h 秒）をした後、700 Pa以下まで1秒かけて真空引きした。この一連の操作（ガス導入→保持→真空引き）を1パルスとして所定のパルス数まで繰り返した。代表的な t_h は、0.5秒で、排気時間が1秒であるので、1パルスは約1.5秒となり、1x10⁴パルスには約4.2時間を要する。反応炉は外熱方式とし、原料ガスが炉内プリフォーム位置に到達するまでに極力予熱されないよう倒立炉とした。又、3枚のプリフォームを炉内頂部にセットし、同時にCVI処理を行った。

4.2.3 試料評価

プリフォーム内への熱分解炭素の充填率は、2-1節と同様にして計算した。ただし、熱分解炭素の密度は、1.8 g/cm³とした⁹⁵⁾。又、試料曲げ強度は、室温での3点曲げ試験法にて測定した。

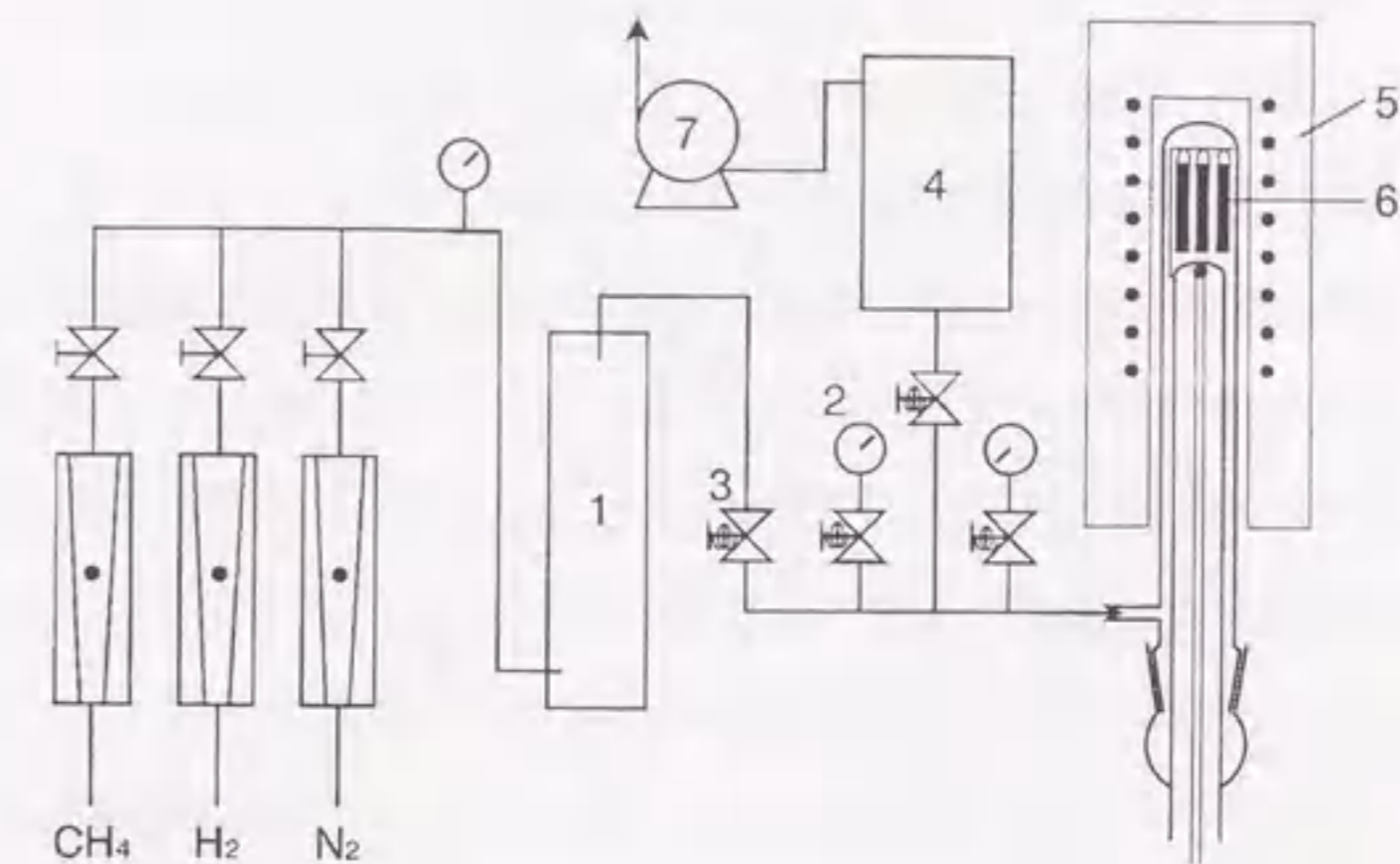


Fig. 4.1 Apparatus for pressure-pulsed CVD of pyrolytic carbon from CH₄-H₂-N₂.
1; reservoir, 2; pressure gauge, 3; electromagnetic valve, 4; vacuum tank, 5; furnace, 6; preform, 7; vacuum pump.

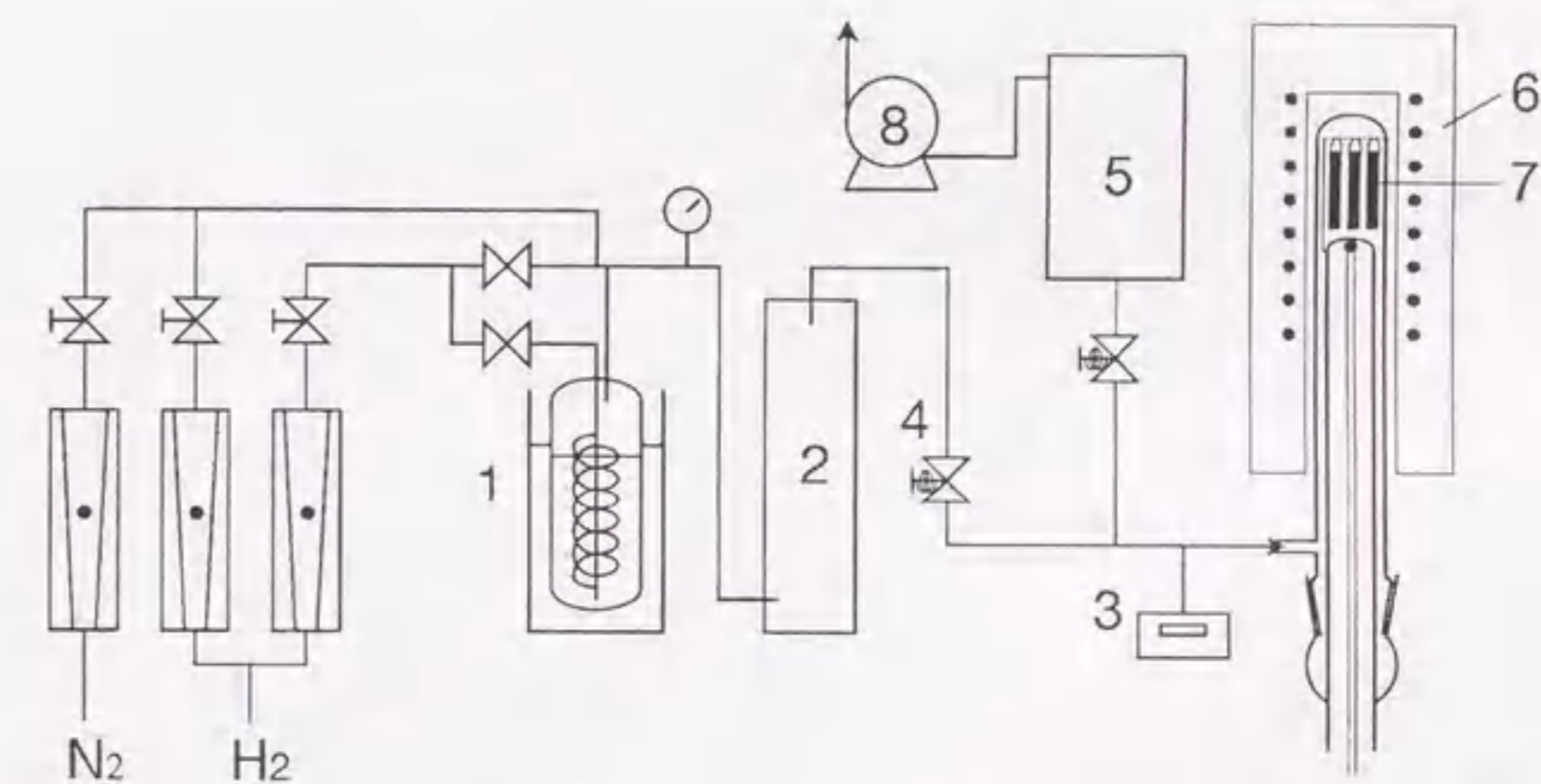


Fig. 4.2 Apparatus for pressure-pulsed CVD of pyrolytic carbon from C₆H₆-H₂-N₂.
1; C₆H₆ saturator, 2; reservoir, 3; pressure gauge, 4; electromagnetic valve, 5; vacuum tank, 6; furnace, 7; preform, 8; vacuum pump.

4.3 結果、及び考察

4.3.1 メタン系からの熱分解炭素のPCVI

(1) 多孔質炭素基質への充填挙動

Fig. 4.3に、3000パルス処理後の多孔質炭素基質の重量増加の温度依存性を、メタン-水素系、メタン-窒素系について示した。ここで、メタン濃度は、両系とも50%である。希釈ガスの種類に依らず、析出量は、温度に対し、指数関数的に増加しているのがわかる。しかし、同じ温度で析出量を比較すると、メタン-水素系の方が、メタン-窒素系より少ない。Fig. 4.4には、50%メタン-水素原料ガス、及び50%メタン-窒素原料ガスから達する気相平衡組成を示した。ここで、平衡組成の計算⁹⁾には、

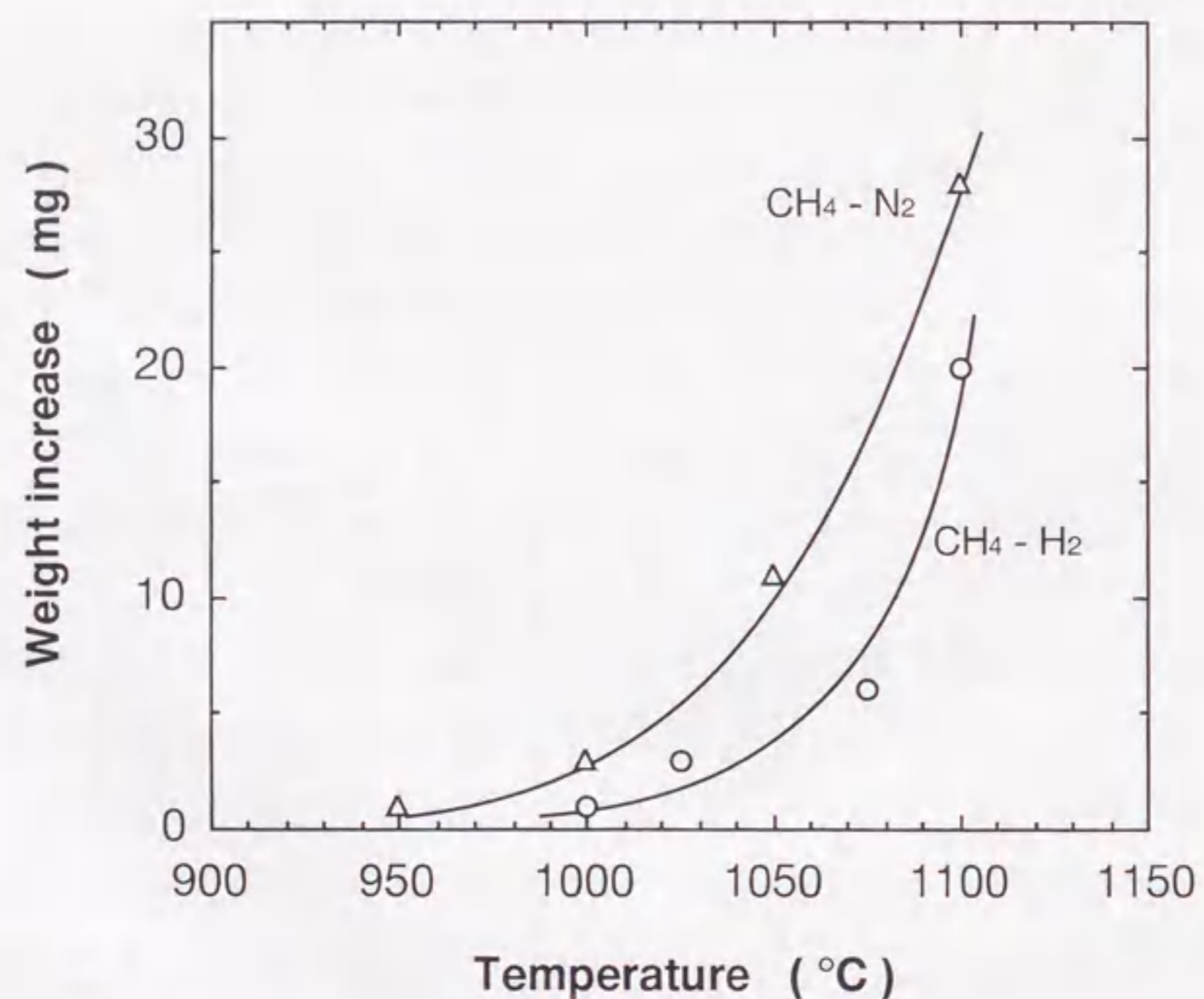


Fig. 4.3 Dependence of weight increase on temperature. Preform, CZR-1; CH₄ concentration, 50%; holding time t_h , 1 s; and number of pulses, 3000.

次の反応を考慮し、又、窒素は不活性ガスとして取り扱った。

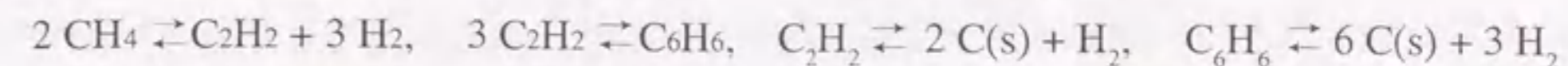


Fig. 4.4から、1700 K (1427°C)程度より低温では、メタンの平衡モル分率がアセチレンのそれよりかなり高いが、1800 K (1527°C)を超えると、アセチレンのモル分率の方が高くなっていることがわかる。なお、ベンゼンのモル分率は、全温度範囲にわたり 10^{-12} 以下であったため、グラフにはプロットしていない。又、計算した温度範囲で、水素希釈の系でのメタンのモル分率は、窒素希釈の場合より、2倍程度高くなっている。この結果から、メタン-窒素系からの固相炭素の析出の方が、メタン-水素系からより、熱力学的に容易であることが示唆される。

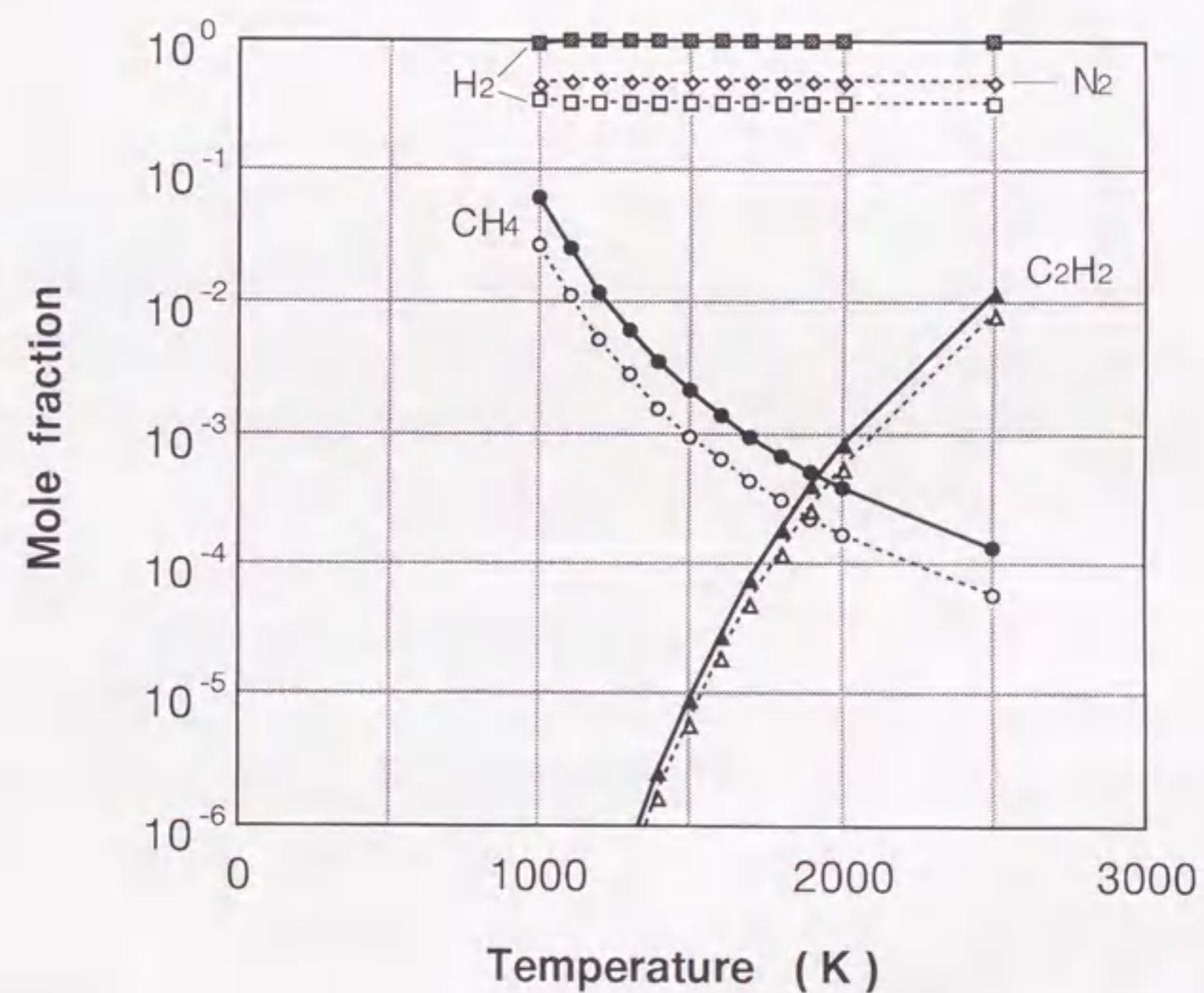


Fig. 4.4 Equilibrium gas compositions from gas system CH₄-H₂ (solid line) and CH₄-N₂ (dotted line). CH₄ concentration, 50%.

次に、1000°Cで3000パルス処理後の析出量のメタン濃度依存性を Fig. 4.5 に示す。両系において、メタン濃度80%までは、濃度の増加に伴い、析出量も増加しているが、80%以上では、析出量はほぼ一定となっている。析出量の飽和は、原料ガスが、炉内プリフォーム近傍に到達する前に反応し、炉内壁に蒸着する程度が大きいことを意味しており、原料ガスの利用効率の点で好ましくない。従って、メタン濃度は、80%以下にするのが適当と考えられる。

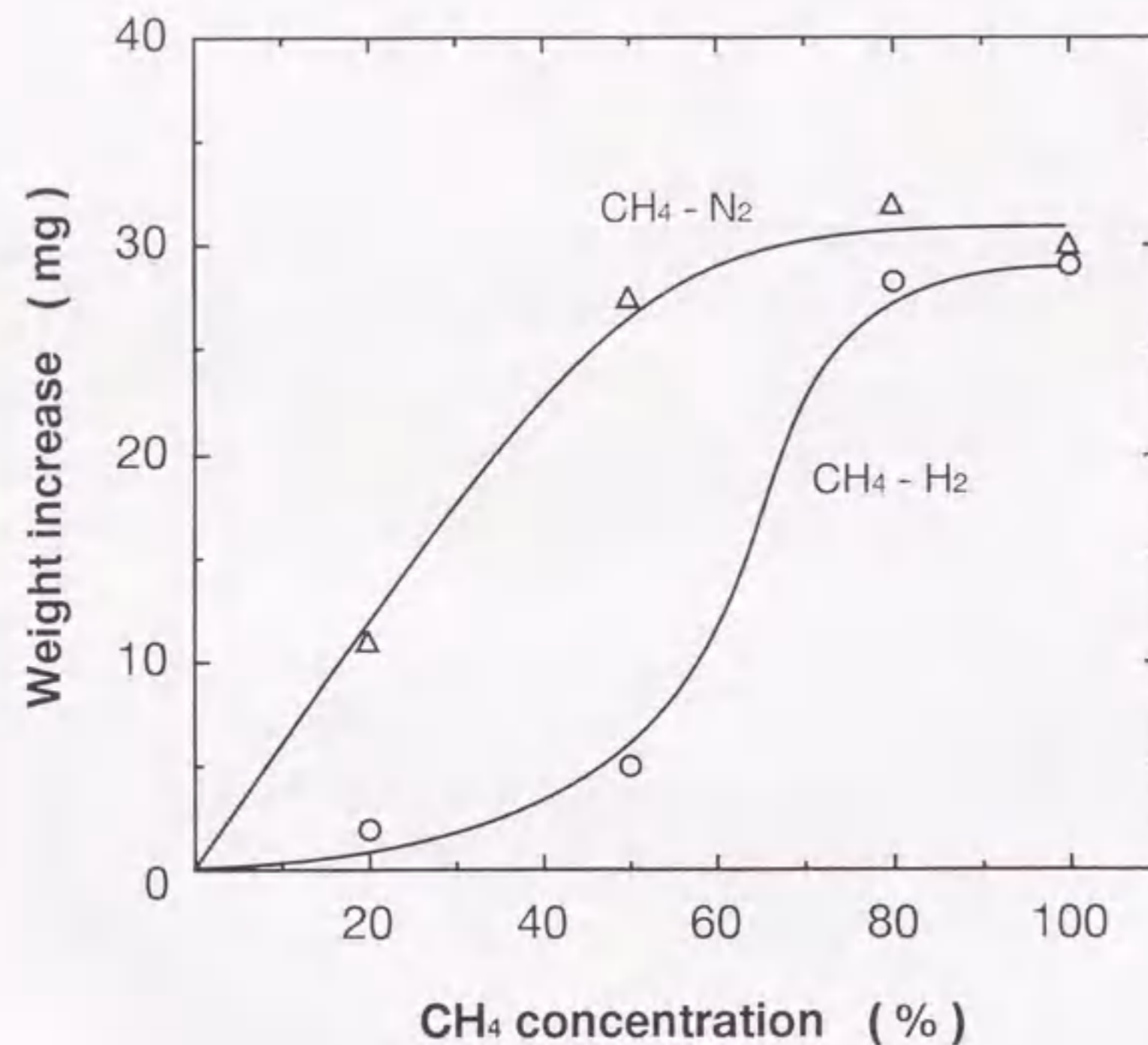


Fig. 4.5 Dependence of weight increase on CH₄ concentration. Preform, CZR-1; CVI temperature, 1000 °C; holding time t_h , 2.5 s; and number of pulses, 3000.

Fig. 4.6には、保持時間と析出量との関係を示した。まず、メタン-水素系の場合、1075°C以下では、保持時間10秒まで析出量は増加しているが、1100°Cでは、5秒以上ではほぼ一定となり、飽和に達していることがわかる。次に、メタン-窒素系では、1000°C以下では、保持時間10秒まで析出量は増加しているが、1050°C以上では、5秒以上で飽和に達していることがわかる。析出量の飽和は、プリフォーム近傍の原料ガスがすべて反応を完結していることを意味し、このような条件では、プリフォーム外表面への膜生成が顕著になり、プリフォーム内部へのガス浸入を阻害するため、CVIの目的には好ましくない。PCVI法における最適温度と最適保持時間との関係を概念的に示すため、Fig. 4.7に、基質厚さ方向各位置での、1パルス内での温度変化の概略を示した。PCVI法では、室温の原料ガスがほとんど予熱されることなく炉内に導入され、プリフォーム表層部を冷却するため、プリフォーム外表面での析出は抑制され、プリフォーム内部でのマトリックス析出が優先される。しかし、保持時間が長くなると、冷却されたプリフォーム表層部の温度が回復するため、外表面での析出も多くなり膜が形成されることになる。従って、保持時間は温度回復の時間より短く設定する必要がある。Fig. 4.6において、例えば、メタン-水素系で温度が1100°Cの場合は、少なくとも析出量が飽和に達するより短い時間、つまり2~3秒以下に設定する必要がある。又、温度が高いほど析出速度が速くなるので (Fig. 4.7において曲線が全体的に上にシフトする)、保持時間は短くする必要があり、さらには、同じ温度では、メタン-窒素系の方がメタン-水素系より析出速度が速いので、前者の系では、後者より保持時間を短く設定する必要がある。

Fig. 4.8は、パルス数に対する、熱分解炭素のプリフォーム内部への充填率の変化を示したものである。メタン-水素系で、温度1025°C、保持時間2秒の場合には、充填率は 2×10^4 パルスまで増加し、57%に達した後飽和している。同じ保持時間で温度を1100°Cに上昇させると、飽和充填率は減少するが、これは、前述のように、PCVIの初期の段階でプリフォーム外表面に膜が形成されるためである。一方、析出速度の速いメタン-窒素系でも、保持時間を1秒と短くすることで、同じ温度のメタン-水素系の場合に近い充填率が得られていることがわかる。次に、Fig. 4.9に、メタン-水素系を用いて1025°Cで 1×10^4 パルス、及び 4×10^4 パルス処理した後の試料の表層部、及び中心部の断面のSEM写真を示す。 1×10^4 パルス処理した段階では、試料中心部では、

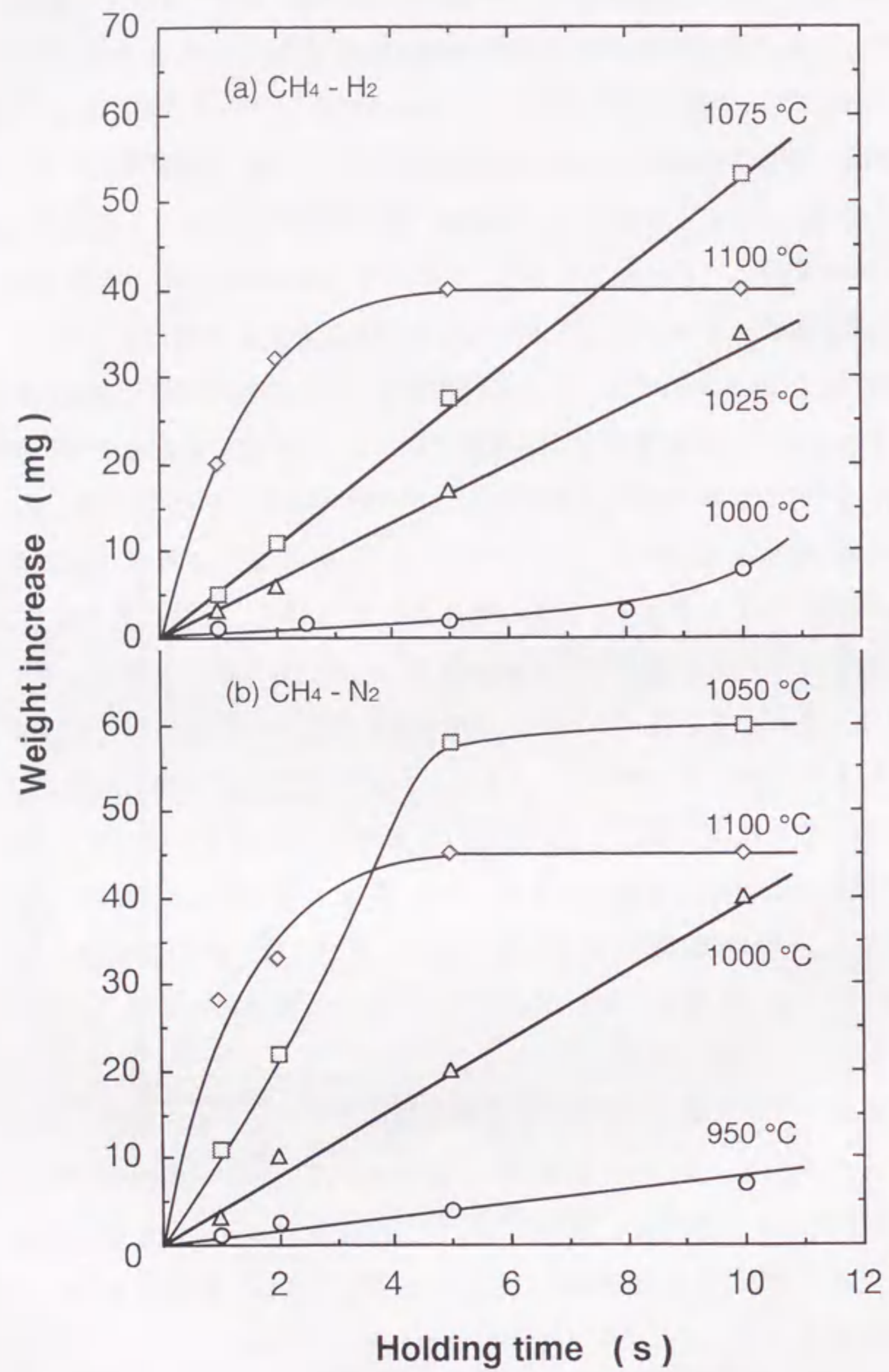


Fig. 4. 6 Relation between weight increase and holding time. Preform, CZR-1; CH₄ concentration, 50 %; and number of pulses, 3000.

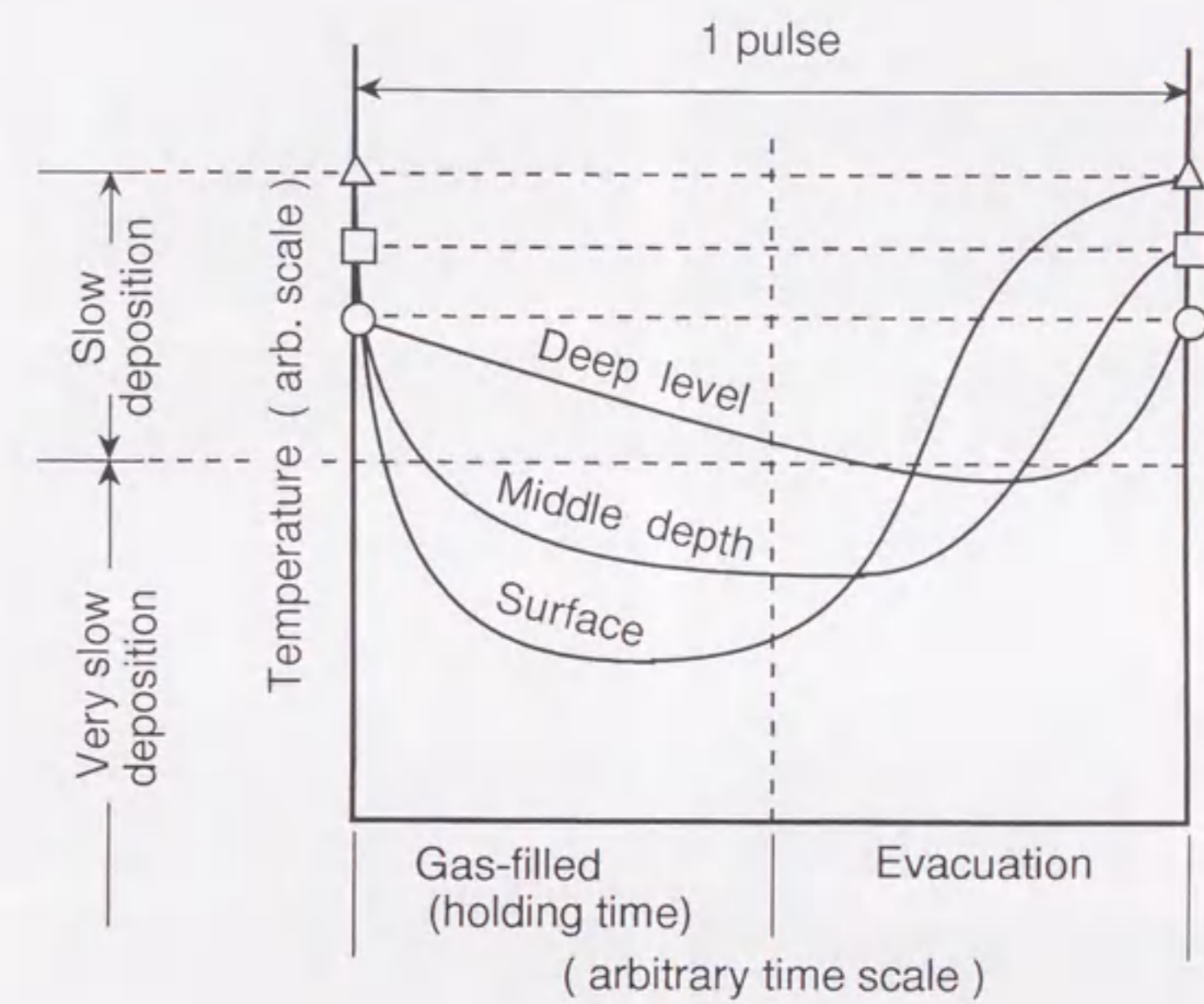


Fig. 4. 7 Schematic diagram showing the variation in temperature at several positions in substrate during a pulse for an hot-wall type heating system.

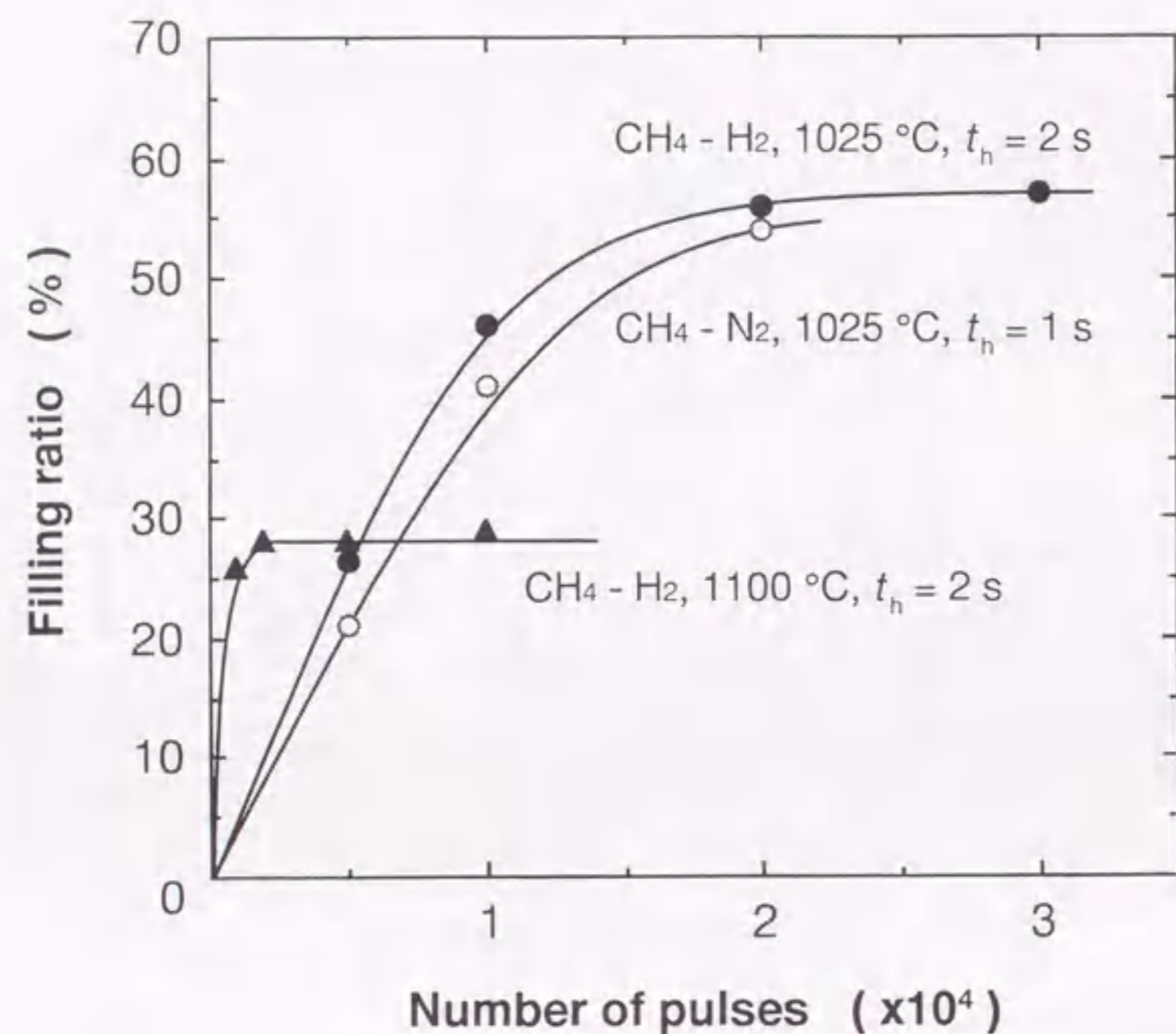


Fig. 4.8 Relation between filling ratio and number of pulses. Preform, CZR-1; CH_4 concentration, 50 %.

熱分解炭素の充填により空孔の大きさが小さくなり、数も少なくなっているが、表層部での充填はまだ不十分である。4x10⁴パルス処理すると、表層部での充填も進行していることがわかる。この結果は、2.1節で述べた SiC のパルス CVI の場合と同様、熱分解炭素のパルス CVI でも、適切な条件下では、基質深部から析出が始まり、順次、表層部に向かって充填が進行することを示している。

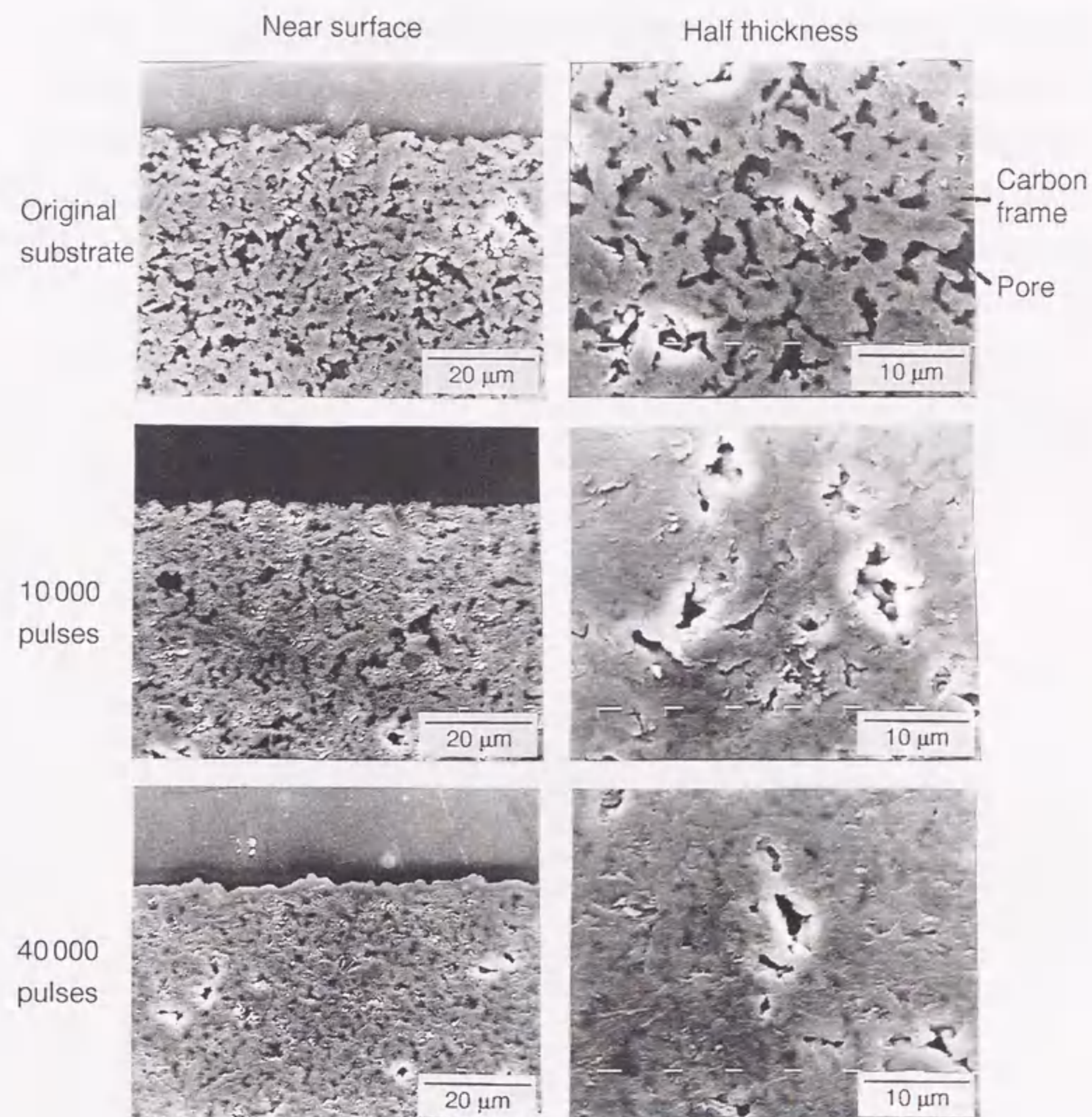


Fig. 4.9 SEM images of the polished cross-section of the sample obtained from the gas system $\text{CH}_4 - \text{H}_2$ at 1025°C . Preform, CZR-1; CH_4 concentration, 50 %, $t_h, 2.0\text{ s}$.

