

学位論文題名

CVD Coatings of Ultra-Fine Particles
in Moving-Bed Reactor

(移動層における気相反応法による超微粒子の被覆)

学位論文内容の要旨

近年、いろいろな先端工業分野において、特定の物性をもつ新素材の開発が必要になってきている。その原料素材として、超微粒子の被覆は、高度材料の製造に必要な優れた物理的・機械的・化学的特性を持つことが知られてきている。その方法の一つとして、化学成分が気相で加熱物体の付近で固体析出物を生成する気相反応法は、要求された特性を持つ被覆を得るための多用途に向く方法と考えられている。しかしながら、通常、超微粒子は極めて凝集性に富み、反応器内で直接取り扱うことは困難なため、弱い造粒体にして大量に連続的に一次粒子のCVD被覆を行うことが可能な移動層型反応器を用いる新しいプロセスを開発した。本研究では、並流型と向流型の移動層を考案・製作し、造粒体内に析出した生成物の全量および半径方向分布を調節するための最適なプロセス条件を見出すことを目的とした。そのため、窒化珪素超微粒子を窒化アルミニウムで被覆する系について、実験とモデル解析により検討した。本論文は、以下の全6章から構成される。

第1章では、広義の機能性複合材料の創製のため、移動層型反応器を製作して気相反応法により超微粒子素材の被覆を行う研究の流れを示し、本研究の目的を記述している。

第2章では、本研究を始めるに当たり、複合超微粒子の応用および被覆に使用されているいろいろな技術と装置が比較検討されている。また、窒化珪素と窒化アルミニウムの物理的特性およびその応用について調査し、高熱伝導率の窒化アルミニウムで高強度の窒化珪素粒子を被覆することにより、それらの高度な複合特性を期待できる可能性のあることがわかった。そこで、移動層型反応器および多孔体内の気相反応と拡散機構、さらにCVD反応動力学に関する数学モデルの作成のため、既往の知識を分類整理し問題点を明らかにした。その結果、CVD被覆の最新の情報に基づき、本研究での実験と理論の定式化の可能性および位置づけが明確にされている。

第3章では、本研究で考案したCVD装置の概要および生成した複合微粒子の造粒体内における組成分析と分布測定法について、まず述べている。次に、造粒体内に析出する窒化ア

ルミニウムに及ぼす操作因子の効果を、実験と理論（単純化殻モデルによる拡散と反応の移動現象論・反応速度論）の両面から検討した。その結果、反応器内の反応気体濃度の変化に対応し、造粒体内の析出量は、反応温度、反応気体濃度と粒子滞留時間すなわち反応時間の増大に伴い、また、造粒体直径の減少により、増加することが定量的に示された。さらに、向流型移動層と比較して、造粒体内全析出量は僅かに低いことがわかった。

第4章では、造粒体内の半径方向分布における析出物の不均一性に及ぼす操作因子の効果を系統的に解析した。そのため、造粒体内の多孔構造における反応気体の拡散および反応機構を取り入れた造粒体構造の時間による半径方向での変化に関する数学モデルを立て、実験結果を解析することができた。その結果、造粒体内半径方向における析出物の分布は、反応温度が低く、小さな造粒体で、空隙率が高く、大きな一次粒子ほど、均一性が高くなることが定式化により証明された。

第5章では、所要の被覆率でできるだけ均一に被覆された超微粒子を連続的に生成するために、CVDプロセスの最適条件について上述の数学モデルによる数値解析に基づき検討を行った。その結果、被覆率を増大させるには、反応気体の入り口濃度を高め、反応器からの粒子排出速度を下げ、許しうる最低限の反応温度で反応気体の供給流量を増加させることで達成できることが分かった。さらに、できるだけ大きな一次粒子を緩く小さな造粒体にして使用することによって、造粒体内の析出物の半径方向分布を一様にできる、すなわち、より均一な被覆超微粒子を製造することが可能になった。

第6章では、本研究成果を総括し、それに基づき今後の展開に向け、実験および理論の双方から提案がなされている。

以上、移動層型反応器を適切に設計・操作することにより、造粒物として各超微粒子の被覆を所定の被覆率で均一に、かつ連続的に多量に行うことが定量的に可能になった。

学位論文審査の要旨

主査 教授 篠原 邦夫
副査 教授 井口 学
副査 教授 伊藤 博徳
副査 教授 竹澤 暢恒

学位論文題名

CVD Coatings of Ultra-Fine Particles in Moving-Bed Reactor

(移動層における気相反応法による超微粒子の被覆)

近年、先端技術分野において、新素材の開発に関する研究が盛んに行われている。しかし、その多くは、材料創製の化学的・物理的原理の探索と材料物性評価を目的としており、特に従来の技術では取り扱いの容易でない微粒子系複合素材の調製プロセス開発の研究は未開拓の分野で、今後の発展が期待されている。

本論文は、このような現況にある微粒子系複合素材の連続調製のため、新装置を設計し、数学モデルを用いて超微粒子の被覆機構に関して化学工学的に研究し、新素材プロセス開発上の有益な設計・操作原理を見出すことを目的として実験と解析により系統的に検討した。その主要な成果は、以下の点に要約される。

①超微粒子の被覆操作のため、移動層内で円滑な流動が確保できるよう超微粒子を造粒した。その上で、反応ガスと造粒体との接触を向流型と並流型で行えるよう、できるだけ単純な内部構造の移動層型反応装置を新しく設計・製作した。その結果、超微粒子の被覆率を決める造粒体内の析出量は、プロセスパラメータとして、反応温度、供給ガス流量および粒子滞留時間とともに増加し、造粒径の増大により減少することが分かった。また、向流式の移動層では、並流式より僅かに析出量が増加することが分かった。これらの操作条件の設定、装置形式の選定により、原理的に多量の超微粒子を連続的に被覆処理できるようになったことは、工業的にも価値が高い。

②高機能性超微粒子である Si_3N_4 全粒子を AlN で一様に被覆する場合を例として、造粒体内での気相反応による固体析出物の生成・分散機構について、造粒体内での空孔構造変化を伴う反応ガスによる拡散現象および反応動力学に基づいて数学モデルを構築し、析出物分布の実験結果を説明・記述できた。その結果、析出による造粒体内の空隙率分布の変化が有効拡散率と比表面積を低下させ、均一性を妨げることが分かった。これに、反応速度定数および造粒径を含め、一個のシーレモジュラスなるパラメータを通して、造粒体内の析出物分布の均一性に及ぼす各変数の効果が定量的に把握できた。

見られないが、液流速が大きくなると粒子群が縦縞状の凝集体を形成して上昇する不均一流動状態を呈し、このような場合には既存の粒子終端速度以下の低流速の場合に関する層膨張式は全く適用できない。

- ④ 粒子終端速度以上の高液流速における局所空隙率と対流伝熱係数の時系列変化は、決定論的カオス理論を適用して定量的に解析できる。例えば、対流伝熱係数の相関次元は液流速の増加とともに増加する。

これを要するに、著者は、高流体流速下における固体粒子群の複雑な現象を系統的に観測し、新知見を得たものであり、流動層工学ならびに化学工学の発展に貢献するところ大なるものがある。

よって著者は、北海道大学博士（工学）の学位を授与される資格あるものと認める。