

熱プラズマ流によるナノ粒子量産プロセスにおける 諸現象のモデリングと数値計算法の研究

研究ノート

茂田 正 哉*

Models and Numerical Methods of Multi-Physics
in Nanoparticle Mass-Production by Thermal Plasma Flows

Key Words : Thermal plasma, Fluid mechanics, Nanoparticles, Modelling, Numerical Methods

はじめに

熱プラズマは高いエンタルピーと化学的活性を有し、さらには外部電磁場にも応答する特異な流体であるため、その性質を積極的に利用したプロセスは多岐に渡る。例えば、プラズマ溶射による緻密な被膜形成、アークプラズマによる金属の溶接、廃棄物の無害化処理、ナノ粒子の大量合成¹⁾などが挙げられ、いずれも他の流体プロセスとは一線を画すものである。

しかし、1万℃を超える高温場と強い発光を伴いながら電磁場と相互作用する熱プラズマの複雑な流動場について実験によって得られる情報には限りがあるため、各種プロセスの効率的な制御のために必要な知見は今尚少ない。また流動場だけでなく、例えばナノ粒子量産プロセスにおいては、原料の蒸発やナノ粒子の形成はマイクロ秒スケールの現象であるため、形成過程や輸送現象を直接計測することも困難である。

このような問題を打開すべく、図1に示すように、プロセスを構成する個々の物理現象を数学的に記述し、それらを組み上げることでプロセス全体をまるごとモデル化することができれば、数値的に詳細な解析を行うことが可能となり、個々の過程の解明や包括的な相互干渉現象への理解が飛躍的に進むであろう。

著者は研究チームを組んで、アーク溶接プロセスを対象として光学計測によるプラズマ内外の物質・エネルギー輸送現象の実験的研究や、粒子法シミュレーションによる溶滴や溶融池の電磁流体现象の数値解析の研究にも注力しているが、本稿は「研究ノート」ということで、これまでに個人的に楽しみつつ進めてきた熱プラズマ流によるナノ粒子量産プロセスにおける諸現象のモデリングと数値計算法の研究について紹介したいと思う。



図1 研究コンセプト



* Masaya SHIGETA

1976年4月生まれ
東北大学大学院 工学研究科 機械・知
能工学専攻博士後期課程 (2004年)
現在、大阪大学 接合科学研究所 エネ
ルギー制御学分野 准教授 博士(工学)
TEL : 06-6879-8648
FAX : 06-6879-8648
E-mail : shigeta@jwri.osaka-u.ac.jp

熱プラズマ流を解く

熱プラズマは、分子動力学ではなく電磁流体力学に基づいた連続体近似により記述するのが一般的である。しかし、方程式で記述できるものの、手計算

ではもちろんのこと、コンピュータを使用しても「きちんと解くことができない」という問題があった。その理由は次のとおりである。この系は1万℃を超える高温のプラズマ領域と室温程度の非電離気体が相互作用しながら同時に存在する流動場である。しかしそのような流動場は大きな温度変化に起因する「物性値や密度の大変化を伴う非圧縮流れ（音速も非常に大きい）」であるため、通常用いられる流体計算法ではシミュレートすることが困難である。そのため既往のほぼ全ての熱プラズマシミュレーションは「きちんと解く」ことは二の次として、とりあえずの解が得られやすい安定的な計算法をとってきたのである。このような計算法（従来法）によって得られた熱プラズマジェットの渦構造（速度勾配テンソルの第二不変量の等値面）を図2(a)に示すが、プラズマ近傍の高温の渦輪しか再現されていない。

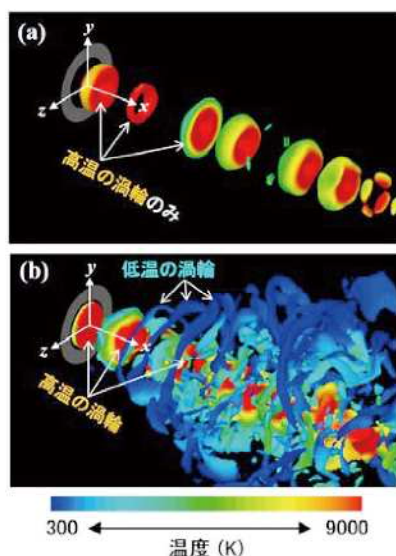


図2 熱プラズマジェット内外の渦構造：
(a) 従来法による結果，(b) 著者の計算法による結果

これに対し、著者は熱プラズマ流の過酷な計算条件においてもプラズマと非電離気体の共存場の乱流的な挙動を捉えながら、その一方で大きなタイムステップ幅でも安定的に「きちんと解く」ことのできる計算法²⁾を考案した。それによって2018年に得られた渦構造³⁾を図2(b)に示す。これは1991年にPfenderら⁴⁾の実験によって示唆されたものとよく似ており、高温のプラズマから離れたところに低温の細かい渦群が多数発生している。実に27年を経てようやく成功に至ったこのシミュレーションは、