Fig. 4. 10 に、パルス数に対する曲げ強度の変化を示した。メタン-水素系で、温度 1025°C、保持時間 2 秒の場合には、曲げ強度は 2×10^4 パルスまで増加し、90 MPa (基質強度の 2.3 倍) に達したのち一定となっている。強度値が一定となるパルス数は、充填率が飽和するパルス数とほぼ一致している。同じガス系で、温度が 1100°C と高い場合は、得られる強度は 60 MPa と低くなっているが、これは、充填率が低いからである。メタン-窒素系で、1025°C、保持時間 1 秒の場合は、同じ温度のメタン-水素系の試料と充填率がほぼ等しいため、強度もほぼ等しい値が得られている。

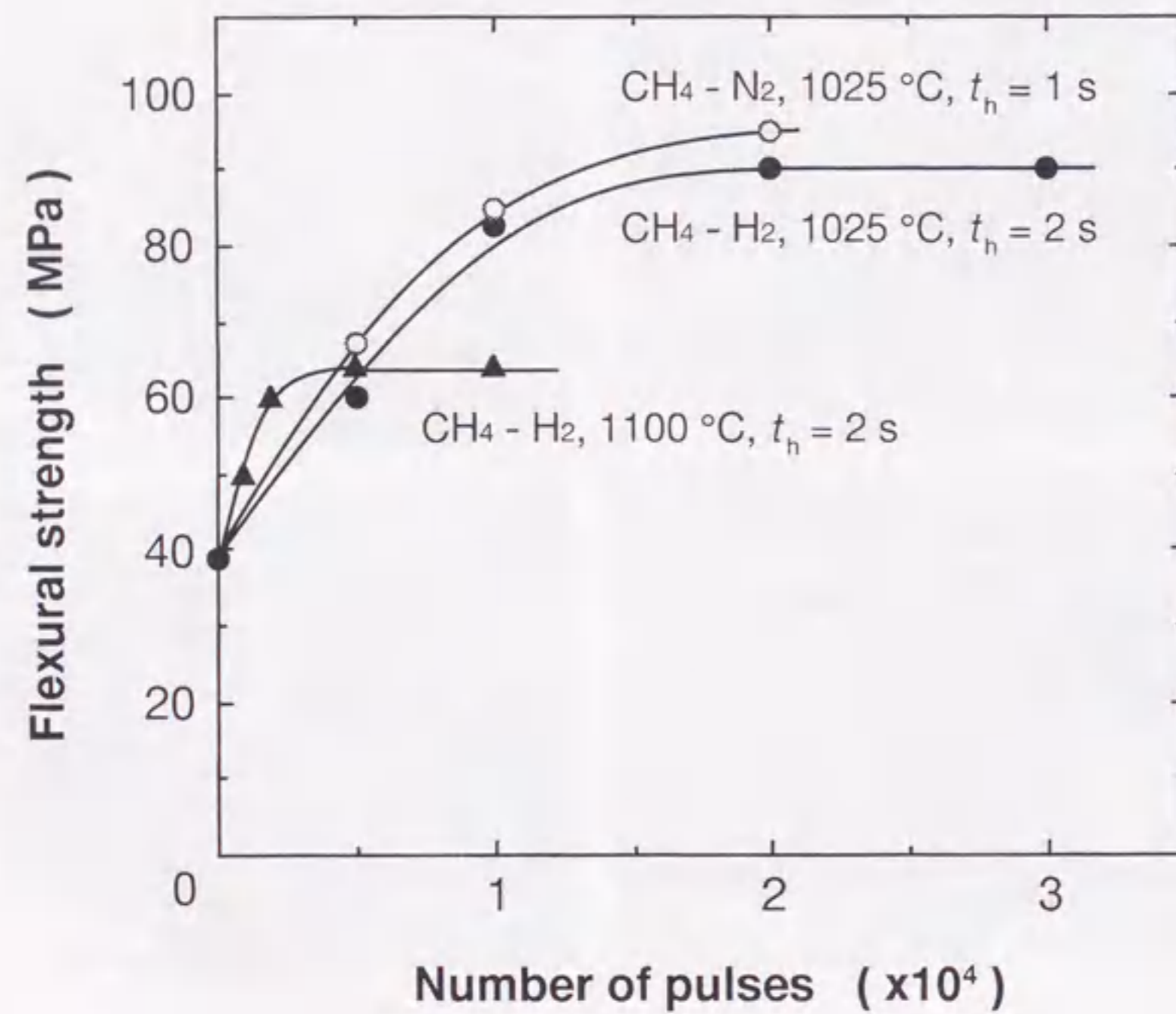


Fig. 4. 10 Relation between flexural strength and number of pulses. Preform, CZR-1; CH₄ concentration, 50 %.

(2) 炭素繊維/SiC 粉体プリフォームへの充填挙動

Fig. 4. 8 で述べたように、温度が高く、保持時間が比較的長い条件では、プリフォーム外表面へパルス CVI 処理の初期の段階で膜が形成されるため、高い充填率を得るのは困難である。しかし、高温での析出物は、結晶性が高いことが予想される。高温で高い充填率を達成するため、炭素繊維/SiC 粉体プリフォームへの熱分解炭素の充填においては、保持時間を 0.4 秒と短く設定した。Fig. 4. 11 に、温度と 2×10^4 パルス後の充填率との関係を示した。メタン-窒素系の場合は、充填率は、1100°C までは、温度の上昇と共に増加するが、それ以上では減少している。1100°C 以上での高温での充填率の減少は、 2×10^4 パルスより前の段階で膜が生成し内部への充填の進行が止まったことを意味している。従って、メタン-窒素系で高い充填率を得るには、温度は 1100°C

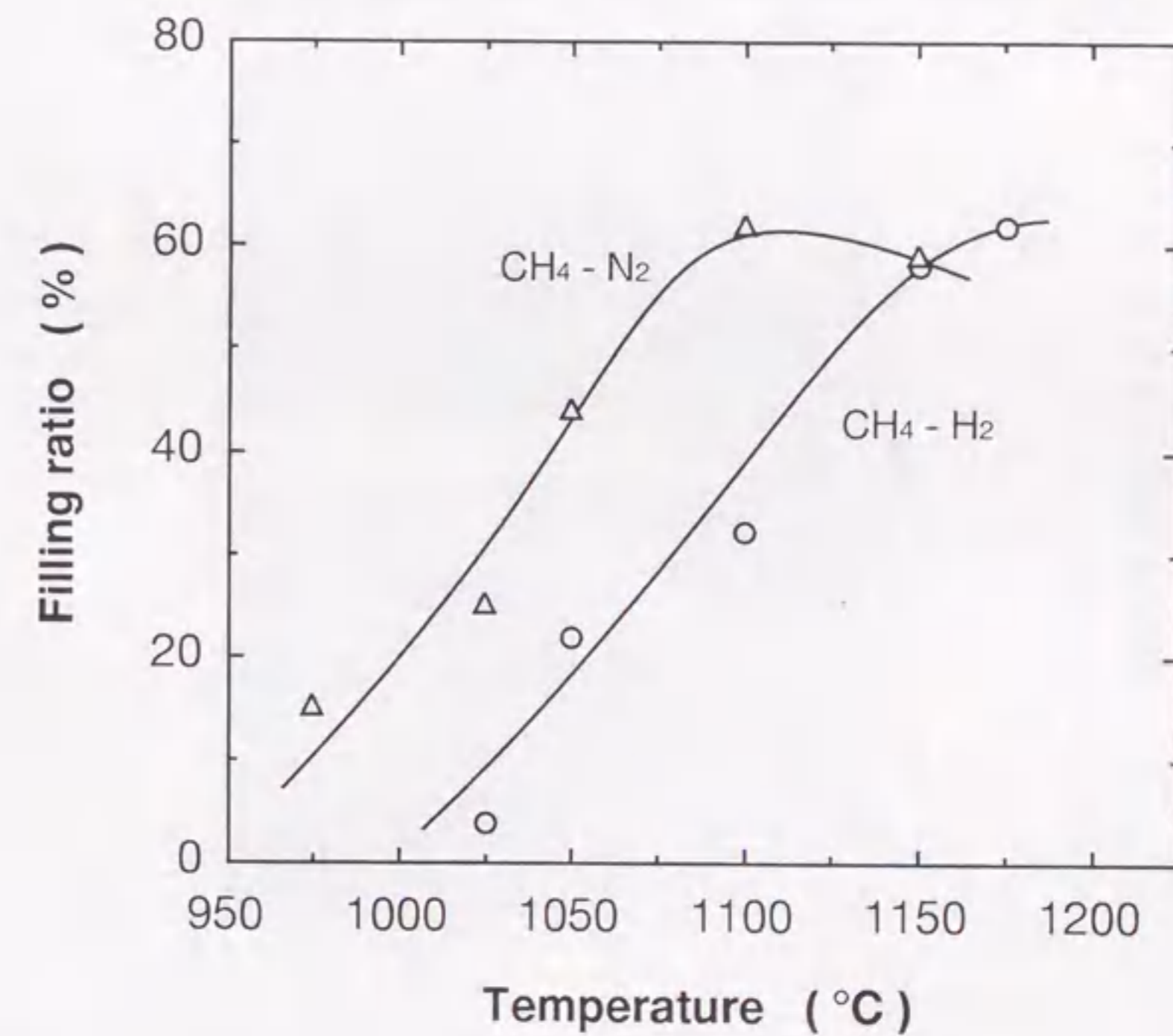


Fig. 4. 11 Relations between temperature and filling ratio of pyrocarbon into 2D-C/SiC particulate preforms. CH₄ concentration, 50 %; t_h , 2.5 s; and number of pulses, 2×10^4 .

以下にする必要がある。一方、メタン-水素系では、メタン-窒素系の場合と同じ充填率が得られる温度は、50~75℃高いことがわかる。Fig. 4. 12には、パルス数に対する充填率の変化を示した。メタン-水素系で温度1150℃の場合は、充填率は、 4×10^4 パルスまで増加し、70%に達した後飽和しているのがわかる。同じ系で温度を1175℃に上昇させると、飽和充填率は減少している。又、温度を1050℃と低くすると、 5×10^4 パルス後でも充填率は増加しているが、1150℃と同程度の充填率を達成するには、長時間の処理が必要と予想される。以上のことから、メタン-水素系で保持時間0.4秒の場合の最適温度範囲は、1100℃程度から1150℃と考えられる。一方、メタン-窒素系で1100℃で得られる飽和充填率は、メタン-水素系で1150℃の場合とほぼ等しい。この結果と、Fig. 4. 11で得られた結果から、メタン-窒素系での最適温度範囲は、メタン-水素系より50℃程度低い、1050℃から1100℃と推定される。

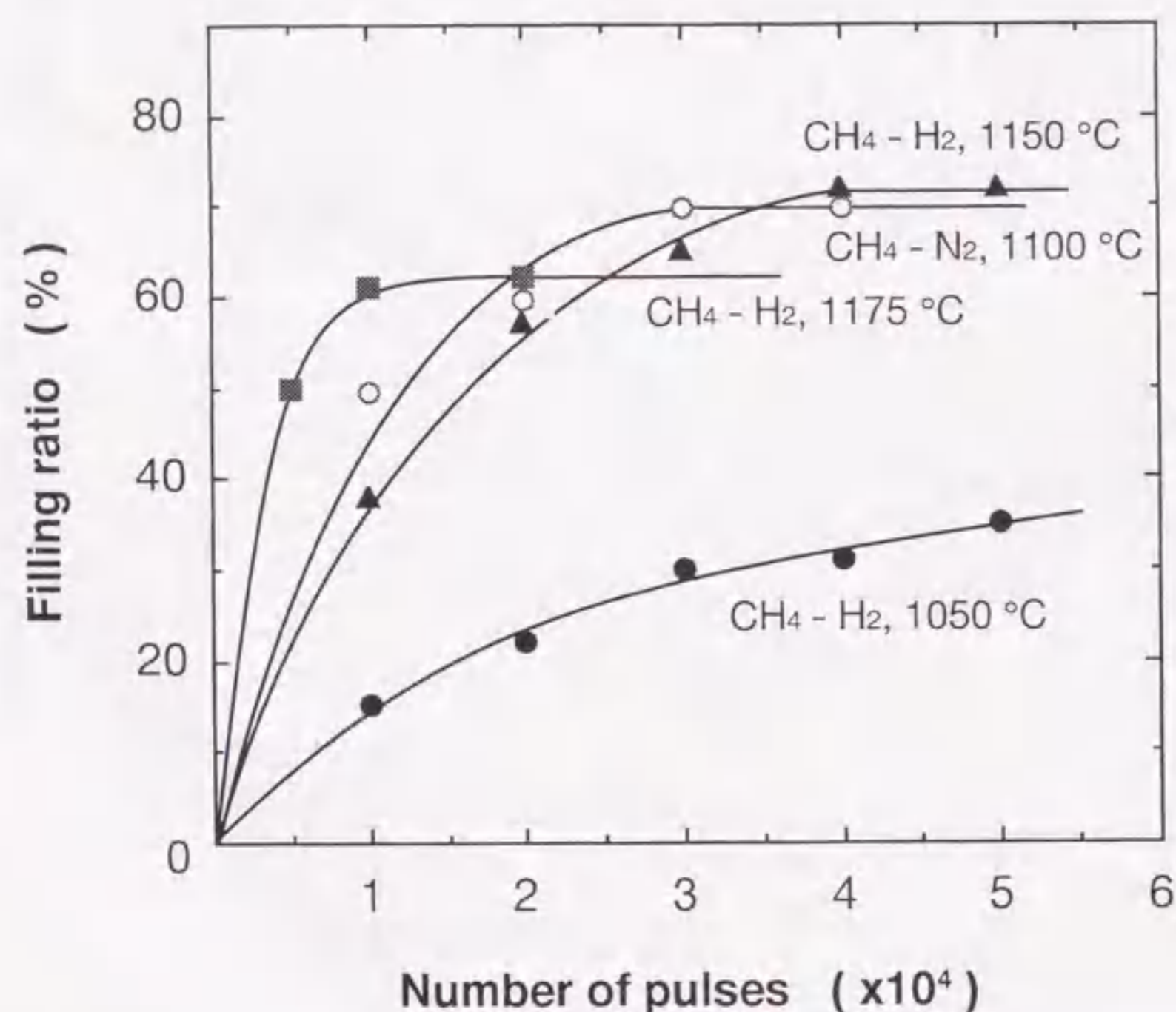


Fig. 4. 12 Relation between number of pulses and filling ratio of pyrocarbon into 2D-C/SiC particulate preform. CH₄ concentration, 50%; t_h , 0.4 s.

メタン-水素系を用いて、1150℃で 2×10^4 パルス処理した試料の断面SEM写真をFig. 4. 13に示す。低倍率写真では、SiC粉体が炭素繊維束間の数百 μm 以上の空隙に充填されている様子が観察される。3章で述べたように、PCVI法では、1パルスあたりの析出物の厚さは0.1 nm以下と見積もられるため、上述のような大きな空隙をマトリックスの析出のみで充填するのは、処理時間上、効率が悪い。SiC粉体のようなフィラーの使用は、プリフォーム内の大きな空隙を充填するのに効果的である。Fig. 4. 13の下の写真は、低倍率写真の矢印の位置の高倍率像であり、炭素繊維層とSiC粉体層との界面を示したものである。両層の界面の密着性は良好である。又、Fig. 4. 14には、種々パルス処理段階での、炭素繊維束内への熱分解炭素の充填状況を示す。(a)、(b)、及び

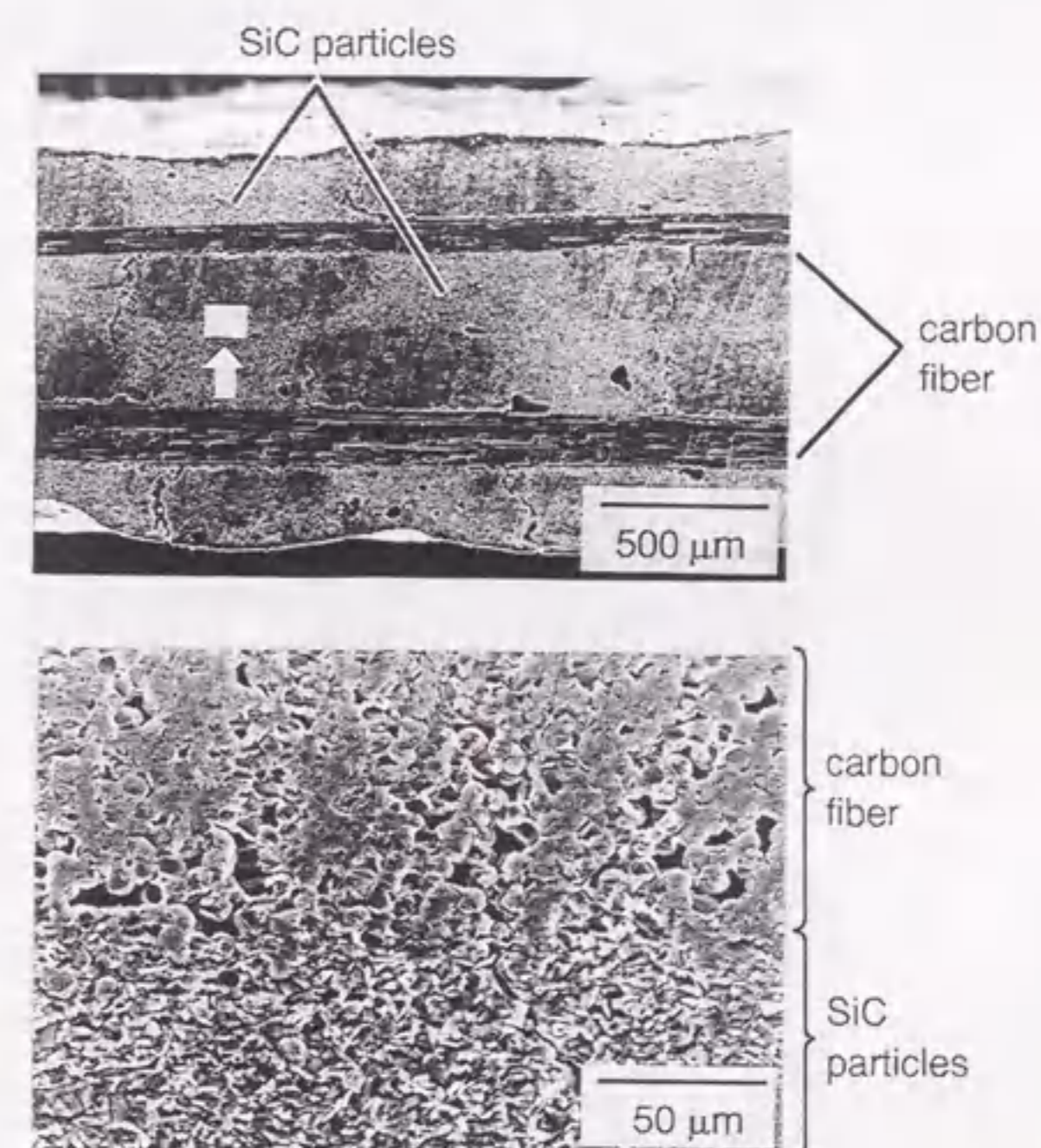


Fig. 4. 13 SEM images of the polished cross-section of the sample obtained at 1150 °C after 2×10^4 pulses from 2D-C/SiC particulate preform. Gas concentration, 50% CH₄ - H₂, t_h , 0.4 s. Arrow shows the interface between SiC particles and carbon fibers.

(c) は、それぞれ、 1×10^4 パルス、 2×10^4 パルス、及び 5×10^4 パルス後の様子を示したものである。 1×10^4 パルスの処理では、炭素繊維上に析出した熱分解炭素の厚さは $1 \mu\text{m}$ 以下と薄く、充填はまだ不十分であるが、パルス数の増加に伴い膜厚が厚くなり、繊維間の空孔が小さくなっているのがわかる。しかし、 5×10^4 パルス後でも $3 \mu\text{m}$ 以下の空孔はまだ残存している。

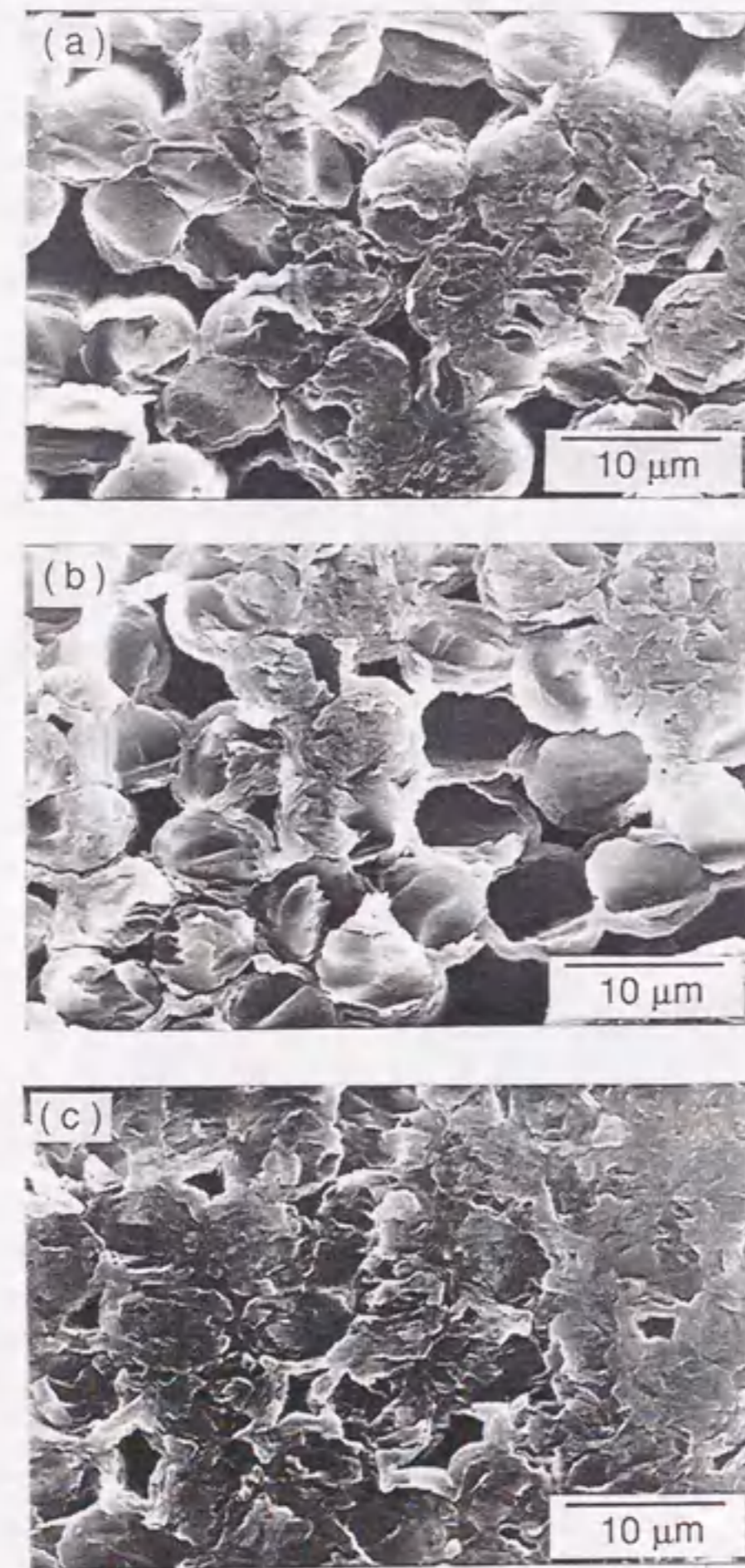


Fig. 4. 14 SEM images of the cross-section of the sample obtained at $1150 \text{ }^\circ\text{C}$ from 2D-C/SiC particulate preform. Gas concentration, 50 % CH_4 - H_2 , t_p , 0.4 s; number of pulses, (a) 1×10^4 , (b) 2×10^4 , and (c) 5×10^4 .

Fig. 4. 15 には、メタン-水素系から $1150 \text{ }^\circ\text{C}$ で得られた試料の曲げ強度とパルス数との関係を示した。曲げ強度は、 2×10^4 パルスまで増加し 125 MPa に達しているが、その後は充填率の飽和により、一定となっているのがわかる。Fig. 4. 16 は、メタン-水素系を用いて $1150 \text{ }^\circ\text{C}$ で 2×10^4 パルス処理した試料の曲げ試験後の破断面を示した SEM 写真である。炭素繊維の引き抜き現象はほとんどみられず、炭素繊維と炭素マトリックスの密着が強固であることが推察される。3章で述べたように、繊維強化により高靱

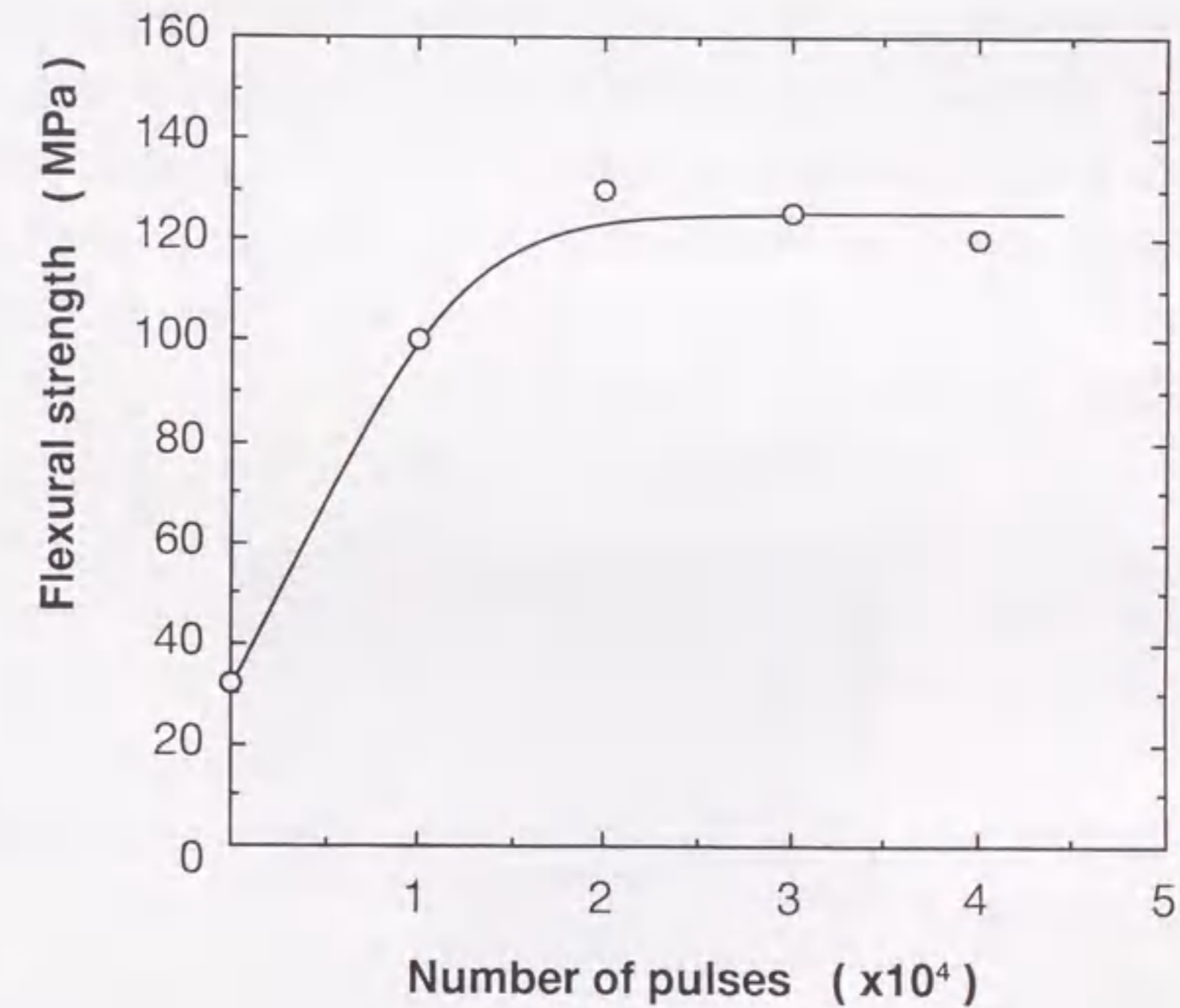


Fig. 4. 15 Relation between flexural strength and number of pulses. Preform, 2D-C/SiC particles; temperature, $1150 \text{ }^\circ\text{C}$; gas concentration, 50 % CH_4 - H_2 ; and t_p , 0.4 s.

性化を図るには、マトリックスと繊維の界面結合があまり強固にならないよう制御する必要がある。本試料では、例えば、繊維とマトリックスの間に中間層を挿入するなどの界面の結合を弱くする必要があると考えられる。又、Kimuraらは、炭素繊維強化炭素の強度は、2400℃以上での熱処理により向上すると報告しており、その理由として、アモルファス状の炭素マトリックスから、炭素繊維のまわりにグラファイトの層状構造が発達し、クラックの進展を屈曲させるためとしている⁸⁹⁾。本試料においても、曲げ強度の改善のためには、高温熱処理が必要と推定される。

(3) 原料ガス系と熱分解炭素の組織との関係

Fig. 4.17の(a)、(b)に、メタン-窒素系から1100℃で析出した熱分解炭素の微構造を、又、(c)にはメタン-水素系から1150℃で析出した熱分解炭素の微構造を示した。なお、写真(a)、(c)は試料の外表面に析出した膜の断面のSEM写真であり、(b)は炭素繊維周辺に析出した膜の断面のSEM写真である。写真(a)、(b)から、メタン-

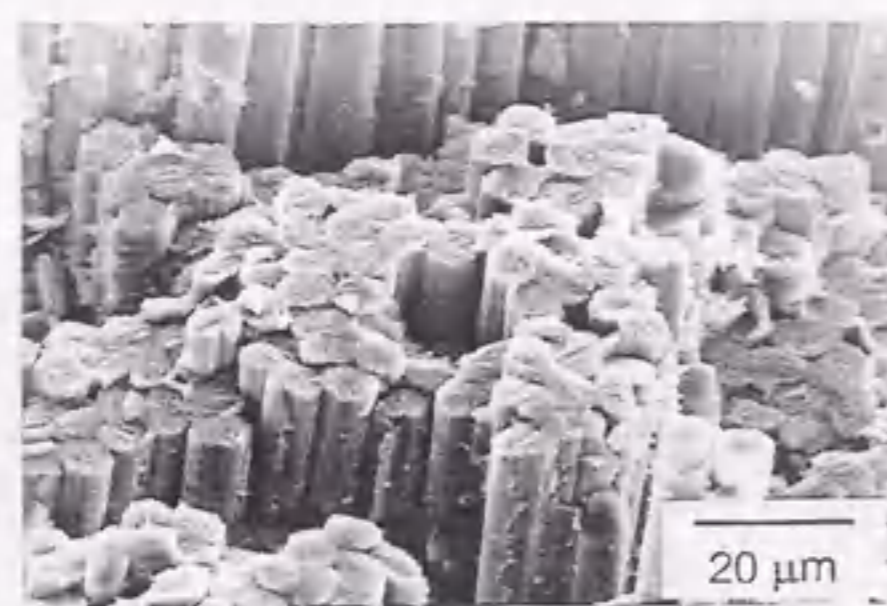
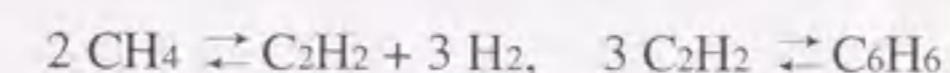


Fig. 4.16 SEM images of the ruptured section of the sample obtained at 1150 °C from 2D-C/SiC particulate preform. Gas concentration, 50 % CH₄-H₂, t_p , 0.4 s; and number of pulses, 2×10^4 .

窒素系から析出した熱分解炭素は、試料表面、あるいは炭素繊維円周方向に平行に配向した層状構造を有していることがわかる。一方、メタン-水素系から析出した熱分解炭素では、層状組織はみられない。4.1節の緒言で述べたように、Liebermanは、炭素析出の気相前駆体としては、ベンゼンに代表される芳香族系と、アセチレン系の2種類であるとし、気相平衡下において前者が多い場合、層状組織を持つ炭素が、後者が多い場合、等方性組織の炭素が析出するというモデルを提唱している。そこで、1100℃での50%メタン-窒素系と、1150℃での50%メタン-水素系に対し、次の気相反応のみを考慮して、気相平衡下でのベンゼン/アセチレン比(C₆H₆/C₂H₂比)を計算した。



その結果、メタン-窒素系では、C₆H₆/C₂H₂比は47となり、ベンゼンのモル分率がアセチレンよりかなり高く、一方、メタン-水素系では、C₆H₆/C₂H₂比は4であり、両者のモル分率は比較的近いことがわかった。従って、Liebermanのモデルに従えば、メタン-窒素系を用いた方が層状組織を持つ炭素が析出しやすいことになり、これは、本実験で得られた観察結果と良く一致しているように思われる。なお、メタン-水素系でも、計算上は、平衡下でベンゼンの方がアセチレンより多いため、層状組織の炭素が析出すると予想されるが、本実験結果では、層状組織ははっきりと観察されなかった。又、Dupelらのメタン-水素系からのPCVI法による熱分解炭素の析出においても、保持時間が短い場合は等方性の組織が観察され、保持時間が長くなると層状組織が現れるという結果が得られている⁹⁰⁾。これには、速度論的な因子が影響しているものと考えられる。Benzingerらは、メタンからの熱分解炭素の析出においては、メタンから直接炭素が析出するのではなく、まずアセチレンに代表されるC₂化合物が生成し、そこからさらにベンゼンに代表されるC₆化合物が生成し、このC₂、及びC₆化合物が前駆体となり炭素が析出するという機構を提唱している⁹¹⁾。このうち、C₂化合物からC₆化合物が生成する反応が律速していると考え、保持時間が短い場合は気相中でアセチレン種がベンゼン種より多く等方性組織の炭素が析出し、保持時間が長くなるとベンゼン種が生成され層状組織の炭素が析出するようになると説明される。

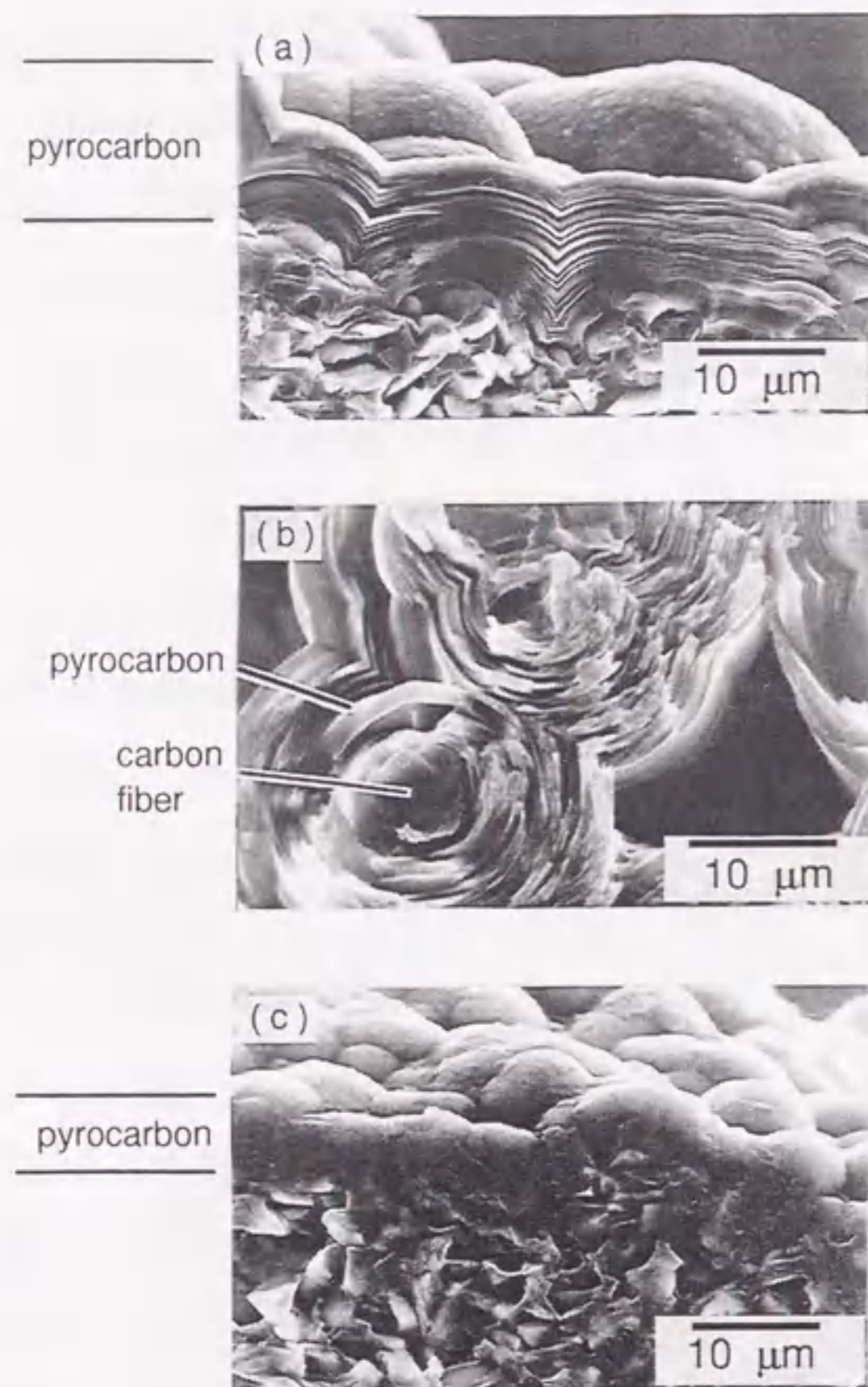


Fig. 4.17 Microstructure of pyrocarbon deposited from gas system $\text{CH}_4 - \text{N}_2$ (a, b) and $\text{CH}_4 - \text{H}_2$ (c). Preform, 2D-C/SiC particles; CVI temperature, (a, b) 1100°C and (c) 1150°C ; CH_4 concentration, 50%; t_h , 0.4 s; number of pulses, (a, b) 4×10^4 and (c) 5×10^4 . Photographs (a) and (c) show the SEM images of the ruptured section near surface, and (b) shows around the carbon fibers at the edge of the preform.

4.3.2 ベンゼン系からの熱分解炭素の PCVI

(1) 多孔質炭素基質への充填挙動

Fig. 4.18 に、 1050°C で 3000 パルス処理後の析出量のベンゼン濃度依存性を示す。析出量は、ベンゼン濃度の増加に伴い増加しているが、8%以上では、気相でのすすの生成がみられ、又、3000パルスの段階で基質表面への膜生成がみられた。外表面での膜形成は、基質内部への原料ガスの浸入を阻害するため、内部へのマトリックス充填のためにはベンゼン濃度は8%以下にする必要がある。本実験においては、プロパンを原料ガスとして用いる系²⁾と比較し、タール状化合物の生成はかなり少なかった。8%ベンゼン-水素原料ガス系からの平衡ベンゼンモル分率を、4.3.1節の図4.4の場合と同様に計算したところ、平衡ベンゼンモル分率は、かなり低い値 (10^{-12} 以下) とな

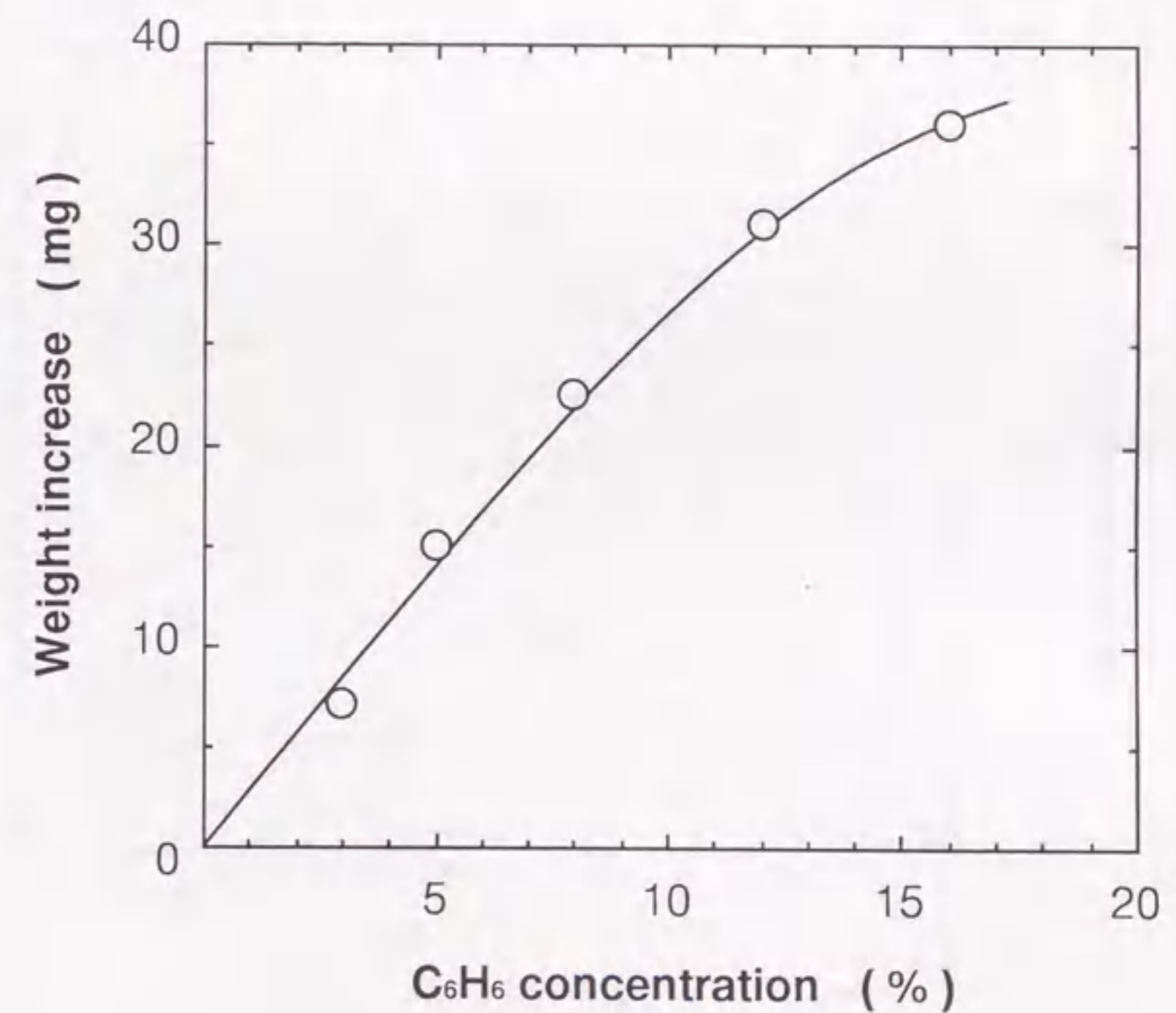


Fig. 4.18 Dependence of weight increase on C_6H_6 concentration. Substrate, CZR-1; gas system, $\text{C}_6\text{H}_6 - \text{H}_2$; CVI temperature, 1050°C ; holding time t_h , 1 s; and number of pulses, 3000.

