

氏 名	ズハール スブハニー カーン ZUHAIR SUBHANI KHAN
学位(専攻分野)	博 士 (エネルギー科学)
学位記番号	エネ博第 135 号
学位授与の日付	平成 18 年 7 月 24 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
研究科・専攻	エネルギー科学研究科エネルギー応用科学専攻
学位論文題目	Development of Environmental Barrier Coatings on SiC and SiC Composites for Advanced Energy Generation Systems (先進エネルギーシステム用 SiC 及び SiC/SiC 複合材料への耐環境被覆技術開発)
論文調査委員	(主査) 教授 香山 晃 教授 小西 哲之 助教授 檜木 達也

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、総合性能に優れた超高温材料として先進原子炉・核融合炉やガスタービン・エンジンなどでの幅広い利用が検討されている炭化ケイ素 (SiC) と炭化ケイ素/炭化ケイ素複合材料 (SiC/SiC) に関するものであり、重要課題である耐酸化特性や耐照射特性付与のための耐酸化被覆技術開発の研究成果をまとめている。

本研究では、ガスタービンでの応用としてムライトとエルビウム珪酸塩の耐酸化被覆を SiC/SiC 複合材料 (TyrannoHex™) にプラズマ溶射法で形成する事と、慣性核融合炉での応用として SiC に対してタングステンやモリブデン等の高融点金属被覆をプラズマ赤外線照射法で形成することを検討しており、6 章よりなっている。

第 1 章は、エネルギー需要の将来像を示し、電力供給のための種々のエネルギー源を紹介している。将来の基幹エネルギー源として環境問題を解決しつつ持続可能社会を成立させるためには核エネルギーが必須であることを説き、電力供給や輸送システムへのエネルギー供給 (水素や燃料電池など) における第 4 世代原子炉、核融合炉、ガスタービン等の先端のエネルギー・システムの重要性を強調している。これらのエネルギー・システムにおいて真に革新的進歩をもたらすために材料科学や材料工学・技術の進歩が急務であることを示し、SiC や SiC/SiC が有力な候補材料であるとしている。

第 2 章では、核融合炉概念を示し、最大の工学課題である第一壁 (FW) について、慣性核融合炉における問題を中心に述べている。特に、固体壁を用いる乾式壁概念 (Dry Wall Concept) における照射効果をはじめとする過酷環境効果を強調し、SiC や SiC/SiC について、次いでタングステンなどの高融点金属について防護被覆の使用による問題解決を議論している。このため、基礎課題として SiC や SiC/SiC とタングステン被覆との界面反応の同定・挙動機構の理解などへの取り組みについて概説している。同様に、SiC や SiC/SiC の限界を、高効率熱変換システムの成立性と関連付けて示し、耐環境特性を向上させるための被覆 (Environmental Barrier Coating; EBS) 法の重要性を述べている。

第 3 章では、SiC への高融点金属被覆の新しい手法としての高エネルギー密度赤外線照射 (IR) 法について説明している。本プロセスの概説に続き、IR 法による SiC への高融点金属 (タングステン、モリブデン) 被覆の形成について詳細に述べている。タングステン被膜及び SiC へのタングステン被覆の特性向上のための制御因子として IR 法におけるビーム出力、ビーム走査速度、使用するタングステン粉末の粒径、粉体層の厚さ、予熱処理、界面設計、後熱処理、などについて検討している。

本 IR 法では界面に厚い反応層 (WC や W_5Si_3 等) を生成することなしに、SiC に均一なタングステン被覆を形成できた。界面には、 $10\mu\text{m}$ 以下の微小な粒状の WC が形成されたのみで、他の方法で形成される厚い反応層形成による残留応力が生じないことと、界面における亀裂分散の効果が期待できる。プロセス初期段階の SiC 基材表面の昇華により、複雑な界面を形成するため、高い界面剪断応力が得られた。タングステン粉末の粒径依存性の検討結果としては、標準 IR 処理条件下で $3\mu\text{m}$ より大きい粉末の使用は界面近傍における亀裂の生成により、被覆の特性低下が示している。SiC (Hexoloy SA) へのモリブデン被覆の形成では厚い反応層 (主として MoSi) が形成され、同時に熱膨張係数 (CTE) のミスマッチによる

亀裂の生成と被覆層の部分的な剥離が観察されている。この材料系では防護被覆の形成と反応層の抑制や剥離の防止が両立し難いことが判明し、更なる界面設計や傾斜機能の付与の必要性が示された。

第4章ではSiC/SiC (TyrannoHex™)へのプラズマ溶射法によるムライトとエルビウム珪酸塩コーティングを検討している。検討内容の概説に続きコーティングされたクーポン型試験片の表面・断面顕微鏡観察結果が示されている。両者において溶融相からの過冷却により微細層状(Lamellar)構造が形成されており、エルビウム珪酸塩コーティング中のラメラの形と幾何学配列の不一致は、ムライト・コーティングのそれと比べて顕著であり、後者においては微細亀裂(1-2 μ m以下)が僅かに認められるが、健全な接合状態が得られている。一方、ムライト・コーティングでは炭化ケイ素とのメカニカル・インターロッキング・メカニズムが認められるものの、十分な接合状態が得られず、波形の界面が形成された。プラズマ溶射されたセラミック・コーティング中の亀裂は、過冷却段階での相の多様性と基盤材料(SiC)の熱膨張係数の違い(CTE mismatches)により引き起こされるが、前処理とコーティングの厚さの適正化によりこの問題を許容範囲に管理できる可能性を示した。