り、ベンゼンからの固相炭素の析出は熱力学的に非常に容易であることが示唆される。従って、タールのような高分子量化合物の生成はむしろ起きにくいと推定される。

Fig. 4. 19 に、保持時間と析出量との関係を示した。1025°C以下では、保持時間10秒まで析出量は増加しているが、1050°Cでは、5秒以上で析出量はほぼ一定となり、又、1100°Cでは、2秒以上でほぼ一定となり、飽和に達していることがわかる。4. 3. 1節のメタン系の Fig. 4. 6 で述べたように、析出量の飽和は、プリフォーム近傍の原料ガスがすべて反応を完結していることを意味し、このような条件では、プリフォーム外表面への膜生成が顕著になり、プリフォーム内部へのガス浸入を阻害するため、CVIの目的には好ましくない。従って、保持時間は、少なくとも析出量が飽和に達するより

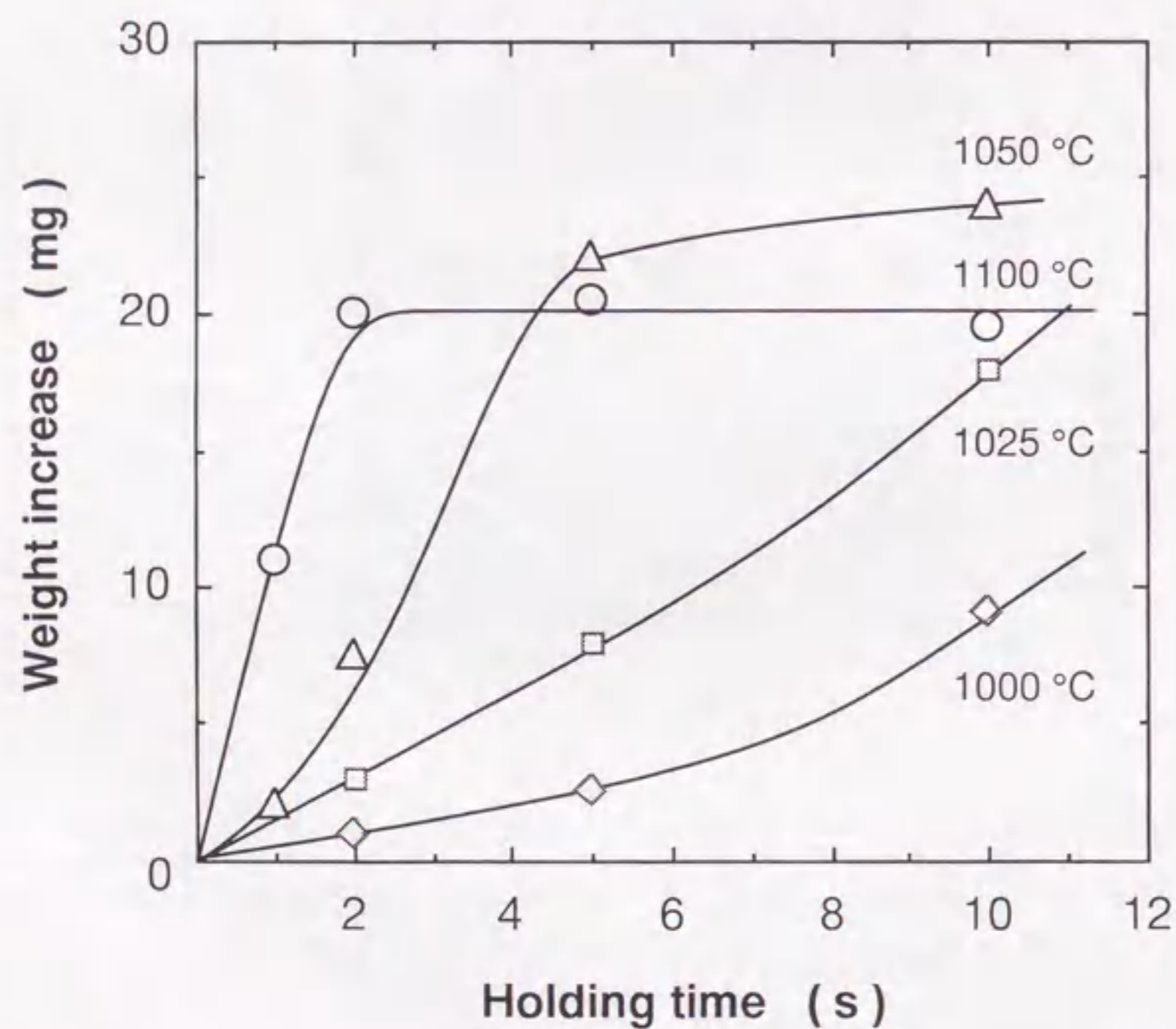


Fig. 4. 19 Relation between weight increase and holding time. Substrate, CZR-1; gas concentration, 3 % C₆H₆ - 53 % H₂ - 44 % N₂; and number of pulses, 1000.

短い時間、つまり、温度が1050°Cの場合は5秒以下、1100°Cでは2秒以下に設定する必要がある。

Fig. 4. 20 に、1050°Cで処理した試料の充填率と曲げ強度の、パルス数に対する変化を示す。充填率は、1x10⁴パルスまで増加し65%に達しているが、その後は基質外表面での膜生成により、一定となっているのがわかる。なお、充填率65%は、残存空孔率10%に相当する。又、充填率の飽和に対応して、曲げ強度も、90MPa (処理前の基質の強度の2.3倍) に達した後、一定となっているのがわかる。

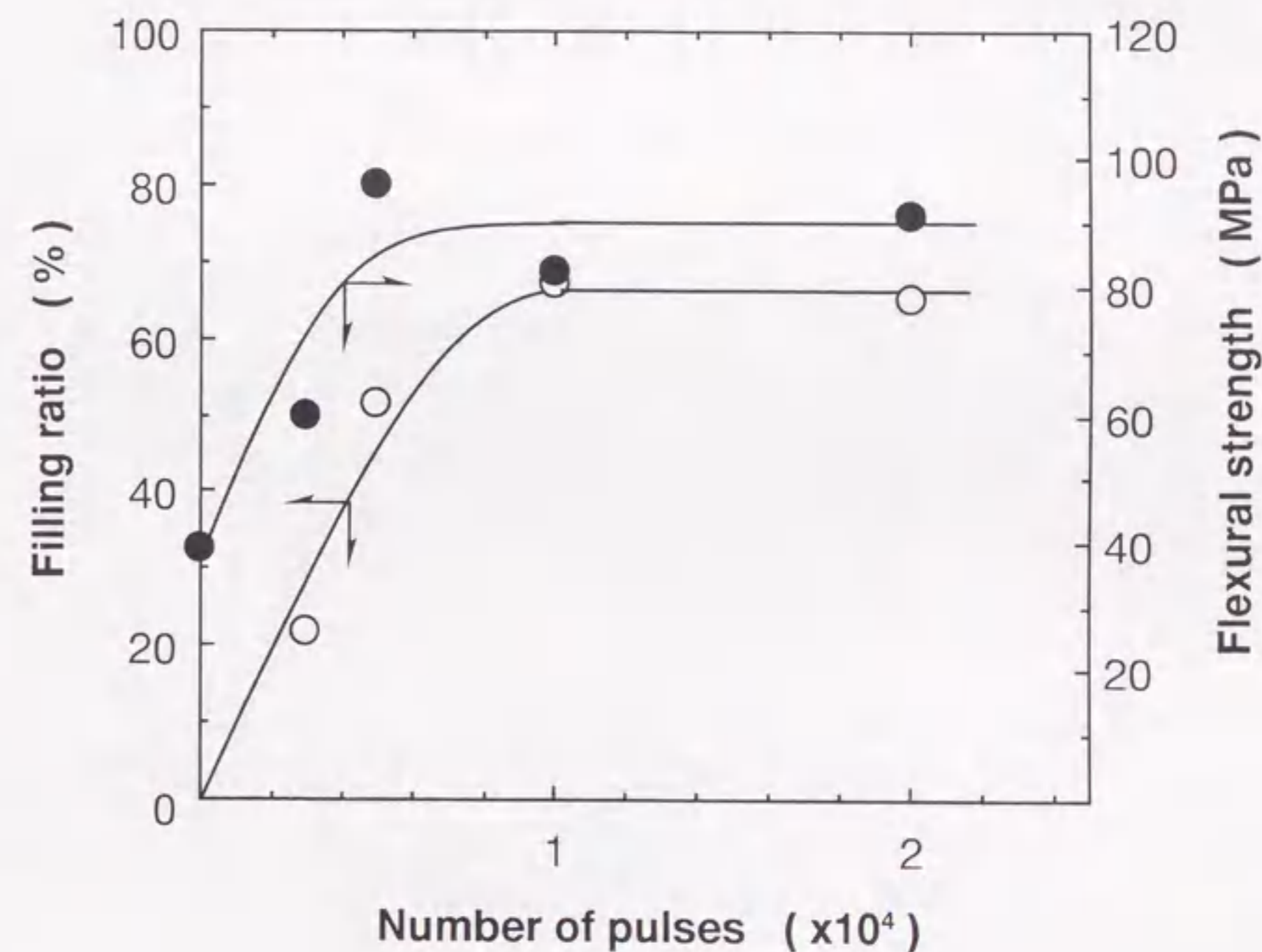


Fig. 4. 20 Dependence of filling ratio and flexural strength on number of pulses. Substrate, CZR-1; gas concentration, 3 % C₆H₆ - 53 % H₂ - 44 % N₂; CVI temperature, 1000 °C; and holding time t_h , 2 s.

(2) 炭素繊維/SiC 粉体プリフォームへの充填挙動

Fig. 4. 21 に、CVI 温度と、 2×10^4 パルス後、及び 5×10^4 パルス後の充填率との関係を示した。 2×10^4 パルス処理した段階では、充填率は、温度の上昇と共に増加しているのがわかる。次に、パルス数を 5×10^4 に増加させると、 1050°C 以下では、パルス数の増加により充填率も増加しているが、 1100°C では、充填率の変化はみられない。この結果は、 2×10^4 パルスより前の段階で膜が生成し内部への充填の進行が止まったことを意味している。従って、高い充填率を得るには、温度は 1050°C 以下にする必要がある。

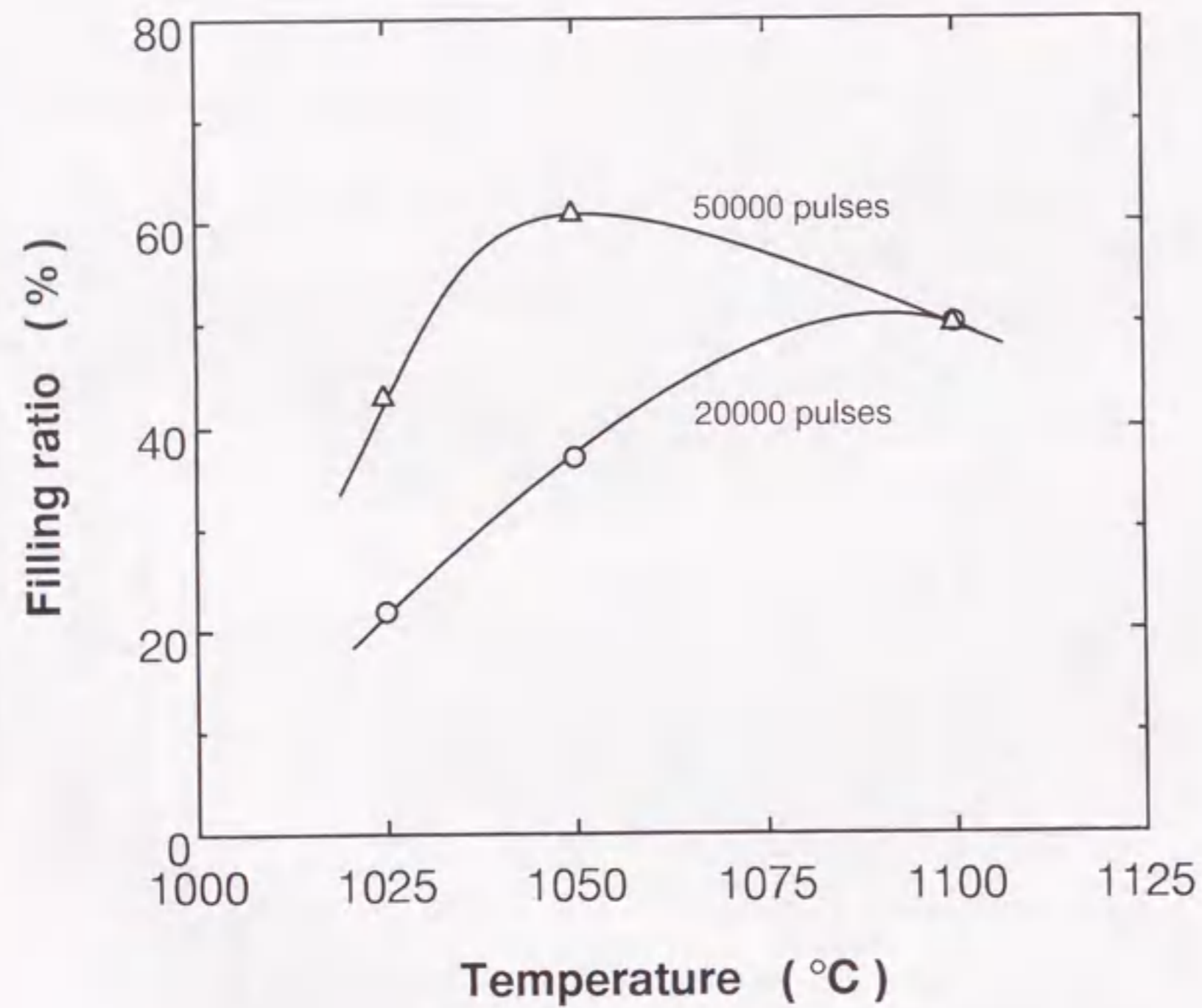


Fig. 4. 21 Relations between temperature and filling ratio of pyrocarbon into 2D-C/SiC particulate preforms. Gas concentration, 3 % C_6H_6 - 53 % H_2 - 44 % N_2 ; holding time t_h , 0. 5 s.

Fig. 4. 22 には、種々の温度、及びベンゼン濃度における、パルス数に対する充填率の変化を示した。温度 1000°C でベンゼン濃度 7% の場合は、充填率は、 4×10^4 パルスまで増加し、75% に達した後飽和しているのがわかる。飽和充填率は温度の上昇と共に減少し、 1100°C では、濃度を 5% と小さくし析出速度を遅くしたにもかかわらず、飽和充填率は 50% と低い。一方、 1000°C より低温で、ベンゼン濃度が 3% 以下の場合、析出速度がかなり遅く処理に長時間を要した。又、濃度 8% 以上では、すすの生成がみられた。従って、ベンゼン系での、最適温度範囲、及び濃度範囲は、それぞれ、 1000°C ~ 1050°C 、及び 3~7% と考えられる。

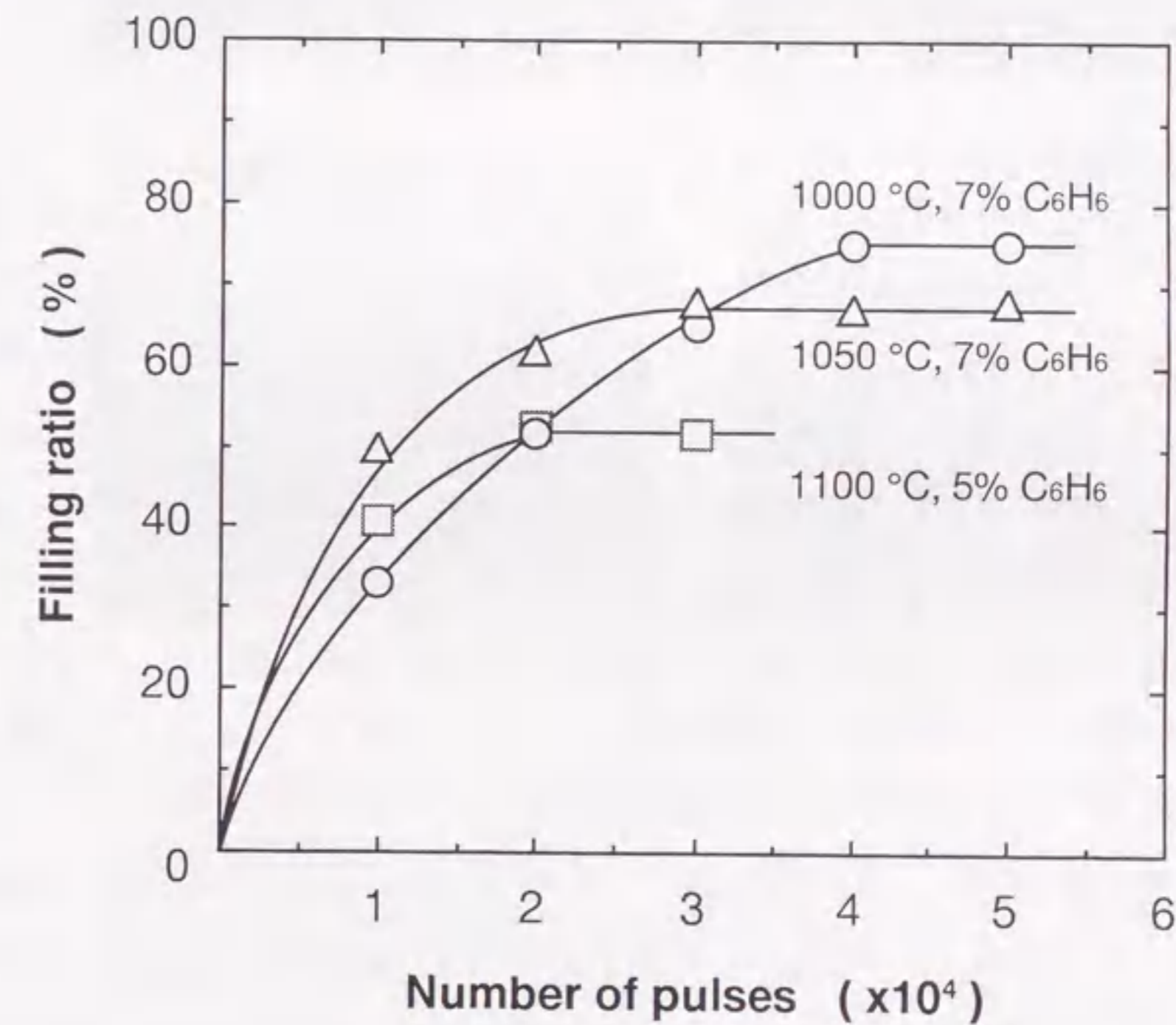


Fig. 4. 22 Relations between number of pulses and filling ratio of pyrocarbon into 2D-C/SiC particulate preforms. Gas system, C_6H_6 - H_2 ; and holding time t_h , 0. 5 s.

Fig. 4. 23 には、1050℃で 1×10^4 パルス (a, b)、及び 5×10^4 パルス (c, d) 処理後の試料の断面 SEM 写真を示した。ここで、写真 (b)、(c) は、試料表層部の像であり、(d) は、試料中心部での炭素繊維束の部分の像である。低倍率写真 (a) では、SiC 粉体が炭素繊維束間の数百 μm 以上の空隙に充填されている様子を示している。SiC 粉体ファイラーの効果は前述のとおりである。写真 (b) から、 1×10^4 パルスでは、マトリックスの充填はまだ不十分であることがわかるが、プリフォーム外表面での膜生成はみられないのでパルス数を増加させれば充填はさらに進行すると考えられる。 5×10^4 パルス処理すると、写真 (d) で示したように、炭素繊維間に熱分解炭素が緻密に充填される。しかし、写真 (c) からわかるように、外表面での膜生成がみられるため、これ以上の内部充填は進行しない。又、写真 (c)、及び (d) より、ベンゼン系から析出した熱分解炭素は層状組織を持つことがわかる。これは、前述の Lieberman のモデルから予想される結果に良く一致している。

Fig. 4. 24 には、試料の曲げ強度とパルス数との関係を示した。1000℃では、曲げ強度は、 4×10^4 パルスまで増加し 150 MPa に達しているのがわかる。それ以上のパルス数では、充填率が 75% で飽和するのに対応し、強度も一定となっている。又、1100℃では、充填率が 50% と低いため、得られる強度も 110 MPa と低い。一方、前述のように、メタン-水素系から得られた試料の場合は、充填率は、ベンゼン系で 1000℃の場合とほぼ等しく 72% であるにもかかわらず、曲げ強度は 125 MPa とベンゼン系から得られた試料より若干低い。この理由として、析出した熱分解炭素の組織が、ベンゼン系では炭素繊維円周に平行に配向した層状であるのに対し、メタン-水素系では等方的であることが考えられるが、現時点では確証は得られていない。ただし、マトリックスが等方性組織の複合材は、層状組織に比べて、破壊挙動は脆性的であるという報告はみられる⁹⁾。又、Fig. 4. 23 の写真 (d) で示したように、炭素繊維の引き抜き現象はほとんどみられず、炭素繊維と炭素マトリックスの密着が強固であることが推察される。本試料では、例えば、繊維とマトリックスの間に中間層を挿入するなどの界面の結合を弱くする必要があると考えられる。

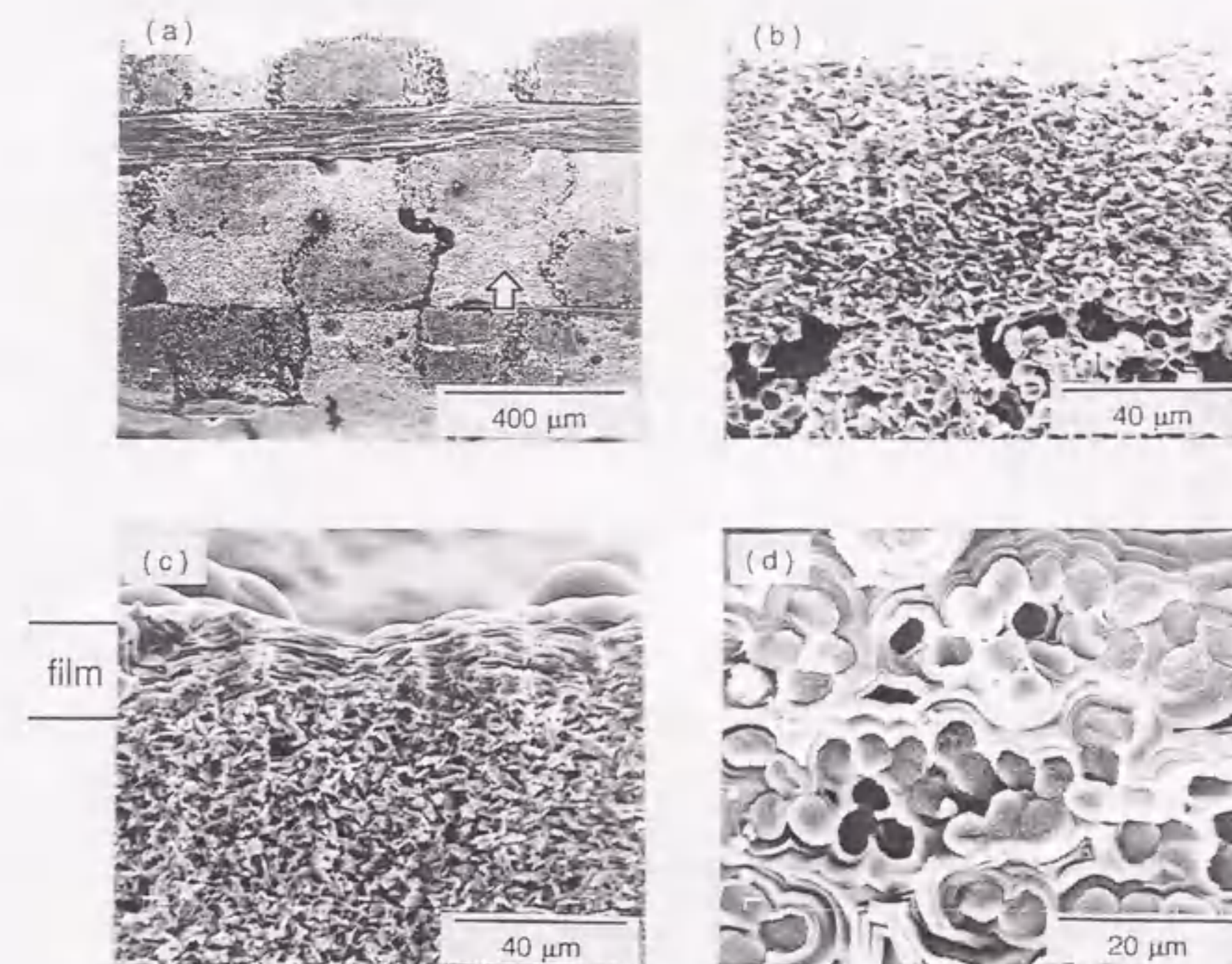


Fig. 4. 23 SEM images of the cross-section of the samples obtained at 1050 °C after 1×10^4 (a, b) and 5×10^4 (c, d) pulses from 2D-C/SiC particulate preform. Gas concentration, 3 % C_6H_6 - 53 % H_2 - 44 % N_2 ; holding time t_h , 0.5 s. Photographs (b) and (c) show the images near surface, and (d) shows that at half thickness. Arrow on photograph (a) shows the filler of SiC particles.

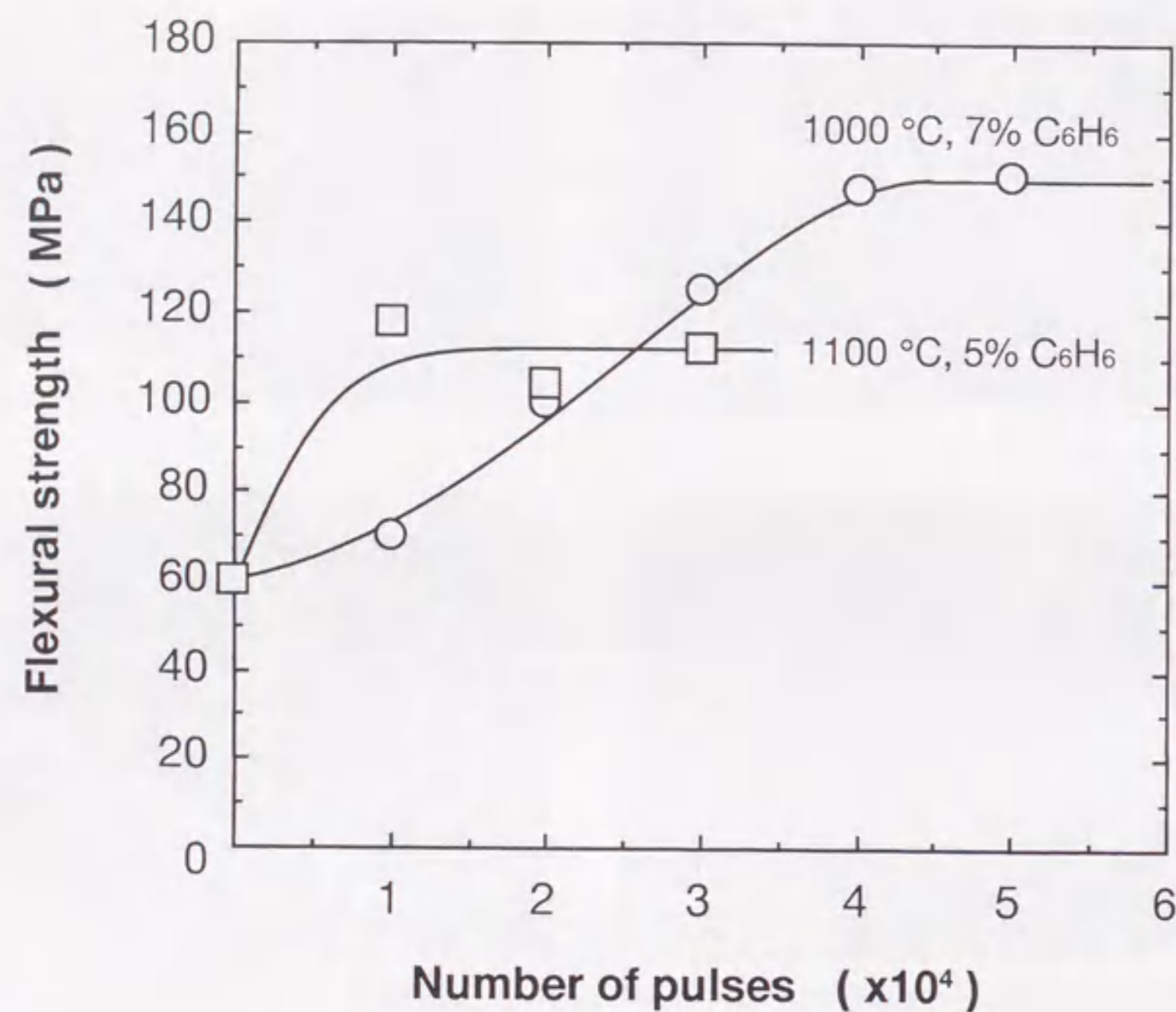


Fig. 4. 24 Relation between flexural strength and number of pulses. 2D-C/SiC particulate preform, gas system, C₆H₆ - H₂; and holding time t_h , 0.5 s.

3.4 結論

メタン-水素系、メタン-窒素系、及びベンゼン-水素-窒素系を原料ガスとして用いたPCVI法による、多孔質炭素基質、及び炭素織布/SiC粉体プリフォームへの熱分解炭素マトリックスの充填プロセスについて検討した結果、以下の結論を得た。

- (1) 基質外表面での膜生成を抑制し、基質内部への熱分解炭素の充填を進行させるには、保持時間を短く設定する方が好ましい。特に、析出速度が速い条件の場合ほど短くする必要がある。
- (2) 50%メタン-水素系で、保持時間を0.4秒に設定した場合、比較的短時間(5x10⁴パルス、つまり25時間程度)で、高いマトリックスの充填率を得るための最適温度範囲は、1100~1150℃であった。又、50%メタン-窒素系のそれでは、1050~1100℃であった。
- (3) ベンゼン系での最適CVI条件は、温度1000~1050℃、ベンゼン濃度3~7%であると考えられた。
- (4) 前記条件でPCVI処理を行うことにより、原料ガス系に依らず、炭素織布/SiC粉体プリフォームへの熱分解炭素の充填率は70~75% (残存空孔率7.5~10%)に達した。又、曲げ強度は、50%メタン-水素系の場合は125MPa、ベンゼン系の場合は150MPaであった。
- (5) 50%メタン-窒素系、及びベンゼン系から析出した熱分解炭素は、層状組織を有していた。一方、50%メタン-水素系では、層状組織はみられなかった。

第5章 高通気性多孔質 SiC の作製

5.1 緒言

数 μm 以上の空孔を持つ多孔質セラミックス成形体は、例えば、蜂の巣状の規則的な貫通孔を有したハニカム構造体とすることで、自動車排ガス浄化用の高温触媒担体として実用化されており⁹⁸⁾、又、耐熱フィルターとして、ディーゼルエンジンから排出される粒子状物質の除去、あるいは石炭ガス化複合発電での高温集塵等への適用が期待されている⁹⁹⁻¹⁰²⁾。耐熱フィルター用素材のうち、SiCは、耐熱性、高温高強度、耐食性等の特性を有することより、最も有望な材料の一つとされている¹⁰³⁾。多孔質 SiC 成形体をフィルターや触媒担体として応用する場合、適切な細孔径分布になるように制御しながら、高い通気性、つまり低圧力損失特性を得るために、成形体のかさ密度を小さくし、空孔率を大きくする必要があり、そのためには、成形体内の細孔間の壁を薄くした薄壁構造とすることが有利となる。多孔質 SiC の作製方法として、適当な粒度の原料粉体を有機質バインダーとともに混合し、成型、焼成する方法があるが¹⁰²⁾、この焼結法では、細孔壁の厚さを 100 μm 以下にするのは困難であり、従って、かさ密度の低減にも限界がある。又、焼結法で作製した多孔質 SiC は、耐熱衝撃性がそれほど高くなく、繰り返し使用には問題があることが指摘されている¹⁰⁴⁾。

CVI法は、3章、及び4章で述べてきたように、炭素繊維や SiC 繊維等の多孔質繊維プリフォーム内の細孔に気相から耐熱マトリックスを充填し、耐熱複合材料を作製する手法として開発されてきている。耐熱複合材料の作製においては、できるだけ緻密にマトリックスを充填することに主眼が置かれているが、この CVI 法において、高い空孔率を有するプリフォームを選定し、その細孔内壁に、SiC 薄膜が適当な厚さ析出した段階で充填を終了すれば、薄壁構造の高通気性成形体が作製可能と考えられる。Sugiyama らは、空孔率 65% の多孔質炭素に、PCVI 法で SiC を部分充填 (1st PCVI) した後、酸化処理で基質炭素を取り除き、さらに、残存した SiC スケルトンに再度 PCVI 処理 (2nd PCVI) することで、低比重 SiC 成形体を作製している⁷⁴⁾。

一方、炭素繊維や Nextel 繊維等のセラミックス繊維をプリフォームに用いて、CVI 法により、繊維状構造の SiC フィルターを作製した報告がある¹⁰⁴⁻¹⁰⁶⁾。繊維状 SiC 成形体は、繊維間が点 (point-to-point) で結合されることより構造上柔軟となり、高い熱衝

撃性を有する利点があるが、用いられたセラミックス繊維は高価であり、フィルターの製造コストが高くなる問題点がある。これに対し、例えば、綿繊維やセルロース短繊維等を炭化すれば、簡単に低コストの繊維プリフォームを得ることが可能である。Fig. 5.1 に、炭化繊維プリフォームからの繊維状多孔質 SiC の作製工程を模式的に示す。まず、炭化繊維プリフォーム (a) に PCVI によって SiC を部分充填 (1st PCVI) することで、SiC 被覆繊維 (b) を作製する。その後、空气中で酸化処理し、基質炭素が酸化除去されなければ、あるいは除去されても強度の低下が小さければこのままフィルターとして使用でき、又、炭素が燃焼し、強度が不足ならば炭素を燃焼させた後の中空繊維状 SiC スケルトン (c) に、再度 PCVI (2nd PCVI) を行えばよい。又、PCVI 法では、原料ガスがプリフォーム内部に瞬時に充填されるので、プリフォーム内の位置によらず均一な膜厚の SiC を析出させることができるものと期待される。

本章では、綿布炭化物、脱脂綿炭化物、セルロース短繊維炭化物、及び再生紙解離短繊維炭化物からなる各炭化繊維プリフォームに、PCVI 法によって SiC を部分充填することによる繊維状多孔質 SiC の作製プロセスについて検討し、プリフォーム種類、及び PCVI 条件と、得られる多孔質 SiC の物性 (空孔率、細孔径分布、圧力損失、強度等) との関係性を明らかにし、又、繊維状多孔質 SiC の空孔率と、細孔サイズ、及び圧力損失との関係性の定量的評価を試みた。

5.2 実験方法

5.2.1 プリフォームの作製

用いた炭化繊維プリフォームを、その原料繊維の種類から、便宜上、綿布炭化物、脱脂綿炭化物、セルロース短繊維炭化物、再生紙解離短繊維炭化物プリフォームと呼ぶこととする。綿布炭化物、及び脱脂綿炭化物プリフォームの場合は、それぞれ、市販綿布 (フランネル)、及び水に浸した脱脂綿を、ロール状にきつく巻き成型し石英管に挿入した。又、セルロース短繊維炭化物、及び再生紙解離短繊維炭化物プリフォームは、市販ろ過用セルロース粉末 (繊維長さ分布、70~150 μm)、あるいは再生紙繊維 (水中、100°C で煮沸することで短繊維に解離) を水に分散させ、PVA 系バインダーを 0.3 wt% 加えスラリー状にしたものを、ガラス管に充填しプレスすることで成型した。これら成型物を乾燥後、Ar 中、1000°C で、4 時間保持し炭化した。各炭化繊維プリ

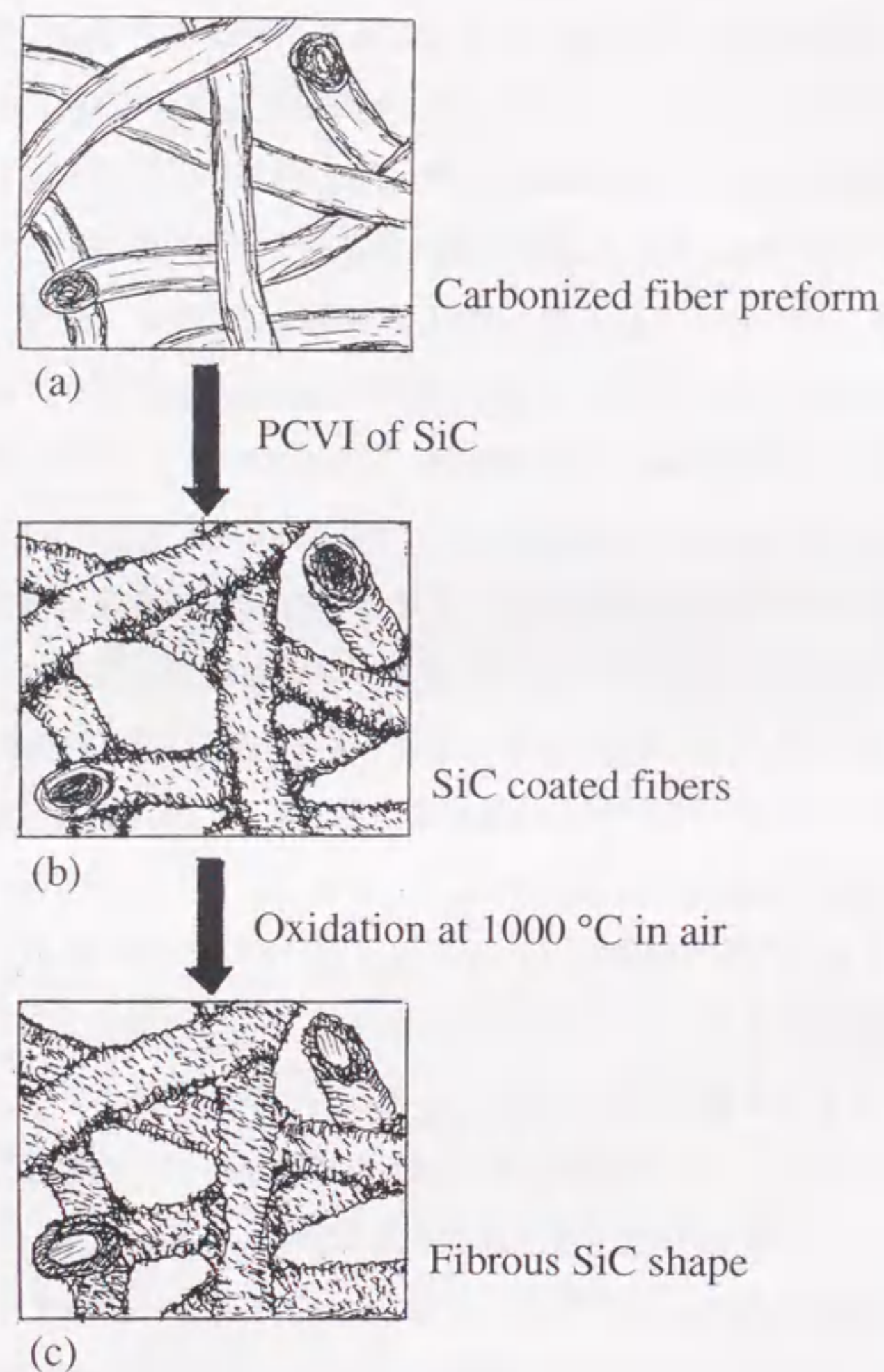


Fig. 5.1 Preparation procedure of highly porous SiC shape.