第5章では本研究の意義と今後の発展の可能性について論じている。本研究は最先端の材料と新規なプロセス技術の研究を通して、より信頼性のある先端エネルギー・システムを実現させるための基礎となる要素技術の体系化の試みであり、斬新なコーティング/基板の組み合わせと、新しいプロセス技術が慣性核融合炉やガスタービン等で求められている超過酷環境に適合する被覆技術となりうることを示している。更に、高密度赤外線を使用することにより α -SiCへのタングステン・コーティングの実用化を視野に入れることが出来ることを示している。プラズマ溶射によるムライトとエルビウム珪酸塩の被覆技術はTyrannoHex™繊維強化炭化ケイ素複合材料への応用において、ガスタービン・エンジンの経済性、安全性の要求を満たす耐熱部材の製造の可能性を示すことも論じている。

第6章では、本研究の成果概要を与えており、これら一連の研究は、新しいセラミック被覆技術に関するデータの蓄積や現象論的理解の向上に留まらず、先進的なエネルギー・システムへの応用において多くの魅力を与える現実的な技術としての成立性をも示している。

論文審査の結果の要旨

本論文は、総合性能に優れた超高温材料として先進原子炉・核融合炉やガスタービン・エンジンなどでの幅広い利用が検討されている炭化ケイ素(SiC)と炭化ケイ素/炭化ケイ素複合材料(SiC/SiC)に関するものであり、重要課題の一つである耐酸化特性や耐照射特性付与のための被覆技術開発の研究成果をまとめている。

主な成果は以下のとおりである。

エネルギー需要の将来予測に基づき、将来の基幹エネルギー源として環境問題を解決しつつ持続可能社会を成立させるためには核エネルギーが必須であることを説き、電力供給や輸送システムへの基幹エネルギー・システムにおいて材料科学や材料工学・技術の進歩が急務であることを示し、SiCやSiC/SiCが有力な候補材料であるとしている。次いで、核融合炉概念を示し、最大の工学課題である第一壁(FW)における照射効果をはじめとする過酷環境効果へのタングステンなどの高融点金属防護被覆の適用を議論している。同様に、SiCやSiC/SiCの限界を、高効率熱変換システムの成立性と関連付けて示し、耐環境特性を向上させるための被覆(Environmental Barrier Coating; EBS)法の重要性を述べている。

SiCへの高融点金属被覆の新しい手法としての高エネルギー密度赤外線照射(IR)法についてタングステン、モリブデン被覆の形成過程を詳細に述べ、IR法におけるビーム出力、ビーム走査速度、使用するタングステン粉末の粒径、粉体層の厚さ、予熱処理、界面設計、後熱処理、などの適正化が界面反応層(WCやW₅Si₃等)の抑制やプロセス初期段階のSiC基材表面の昇華によるロッキング効果の出現等により優れた被膜特性を生み出すことを示している。一方、SiC(Hexoloy SA)へのモリブデン被覆では防護被覆の形成と反応層の抑制や剥離の防止が困難であり、傾斜機能の付与の必要性が示された。

SiC/SiC (TyrannoHex™)へのプラズマ溶射法によるムライトとエルビウム珪酸塩コーティングでは溶融相からの過冷却により微細層状(Lamellar)構造が形成されており、ムライト・コーティングでは微細亀裂(1-2 μ m以下)が僅かに認められるが、健全な接合状態が得られ、ムライトコーティングでは炭化ケイ素とのメカニカル・インターロッキング・メカ

ニズムが認められるものの、十分な接合状態が得られず、波形の界面が形成された。プラズマ溶射されたセラミック・コーティング中の亀裂は、過冷却段階での相の多様性と基盤材料（SiC）の熱膨張係数の違い（CTE ミスマッチ）により引き起こされるが、前処理とコーティングの厚さの適正化によりこの問題を許容範囲に管理できる可能性を示した。

本研究は最先端の材料と新規なプロセス技術の研究を通して、より信頼性のある先端エネルギーシステムを実現させるための基礎となる要素技術の体系化の試みであり、斬新なコーティング/基板の組み合わせと、新しいプロセス技術が慣性核融合炉やガスタービン等で求められている超過酷環境に適合する被覆技術となりうることを示している。更に、高密度赤外線を使用することにより α -SiC へのタングステンコーティングの実用化を視野に入れることが出来ることを示し、プラズマ溶射によるムライトとエルビウム珪酸塩の被覆技術は TyrannoHex™ 繊維強化炭化ケイ素複合材料への応用において、ガスタービン・エンジンの経済性、安全性の要求を満たす耐熱部材の製造の可能性を示すことも論じている。

以上のように、本研究は炭化ケイ素（SiC）と炭化ケイ素/炭化ケイ素複合材料（SiC/SiC）への耐酸化特性や耐照射特性付与のための被覆技術開発の研究成果をまとめたものであり、新しいセラミック被覆技術に関するデータの蓄積や現象論的理解の向上に留まらず、先進的なエネルギー・システムへの応用において多くの魅力を与えうる現実的な技術としての成立性をも示し、エネルギー材料の開発ならびにエネルギー科学に大きく寄与するものである。

よって、本論文は博士（エネルギー科学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成17年8月8日に実施した論文内容とそれに関連した試問の結果合格と認めた。