フォームの形状、及び空孔率を Table 5.1 に示す。なお、セルロース短繊維、及び再生紙短繊維炭化物プリフォームにおいて、H-type はプレス圧 0.7 MPa を加え成型したが、L-type の場合はプレスを行っていない。

Table 5.1 Dimension and porosity of carbonized fiber preforms

Preform	Dimension (mm)	Porosity (%)
Carbonized cotton cloth	$\phi 10 \times l 20$	95
Carbonized cotton wool	$\phi 10 \times l 5 - 15$	90
Carbonized cellulose-powder		
H-type	$\phi 9 \times l 5 - 15$	88
L-type	$\phi 9 \times l 5 - 15$	93 - 94
Carbonized recycled-paper		
H-type	$\phi 9 \times l 15$	87
L-type	$\phi 8 \times l 15$	95

5.2.2 PCVI 条件

PCVI 装置は、3章で用いたものと同様である。リザーバー内に充填した原料ガス $\text{SiCl}_4\text{-CH}_4\text{-H}_2$ を、0.7kPa 程度以下まで真空引きした反応管内に 0.1MPa 程度まで瞬時的 (0.1 秒) に導入し、ここで所定時間保持 (保持時間) の後、再度、反応管内を真空引き (1.5 秒) した。これを 1 パルスとしてサイクルを繰り返した。原料ガス濃度、温度、保持時間は、本文中、特に断りのない限り、綿布炭化物プリフォームの場合は、それぞれ、 SiCl_4 (4%) - CH_4 (8%)、1150°C、0.3 秒とし、他のプリフォームの場合は、 SiCl_4 (4%) - CH_4 (4%)、1100°C、0.4 秒とした。

5.2.3 試料評価

試料の空孔率 (ϵ) は、以下の式より計算した。

$$\epsilon = \epsilon_0 \{1 - (V_{\text{SiC}}/V_0)\} \quad (1)$$

ここで、 ϵ_0 ：プリフォームの初期空孔率（体積分率）、 V_{SiC} ：析出した SiC の体積、 V_0 ：プリフォームの初期空孔体積であり、 V_{SiC} 、及び V_0 は、SiC、及び炭素の密度を、それぞれ 3.1、及び 1.8 g cm³ として、計算し求めた。

円柱状試料軸方向の引張・圧縮強度、及び三点曲げ強度を室温において測定した。引張試験では、円柱状試料の両端に金属片を接着させて試験片とし、又、曲げ試験では、円柱状試料から 3 × 10 × 2 mm³ の試験片を切り出し測定した。

圧力損失は、試料軸方向に室温で空気を流通させた場合の試料通過前でのガス圧力と大気圧との差から求めた。

細孔径分布は、バブルポイント法 (ASTM F316) によって測定した。この方法では、乾燥試料と、細孔に液体（本実験ではウンデカンを使用）を浸透させた試料（濡れ試料）に空気を流通させ、その圧力と流量の関係を測定する。このとき、濡れ試料では、圧力が、液体と細孔壁との間の表面張力に打ち勝ったとき空気が流通する。この圧力と細孔径が反比例の関係にあることから、その圧力に対応する孔径を見積もることができる。ある圧力で、乾燥試料を通過する空気流量に対する、濡れ試料での流量の比を求めることで、空気が通過している細孔の割合、すなわちある孔径より大きい細孔の体積分率が計算される。さらに、濡れ試料での流量が、乾燥試料の流量の半分になるときの圧力から、試料内細孔の平均孔径を求める。

試料表面積は、BET 法にて測定した。又、酸化処理は、試料を 1000°C の空気流中に保持することで行った。

5.3 結果

5.3.1 CVI 温度、及び保持時間の SiC 充填挙動への影響

Fig. 5.2 に、綿布炭化物プリフォームへの SiC 析出量の温度依存性を示す。析出量は、温度上昇と共に増加しているが、1175°C 以上の条件では、CVI の初期段階でプリフォーム外表面への膜形成がみられ、プリフォーム深部への原料ガスの浸入を阻害す

るため、好ましくない。一方、1075°C 以下では、析出速度の急激な減少がみられるが、これは、SiC 析出のための前駆体となる SiH₂Cl₂、SiHCl₃ や SiCl₂ の生成速度が低下することに起因すると思われる¹⁰⁷⁾。析出速度が極端に低いと、所定の SiC の充填を行うのに長時間を要し、さらに、3 章でも述べたように、1075°C 以下では Si が共析出する問題もある。したがって、適切な温度範囲は、1075°C から 1150°C であるとみなされる。Fig. 5.3 は、処理前の脱脂綿炭化物プリフォーム、及び 1100°C で 5000、及び 20000 パルス処理した試料の XRD 回折パターンを示したものである。処理後の試料には、β-SiC と同定されるブロードなピークのみが観察されている。

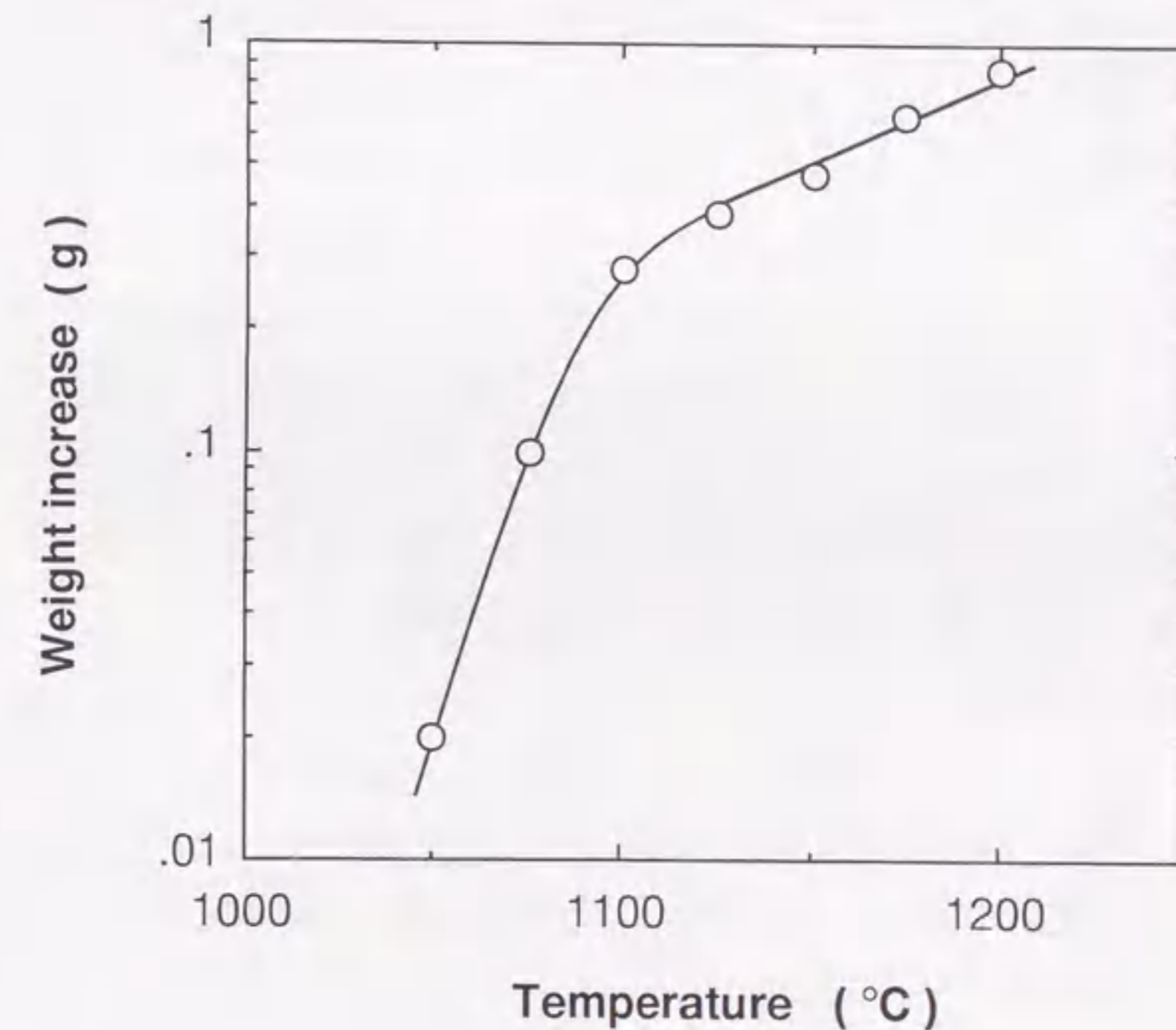


Fig. 5.2 Temperature dependence of weight increase. Preform, carbonized cotton cloth; holding time, 1.0 s; number of pulse, 10000.

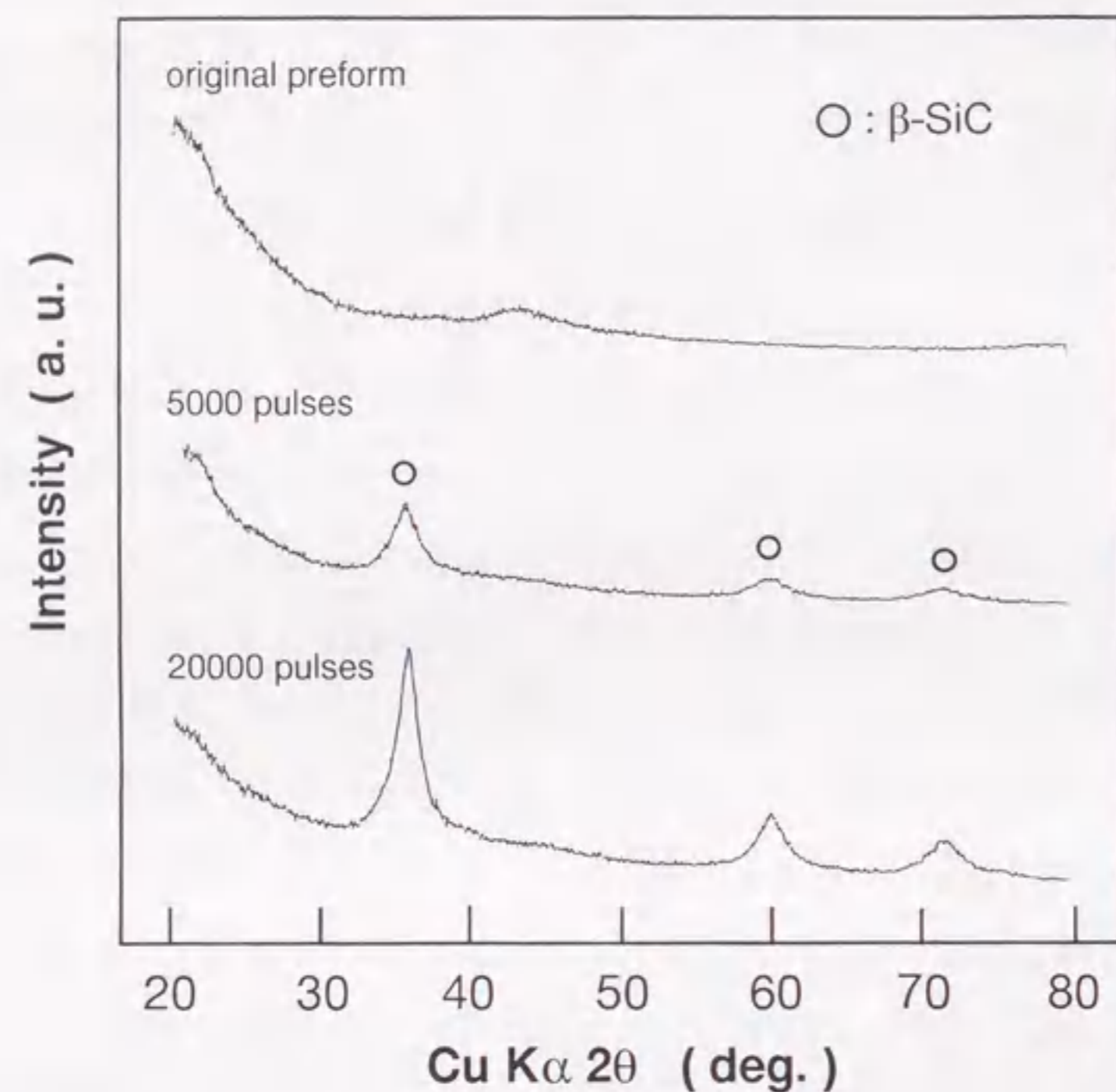


Fig. 5.3 XRD patterns of the cross-section of the original preform and the infiltrated samples. Preform, carbonized cotton wool; CVI temperature, 1100 °C; holding time, 0.4 s.

次に、各炭化繊維プリフォームにSiCを部分充填した試料の構造をFig. 5.4に示す。綿布、脱脂綿、及びセルロース短繊維炭化物プリフォームから得られた試料では、直径5~10 μm程度の繊維がお互いに絡み合った構造であることがわかる。綿布の場合では繊維束が織ってあるため、又、脱脂綿の場合は円周方向にきつく巻き上げてプリフォームを作製したため、繊維の配向に規則性がみられるが、セルロース短繊維の場合はその配向はランダムである。再生紙の繊維は他の繊維に比較し形状が扁平である。これは、再生紙の製造の際、繊維が押しつぶされるためと推定される。セルロース短繊維、及び再生紙短繊維プリフォームにおいて、H-typeはプレス成型を行っているため、L-typeに比較し繊維がより緻密に充填されている。

又、Fig. 5.5は、試料内部の繊維の断面の拡大写真である。写真(a)は脱脂綿炭化物プリフォームに10000パルス処理した試料であり、(b)、(c)、(d)はセルロース短繊維H-typeプリフォームに15000パルス処理した試料で(d)は(c)のEPMA Siイメージである。又、(e)、(f)は綿布炭化物プリフォームに5000パルス処理した試料である。これらの写真から、SiC薄膜が、炭化繊維の表面を取り巻くように析出していることがわかる。又、写真(b, e)、及び(c, f)は、それぞれ試料の中心部、及び表層部の繊維の拡大写真である。SiCの膜厚は試料の両位置でほぼ等しく、試料位置によらず均一なSiCの析出であると考えられる。

Fig. 5.6に、綿布炭化物プリフォームから得られた試料内部の位置に対する、析出したSiCの膜厚の変化を示した。保持時間0.5秒の場合は、試料中心部での膜厚が表層部より厚いが、これは、これまでの章で述べてきたように、表層部は、予熱されることなく導入された原料ガスにより冷却されるためである。しかしながら、保持時間0.3秒以下では、現時点では理由は明らかでないが、試料内位置に依らず、SiCの膜厚はほぼ均一である。

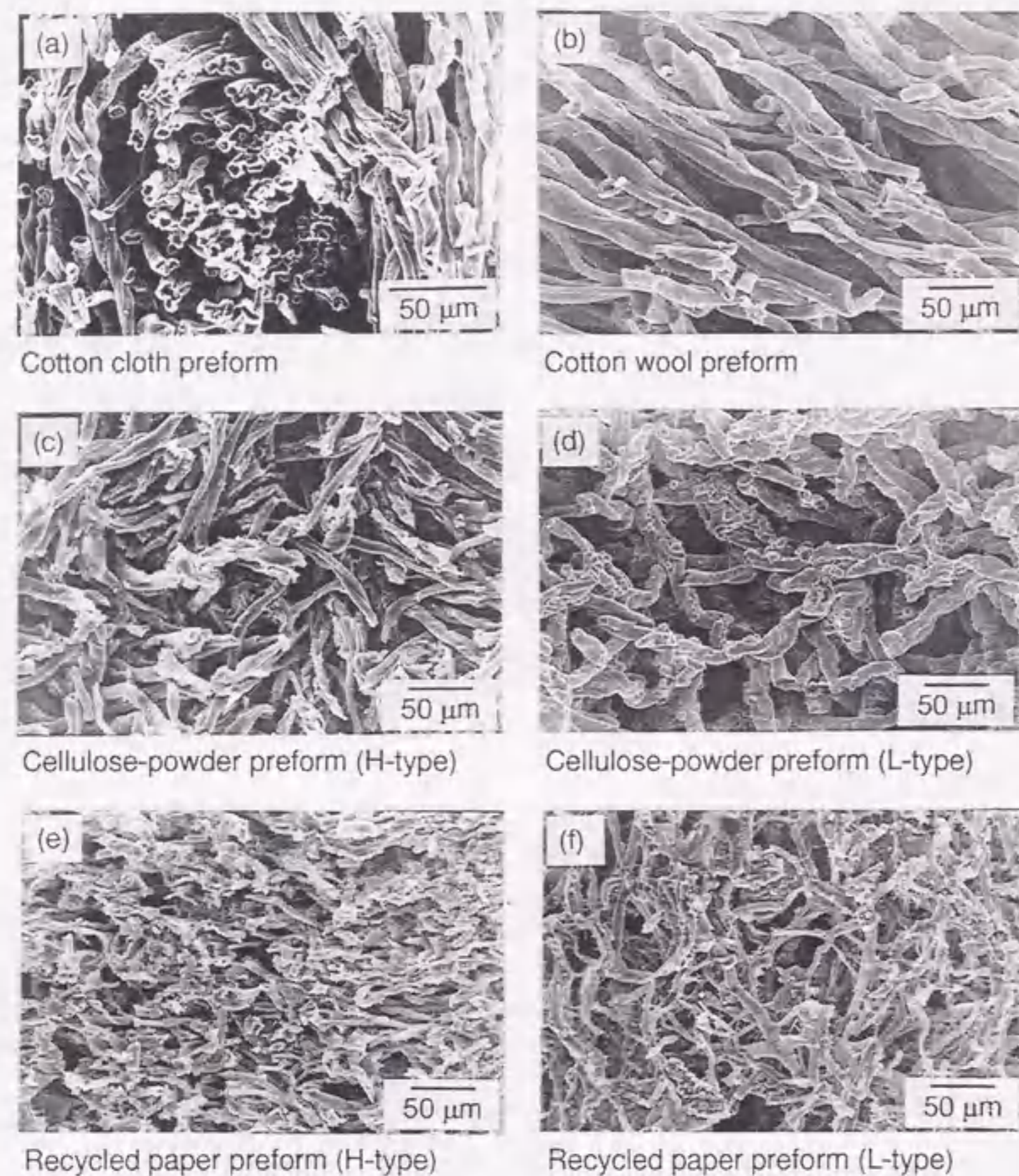


Fig. 5. 4 SEM images of the samples prepared from the carbonized fiber preform. Number of pulses: (a), (c), (e) and (f) 5000; (b) 10000; (d) 30000.

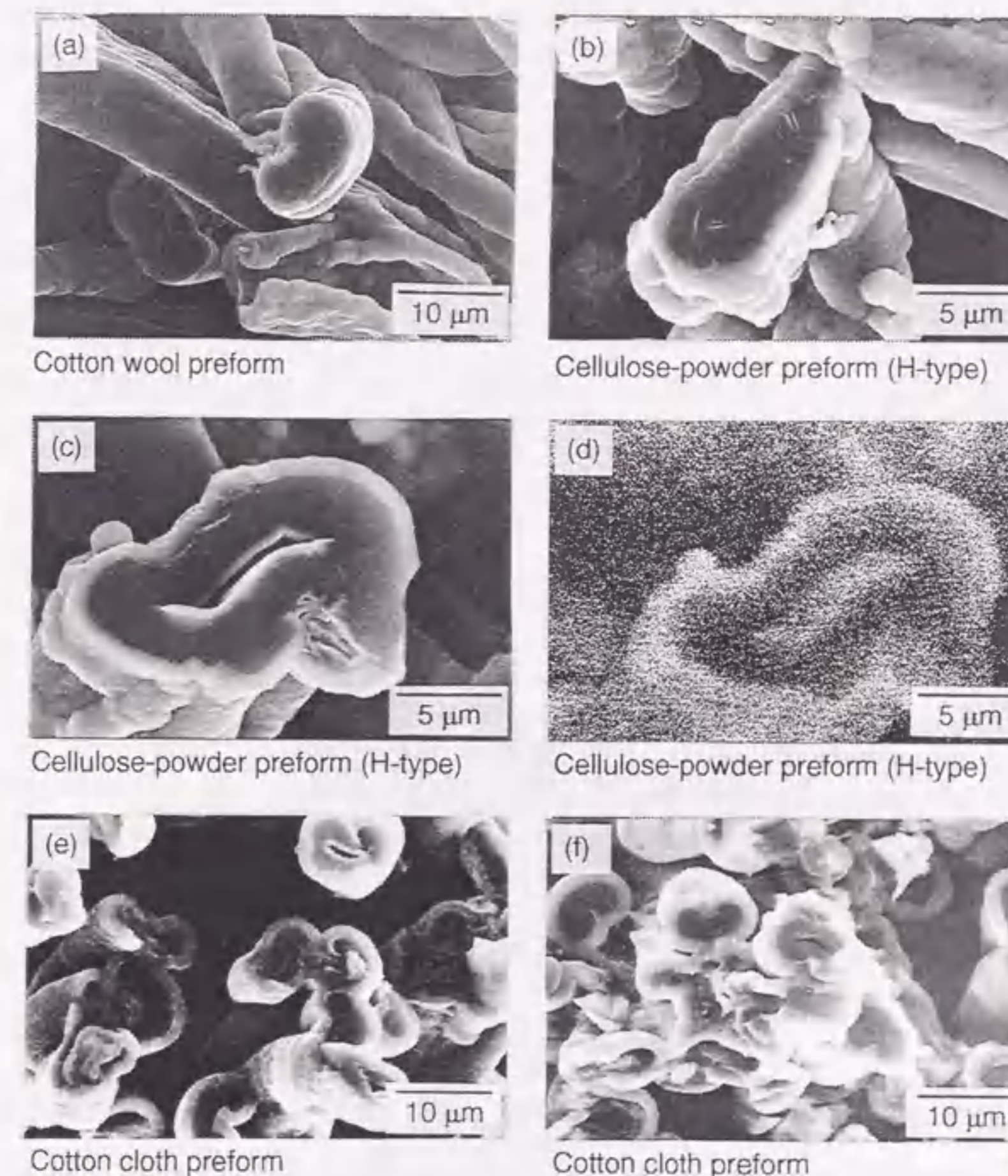


Fig. 5. 5 SEM images of cross-section of SiC coated fibers. Number of pulses: (a) 10000; (b, c, d) 15000; (e, f) 5000. Photograph (d) shows the EPMA Si image of (c), and photographs (b, e) show the images at center of the sample, and photographs (c, f) show that near surface.

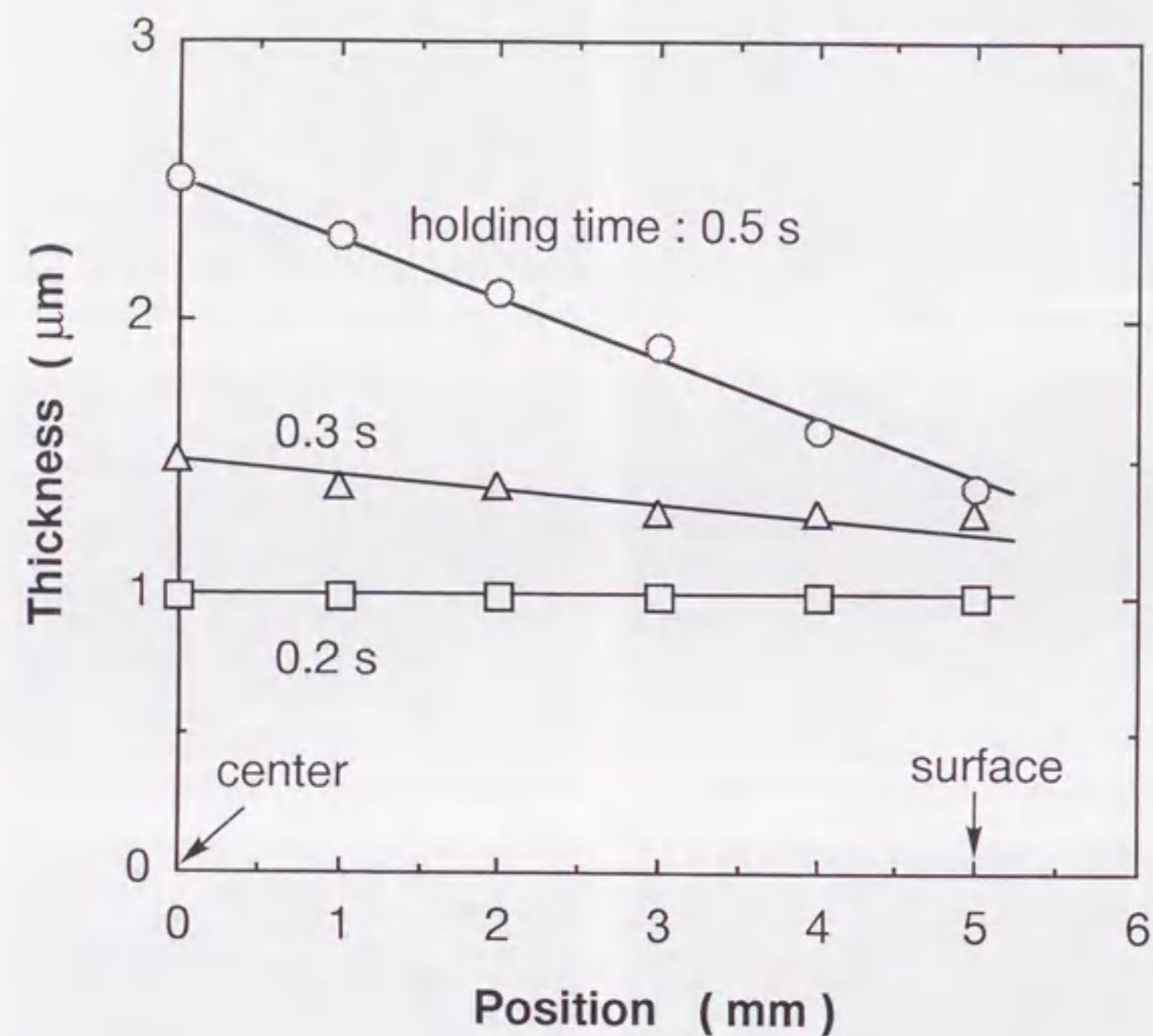


Fig. 5. 6 Change of the thickness of SiC films from center to surface with various holding time. Preform, carbonized cotton cloth; CVI temperature, 1150 °C; number of pulse, 5000.

5. 3. 2 1st PCVIプロセス (パルス数と物性との関係、及びプリフォーム間での比較)

(1) SiCの膜厚、及び空孔率

Fig. 5. 7は、セルロース短繊維L-typeプリフォームに、(a) 10000パルス、(b) 30000パルス処理した試料の繊維断面の拡大写真である。パルス数の増加とともに、繊維の周りに析出したSiCの膜が厚くなっている様子を示している。パルス数に対するSiC膜厚の変化をFig. 5. 8に示す。用いたプリフォームはセルロース短繊維L-typeで、CVI温度は1100°Cである。SiC膜厚は、パルス数に対し、直線的に増加しており、1パルスあたりの膜厚の増加量は、約0.09 nm (10000パルスで0.9 μm)である。なお、脱脂綿炭化物プリフォームの場合は、10000パルスで約0.8 μmであり、同様の値が得られた。綿布炭化物プリフォームを用いて、1150°CでCVIを行った場合は、温度が高いため5000パルスで1.5 μm程度の厚さのSiC膜が析出した。

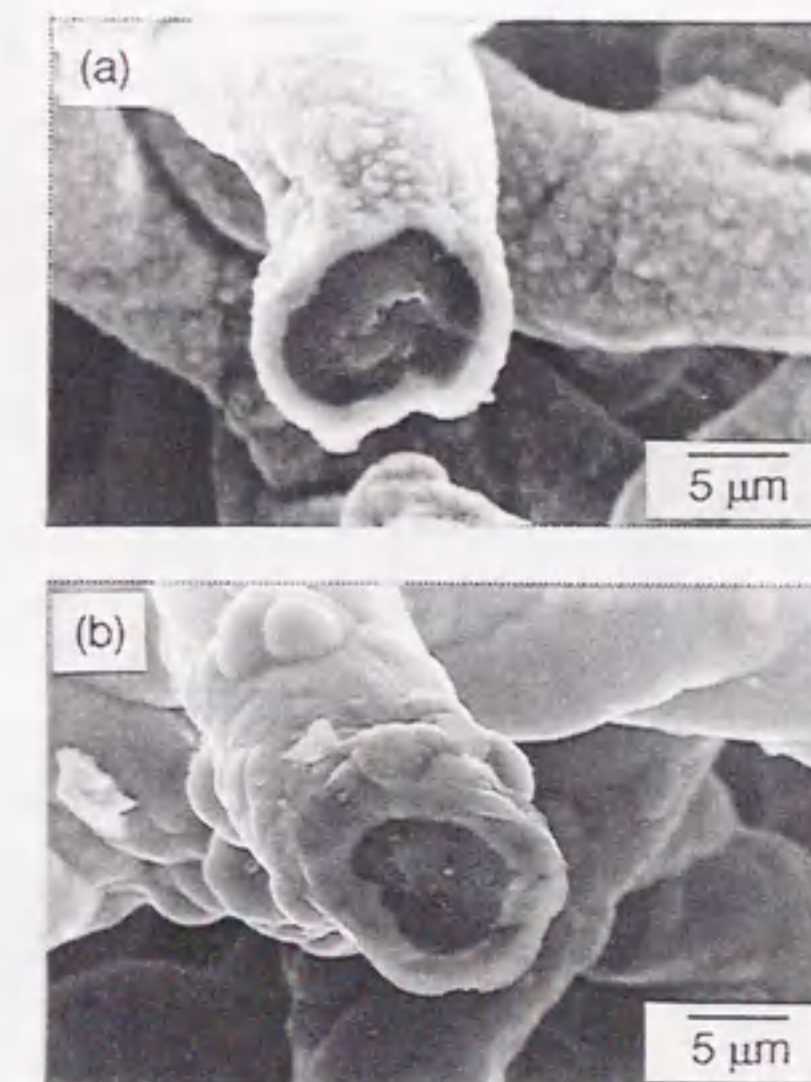


Fig. 5. 7 SEM images of cross-section of SiC coated fibers prepared from the carbonized cellulose-powder L-type preform after (a) 10000 and (b) 30000 pulses.

次に、Fig. 5.9に、パルス数に対する試料の残存空孔率の変化を示す。いずれのプリフォームを用いた場合でも、空孔率はパルス数に対し直線的に減少していることがわかる。綿布炭化物を用いた場合においては、1150℃では、15000パルスの処理で空孔率は83%程度まで減少している。1100℃では、SiCの析出速度が遅いため、空孔率の減少速度も小さい。なお、脱脂綿炭化物プリフォームの場合は15000パルスの処理で、又、セルロース短繊維炭化物の場合は、H-typeでは5000、L-typeでは20000パルスの処理で、再生紙短繊維H-typeでは5000パルスで、空孔率83%程度の試料が得られている。

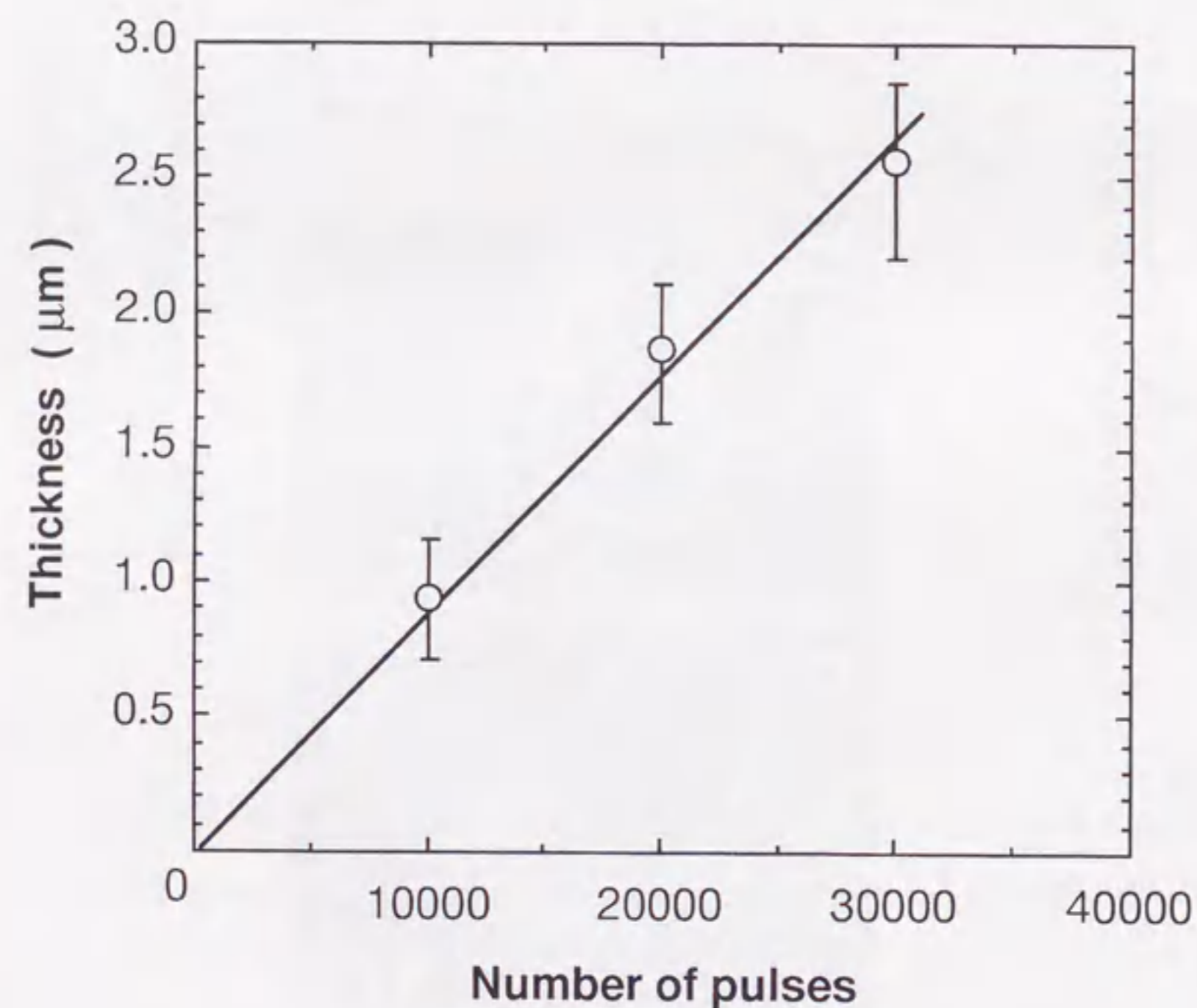
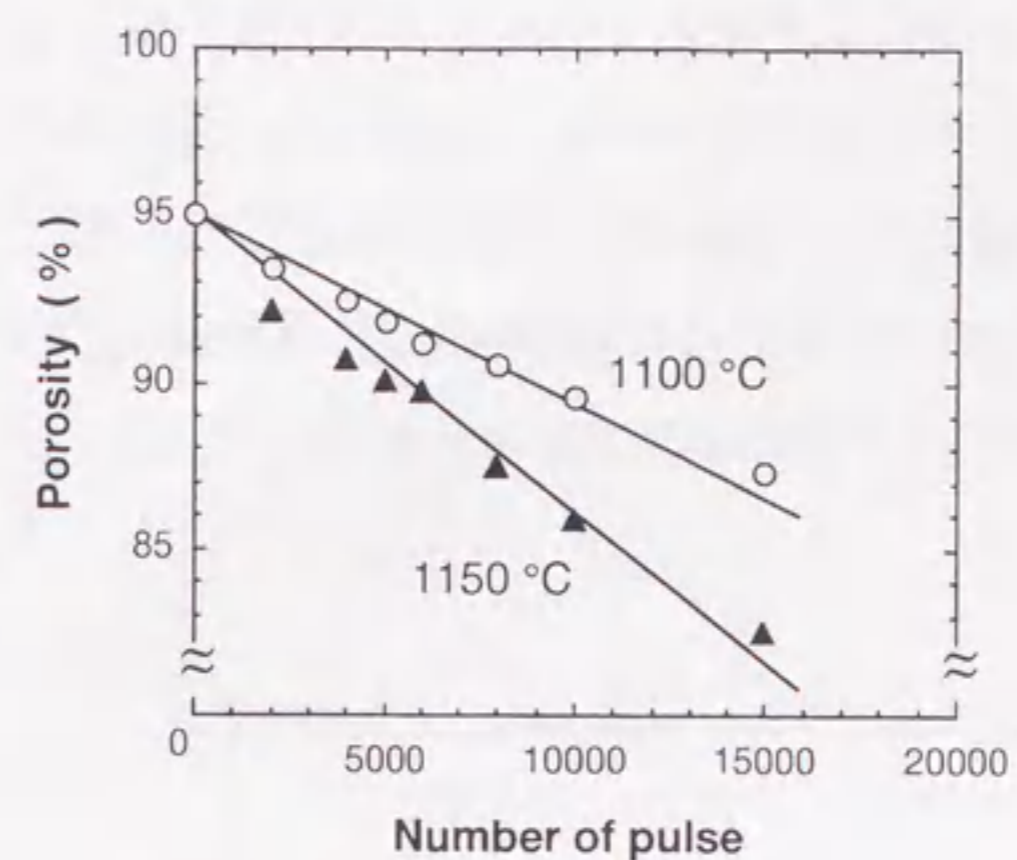
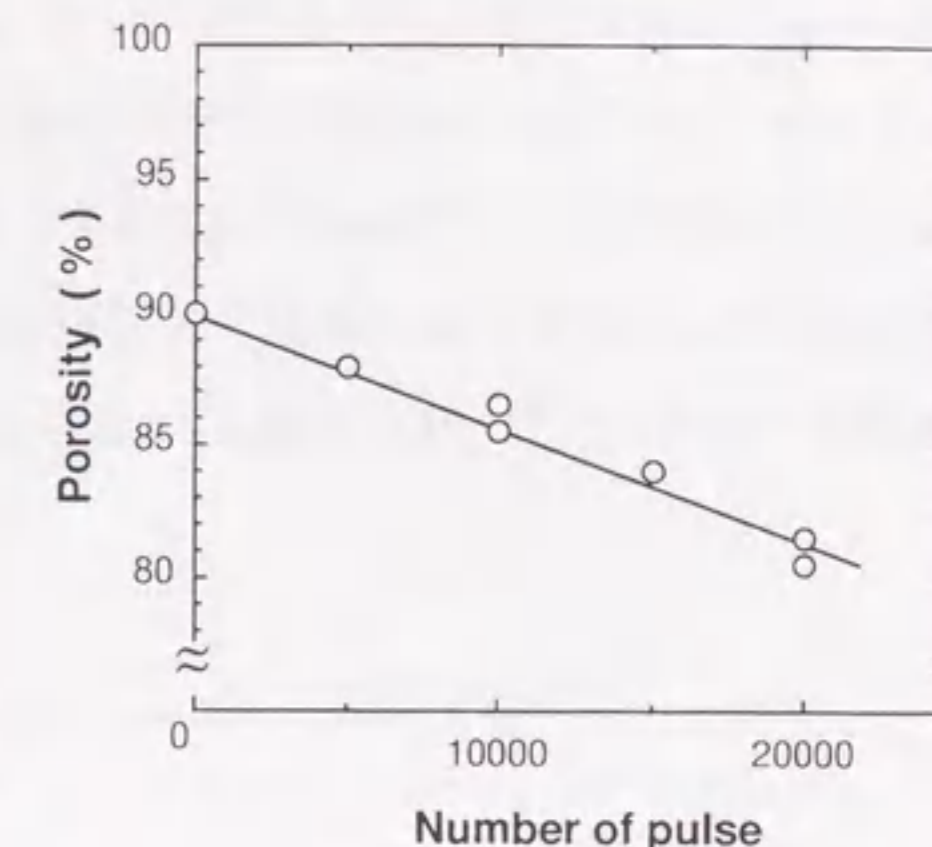


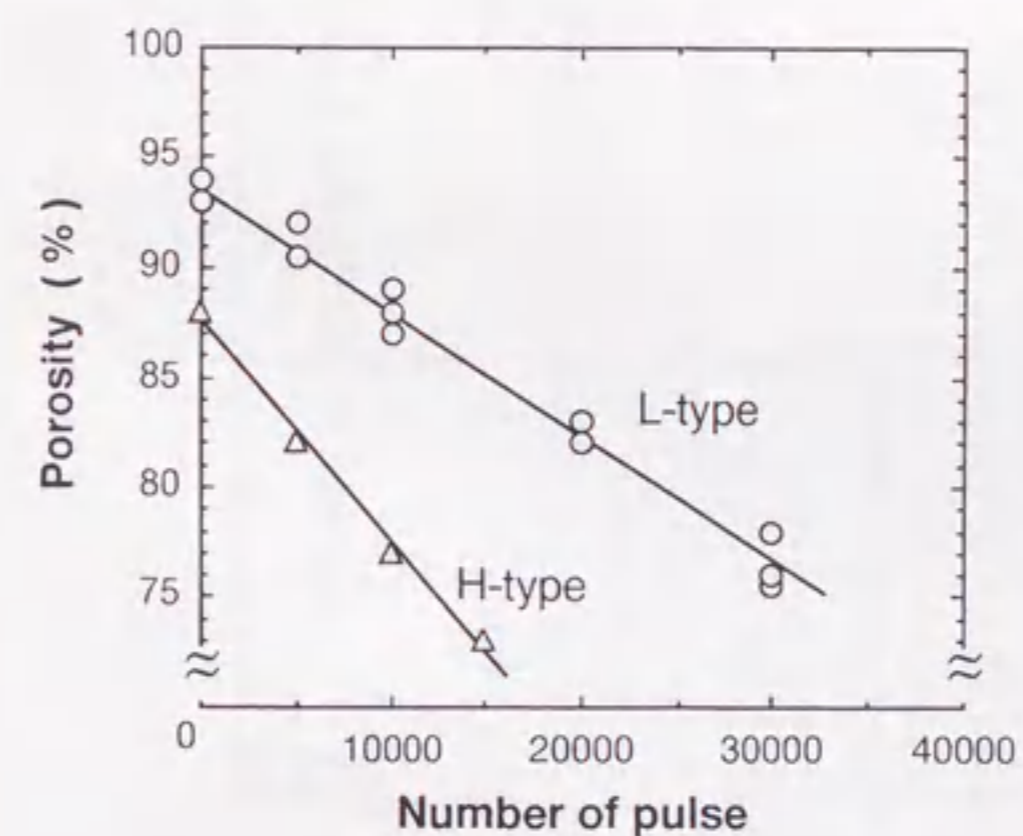
Fig. 5.8 Dependence of SiC film thickness on number of pulses. Preform, carbonized cellulose-powder L-type, sample length, 15 mm.



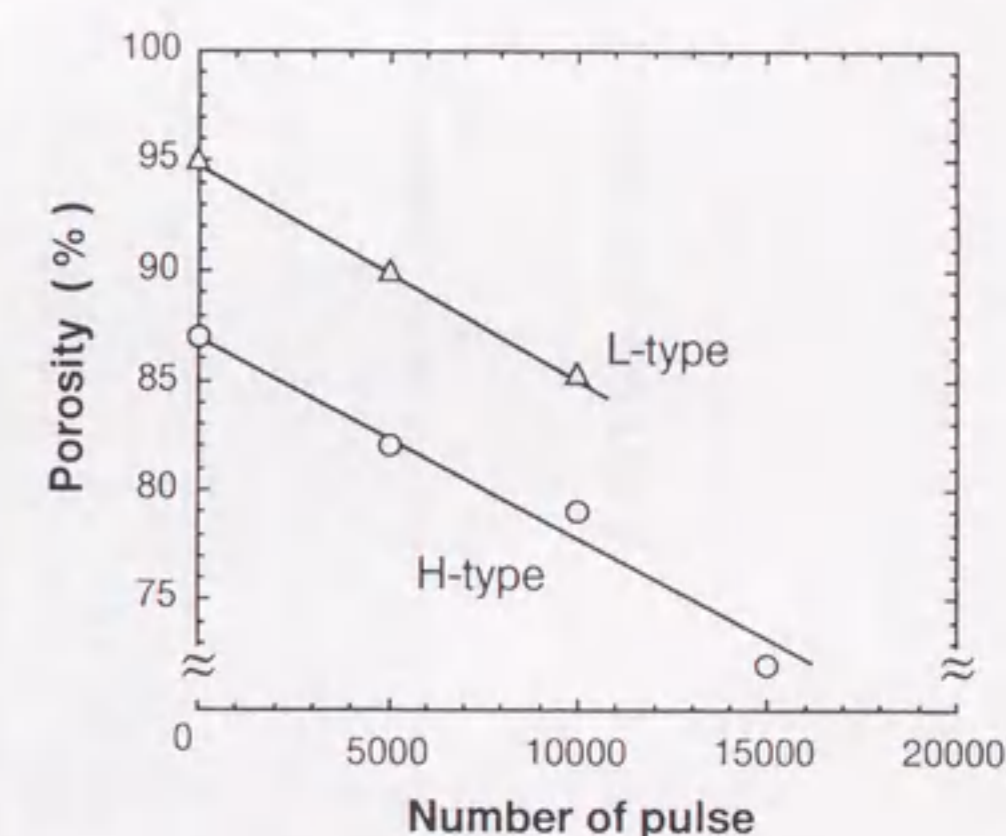
(a) Cotton cloth preform



(b) Cotton wool preform



(c) Cellulose-powder preform



(d) Recycled paper preform

Fig. 5.9 Relations between number of pulses and porosity. CVI temperature for (b, c, d) is 1100 °C.

(2) 細孔径分布、及び圧力損失

Fig. 5. 10は、綿布炭化物プリフォームに10000パルス処理した試料の細孔径分布を示したものである。細孔は100 μm 以下に分布しており、平均孔径は30 μm である。Fig. 5. 4 - (a) のSEM写真から判断すると、50 μm 以上の細孔は少々大きいと思われるが、これは、プリフォームの作製段階において、綿布を巻いた際に、綿布層間に比較的大きな空隙が残存するためと考えられる。Fig. 5. 11には、脱脂綿炭化物プリフォームに10000パルス、及び20000パルス処理した試料の細孔径分布を示した。10000パルス処理した試料では、最大孔径は約35 μm であり、綿布プリフォームの場合にみられた

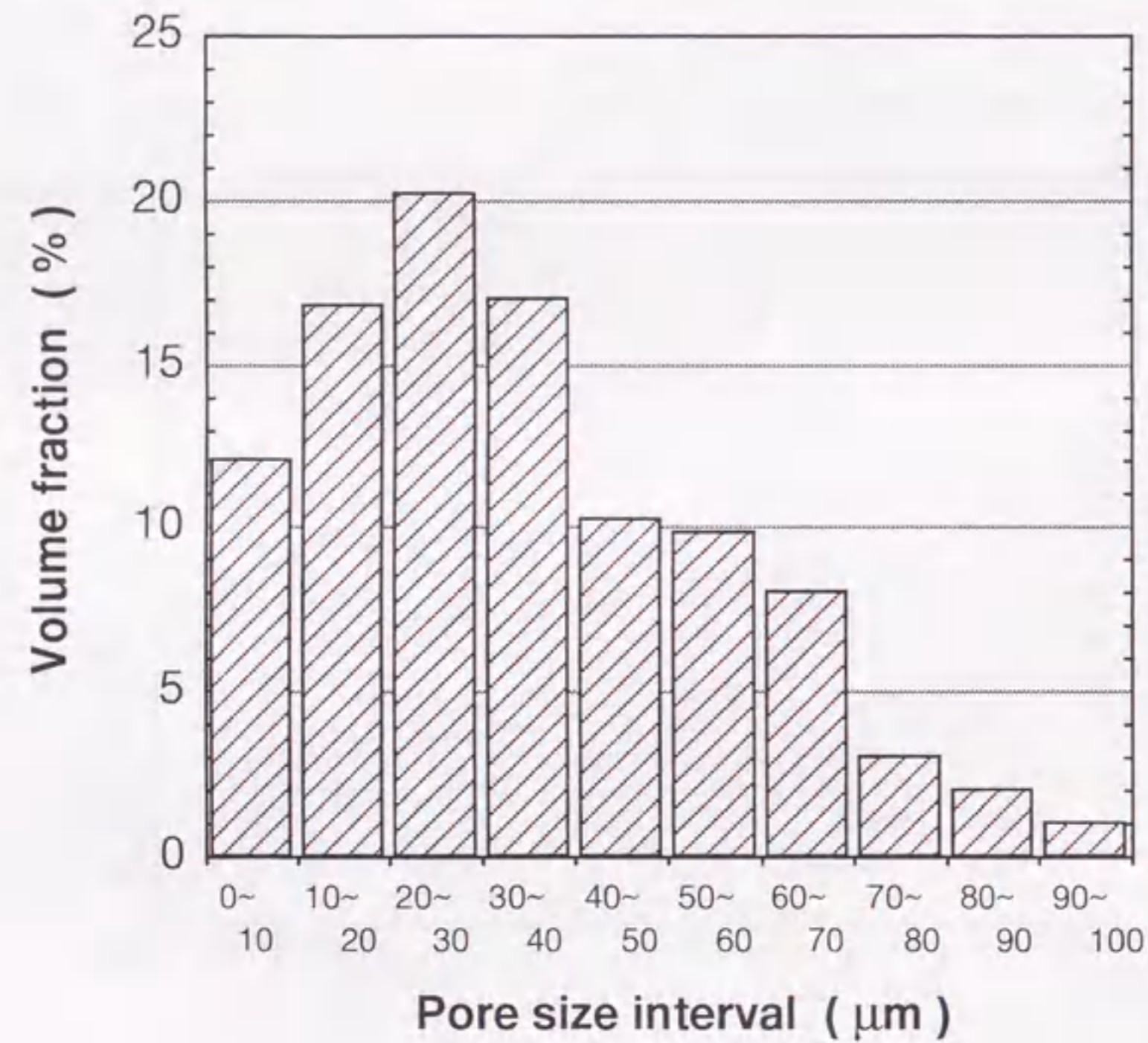


Fig. 5. 10 Pore size distribution of the sample prepared from carbonized cotton cloth preform after 10000 pulses.

50 μm 以上の空孔は存在しない。又、パルス数の増加とともに、分布は空孔サイズの小さい方向にシフトしていることがわかる。Fig. 5. 12は、脱脂綿炭化物、及びセルロース短繊維H-typeプリフォームから得られた試料の平均、及び最大孔径をパルス数に対してプロットした結果を示したものである。平均、及び最大孔径共に、パルス数の増加につれて減少していることがわかる。セルロース短繊維H-typeプリフォームから得られた試料の細孔径は、脱脂綿から得られた試料より小さい値となっている。これは、脱脂綿が連続繊維であるのに対し、セルロース短繊維の長さは70~150 μm であり、又、プリフォーム成型の際にプレスを行っているので、繊維がより緻密に充填されるためと考えられる。

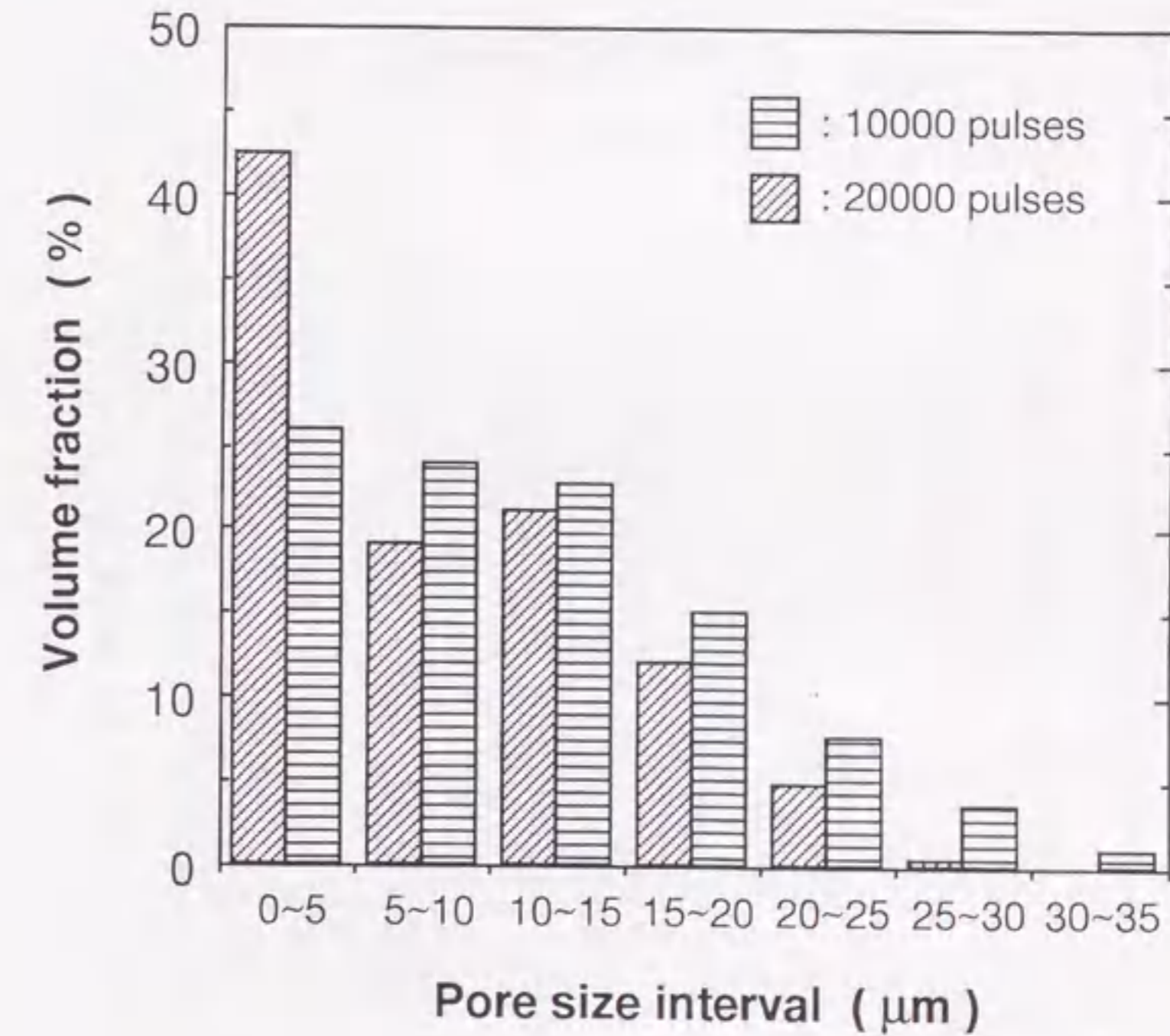
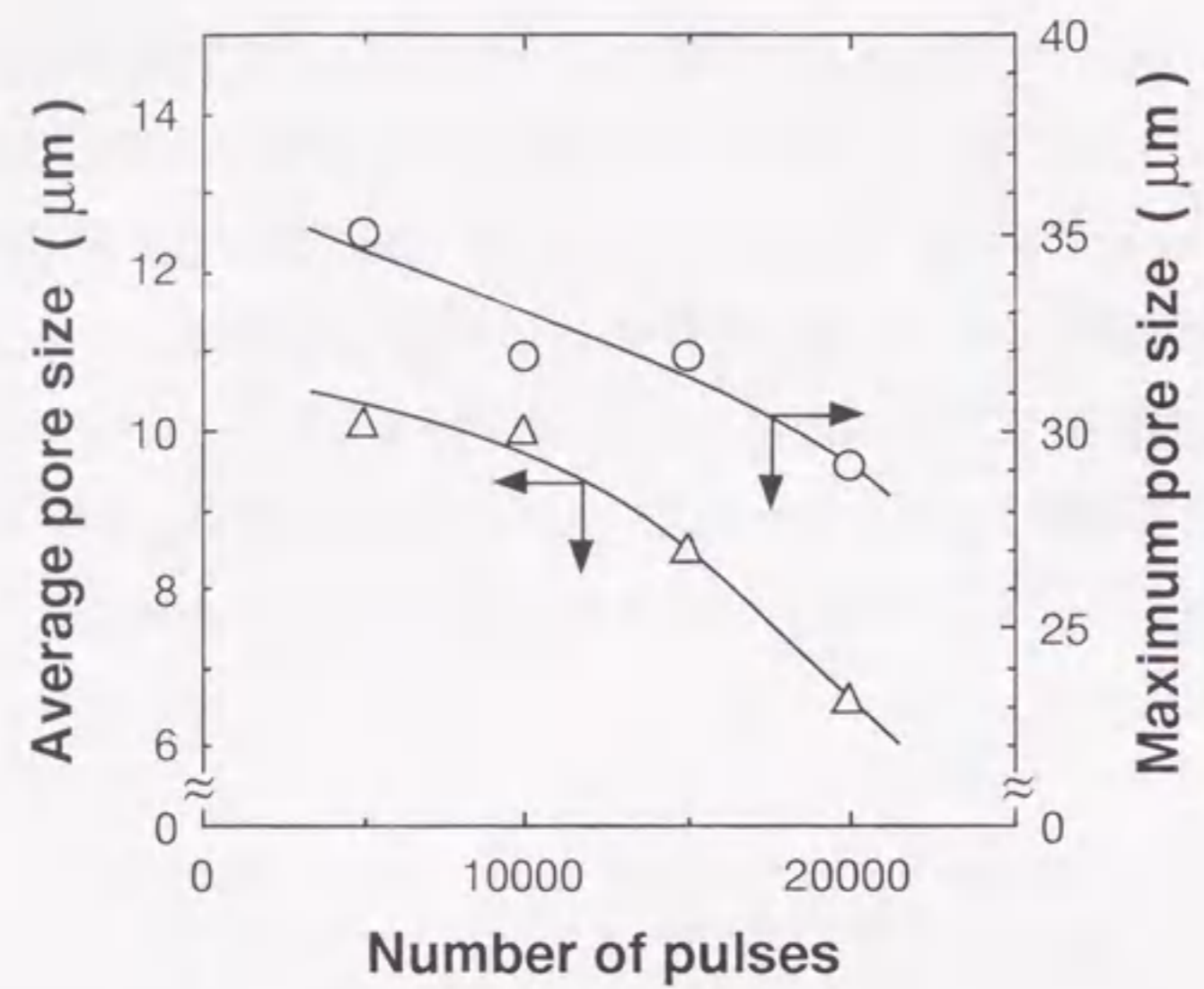
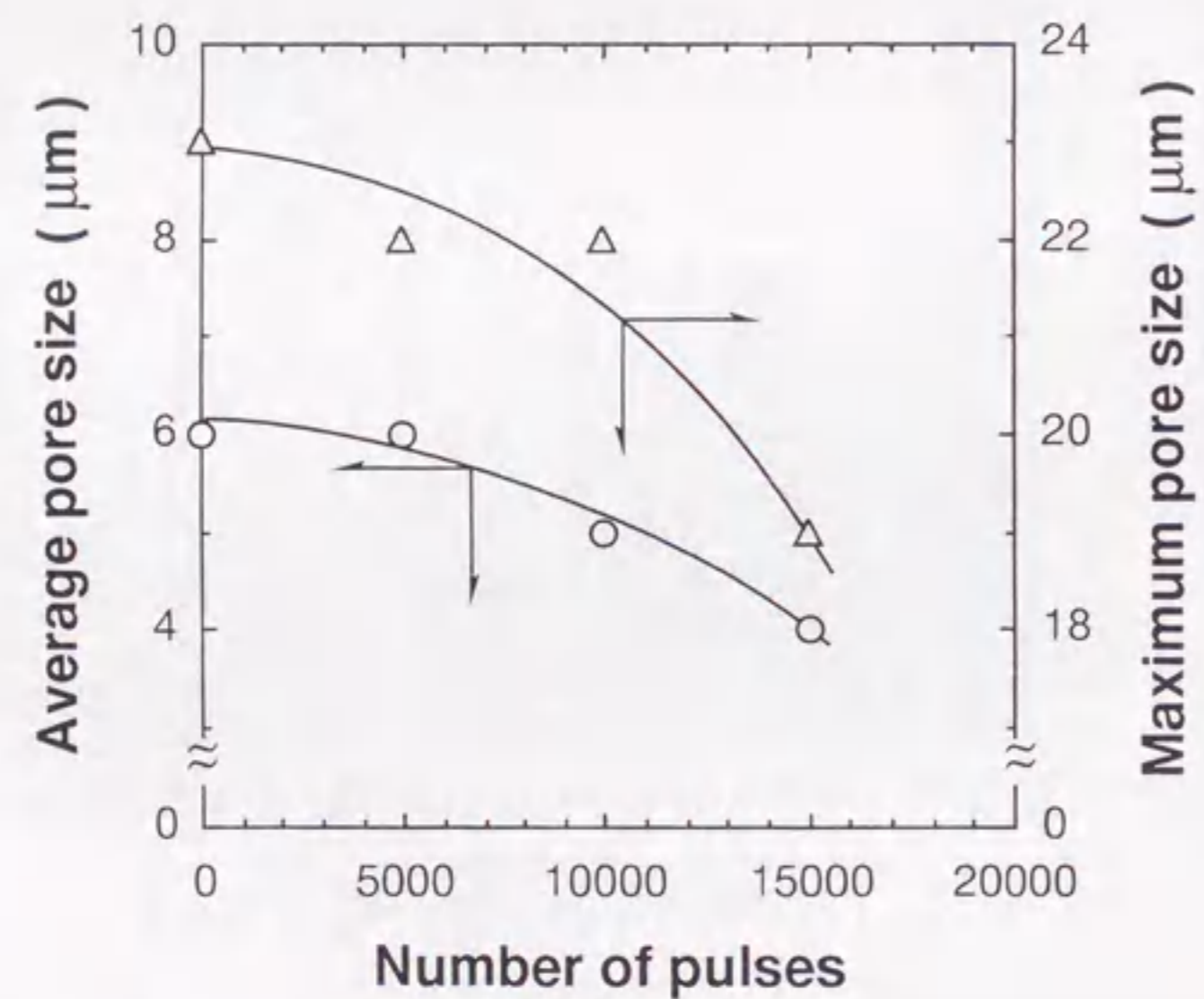


Fig. 5. 11 Pore size distribution of the sample prepared from carbonized cotton wool preform.



(a) Cotton wool predorm



(b) Cellulose-powder H-type preform

Fig. 5.12 Dependence of average and maximum pore size on number of pulses.

又、セルロース短繊維炭化物 L-type プリフォームに 10000 パルス、及び 30000 パルス処理した試料の細孔径分布を Fig. 5.13 に示した。10000 パルス処理した段階では、細孔は、50 μm 以下に分布しており、平均孔径は、17 μm である。綿布プリフォームの場合にみられた 50 μm 以上の空孔は存在しない。30000 パルス処理した段階では、平均孔径は約 13 μm、最大孔径は約 35 μm となり、パルス数の増加と共に、分布は、空孔サイズの小さい方にシフトしていることがわかる。又、H-type に比較して空孔サイズが大きい、これは、プリフォームの成型の際、L-type ではプレスを行っていない

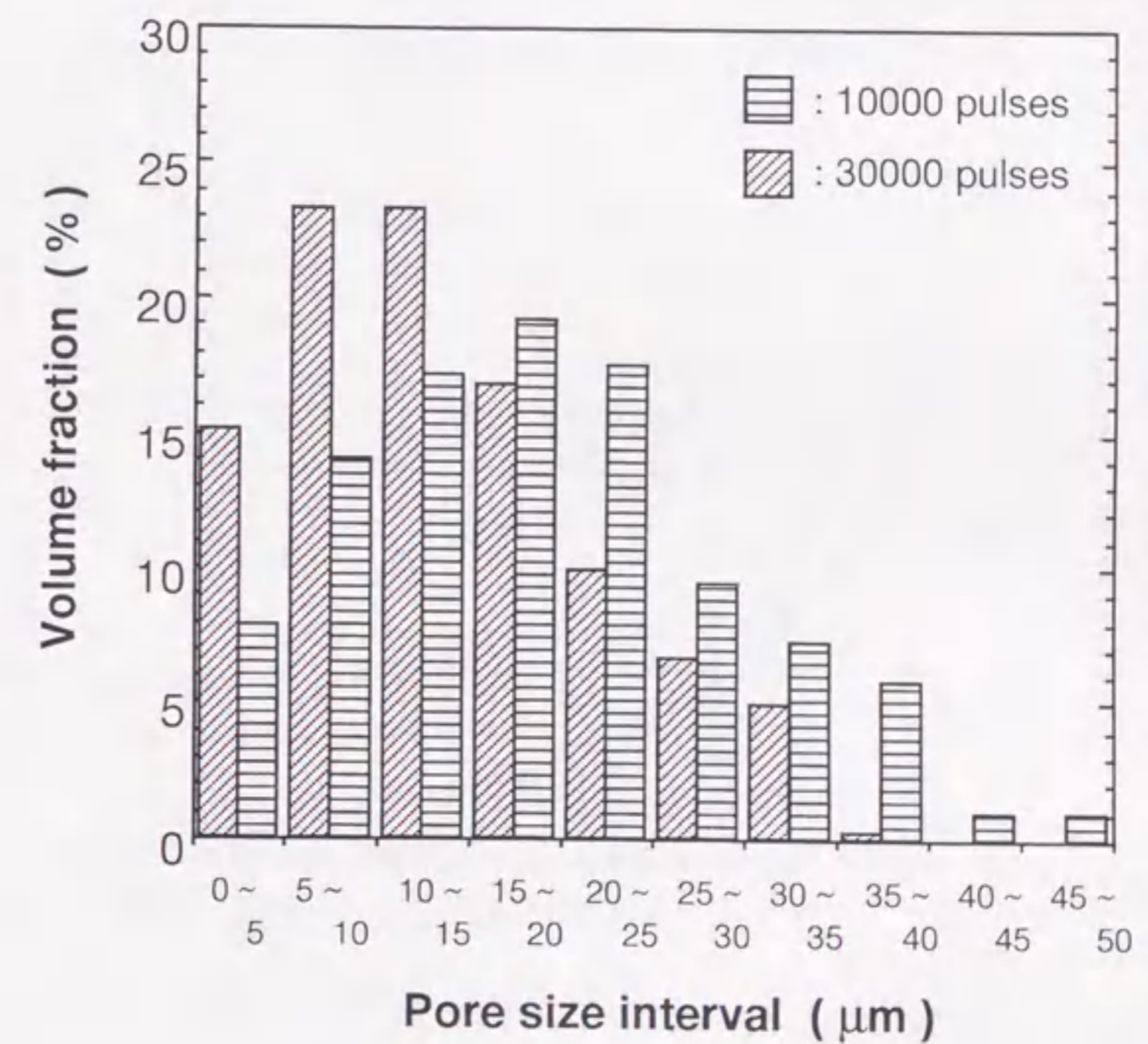


Fig. 5.13 Pore size distributions of the samples prepared from carbonized cellulose-powder L-type preforms.

ためである。Fig. 5. 14には、再生紙短繊維炭化物プリフォームに10000パルス処理した試料の細孔径分布を、セルロース短繊維H-typeの分布と共に示した。セルロース短繊維H-typeの場合は、最大孔径22 μm 、平均孔径5 μm であるのに対し、再生紙短繊維H-typeでは、最大孔径12 μm 、平均孔径2.7 μm で小さくなっている。用いたろ過用セルロース繊維は断面形状が円形に近いのに対し、再生紙繊維は扁平形状をしており、又、長さのより短いものが含まれているので、再生紙繊維を用いた場合は、プリフォームの成型の際に繊維がより緻密に充填されたと推定される。しかし、同じ再生紙プリフォームでも、プレス成型を行っていないL-typeプリフォームでは、細孔径分布はサイズの大きな方向へシフトしていることがわかる。

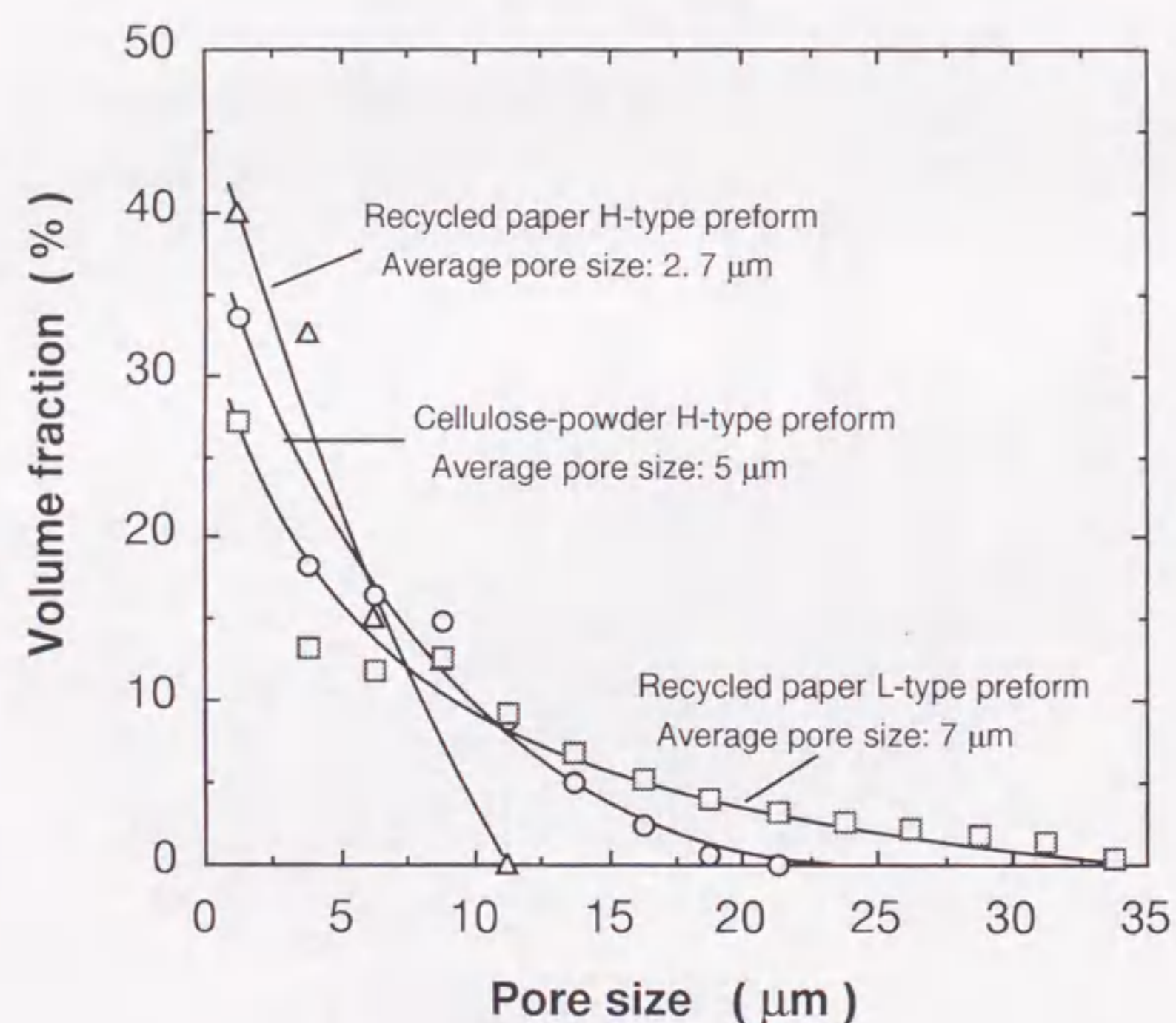


Fig. 5. 14 Pore size distributions of the samples prepared from carbonized recycled paper preform. Number of pulses, 10000.

次に、Fig. 5. 15に、長さ20 mmの綿布炭化物プリフォームを用いて得られた試料の圧力損失とパルス数の関係を示す。圧力損失は、パルス数の増加に伴って増加しているが、これは、SiCの充填に伴い、細孔径、及び空孔率が減少するためである。流速1.1 m s^{-1} での圧力損失は、10000パルス、及び15000パルス処理した段階で、それぞれ、9.5、及び11kPaである。当然ながら、流速を小さくすると、圧力損失の値も小さくなっ

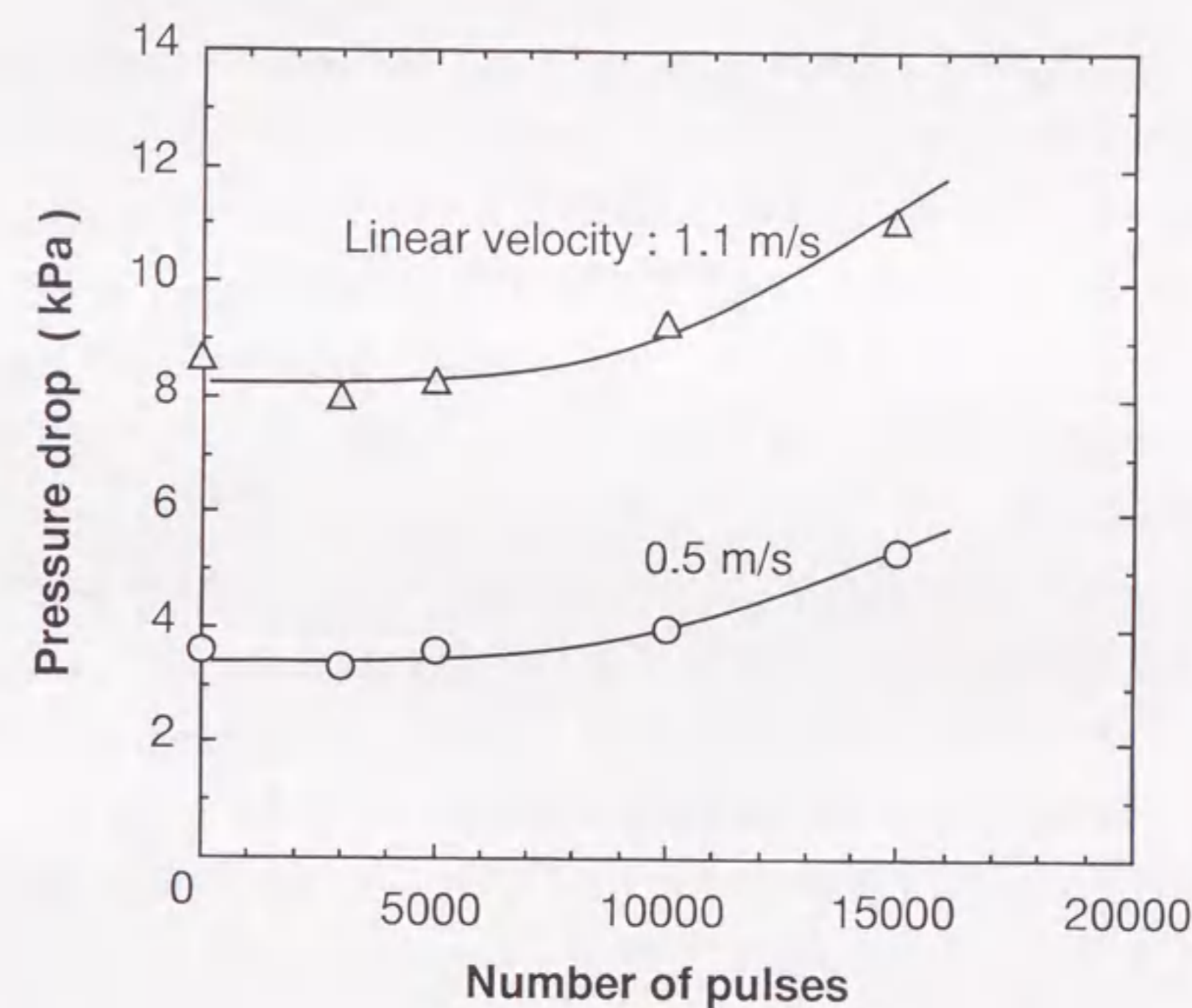
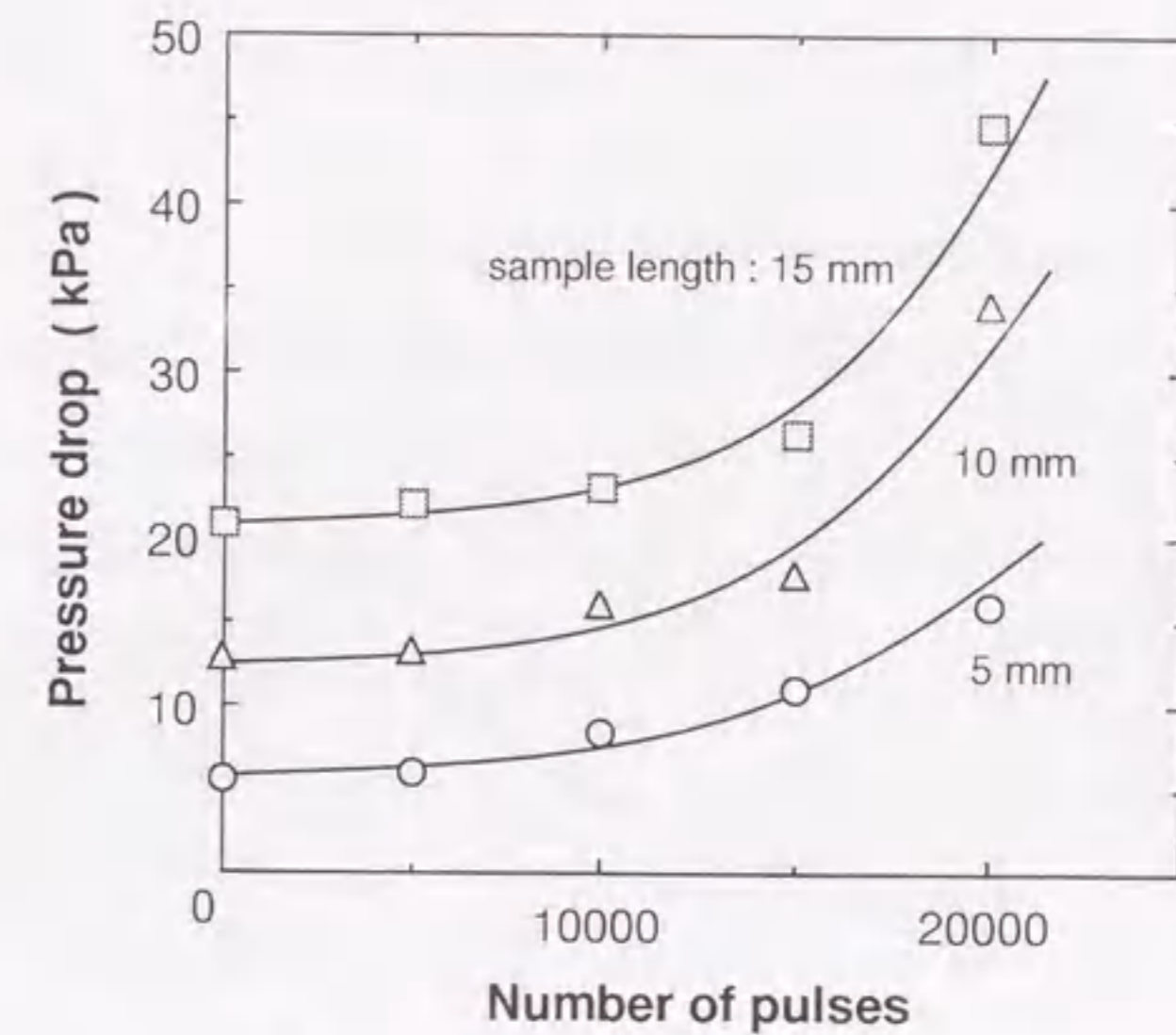


Fig. 5. 15 Relation between number of pulses and pressure drop along the axial air-flow. Preform, carbonized cotton cloth; sample length, 20 mm.

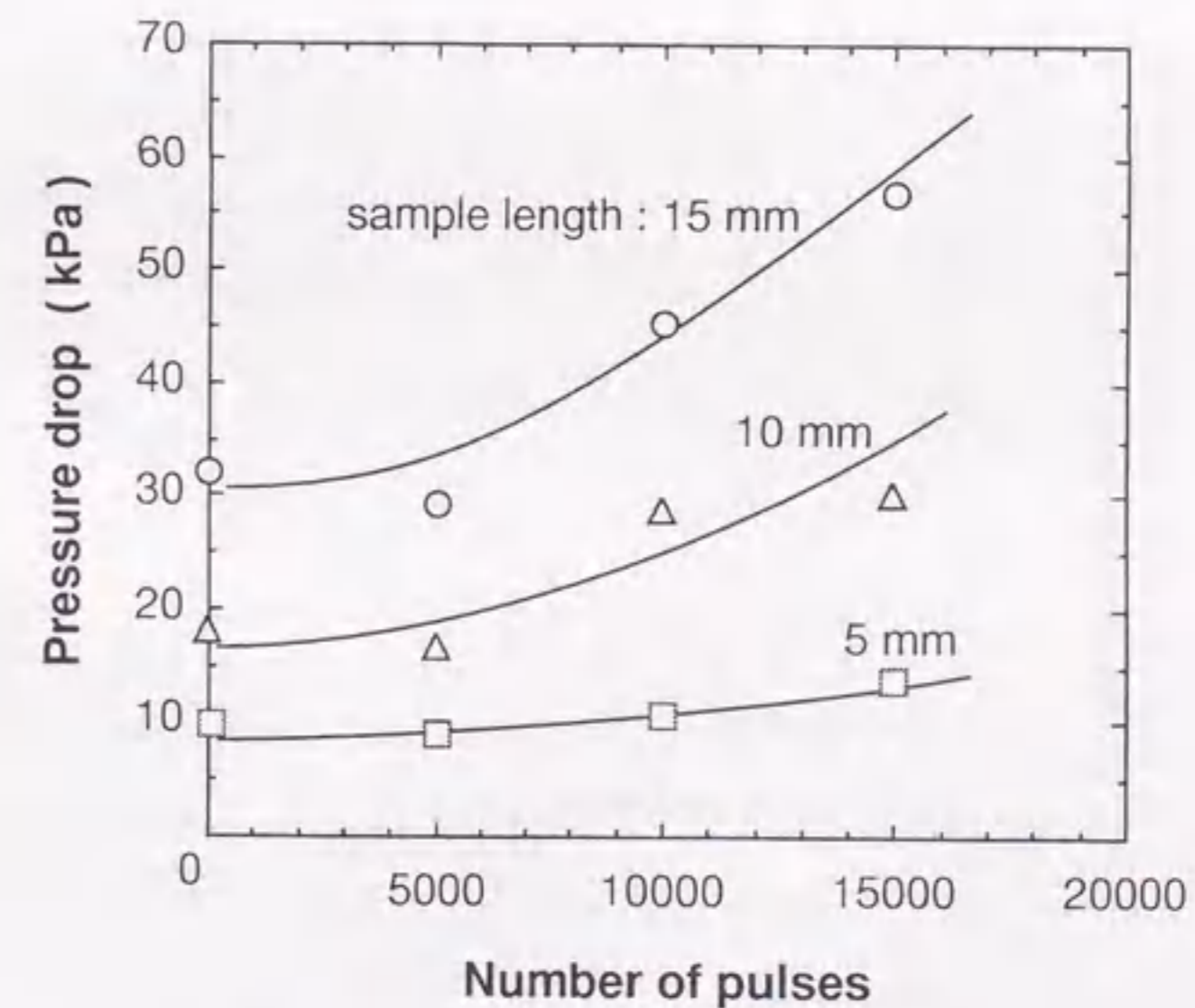
ている。Fig. 5. 16には、種々の長さの脱脂綿炭化物、及びセルロース短繊維H-typeプリフォームを用いて得られた試料の圧力損失とパルス数の関係を示した。ここで、空気は試料軸方向に沿って、脱脂綿の場合は流速 1.1 m s^{-1} で、セルロース短繊維の場合は 0.8 m s^{-1} で流通させている。綿布炭化物の場合と同様、圧力損失はパルス数の増加に伴い増大していることがわかる。又、例えば、脱脂綿炭化物プリフォームに10000パルス処理して得られた長さ5、10、及び15mmの試料の圧力損失は、それぞれ8、16、及び23kPaであり、試料長さとの関係はほぼ比例していることがわかる。Fig. 5. 17は、セルロース短繊維、及び再生紙短繊維炭化物プリフォームを用いて得られた試料の圧力損失と、試料に流通させた空気の流速との関係を示したものである。なお、試料長さは、セルロース短繊維L-typeでは5 mm、他の試料では15 mmである。圧力損失は流速にほぼ比例して増加していることがわかる。セルロース短繊維L-typeにおいて流速 1.0 m s^{-1} での圧力損失は、10000パルス、及び30000パルス処理した段階で、それぞれ3.8、及び8.5kPaである。又、セルロース短繊維H-type、再生紙短繊維H-typeの圧力損失を同じ流速において比較した場合、その順序は、再生紙H-type > セルロースH-type > 再生紙L-typeであり、これは、Fig. 5. 14で示した空孔サイズの順序と一致している。

Table 5. 2に、各炭化繊維プリフォームから得られた、空孔率82~84%の試料の平均孔径と圧力損失を比較して示した。なお、圧力損失は、流速 1.0 m s^{-1} 、試料長さ5 mmの場合に換算してある。平均孔径は、綿布、セルロース短繊維L-type、脱脂綿炭化物、セルロース短繊維H-type、再生紙短繊維H-typeの順で小さくなっており、この順序は各プリフォームの初期空孔率の順序に一致している。又、圧力損失は孔径が小さいほど高くなっていることがわかる。

さて、石炭ガス化発電における高温集塵への適用のために開発されている耐熱フィルターの平均孔径としては、 $10\sim 40\ \mu\text{m}$ の値が報告されている^{101, 102, 104}。本試料においてセルロース短繊維H-type、及び再生紙短繊維H-typeでは報告値よりやや小さくなっている。又、圧力損失としては、流速 1.0 m s^{-1} への換算値で、 $7\sim 12\text{ kPa}$ 程度の値が報告されている^{104, 105}。報告では、ガスの通過方向に対する試料長さが記載されていないので、直接の比較はできないが、再生紙短繊維H-typeプリフォームから得られた試料以外は、長さ5mmなら、報告値と同程度、あるいはそれ以下の圧力損失となる。



(a) Cotton wool preform



(b) Cellulose-powder H-type preform

Fig. 5. 16 Relation between number of pulses and pressure drop along the axial air-flow. Linear velocity, (a) 1.1 m s^{-1} ; (b) 0.8 m s^{-1} .

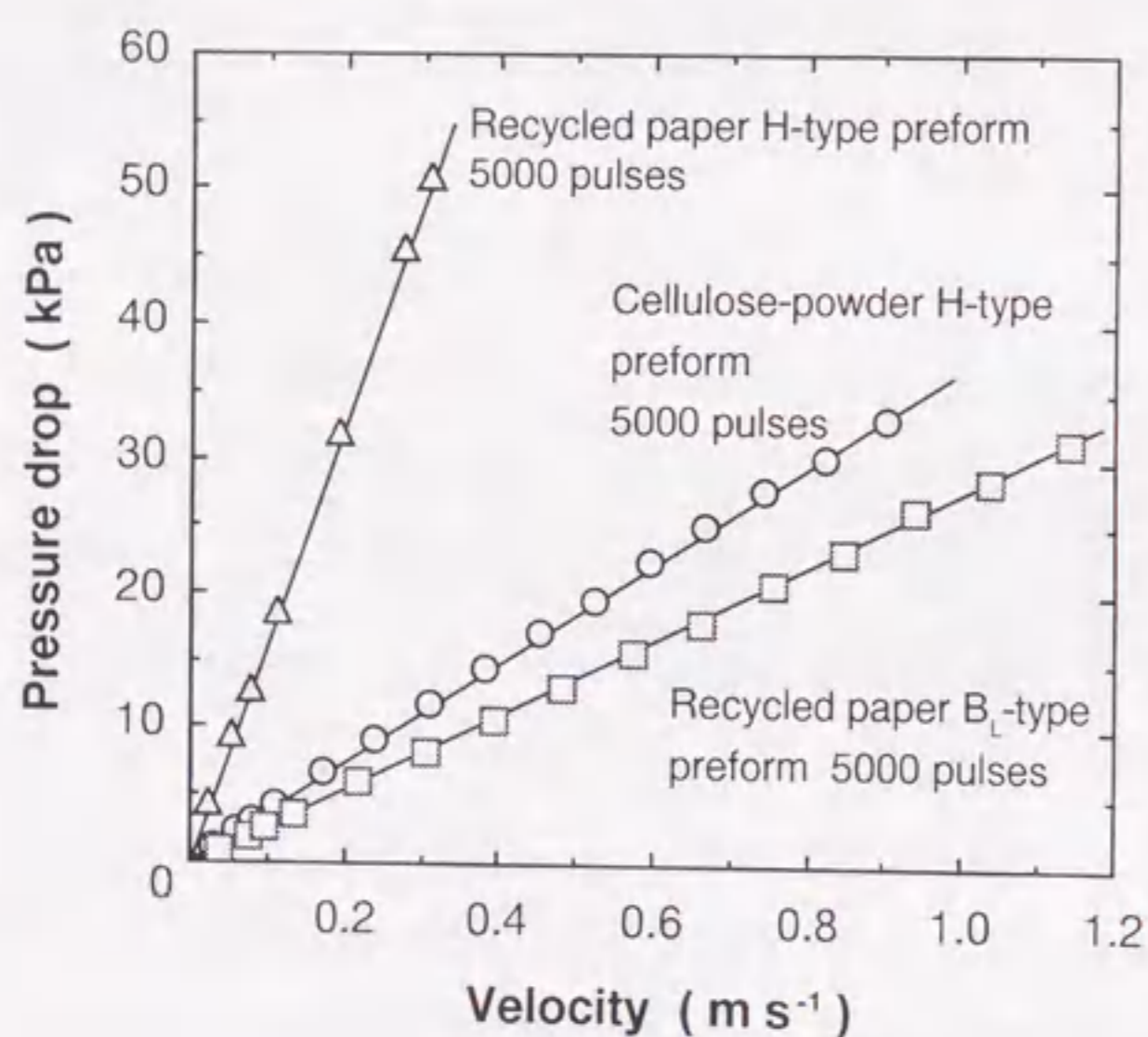
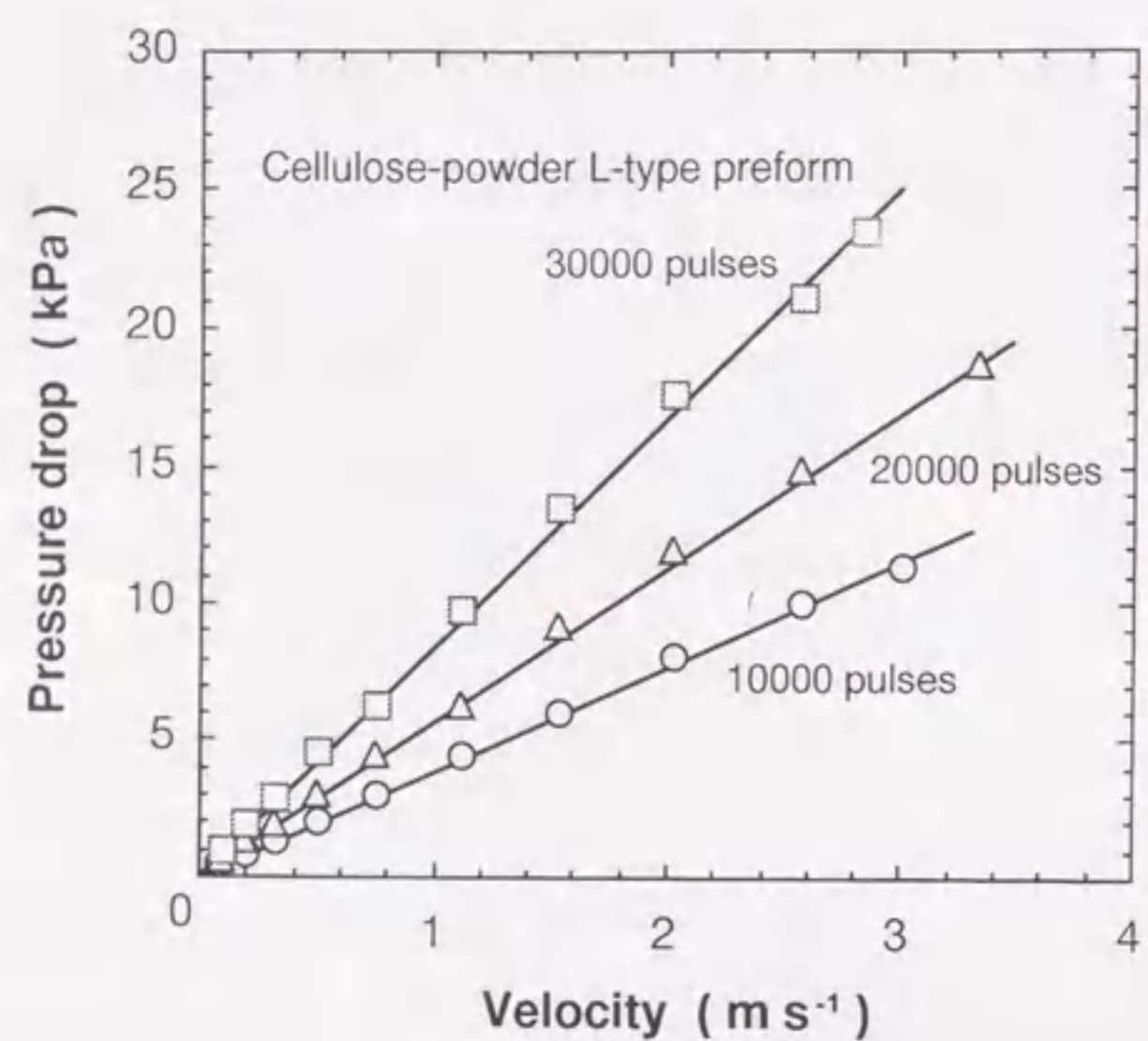


Fig. 5. 17 Relation between pressure drop and linear velocity of air. Sample length: cellulose-powder L-type, 5 mm; cellulose-powder H-type and recycled paper, 15 mm.

以上のように、炭化繊維プリフォームの種類、及びPCVI処理のパルス数を変えることで、異なった細孔径を有する高通気性SiC多孔体を得ることが可能である。

Table 5. 2 Porosity, average pore size and pressure drop of the samples prepared from carbonized fiber preforms.

Carbonized fiber preform	Initial porosity (%)	CVI temperature (°C)	Number of pulses	Residual Porosity (%)	Average pore size (μm)	Pressure drop ^{a)} (kPa)
Cotton cloth	95	1150	15 000	83	27	2.5
Cotton wool	90	1100	15 000	84	9	10.0
Cellulose-powder						
H-type	88	1100	5 000	82	6	11.5
L-type	93	1100	20 000	82	16	5.7
Recycled paper						
H-type	87	1100	5 000	82	4	53.3

a): linear velocity, 1 m s⁻¹; sample length, 5 mm.

(3) 曲げ強度

脱脂綿、及びセルロース短繊維炭化物プリフォームから得られた試料の室温での3点曲げ強度を試料の空孔率に対してプロットした結果を Fig. 5. 18 に示す。又、同時にMER社のKowbelらにより報告されたSiCフィルターの値もプロットしてある¹⁰⁴⁾。なお、KowbelらによるSiCフィルターは、炭素繊維プリフォームをCVR(化学気相反応)によって、SiC繊維とし、次にICVI法によってMTS-H₂系からSiCを部分充填したものである。いずれの試料においても曲げ強度は、空孔率の減少に伴って増加していることがわかる。脱脂綿炭化物から得られた試料では、空孔率84%(パルス数10000)で10~16MPa、80%(20000パルス)で20~33MPaとなる。80%の試料の曲げ強度値は、Kowbelらの空孔率70%程度の試料の値より大きい。通常、炭素をケイ素化して得られ

たSiCは脆く、これをKowbelらはコア繊維に用いたためと推察される。一方、セルロース短繊維炭化物から得られた試料の曲げ強度は、空孔率82%で3~5 MPaであり、脱脂綿の場合と比較すると小さい。現状では理由は明らかではないが、一因として短繊維と連続繊維の差が考えられる。なお、Kowbelらの報告に記載されていた、焼結法で得られたSiCフィルター強度値は、1.6~4 MPaであり、本試料では、同程度、あるいはそれ以上の値が得られている。

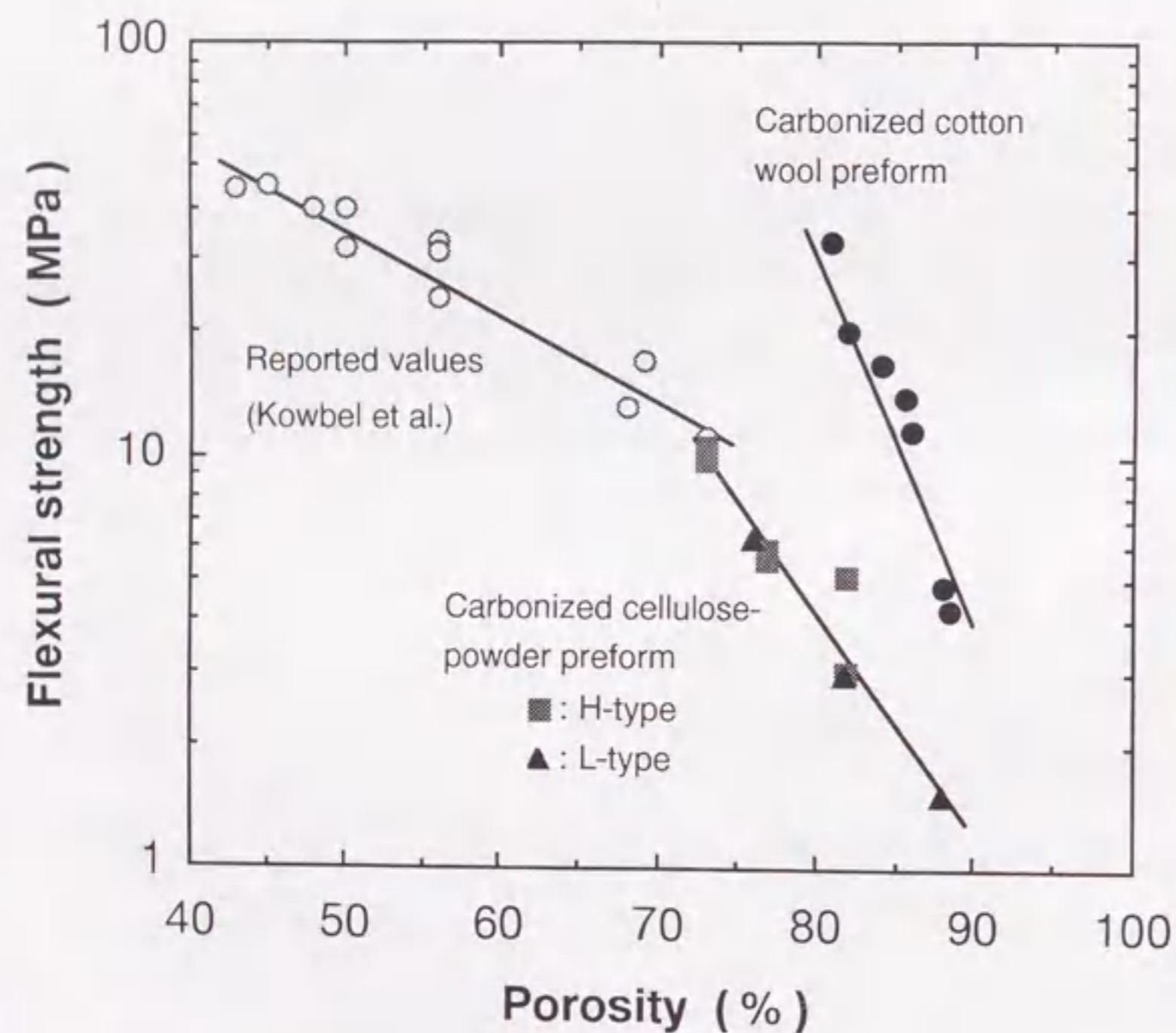


Fig. 5.18 Relation between porosity and flexural strength. Number of pulses: carbonized cotton wool, 5000 - 20000; carbonized cellulose-powder H-type, 5000 - 15000; L-type, 10000 - 30000.

5.3.3 酸化処理

各プリフォームから得られた試料を、大気中、1000℃に保持することにより酸化処理を行った。Fig. 5.19は、綿布炭化物プリフォームから得られた試料の酸化処理による重量の経時変化を示したものである。5000パルス処理した試料 (SiCの膜厚1.3 μm程度) では、酸化時間10時間程度までに大きな重量減少がみられ、その後は減少速度は小さくなる。30時間後の重量減少は約0.11 gである。重量減少は、すべてプリフォーム炭素の酸化によるものとする、プリフォームの初期重量が0.13 gであるので、炭化プリフォームの86%が酸化により消失したことになる。重量減少は、パルス数の増加に伴い小さくなる。30時間で酸化される炭素の割合は、10000パルス処理した試料 (SiCの膜厚2.5-3 μm) では約40%、15000パルス処理した試料 (SiCの膜厚4 μm程度) では約15%である。プリフォーム炭素は、試料の冷却過程においてSiC被膜に発生

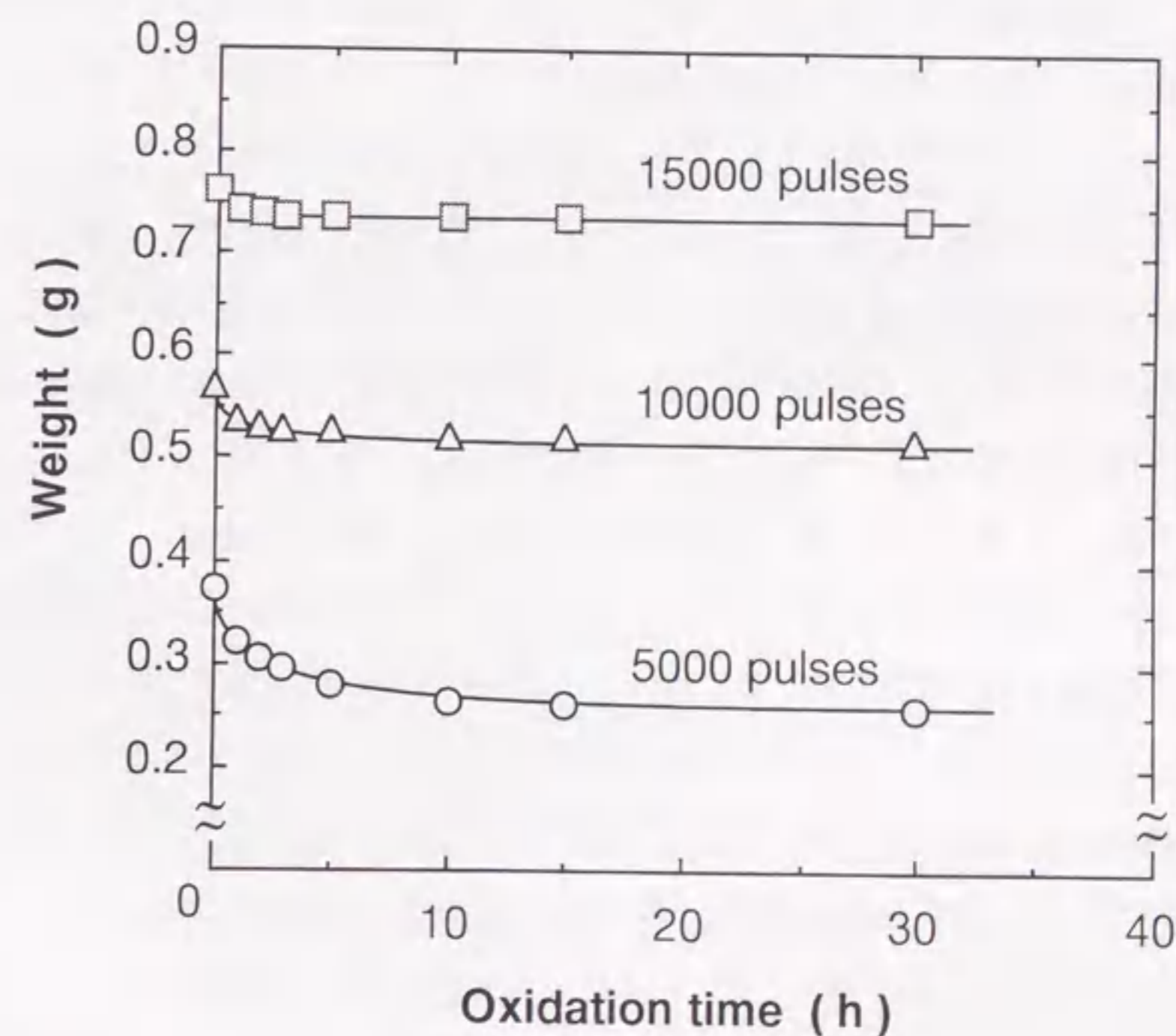


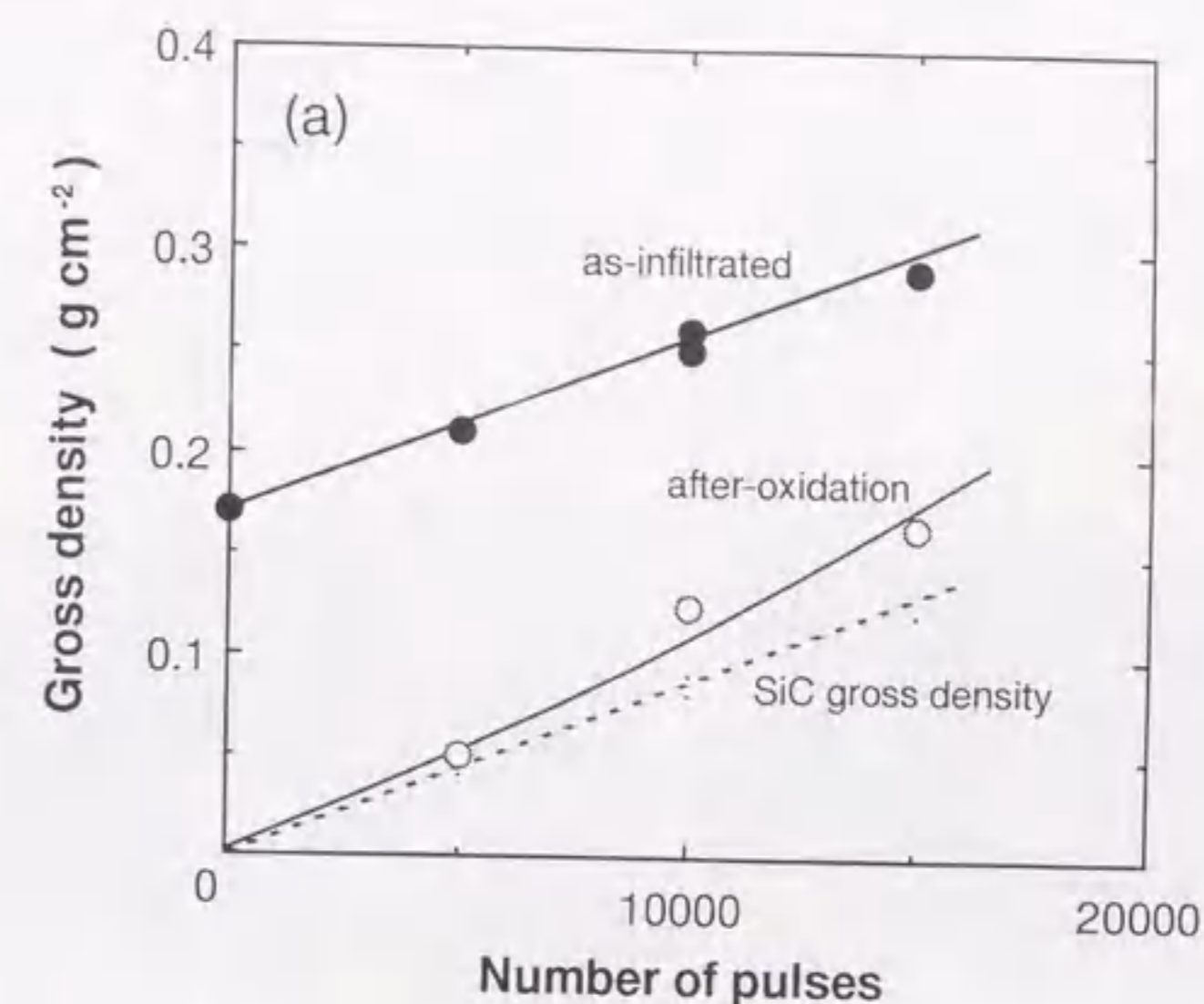
Fig. 5.19 Weight change during oxidation at 1000 °C in air. Preform, carbonized cotton cloth.

するマイクロクラックを通して拡散した空気中の酸素により酸化されるものと考えられる。Fig. 5. 20 には、脱脂綿、及びセルロース短繊維 H-type プリフォームから得られた試料の、酸化処理前後での嵩密度の変化を示した。なお、図中の破線は、析出した SiC のみの嵩密度で、試料の嵩密度からプリフォームの初期嵩密度を差し引くことによって求めた。酸化処理後の嵩密度は、両試料共に破線にかなり近い値となっているが、これは、プリフォーム炭素がほとんど酸化によって消失していることを示している。10000 パルス処理した試料の酸化された炭素の割合はいずれも約 82% であり、綿布炭化物から得られた試料に比較すると大きい。これは、脱脂綿、及びセルロース短繊維プリフォームの場合は 1100°C で CVI 処理を行っているため、1150°C で処理した綿布炭化物の場合より、同じ 10000 パルスでも SiC の膜厚が薄く (0.8 μm 程度) になっているためと考えられる。

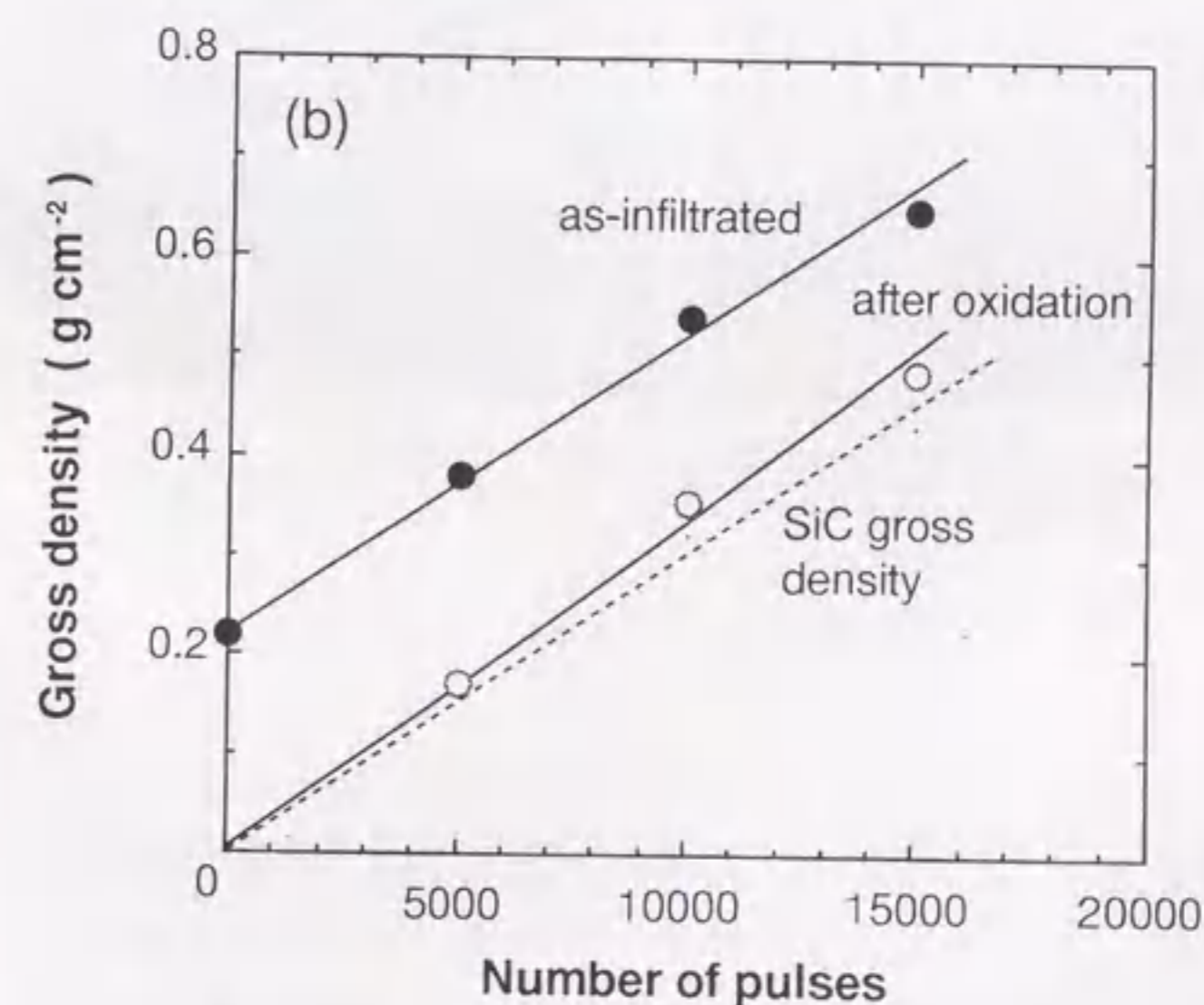
上述のように、パルス数が充分でなく SiC の膜厚が薄い場合は、炭化プリフォームはほとんど酸化除去されるが、酸化処理後の試料は、形状を崩すことなく同じ寸法を維持している。Fig. 5. 21 に、脱脂綿、及びセルロース短繊維炭化物プリフォームに、それぞれ 10000、及び 15000 パルス処理した試料を、10 時間酸化処理したものの断面 SEM 写真を示す。低倍率写真 (a)、(c) から、酸化処理後も繊維状構造を維持していることがわかる。高倍率写真 (b)、(d) からは、SiC 繊維は炭化繊維コアが消失した結果、中空構造をしていることが観察される。又、同試料の細孔径分布を、酸化処理前と比較した結果を Fig. 5. 22 に示した。酸化処理後の試料では最大孔径が多少大きくなっているものの、当然ながら、その分布には大きな差はみられない。

Fig. 5. 23 に、綿布炭化物プリフォームから得られた試料の BET 法による表面積とパルス数の関係を酸化処理前後で比較示した。PCVI 処理前のプリフォームの表面積は、120 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ であるが、パルス数の増加に伴い減少し、10000 パルスで 60 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ となる。表面積の減少は、炭化繊維の微視的には粗い表面が SiC 被覆により平滑化されたためと推察される。酸化処理後の表面積は、酸化処理前より低くなっている。これは、SiC 膜表面に薄い SiO_2 が生成し、より平滑化されたためと推定される。

次に、脱脂綿、及びセルロース短繊維 H-type プリフォームから得られた試料の、酸化処理前後での空孔率と曲げ強度を Table 5. 3 に示す。酸化処理によりプリフォーム炭素が消失するため、空孔率は増加しており、又、曲げ強度は、処理前の値の約 1/3 に



(a) Cotton wool predorm



(b) Cellulose-powder H-type preform

Fig. 5. 20 Change of the gross density during oxidation at 1000 °C in air. Oxidation time, (a) 10 h; (b) 5 h. Broken lines show the gross density of SiC deposits only.

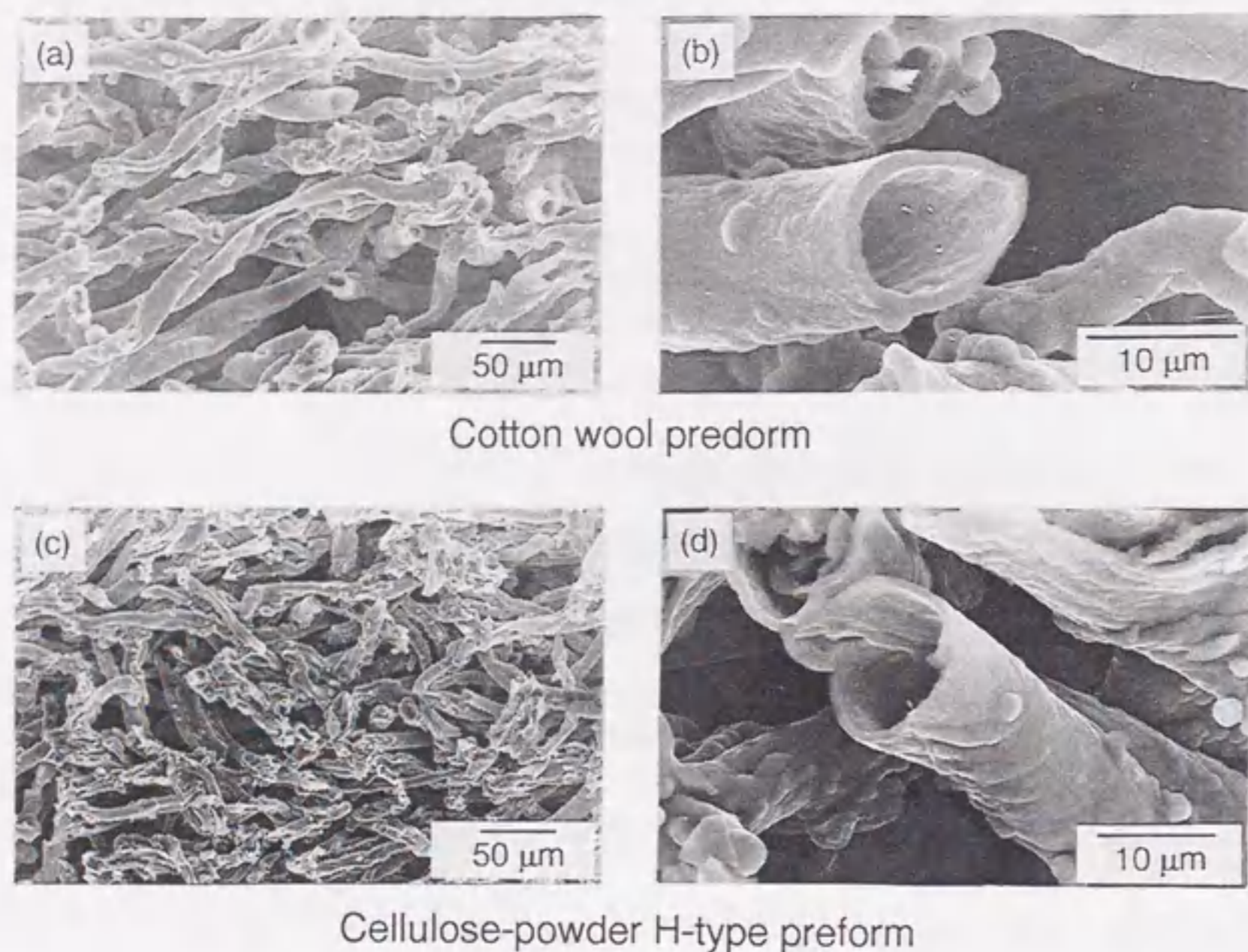


Fig. 5.21 SEM images of the cross-section of the samples after oxidation. Number of pulses, (a) 10000; (b) 15000. Photographs (b) and (d) show the high-magnification images of (a) and (c), respectively.

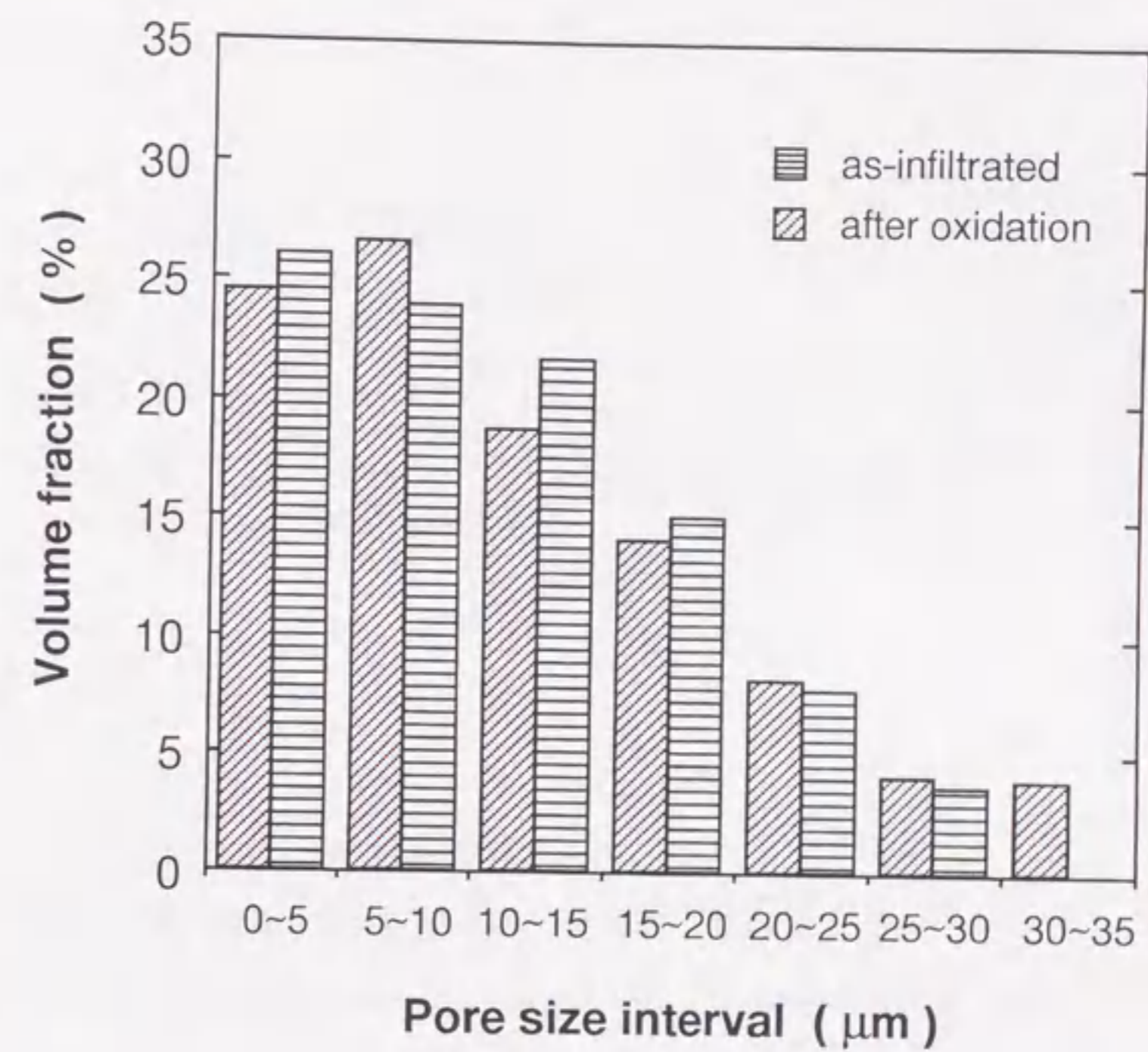


Fig. 5.22 Pore size distributions of as-infiltrated sample prepared from carbonized cotton wool preform and that after oxidation. Number of pulses, 10000.

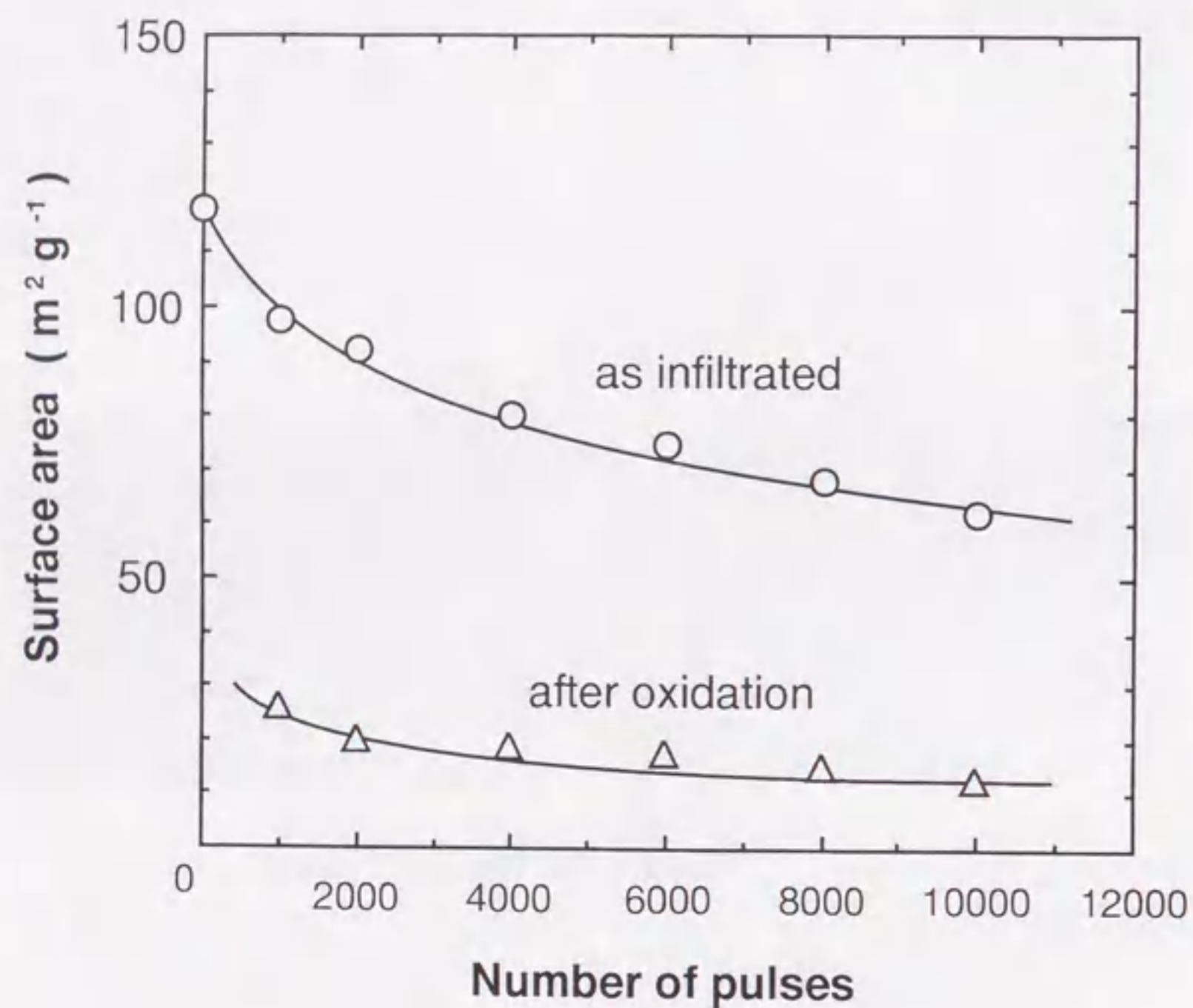


Fig. 5.23 Change of the surface area during oxidation at 1000 °C for 5 h in air. Preform, carbonized cotton cloth.

Table 5.3 Change of porosity and flexural strength during air-oxidation

Carbonized fiber preform		Porosity (%)	Flexural strength (MPa)
Cotton wool	As-infiltrated ^{a)}	87	12
	after oxidation ^{b)}	95	4.1
Cellulose-powder H-type	As-infiltrated ^{c)}	73	9.7 - 10.5
	after oxidation ^{b)}	82	3.0 - 3.5

a) Number of pulses, 10 000.

b) Oxidation temperature, 1000 °C; oxidation time, 5 h.

c) Number of pulses, 15 000.

減少していることがわかる。Fig. 5.24には、綿布炭化物プリフォームから得られた試料について、酸化処理を行わない場合と5時間の酸化処理を行った場合の引張、及び圧縮強度を測定し比較した結果を示した。強度はパルス数の増加に伴い増加しているが、酸化処理を行った試料では、プリフォーム炭素が酸化されるため、処理を行わない試料より強度の低下がみられる。特に、5000パルス以下では、析出したSiCの膜厚が薄いため(5000パルスで1.2-1.5 μm)、強度の低下が大きい。しかし、8000パルス以上では、プリフォーム炭素が酸化されても、析出したSiC膜の厚みが増加するため(10000パルスで2.5-3 μm)、酸化処理を行っていない試料の強度に近い値となっている。以上のことから、SiCの膜厚が3 μm程度以上であれば、酸化処理による強度の低下は小さいと考えられる。膜厚3 μm以上を得るためのパルス数は、1100°Cで処理を行う場合は30000以上、1150°Cなら10000以上となる。Table 5.4には、各プリフォームから得られた試料のSiCの膜厚と圧力損失を示した。初期空孔率95%の綿布炭化物

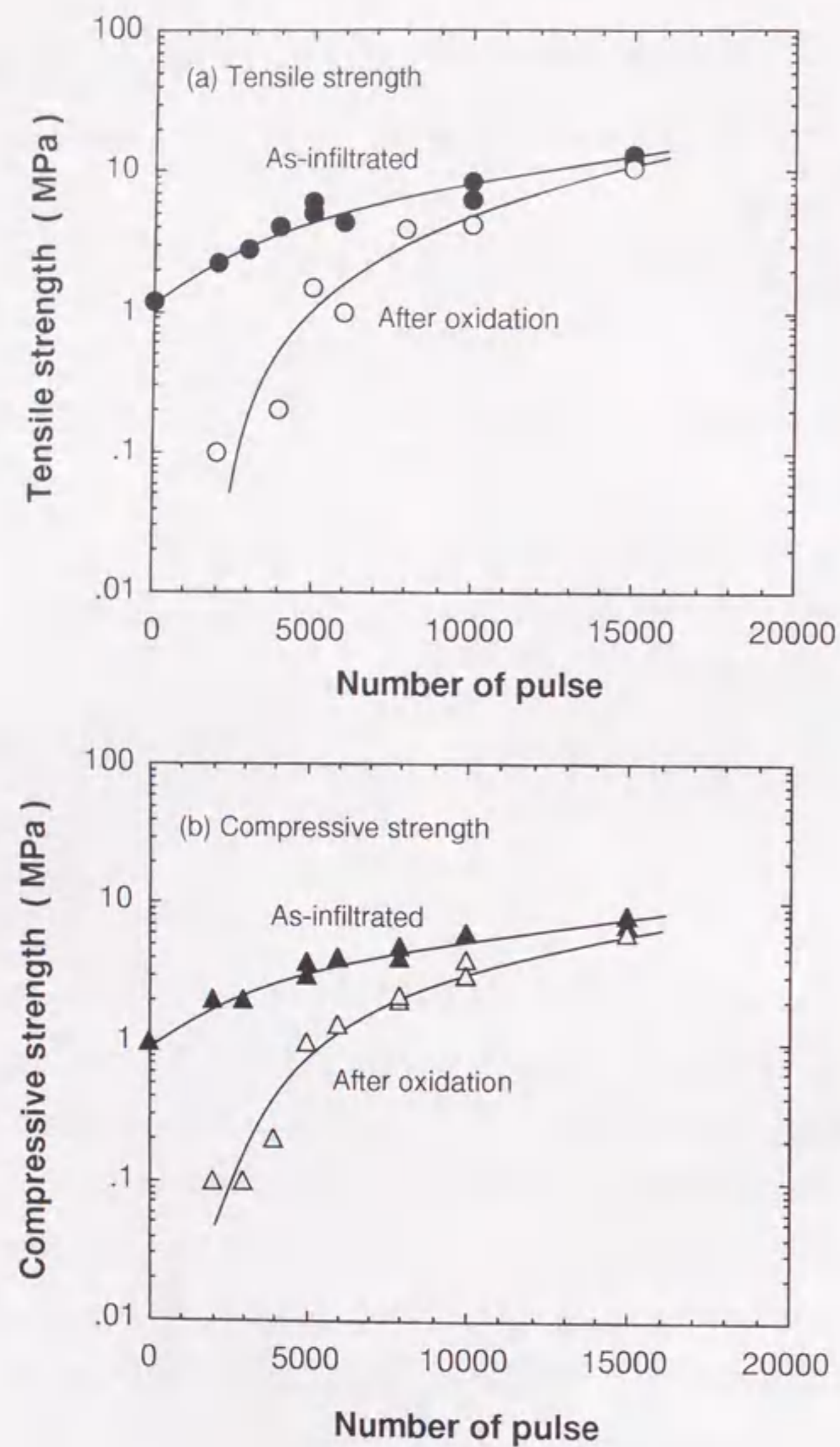


Fig. 5.24 Relations between number of pulses and (a) tensile and (b) compressive strength of as-infiltrated sample and that after air-oxidation. Preform, carbonized cotton cloth; oxidation temperature, 1000 °C; oxidation time, 5 h.

プリフォーム、及び93%のセルロース短繊維L-typeを用いた場合では、膜厚3 μm 程度以上でも圧力損失は報告値(7~12 kPa)と同程度かそれ以下であるが、初期空孔率90%の脱脂綿、及び88%のセルロース短繊維H-typeの場合では膜厚3 μm 以下でもやや高くなる。従って、3 μm 以上の膜厚のSiCが析出しても高通気性を維持するには、少なくとも初期空孔率93%以上のプリフォームを用いればよいと考えられる。

Table 5.4 Thickness of SiC film and pressure drop of the sample prepared from carbonized fiber preform

Carbonized fiber preform	Initial porosity (%)	CVI temperature (°C)	Number of pulses	Thickness of SiC film (μm)	Pressure drop ^{a)} (kPa)
Cotton cloth	95	1150	15 000	4	2.5
Cotton wool	90	1100	20 000	1.6	15
Cellulose-powder					
H-type	88	1100	15 000	1.2	18
L-type	93	1100	30 000	2.7	8.5

a): linear velocity, 1 m s⁻¹; sample length, 5 mm.

5.3.4 2nd PCVI プロセス

前節で述べたように、パルス数が十分でない場合は、試料の強度は酸化処理により低下するが、形状は維持されているため、酸化処理後のSiCスケルトンに、さらにパルスCVI処理を行う(2ndPCVI)ことで、強度の増加が可能と考えられる。そこで、綿布炭化物プリフォームを用いてまず5000パルスの1stPCVI処理を行い、大気中1000°Cで10時間酸化処理し、その後2ndPCVIを行った。Fig. 5.25は、各プロセスにおける試料の空孔率のパルス数に対する変化を示したものである。なお、1st PCVI、酸化、及び2nd PCVIはガスを変えるだけで連続的に行うことができる。5000パルスの1stPCVI

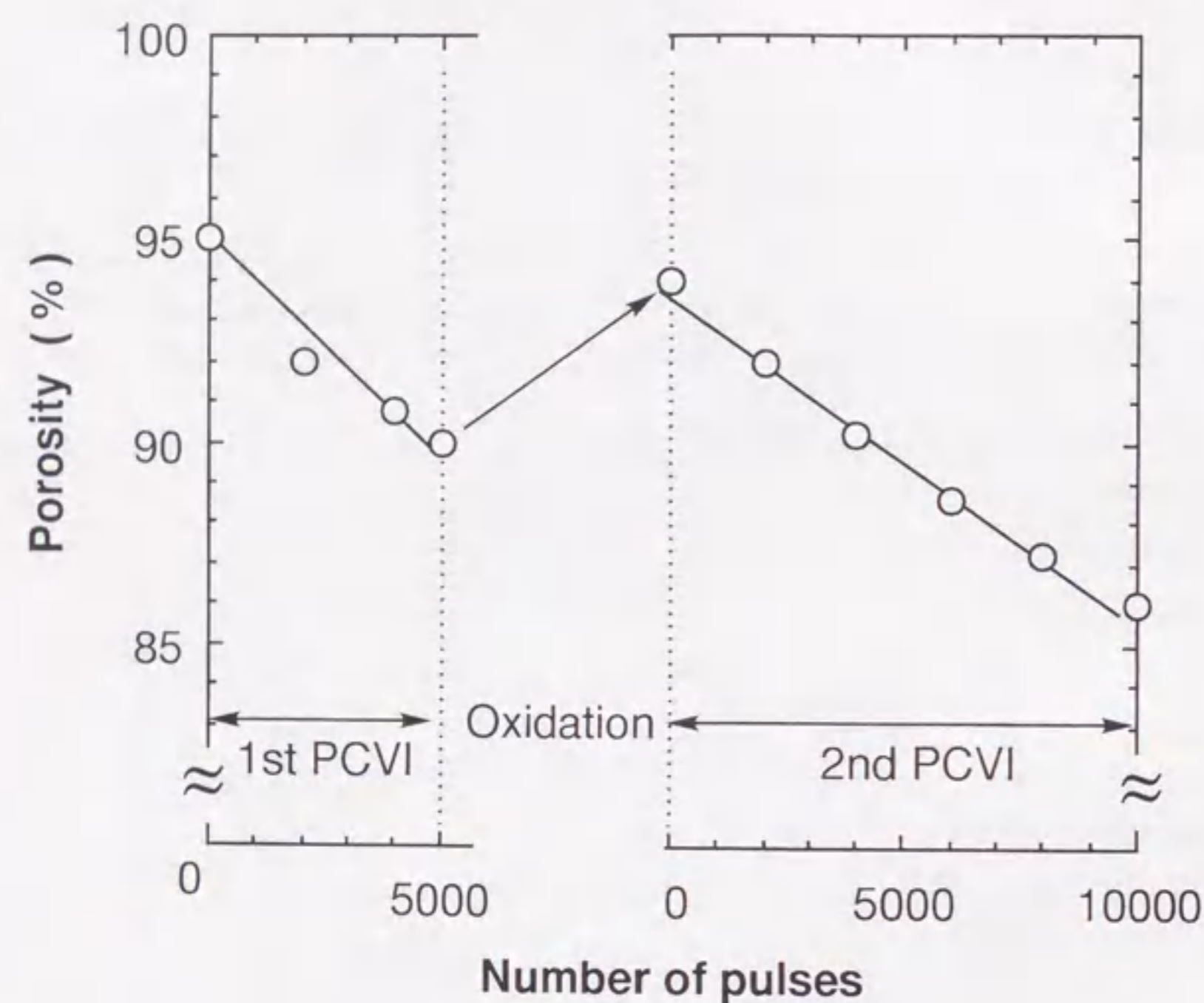


Fig. 5.25 Dependence of porosity on number of pulses during processing. Preform, carbonized cotton cloth; oxidation, at 1000 °C for 10 h in air.

で、空孔率は95%から90%まで減少するが、酸化処理によりプリフォーム炭素が除去されるため、空孔率は94%に増加する。その後、2ndPCVIにより再び減少し、4000パルスの処理で90%、10000パルスで86%となる。Fig. 5.26には、酸化処理後、及び2nd PCVI後の試料の断面SEM写真を示す。酸化処理後、10000パルスの2nd PCVI処理を加えることにより、中空SiC繊維の壁厚が厚くなり、又、繊維が互いに結合している様子が観察される。

Table 5.5は、綿布炭化物プリフォームから得られた試料の、各プロセスでの圧力損失、及び引張強度を示したものである。酸化処理後の圧力損失は、酸化前と同程度である。これは、酸化処理後も繊維間の空孔は、酸化前と同じ寸法、及び形状を維持しているためである。2nd PCVI処理後は、細孔径が小さくなるため圧力損失は大きくなる。又、強度は酸化処理により低下するが、4000パルスの2nd PCVI処理によって、酸化処理前の値まで回復していることがわかる。

Table 5.5 Change of pressure drop and tensile strength of the sample prepared from carbonized cotton cloth preform during processing

	Pressure drop ^{a)} (kPa)	Tensile strength (MPa)
After first PCVI ^{b)}	8.0	5.5
after oxidation ^{c)}	7.8	1.2
after second PCVI ^{d)}	9.5	5.0

- a) linear velocity of air, 1.1 m s⁻¹; sample length, 20 mm
- b) Number of pulses, 5000.
- c) Oxidation at 1000 °C for 10 h in air.
- d) Number of pulses, 4000.

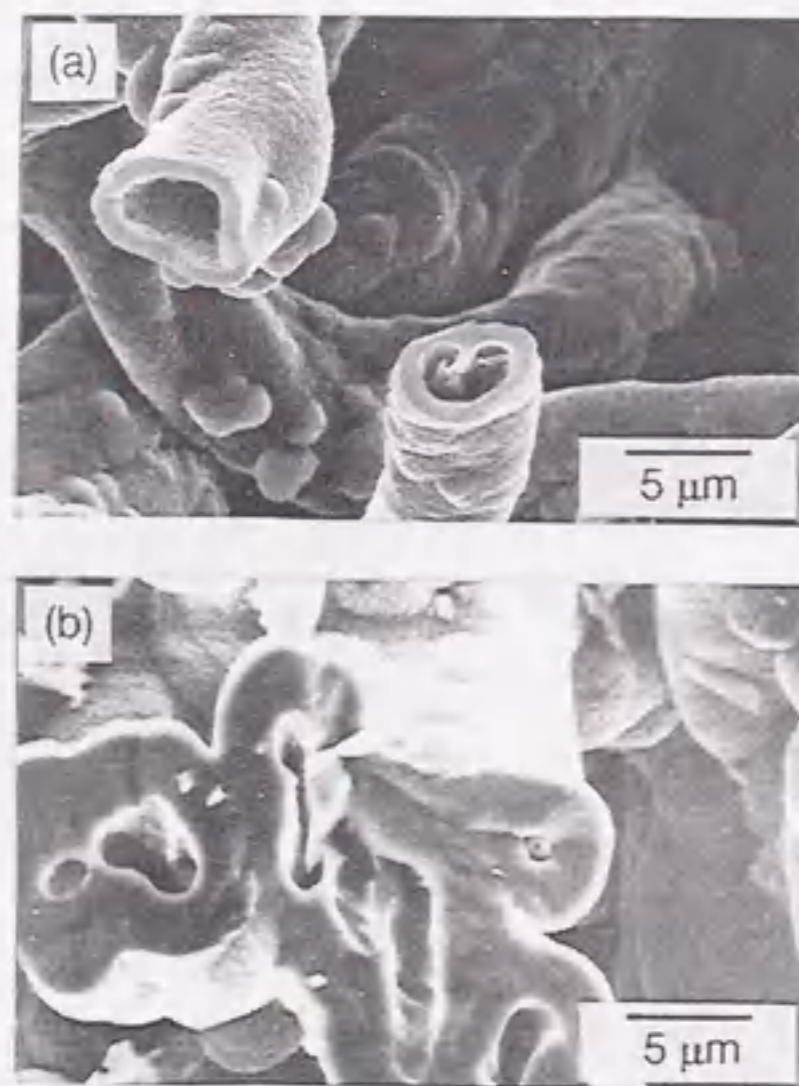


Fig. 5.26 SEM images of the cross-section of the sample after oxidation (a) and second PCVI (b). Preform, carbonized cotton cloth; conditions during processes: (a) 5000 pulses of first PCVI / air-oxidation at 1000 °C for 10 h, (b) 5000 pulses of first PCVI / air-oxidation at 1000 °C for 10 h / 10000 pulses of second PCVI.

5.4 考察

5.4.1 空孔率と平均空孔サイズの関係

繊維状構造の多孔質 SiC の空孔率 (体積分率、 ϵ) と、平均空孔サイズ (D_p) との関係を導くため、Fig. 5.27 に示したような繊維配列に対する簡単なモデルを仮定した。このモデルでは、繊維は、お互いに接することなく、三次元的に直交して、かつ等間隔 d (m) で配列しているとした。SiC 被覆繊維は、直径 D_f (m) の真円断面を持つ円柱状をしていると仮定すると、多孔体の繊維体積含有率は、Fig. 5.27 (a) の点線で示した一辺 $d+D_f$ の立方体単位セル内の繊維体積を、単位セルの体積で割ることで求められる。つまり、次の式 (2) のように表される。

$$1-\epsilon = (3/4)\pi D_f^2(d+D_f)/(d+D_f)^3 = (3/4)\pi D_f^2/(d+D_f)^2 \quad (2)$$

次に、単位セル内の繊維に囲まれた空間を一つの空孔と考え、空孔サイズ D_p (m) を、Fig. 5.27 (b) に示したように、空孔の断面積の4倍を空孔の断面の周長で除したものとして定義される相当直径で表すと、次の式 (3) が得られる。

$$D_p = (4d^2 - \pi D_f^2)/(4d - \pi D_f) \quad (3)$$

本実験では、空孔径をバブルポイント法によって測定したが、この方法は表面張力に関する理論に基づいている。従って、ASTM にも記載されているように、測定される空孔径は、上述の相当直径であると考えられる。さて、式 (2) と (3) より d を消去すれば、 D_p と ϵ は、次のように関係づけられる。

$$D_p = \frac{(4-\pi)(1-\epsilon) - 4\sqrt{3\pi(1-\epsilon)} + 3\pi}{(\pi-4)(1-\epsilon) - 2\sqrt{3\pi(1-\epsilon)}} D_f \quad (4)$$

式 (4) から、空孔率 ϵ が等しいときには、平均孔径 D_p は、繊維直径 D_f に比例して大きくなるのがわかる。前節の Table 5.2 で示したように、例えば、セルロース短繊維 L-type プリフォームから得られた試料の D_p は、空孔率 ϵ が等しい H-type プリフォームから得られた試料の D_p より大きくなっている。L-type プリフォームの初期空孔率 ϵ_0 は、H-type プリフォームの ϵ_0 より大きいので、同じ ϵ の試料を得るためには、析出温度が同じ場合には、より多くのパルス数を必要とする。従って、 ϵ が等しい L-type 試

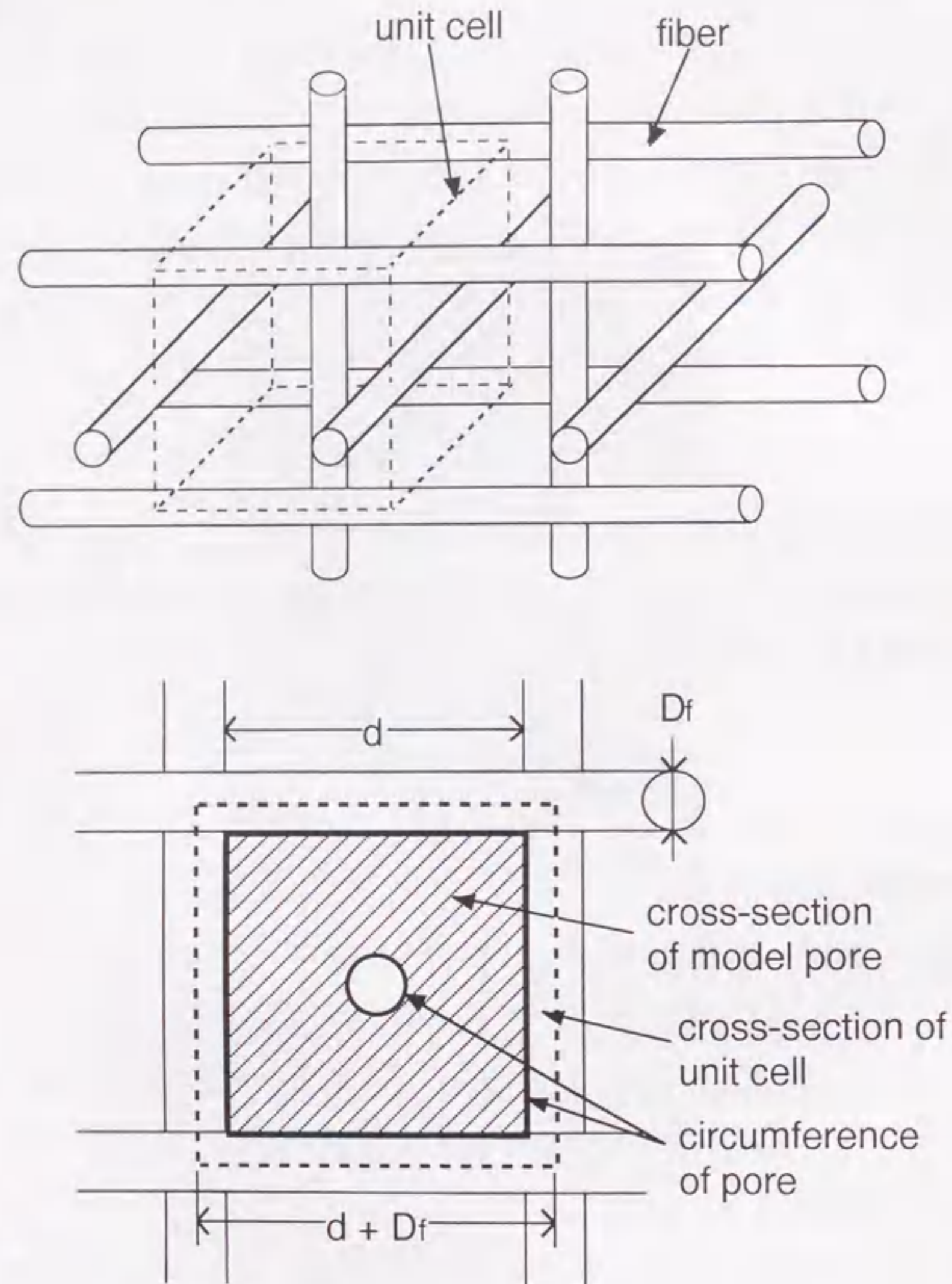


Fig. 5. 27 Schematic diagram of model for fiber arrangement and pore geometry.

料の D_f とH-type試料のそれを比較してみると、前者の D_f の方が、後者より大きくなっていると考えられる。

次に、セルロース短繊維L-typeプリフォームから得られた試料の D_p を、式(4)を用いて ε から見積もってみた。ここで、 D_f は、Fig. 5. 8、及びFig. 5. 9の結果を用いて ε に関係づけた。まず、Fig. 5. 8の析出したSiC膜厚とパルス数との関係において、1パルスあたりのSiC膜厚の増加量は 9×10^{-11} mであるので、炭化繊維の断面の初期直径を $D_{f,0}$ (m)とおくと、 N パルス後の繊維の断面の直径 D_f は、次の式で与えられる。

$$D_f = 1.8 \times 10^{-10} N + D_{f,0} \quad (5)$$

なお、本実験で用いた炭化繊維プリフォームの $D_{f,0}$ は約 6×10^{-6} (m)である。次に、Fig. 5. 9の空孔率 ε とパルス数の関係において、セルロース短繊維L-typeの場合の結果を直線近似すると、次の関係が得られる。

$$\varepsilon = -5.9 \times 10^{-6} N + 0.94 \quad (6)$$

式(5)と(6)から N を消去すれば、 D_f を ε に関係づけることができる。式(4)から計算で求めた平均孔径 D_p を実測値と共にFig. 5. 28に示した。破線で示した計算値の変化は、実測値の変化に定性的には一致しているとみなされるが、絶対値を比較すると計算値の方が実測値よりいくらか大きくなっている。ASTMによれば、バブルポイント法で測定された空孔サイズは、空孔断面の最も狭いところ、つまりボトルネックサイズである。これが、計算値が実測値より大きくなった主な要因と推測される。

5. 4. 2 空孔率と圧力損失の関係

繊維状構造の多孔質SiCの空孔率 ε と、圧力損失 ΔP との関係について検討するため、ここでは、粒子充填層の構造パラメーターと圧力損失との関係を表したKozeny-Carmanの式を適用した¹⁰⁸⁾。

$$\Delta P = k \mu L u \varepsilon^{-3} S_v^2 \quad (7)$$

ここで、 ΔP : 充填層の圧力損失 (Pa)、 k : 実験から決定される定数 (≈ 5)、 μ : 流体の粘度 ($\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$)、 L : 充填層の長さ (m)、 u : 充填層前面での流体速度 (m s^{-1})、 S_v : 充

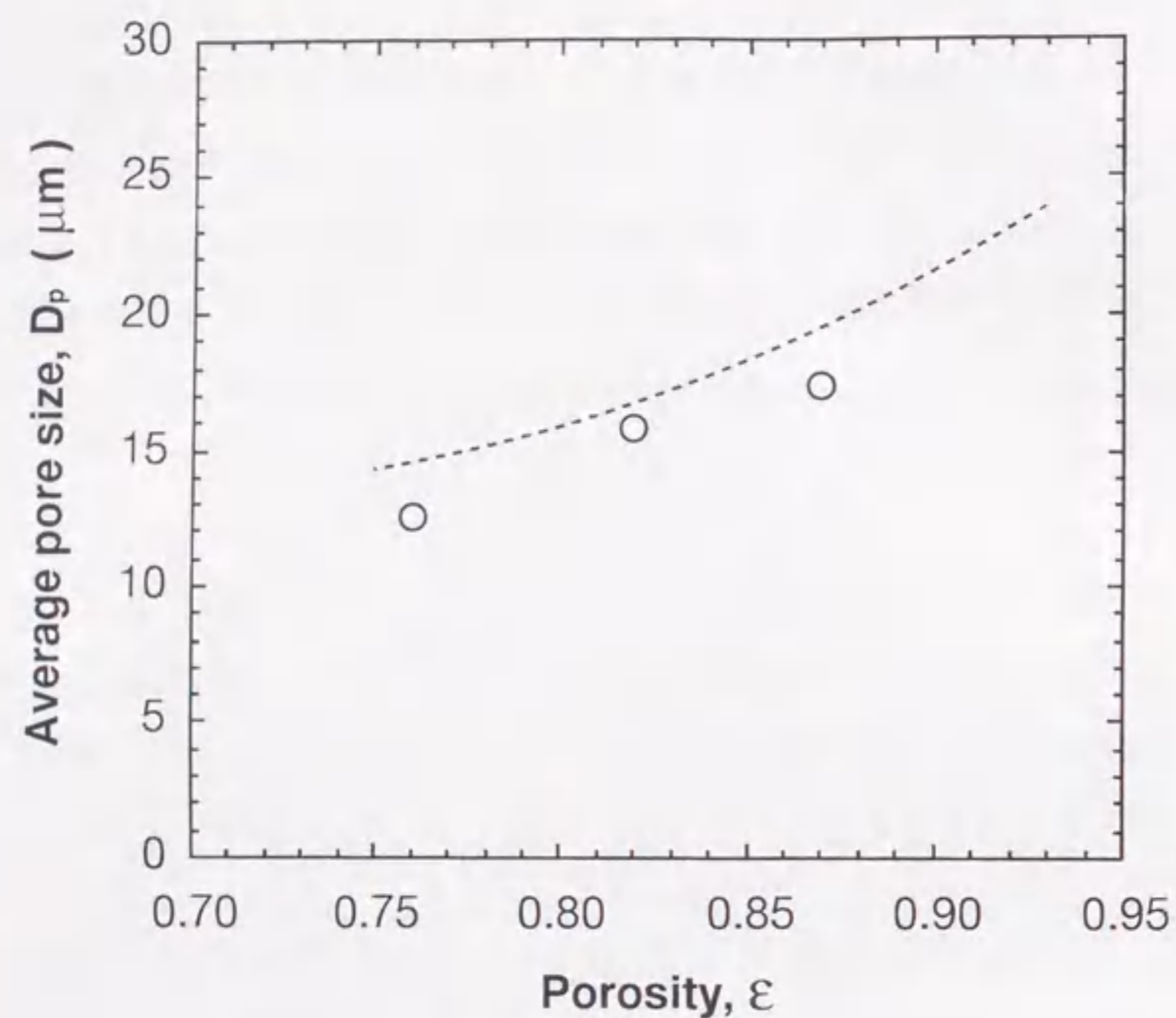


Fig. 5. 28 Relation between porosity (ϵ) and average pore size (D_p) of the sample prepared from carbonized cellulose-powder L-type preform. Broken curve shows the calculated D_p assuming the fiber arrangement at right-angles and regular intervals.

填層単位体積あたりの充填粒子表面積 (m^{-1}) である。本試料に対して、SiC 被覆繊維を直径 D_f の断面を持つ連続繊維であると仮定し、繊維同士の接合は無いとすると、 S_v は、次のように与えられる。

$$S_v = \pi D_f l_f = \pi D_f (1 - \epsilon) / (\pi D_f / 4) = 4(1 - \epsilon) / D_f \quad (8)$$

ここで、 l_f は、試料の単位体積あたりの繊維の長さ (m^{-2}) である。式 (7) と (8) から、繊維状試料の ΔP と ϵ の関係が、次のように導かれる。

$$\Delta P = 16 k \mu L u (1 - \epsilon)^{-2} \epsilon^{-3} D_f^{-2} \quad (9)$$

式 (9) から、 ΔP は、試料長さ L 、及び試料を通過させた空気の流れ速度に比例することがわかる。Fig. 5. 16、及び 5. 17 で示したように、測定結果においても比例関係が得られている。又、式 (9) から、 ΔP は、 $(1 - \epsilon)^{-2} \epsilon^{-3} D_f^{-2}$ にも比例することが予想される。そこで、各プリフォームから得られた試料の ΔP の測定値 (流速 $1 m s^{-1}$ 、試料長さ $5 mm$) を $(1 - \epsilon)^{-2} \epsilon^{-3} D_f^{-2}$ に対してプロットし、その結果を Fig. 5. 29 に示した。プリフォーム種類に依らず比例関係が認められ、従って、本試料の ΔP は Kozeny-

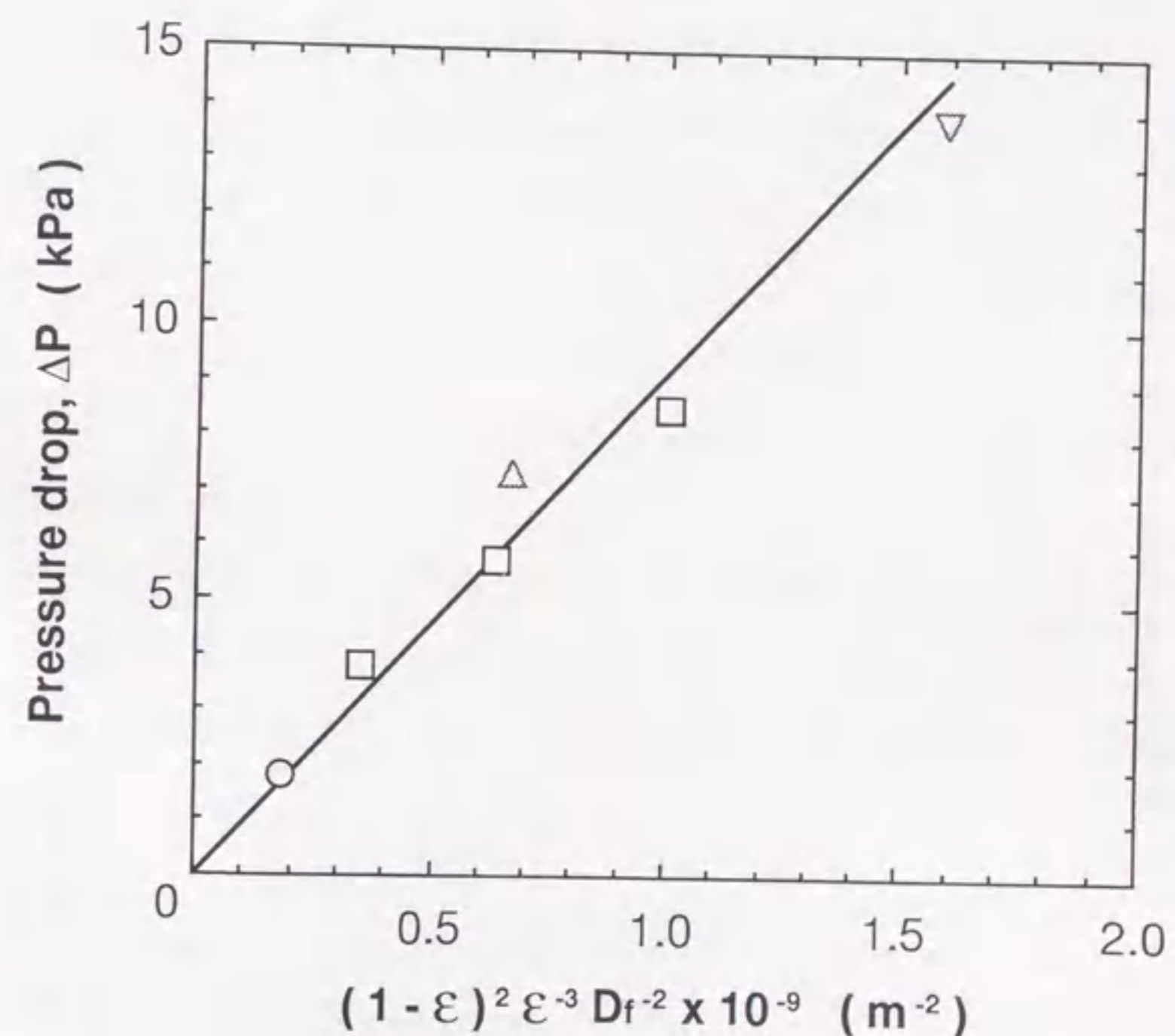


Fig. 5. 29 Relation between pressure drop (ΔP) and $(1 - \epsilon)^2 \epsilon^{-3} D_f^{-2}$, where ϵ , porosity; D_f , fiber diameter. Sample length, $5 mm$; linear velocity of air, $1 m s^{-1}$; preform and number of pulses: (○) carbonized cotton cloth and 5000, (△) carbonized cotton wool and 10000, (□) carbonized cellulose-powder L-type and 10000 - 30000, (▽) carbonized cellulose-powder H-type and 10000.

Carman のモデルに従っているものと考えられる。Fig. 5. 30 には、セルローズ短繊維 L-type プリフォームから得られた試料の ΔP を ϵ に対してプロットした結果を示した。図中の破線は式 (9) を用いた計算結果である。実測の ΔP と計算から得られた ΔP の ϵ に対する変化は定性的に一致しているが、絶対値を比較すると計算値の方が測定値より若干小さくなっている。Kozeny-Carman の式 (7) で S_v を求める際、真円状の断面を有するモデル繊維を仮定したが、実際の繊維の断面形状はより複雑である。従って、モデル繊維の S_v は、実際の繊維の S_v より小さく見積もられ、その結果、 ΔP の計算値が実測値より小さくなったものと考えられる。

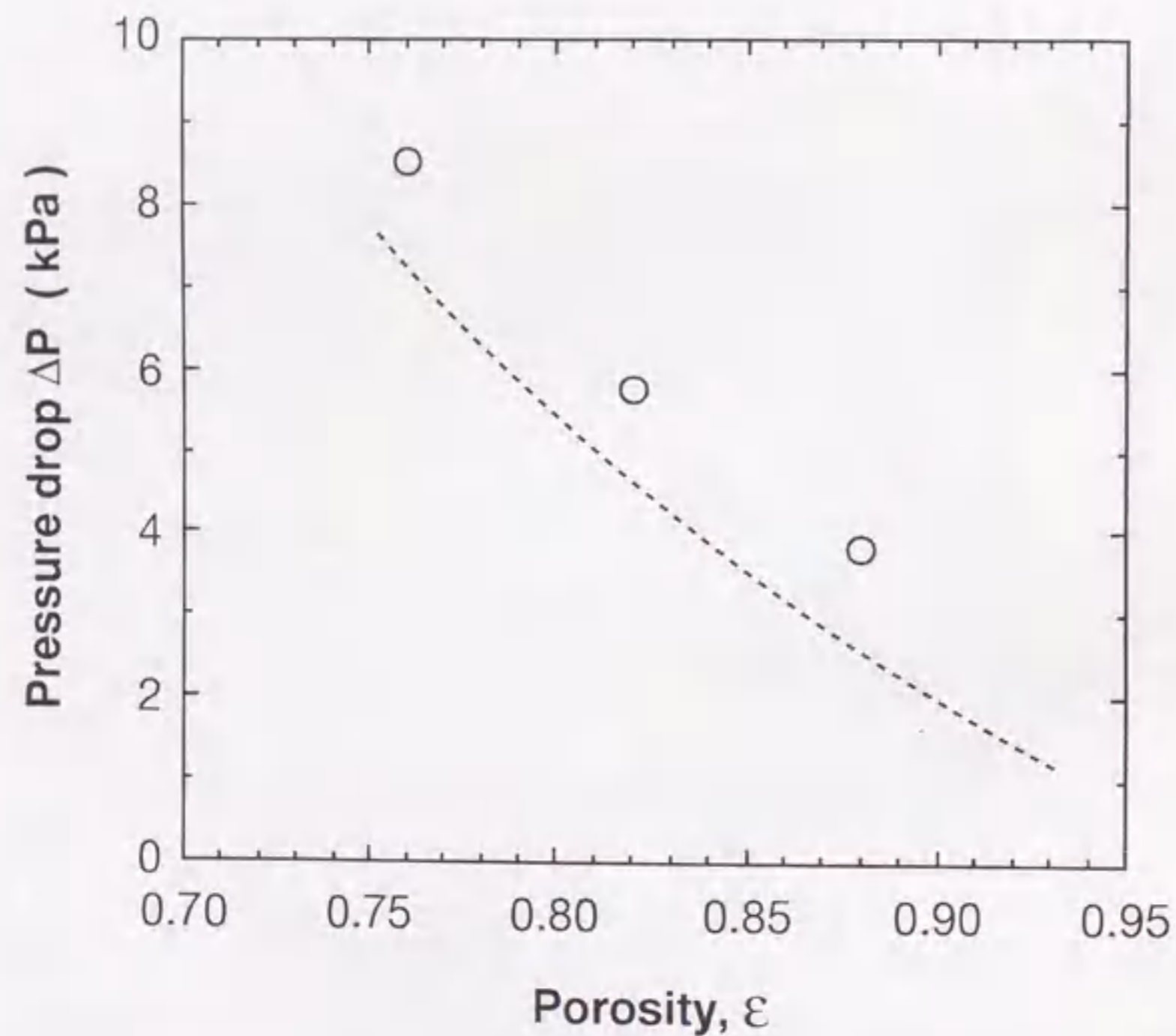


Fig. 5. 30 Relation between porosity (ϵ) and pressure drop (ΔP) of the sample prepared from carbonized cellulose-powder L-type preform. Sample length, 5 mm; linear velocity of air, 1 m s^{-1} . Broken curve shows ΔP calculated from Kozeny-Carman Equation.

5. 4. 3 平均空孔サイズと圧力損失の関係

前述の式 (4) と (9) から繊維直径 D_f を消去することで、繊維状多孔質 SiC の平均空孔サイズ D_p と圧力損失 ΔP との関係を表す式が次のように導かれる。

$$\Delta P = 16 k \mu L u D_p^{-2} f(\epsilon) \quad (10)$$

$$f(\epsilon) = \frac{(1-\epsilon)^2 [(4-\pi)(1-\epsilon) - 4\sqrt{3\pi(1-\epsilon)} + 3\pi]^2}{\epsilon^3 [(\pi-4)(1-\epsilon) - 2\sqrt{3\pi(1-\epsilon)}]^2}$$

式 (10) より、 ϵ が一定の条件では、 ΔP は D_p の二乗の逆数に比例することが予想される。そこで、Table 5. 2 に示した測定値について、 ΔP を D_p^{-2} に対してプロットし、その結果を Fig. 5. 31 に示した。現段階では試料数が少なく断定はできないが、 ΔP は D_p^{-2} に対し比例している傾向はみられる。又、Fig. 5. 32 には、式 (4)、及び (9) を用いて、種々の空孔率、及び繊維直径の多孔質 SiC の平均空孔サイズ D_p と圧力損失 ΔP を計算し、プロットした結果を示した。なお、流速は 1 m s^{-1} 、試料長さは 5 mm とした。図から、同じ空孔サイズを持つ試料では、繊維直径が小さくなるほど圧力損失も小さくなるのがわかる。しかし、繊維直径を小さくすると、空孔率が大きくなるため、試料の強度は低くなる。

一方、多孔質炭素や、適当な粒度のセラミックス粒子を焼結して作製された多孔質セラミックス成形体のように、空孔がお互いに交錯しながら 3 次元ネットワークを形成しているような多孔体では、その圧力損失 ΔP は、次の変形 Kozeny-Carman の式に従うとされている^{102, 109)}。

$$\Delta P = 32 t \mu L u \epsilon^{-1} D_p^{-2} \quad (11)$$

ここで、 t は空孔の屈曲に対する補正因子で 1.5 から 2.0 の値をとる。式 (11) は、直径 D_p の円形断面を持つ連続した円筒状空孔を仮定し、Kozeny-Carman の式 (7) の S_v を、多孔体の単位体積あたりの空孔の幾何学的表面積とみなすことで導かれたものである。本研究で得られた繊維状構造の多孔質 SiC に対し、式 (11) が適用できるか検討した。Table 5. 6 に、セルローズ短繊維 L-type プリフォームから得られた試料の圧力損失の測定値 (ΔP_{exp}) と、式 (11) を用いて計算した値 ($\Delta P_{\text{calc.1}}$) を示した。又、同時に、本研究で仮定した繊維配列に関するモデルと、Kozeny-Carman の式から導いた

式 (10) を用いた計算値 ($\Delta P_{\text{calc.2}}$) も示してある。まず、 $\Delta P_{\text{calc.1}}$ は、 $\Delta P_{\text{exp.}}$ より約4倍ほど大きいことがわかる。従って、繊維状微構造を持つ多孔質体の空孔形状は円筒状とみなすことはできず、圧力損失の値を変形 Kozeny-Carman の式から計算すると、実際より大きく見積もられることになる。これに対し、式 (10) から得られた $\Delta P_{\text{calc.2}}$ は、 $\Delta P_{\text{calc.1}}$ より小さく、実測値にかなり近いことがわかる。以上の結果から、もし、多孔質炭素や、粒子の焼結によって作製された多孔質セラミックスの ΔP が、変形 Kozeny-Carman の式に従うのであれば、これらの ΔP は、同じ空孔率、及び空孔サイズを持つ繊維状微構造の多孔質セラミックスの ΔP より高い値をとるものと考えられる。

Table 5.6 Measured and calculated pressure drop (ΔP) using porosity and average pore size

Number of pulses	residual porosity, ϵ	Average pore size (μm)	$\Delta P_{\text{exp.}}$ ^{a)} (kPa)	$\Delta P_{\text{calc.1}}$ ^{b)} (kPa)	$\Delta P_{\text{calc.2}}$ ^{b)} (kPa)
10 000	0.87	17.3	3.8	16.7	3.7
20 000	0.82	15.8	5.7	21.2	5.4
30 000	0.76	12.5	8.5	36.6	10.1

a) measured at linear velocity of 1 m s^{-1} for the sample of 5 mm prepared from carbonized cellulose-powder preform.

b) calculated from a modified Kozeny-Carman equation.

c) calculated from an equation derived from a Kozeny-Carman equation and a model for fiber arrangement.

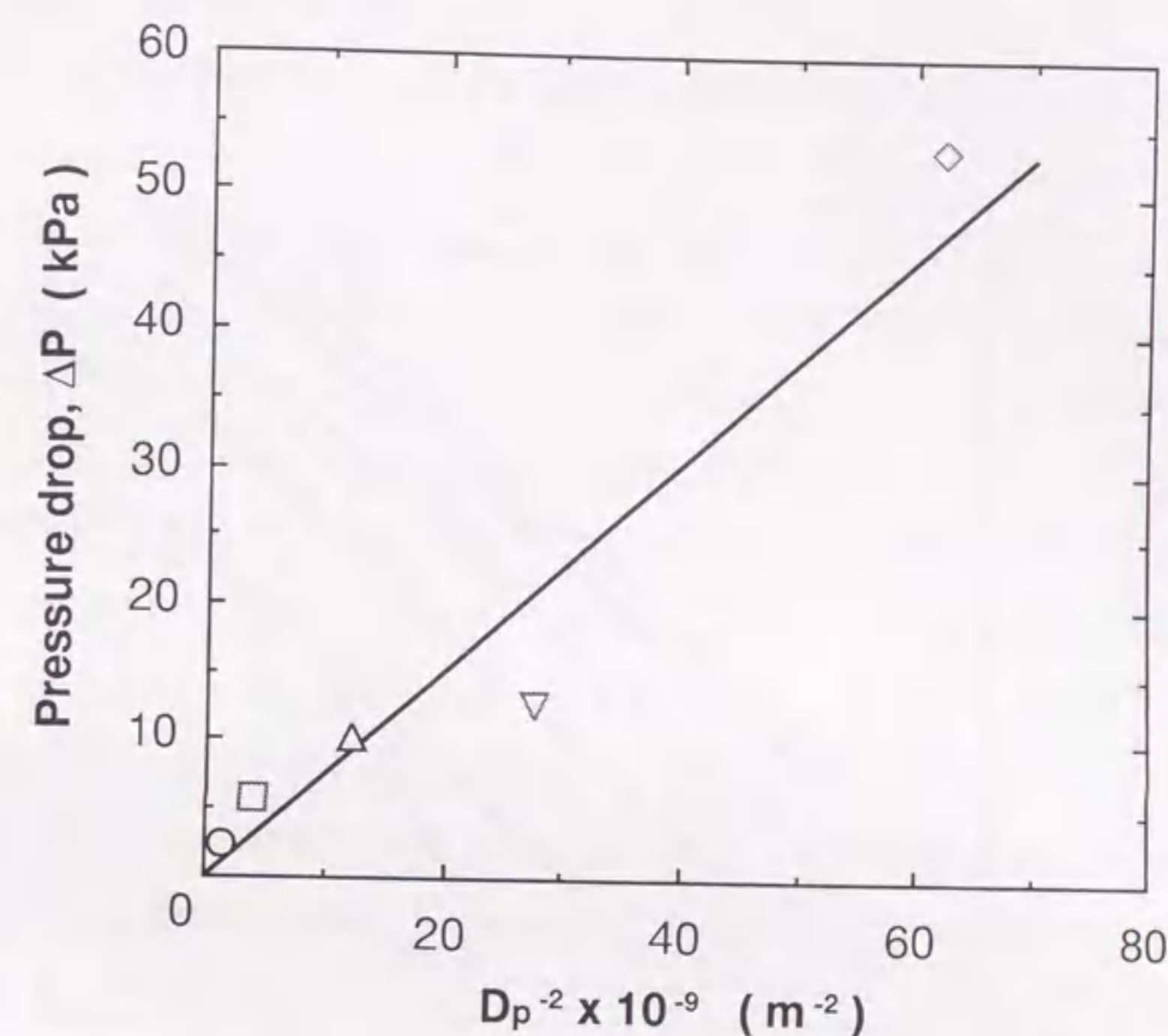


Fig. 5.31 Relation between pressure drop (ΔP) and D_p^{-2} , where D_p , average pore size. Sample length, 5 mm; linear velocity of air, 1 m s^{-1} ; preform and number of pulses: (O) carbonized cotton cloth and 15000, (Δ) carbonized cotton wool and 15000, (\square) carbonized cellulose-powder L-type and 20000, (∇) carbonized cellulose-powder H-type and 5000, (\diamond) carbonized recycled-paper H-type and 5000.

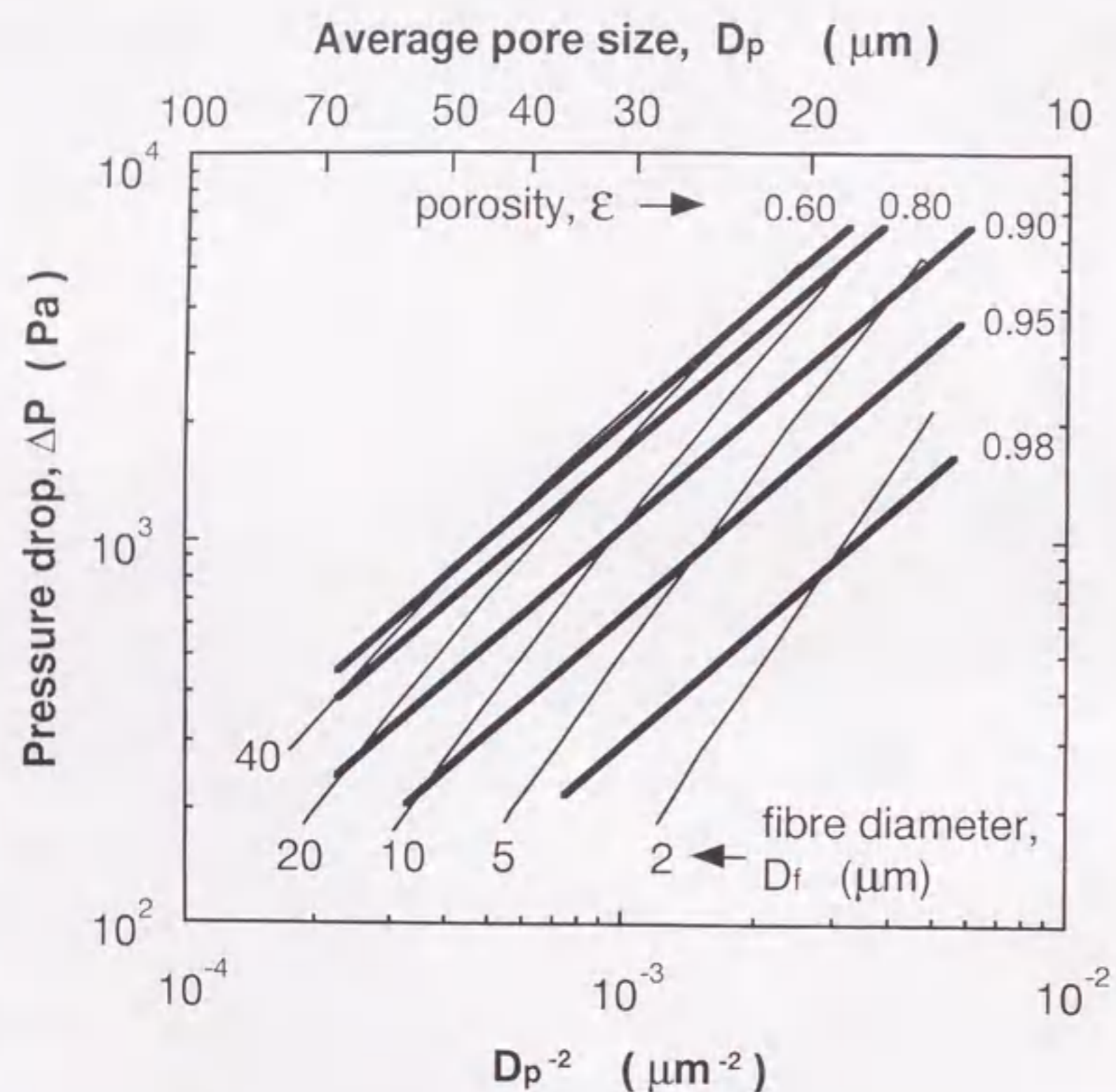


Fig. 5.32 Relations between calculated pressure drop (ΔP) and average pore size (D_p) at several porosity (ϵ) and fiber diameters (D_f). Sample length, 5 mm; linear velocity of air, 1 m s^{-1} .

5.5 結論

綿布、脱脂綿、セルロース短繊維、及び再生紙短繊維を炭化した繊維プリフォームに、PCVI法を用いてSiCを部分充填するプロセスにより繊維状多孔質SiCを作製し、プリフォーム種類、及びPCVI条件と、得られる多孔質SiCの物性との関係について検討した結果、以下の結論を得た。

- (1) SiCを炭化繊維プリフォーム内に充填させるのに適切な温度範囲は、1075から1150°Cであった。
- (2) 保持時間を0.4秒以下にすることで、プリフォーム内位置に依らず、均一なSiCの析出がみられた。10000パルスあたりの析出するSiCの膜厚は、1100°Cで0.7～1.2 μm 程度、1150°Cでは、2.5～3.0 μm 程度であった。
- (3) 試料空孔率はパルス数の増加とともに直線的に減少した。初期空孔率95%の綿布炭化物プリフォームを用いて1150°CでSiCを部分充填させた場合は15000パルスで、90%の脱脂綿、83%のセルロース短繊維、及び87%の再生紙短繊維炭化物プリフォームを用いて1100°Cで処理を行った場合は、それぞれ、15000、20000、及び5000パルスで、空孔率83%程度のSiC/炭化繊維多孔体が得られた。
- (4) 空孔率83%程度の試料の平均孔径は、綿布を用いた場合は27 μm 、脱脂綿の場合は9 μm 、セルロース短繊維では16 μm 、再生紙短繊維では4 μm であり、プリフォームに用いる炭化繊維の種類を変えることによって異なった空孔径分布を持つ多孔体が作製可能であった。
- (5) 繊維が3次元的に直交し、かつ等間隔で配置しているとする繊維配列に関するモデルを仮定することにより、繊維状SiCの平均孔径 D_p を、空孔の体積分率 ϵ と繊維直径 D_f に関係づけた。その結果、 ϵ が等しい場合は、 D_p は D_f に比例することが示唆された。
- (6) 綿布、脱脂綿炭化物、及びセルロース短繊維炭化物プリフォームから得られた空孔率83%の試料の圧力損失（空気流速 1 m s^{-1} 、試料長さ5 mm）は、それぞれ、2.5、10、及び5.7 kPaで、その順序は、平均孔径の順序に一致した。
- (7) 本試料の圧力損失 ΔP は、Kozeny-Carmanの式に従った。つまり、 $(1-\epsilon)^2 \epsilon^{-3} D_f^{-2}$ に比例した。又、Kozeny-Carmanの式と繊維配列に関するモデルから繊維状構造の多孔質SiCの ΔP を、平均孔径 D_p に関連づけた。導かれた式から、繊維状構造

の多孔質体の ΔP は、同じ空孔率、及び空孔径を持つ、粒子の焼結によって作製された多孔質セラミックスの ΔP より小さいことが示唆された。

- (8) 空孔率約83%の試料の曲げ強度は、連続繊維である脱脂綿炭化物を用いた場合で12~16 MPa、セルロース短繊維炭化物の場合では3~5 MPaであった。綿布炭化物から得られた試料の引張強度は12 MPaであった。
- (9) パルス数が少なく、炭化繊維の周りに析出したSiCの膜厚が1 μm 程度以下と薄い場合は、大気中、1000°Cでの酸化処理で、強度は酸化処理前の1/3程度に低下した。しかし、SiC膜が厚くなるに従い、強度の低下も小さくなり、3 μm 程度以上では酸化処理前と同程度の強度を維持していた。
- (10) 膜厚3 μm 以上のSiCが析出しても高い通気性を維持するには、初期空孔率93%程度以上のプリフォームを用いる必要があると考えられた。
- (11) 酸化処理後の多孔質SiCは、膜厚が薄い場合でも繊維状構造を維持しており、このSiCスケルトンに再PCVI処理を行うことによって強度の回復が可能であった。

第6章 総括

本研究では、系の真空引き・原料ガスの瞬間導入・マトリックス析出のための保持を1パルスとしてサイクルを繰り返す圧力パルス化学気相浸法(PCVI法)を利用した粒子分散強化あるいは繊維強化セラミックス耐熱複合材料と、耐熱多孔質材料の作製について研究することを目的とした。

まず、セラミックス粉体プリフォームやセラミックス繊維プリフォームなどの多孔質体内部に、SiCや熱分解炭素のような耐熱マトリックスを緻密に充填させるプロセスについて検討した。その結果、プリフォームの中心部からマトリックスの充填が始まるという他の複合材料作製法にはみられない充填挙動を示すことを明らかにし、又、比較的短時間の処理で繊維強化SiCや炭素繊維強化炭素を作製できることがわかった。以上のことから、PCVI法は、従来のCVI法の課題であった、処理時間が長い、プリフォーム深部への充填が不十分であるという点を解決した耐熱複合材料の作製法になるものと期待される。

一方、CVI法の耐熱複合材料の作製以外への応用を狙い、PCVI法を耐熱多孔質体の作製法として適用し、各種有機質繊維の炭化物からなる高空孔率繊維プリフォームへのSiCマトリックスの部分充填プロセスについて検討した。その結果、空孔率80%以上で適度な強度を持つ、繊維状微構造のSiC基多孔体を作製できることがわかった。作製した多孔体は、平均空孔径7~30 μm で高いガス通気性を有することより、高温排ガス浄化フィルターや高温触媒担体としての応用が期待される。

本論文は、第1章「序論」、第2章「粉体プリフォームの緻密化」、第3章「チラノ繊維強化SiCの作製」、第3章「炭素繊維強化炭素の作製」、第5章「高通気性多孔質SiCの作製」、第6章「総括」からなる。各章の内容を要約し、以下に記す。

第1章では、CVI法の適用例と特徴、従来のCVI法の問題点、PCVI法の原理と期待される特徴を記し、本研究の目的を述べた。

第2章では、まず、高周波誘導加熱を利用したPCVI法による多孔質炭素、及びSiC粉体プリフォーム内の微細空孔への $\text{CH}_3\text{SiCl}_3\text{-H}_2$ 系からのSiCマトリックスの充填挙動について検討した結果を述べた。1000°Cで処理を行うことにより、SiCは多孔質炭素の厚みの中心部から析出を始め、最終的には内部全体に均一に充填されることが明

らかになった。又、平均粒径 $4\mu\text{m}$ のSiC粉体プリフォームを、 1000°C で30000パルス処理しSiCマトリックスで緻密化することによって、曲げ強度 $200\sim 220\text{MPa}$ の粒子分散型SiC複合材料を作製できることがわかった。さらに、 Si_3N_4 粉体プリフォームへのBNマトリックスの充填挙動に対するCVI条件の影響について検討した結果、プリフォーム内部にBNを充填させるには、析出温度を 1000°C 以下と低温にし、1パルスあたりの保持時間を1秒以下と短くする必要があることがわかった。

第3章では、二次元織りチラノ繊維/SiC粉体積層プリフォームを用いて、 $\text{SiCl}_4\text{-CH}_4\text{-H}_2$ 系からSiCマトリックスを内部充填させるプロセスについて検討し、又、チラノ織布層とSiC粉体層を積層することの効果について評価した。本ガス系からSiの共析出のない単一相SiCマトリックスを、高い充填率でプリフォーム内に含浸する最適条件は 1100°C であることがわかった。 1100°C で $5\sim 7\times 10^4$ パルス(処理時間 $30\sim 40$ 時間)の処理で、充填率75%(残存空孔率7.5%)、曲げ強度 $290\sim 340\text{MPa}$ の繊維強化SiCを作製することができた。又、作製した複合材料の層間剪断強度は、 40MPa に達した。SiC粉体をフィラーとして織布間の大きな空隙にあらかじめ充填しておくことは、処理時間を短縮させるばかりでなく、織布間の破壊に対する抵抗を向上させる効果もあることを明らかにした。

第4章では、 $\text{CH}_4\text{-H}_2$ 系、 $\text{CH}_4\text{-N}_2$ 系、及び $\text{C}_6\text{H}_6\text{-H}_2\text{-N}_2$ 系を原料ガスとして用いたPCVI法による、二次元織り炭素繊維/SiC粉体積層プリフォームへの熱分解炭素マトリックスの充填プロセスについて検討した。比較的短時間(5×10^4 パルス程度、つまり処理時間 30 時間程度)で熱分解炭素の充填率 $70\sim 75\%$ (残存空孔率 $7.5\sim 10\%$)を得るための温度範囲は、50% $\text{CH}_4\text{-H}_2$ 系、及び50% $\text{CH}_4\text{-N}_2$ 系において、それぞれ、 $1100\sim 1150^\circ\text{C}$ 、及び $1050\sim 1100^\circ\text{C}$ であることがわかった。一方、 $\text{C}_6\text{H}_6\text{-H}_2\text{-N}_2$ 系での温度範囲、及び C_6H_6 濃度範囲は、 $1000\sim 1050^\circ\text{C}$ 、及び $3\sim 7\%$ であった。前記条件で作製した炭素繊維強化炭素の曲げ強度は、 $\text{C}_6\text{H}_6\text{-H}_2\text{-N}_2$ 系を用いた場合では 150MPa 、 $\text{CH}_4\text{-H}_2$ 系では 125MPa であった。又、 $\text{CH}_4\text{-N}_2$ 系、及び $\text{C}_6\text{H}_6\text{-H}_2\text{-N}_2$ 系からは、層状組織を有した熱分解炭素マトリックスが充填されたが、 $\text{CH}_4\text{-H}_2$ 系では層状組織はみられなかった。

第5章では、綿布、脱脂綿、セルロース短繊維などの有機質繊維を炭化した繊維プリフォームに、PCVI法によってSiCを部分充填することによる繊維状多孔質SiCを

作製するプロセスについて検討した。 $5000\sim 20000$ パルスの処理で、空孔率83%程度のSiC/炭化繊維多孔体が得られた。この繊維状SiC基多孔体の曲げ強度は、連続繊維である脱脂綿炭化物を用いた場合で $12\sim 16\text{MPa}$ 、セルロース短繊維炭化物の場合では $3\sim 5\text{MPa}$ であった。又、平均孔径、及び圧力損失(空気流速 1m s^{-1} 、試料長さ 5mm)は、それぞれ、初期空孔率95%の綿布炭化物を用いた場合は $27\mu\text{m}$ 、 2.5kPa 、90%の脱脂綿炭化物の場合は $9\mu\text{m}$ 、 10kPa 、88%のセルロース短繊維炭化物では $6\mu\text{m}$ 、 13kPa 、93%のセルロース短繊維では $16\mu\text{m}$ 、 5.7kPa であり、プリフォームに用いる炭化繊維の種類、及び初期空孔率を変えることで異なった空孔サイズを持つ高通気性の多孔体が作製可能であることを見出した。

第6章では、本研究で得られた結果を要約し総括とした。

参考文献

- 1) 上田重朋, 表面技術協会編, "PVD・CVD被膜の基礎と応用", 槇書店 (1994) .
- 2) W. H. Preifor, W. J. Wilson, N. M. Griesenauer, M. F. Browning and J. M. Blocher, Jr., Proc. 2nd Int. Conf. CVD, (Electrochem. Soc., NY, 1970) p. 463.
- 3) E. Fitzer, et al., Proc. 7th Int. Conf. CVD, (Electrochem. Soc., NJ, 1977) p. 525.
- 4) B. Dacic and S. Marinkovic, *High Temperatures-High Pressures*, **13** (1981) 185.
- 5) J. D. Theis, Jr., Proc. 3rd Int. Conf. CVD, (Am. Nucl. Soc., Utah, 1972) p. 561.
- 6) H. O. Pierson and J. F. Smatana, Proc. 2nd Int. Conf. CVD, (Electrochem. Soc., NJ, 1970) p. 487.
- 7) H. Tawil, L. D. Bentseen, S. Baskaran and D. P. H. Hasselman, *J. Mater. Sci.*, **20** (1985) 3201.
- 8) J. W. Warren, *Ceram, Eng, Sci, Proc.*, **6** (1985) 684.
- 9) L. H. Heraud, F. Christin, R. Naslain and P. Hagenmuller, Proc. 8th Int. Conf. CVD, (Electrochem. Soc., NJ, 1981) p. 782.
- 10) R. Naslain, J. M. Quenisset, J. Y. Rossignol, H. Hannache, P. Lamieq, J. J. Chaury, L. Heraud and F. christin, 5th Int. Conf. Composit. Mater., (1985) p. 499.
- 11) J. C. Withers, Proc. 3rd Int. Conf. CVD, (Am. Nucl. Soc., Utah, 1972) p. 507.
- 12) W. V. Kotlensky, D. H. Leeds, K. R. Carnahan, R. W. Kiger, P. R. Dompsey and P. Partin, Proc. 3rd Int. Conf. CVD, (Am. Nucl. Soc., Utah, 1972) p. 574.
- 13) R. D. Veltri, D. A. Condit and F. S. Gallasso, *J. Am. Ceram. Soc.*, **72** (1989) 478.
- 14) R. D. Veltri and F. S. Gallasso, *J. Am. Ceram. Soc.*, **73** (1990) 2137.
- 15) M. Kemez, S. Suib and F. S. Gallasso, *J. Am. Ceram. Soc.*, **73** (1990) 3091.
- 16) J. Y. Rossignol, F. langlais and R. Naslain, Proc. 9th Int. Conf. CVD, (Electrochem. Soc., NJ, 1984) p. 596.
- 17) L. R. Newkirk, R. E. Rilay, H. Seinberg, F. A. Valencia and T. C. Wallance, Proc. 7th Int. Conf. CVD, (Electrochem. Soc., NJ, 1977) p. 515.
- 18) J. J. Gebhardt, Proc. 4th Int. Conf. CVD, (Electrochem. Soc., NJ, 1973) p. 460.
- 19) H. Hannache, J. M. Quenisset, R. Naslain and L. H. Heraud, *J. Mater. Sci.*, **19** (1984) .

- 202.
- 20) M. Nadal and F. teyssandier, *J de Physique IV, Colloque C2, suppl. au J de Physique II*, **1** (1991) C2-705.
- 21) 香川豊, 八田博, "セラミックス複合材料", アグネ承風社 (1990) .
- 22) W. B. Hilling, *Ann. Rev. Mater. Sci.*, **17** (1987) 341.
- 23) 逆井基次, 材料, **44** (1995) 138.
- 24) W. H. Sutton, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **68** (1989) 376.
- 25) R. K. Bordia and R. Raj, *J. Am. Ceram. Soc.*, **69** (1986) C-55.
- 26) E. Tani, K. Shobu and T. Watanabe, *J. Ceram. Soc. Japan*, **100** (1992) 596.
- 27) T. Tanaka, N. Tamari, I. Kondoh and M. Iwasa, *J. Ceram. Soc. Japan*, **103** (1995) 1.
- 28) Y. Kagawa, E. Nokata and S. Yoshida, ASTM-STP, 864 (1985) 27.
- 29) J. D. Bukkey, *Ceram. Bull.*, **67** (1988) 364.
- 30) 杉山幸三, 表面, **30** (1992) 519.
- 31) 杉山幸三, 表面技術, **45** (1994) 55.
- 32) R. Naslain and F. Langlais, *Mater. Sci. Res.*, **20** (1986) 145.
- 33) J. Y. Rossignol, J. M. Quenisset and R. Naslain, *Composites*, **18** (1987) 135.
- 34) R. Naslain, F. Langlais, R. Fedow, *J. de Physique, Colloque C5, suppl. n°5*, **50** (1989) C5-191.
- 35) H. Hanache, F. Langlais and R. Naslain, Proc. 5th Euro. Conf. CVD, (1985) p. 219.
- 36) R. FEDOU, F. LANGLAIS and R. NASLAIN, Proc. of 11th Int. Conf. CVD, (Electrochem. Soc., NJ, 1990) p. 513.
- 37) R. FEDOU, F. LANGLAIS and R. NASLAIN, *J. Mater. Synth. process*, **1** (1993) 61.
- 38) R. NASLAIN, *J. Alloy Compd.* **188** (1992) 42.
- 39) O. P. S. DUGNE, A. GUETTE, R. NASLAIN, R. FOURMEAUX, Y. KHIN, J. SEVELY, J. P. ROCHER and J. COTTERET, *J. Mater. Sci.*, **28** (1993) 3409.
- 40) R. J. Diefendorf, *J. Chim. Phys.*, **57** (1960) 815.
- 41) H. S. Park, W. C. Choi and K. S. Kim, *J. Adv. Mater.*, **26** (1995) 34.
- 42) W. C. Chang, C. C. M. Ma, N. H. Tai and C. B. Chen, *J. Mater. Sci.* **29** (1994) 5859.
- 43) S. Marinkovic, S. Dimitrijevic, *J. Chim. Phys. Phys. chim. Biol.*, **84** (1987) 1421.

- 44) N. H. Tai and T. W. Chou, *J. Am. Ceram. Soc.*, **72** (1989) 414.
- 45) S. M. Gupte and J. A. Tsamopoulos, *J. Electrochem. Soc.*, **136** (1989) 555.
- 46) R. P. Currier, *J. Am. Ceram. Soc.*, **73** (1990) 2274.
- 47) A. J. Caputo and W. J. Lackey, *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **5** (1984) 654.
- 48) A. J. Caputo, W. J. Lackey and D. P. Stinton, *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **6** (1985) 694.
- 49) D. P. Stinton, A. J. Caputo and R. A. Lowden, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **65** (1986) 347.
- 50) T. M. Besmann, R. A. Lowden, D. P. Stinton and T. L. Starr, *J. de Physique, Colloque C5, suppl. n°5*, **50** (1989) C5-229.
- 51) Y. G. Roman, D. P. Stinton and T. M. Besmann, Proc. of 8th Euro. Conf. CVD, (Les Edition de Physique, Paris, 1991) p. C2-689.
- 52) D. P. Stinton, A. J. Caputo, R. A. Lowden and T. M. Besmann, *Ceram. Eng. Proc.*, **7** (1986) 983.
- 53) R. A. Lowden, A. J. Caputo, D. P. Stinton, T. M. Besmann and M. D. Morris, US DOE Rep., (ORNL-FMP-87-4) (1987) 3.
- 54) T. M. Besmann, R. A. Lowden, B. W. Sheldon and D. P. Stinton, Proc. of 11th Int. Conf. CVD, (Electrochem. Soc., NJ, 1990) p. 482.
- 55) T. M. Besmann, J. C. McLaughlin and H. T. Lin, *J. Nucl. Mater.*, **219** (1995) 31.
- 56) S. Vaidyaraman, W. J. Lackey, G. B. Freeman, P. K. Agrawal and M. D. Langman, *J. Mater. Res.*, **10** (1995) 1469.
- 57) S. Vaidyaraman, W. J. Lackey, P. K. Agrawa and G. B. Freeman, *Carbon*, **33** (1995) 1211.
- 58) I. Golecki, R. C. Morris, D. Narasimhan and N. Clements, *Ceram. Trans.*, **58** (1995) 231.
- 59) I. Golecki, Proc. of 13th Int. Conf. CVD, (Electrochem. Soc., NJ, 1996) p. 547.
- 60) S. M. Gupte, J. A. Tsamopoulos, *J. Electrochem. Soc.*, **137** (1990) 1626.
- 61) T. L. Starr, US DOE Rep., (ORNL-FMP-87-4) (1987) 226.
- 62) N. H. Tai and T. W. Chou, *J. Am. Ceram. Soc.*, **73** (1990) 2274.
- 63) A. J. Eckel and R. C. Bradt, *J. Am. Ceram. Soc.*, **72** (1989) 455.
- 64) A. J. Eckel and R. C. Bradt, *J. Am. Ceram. Soc.*, **73** (1990) 1334.
- 65) R. L. Beatty and D. V. Kiplinger, *Nucl. Appl. Technol.*, (1970) 488.

- 66) W. A. Bryant, *J. Crystal Growth*, **35** (1976) 525.
- 67) 杉山幸三, 日本金属学会会報, **26**, (1987) 1036.
- 68) S. V. Sotirchos and M. M. Tomadakis, Symposium Proc., 168 (Mater. Res. Soc., 1990) p. 74.
- 69) S. V. Sotirchos and M. M. Tomadakis, *AIChE J.*, **37** (1991) 1365.
- 70) J. Y. Ofori and S. V. Sotirchos, *J. Mater. Res.*, **11** (1996) 2541.
- 71) K. Sugiyama and T. Nakamura, *J. Mater. Sci. Lett.*, **6** (1987) 331.
- 72) K. Sugiyama and E. Yamamoto, *J. Mater. Sci.*, **24** (1989) 3756.
- 73) K. Sugiyama and Y. Kurisu, *J. Mater. Sci.*, **27** (1992) 4070.
- 74) K. Sugiyama and K. Norizuki, *J. Mater. Sci. Lett.*, **14** (1995) 1720.
- 75) 齋藤肇, "ファインセラミックスの応用", 大河出版, (1987).
- 76) 鈴木弘茂, "高温セラミック材料", 日刊工業新聞社, (1985).
- 77) 平井敏雄, 新原皓一, 林真輔, セラミックス, **13** (1978) 861.
- 78) S. Motogima, Y. Tamura and K. Sugiyama, *Thin Solid Films*, **88** (1982) 269.
- 79) M. Hirayama and K. Shohno, *J. Electrochem. Soc.*, **122** (1975) 122.
- 80) D. Belforti, S. Blum and B. Bovarnick, *Nature*, (1961) 4779.
- 81) J. Yeneskel and M. S. Dariel, *J. Am. Ceram. Soc.*, **78** (1995) 229.
- 82) D. Lespiaux, F. Langlais, R. Naslain, S. Schamm and J. Sevely, *J. Mater. Sci.*, **30** (1995) 1500.
- 83) Y. S. Park, M. H. Kim and J. Y. Lee, *J. Mater. Sci. Lett.*, **8** (1989) 321.
- 84) K. Sugiyama and T. Kishida, *J. Mater. Sci.*, **31** (1996) 3661.
- 85) A. Sakai, J. Gotoh and S. Motogima, *Mater. Sci. Eng. B*, **38** (1996) 29.
- 86) 松本和久, 三井造船技報, **149** (1993) 28.
- 87) 向後保雄, 八田博志, 日本機械学会論文集 A, **62** (1996) 915.
- 88) 稲垣道夫, "炭素材料工学", 日刊工業新聞社, (1985).
- 89) 木村修七, 安田榮一, 日本金属学会会報, **24** (1985) 403.
- 90) J. S. Lewis, W. J. Lackey and S. Vaidyaraman, *Carbon*, **35** (1997) 103.
- 91) M. L. Lieberman, Proc. 3rd Int. Conf. CVD, (Am. Nucl. Soc., Utah, 1972) p. 95.
- 92) P. Dupel, R. Pailler and F. Langlais, *J. Mater. Sci.*, **29** (1994) 1341.

- 93) P. Dupel, R. Pailler, X. Bourrat and R. Naslain, *J. Mater. Sci.*, **29** (1994) 1056.
- 94) P. Dupel, X. Bourrat and R. Pailler, *Carbon*, **33** (1995) 1193.
- 95) S. Kimura, E. Yasuda, N. Takase and K. Kasuya, *High Temp. High Press.*, **13** (1981) 193.
- 96) G. M. Barrow, "Physical Chemistry", 5, McGraw-Hill, NY, 1988.
- 97) W. Benzinger and K. J. Hüttinger, *Carbon*, **34** (1996) 1465.
- 98) 北川潤, 工業材料, **38** (1990) 49.
- 99) K. Arakawa, *Toyota Tech. Rev.*, **44** (1994) 70.
- 100) 伊藤茂男, 河村敏, 小村重徳 化学工学論文集, **21** (1995) 265.
- 101) 金岡千嘉男, 粉体と工業, **27** (1995) 27.
- 102) I. Nettleship, *Eng. Mater*, **122-124** (1996) 305.
- 103) R. R. Judkins, D. P. Stinton and J. H. Devan, US DOE Rep., (CONF/940626/3) (1994) 14.
- 104) W. Kowbel, A. Rashed, H. T. Tsou, R. Loutfy and J. C. Withers, Proc. of 13th Int. Conf. CVD, (Electrochem. Soc., NJ, 1996) p. 607.
- 105) R. R. Judkins, D. P. Stinton, R. G. Smith, E. M. Fischer, J. H. Eaton, B. L. Weaver, J. I. Kahnke and D. J. Pysher, US DOE Rep., (CONF/950629/7) (1995) 7.
- 106) M. A. Janney and D. P. Stinton, US DOE Rep., (ORNL-FMP-95-1) (1995) 175.
- 107) T. Aoyama, Y. Inoue and T. Suzuki, Proc. of 4th Int. Sympo. Si Mater. Sci. Technol., (Electrochem. Soc., NJ, 1981) p. 379.
- 108) P. C. Carman, *Trans. Int. Chem. Eng.*, **15** (1937) 150.
- 109) S. K. Datta, N. Simhai, S. N. Tewari, J. E. Gatica and M. Singh, *Metall. Mater. Trans..A* **27** (1996) 3669.

著者発表論文目録

1. "Pulse chemical vapour infiltration of SiC in porous carbon or SiC particulate preform using an r.f. heating system"
Kohzo Sugiyama and Yoshimi Ohzawa, *J. Mater. Sci.*, 25 (1990) 4511-4517. (第2章)
2. "Consolidation of Si₃N₄ powder-preform by infiltration of BN using the pulse CVI process"
Kohzo Sugiyama and Yoshimi Ohzawa, *J. Mater. Sci. Lett.*, 7 (1988) 1221-1224. (第2章)
3. "Pressure-pulsed chemical vapour infiltration of SiC to two-dimensional-Tyranno / SiC particulate preforms from a gas system SiCl₄-CH₄-H₂"
Yoshimi Ohzawa, Mitsutaka Takahashi and Kohzo Sugiyama, *J. Mater. Sci.*, 32 (1997) 4289-4294. (第3章)
4. "Pressure-pulsed chemical vapour infiltration of pyrolytic carbon to porous carbon preforms or two-dimensional-carbon / SiC particulate preforms from a gas system CH₄-H₂-N₂"
Yoshimi Ohzawa, Kazuyasu Nakane, Kiyohiko Watabe and Kohzo Sugiyama, *Mater. Sci. Eng.*, B45 (1997) 114-121. (第4章)
5. "Pressure-pulsed chemical vapour infiltration of pyrolytic carbon into porous carbon or two-dimensional-carbon / SiC particulate preforms from C₆H₆-H₂-N₂"
Yoshimi Ohzawa, Kiyohiko Watabe and Kohzo Sugiyama, *J. Mater. Sci.*, 33 (1998) 435-439. (第4章)
6. "Preparation of gas-permeable SiC shape by pressure-pulsed chemical vapour infiltration into carbonized cotton-cloth preforms"
Yoshimi Ohzawa, Akira Sadanaka and Kohzo Sugiyama, *J. Mater. Sci.*, 33 (1998) 1211-1216. (第5章)

7. "Preparation of high-temperature filter by partial densification of carbonized cotton wool with SiC"
Yoshimi Ohzawa, Masaki Yoshimura, Kazuyasu Nakane and Kohzo Sugiyama, Mater. Sci. Eng., A242 (1998) 26-31. (第5章)
8. "Relation between porosity and pore size or pressure drop of fibrous SiC filter prepared from carbonized cellulose-fibre preforms"
Yoshimi Ohzawa, Kazuhiro Nomura and Kohzo Sugiyama, Mater. Sci. Eng., (accepted). (第5章)
9. "Preparation of high-temperature filter by pressure-pulsed chemical vapour infiltration of SiC into carbonized paper-fibre preforms"
Yoshimi Ohzawa, Hideaki Hoshino, Masako Fujikawa and Kohzo Sugiyama, J. Mater. Sci., (accepted). (第5章)

謝 辞

本研究を進めるにあたり、懇切なる御指導、御鞭撻を賜りました愛知工業大学 応用化学科 杉山幸三 教授（名古屋大学名誉教授）に心から感謝の意を表します。

本論文を完成するにあたり、懇切なる御指導を頂きました名古屋大学大学院 工学研究科 応用化学専攻 平野真一 教授に深く感謝いたします。

又、本著を完成するにあたり、貴重な御意見を頂きました名古屋大学大学院 工学研究科 岩原弘育 教授、河本邦仁 教授、伊藤秀章 助教授、余語利信 助教授に深く感謝いたします。

研究遂行にあたり、御協力頂いた愛知工業大学 応用化学科 工業物理化学研究室の学生諸氏に心から感謝いたします。