プラズマプロセッシングにおいて物質・エネルギー輸送を支配する熱プラズマ乱流の研究の幕を上げる大きな意義を有していると考えている。

図3に数MHzの電磁場との相互作用によって生成・維持される高周波誘導熱プラズマ流の数値計算結果⁵⁾の一例を示す。ジェットと同様に、低温領域では多数の小さな渦が見られる一方で、高温のプラズマ域には大きな渦が発生している。高周波誘導熱プラズマ流を利用して材料プロセスを行う際、原料がプラズマに入らずに未処理のまま回収されることがある。渦によるプラズマ内部の逆流の存在が推測されていたが、このシミュレーション結果がそれを裏付けることとなった。

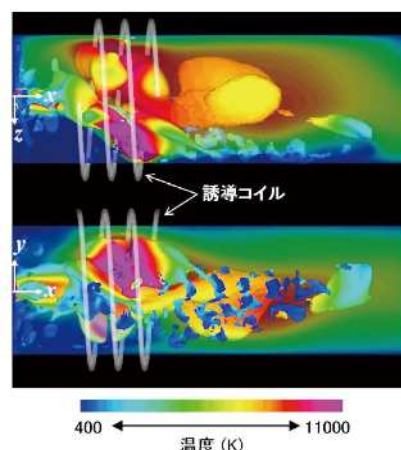


図3 高周波誘導熱プラズマ流の渦構造と断面温度分布

ナノ粒子の集団形成過程を計算する

熱プラズマ環境下では、ナノ粒子は時間スケールの異なる均一核生成や不均一凝縮を経るのみならず、直径がサブナノメートルから数百ナノメートルに及び、現在の分子動力学計算では太刀打ちできないため、著者はエアロゾル学に立脚した統計的数値モデルを考案した。

例えば、高機能材料である金属間化合物ナノ粒子の集団形成過程に着目し、熱化学に基づく二元系核生成理論および二元系共凝縮理論を組み合わせ、さらにブラウン運動に起因する異組成ナノ粒子間の凝集現象も同時に取り扱える数値モデル⁶⁾を組み上げた（図1の青枠内）。しかし、そのモデルは既存の手法では計算することができなかったため、粒子サイズと組成に関する分布関数を離散的に取り扱う独自の計算アルゴリズム⁶⁾も考案した。

図4に計算結果の一例として、集団形成過程にあるコバルト-シリコン系ナノ粒子群のサイズ組成分布⁷⁾を示す。この計算では原料の初期混合比をコバルト：シリコン＝1：2と設定したにも関わらず、シリコン含有率が50～100at.%と幅を持ってしまいうことが示されている。また図中に示す実験結果のように、粒径も幅広く分散してしまうことが再現された。以前まで推測の域を超えなかったこのような形成過程は、著者が考案した数理モデルと計算アルゴリズムによって定量的に解析することが可能となったのである。

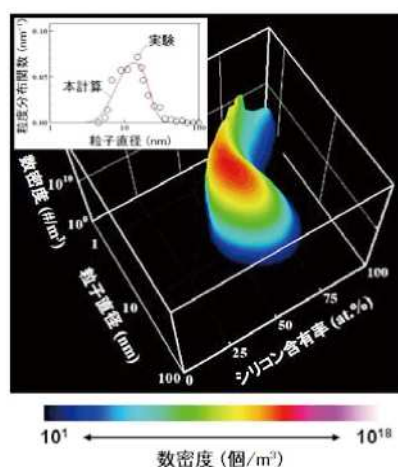


図4 Co-Si ナノ粒子のサイズ組成分布および実験との比較

さて、ここで発想を転換しよう。詳細な現象解明や解析を目的とした上述のようなモデルではなく、逆に簡潔で使い勝手のよいモデルである。

熱プラズマ流によるナノ粒子量産プロセスを実機スケールでシミュレートするためには、均一核生成・不均一凝縮・粒子間凝集といった粒子形成過程のほかに、移流および拡散による輸送過程も考慮した大規模計算を行わなければならない。このような問題における計算負荷の軽減を目的として、ナノ粒子群の粒度分布関数のモーメントを扱う数理モデルが用いられることが多いが、有意な情報を与えてくれるものの、粒度分布の関数形を仮定する必要がある、さらに図5(a)に示すように方程式系がやや煩雑になるという問題も併せ持つ。そこで、図5(b)に示すような簡潔でありながら均一核生成・不均一凝縮・粒子間凝集による単成分ナノ粒子群の集団的な形成過程を粒度分布の関数形を仮定することなく記述でき、かつ移流拡散問題への適用も容易なモデル⁸⁾を

考案した。図5(c)に示すように、両モデルはほぼ同一の結果を与えてくれるのである。(線がPM、丸がMOMを表している)

図6に、このモデルをプラズマ環境下でのシリコンナノ粒子形成過程に適用した数値計算結果⁹⁾の一例を示す。プラズマ中心軸から離れた位置で多数の小さなナノ粒子群が誕生し、外方向への輸送に伴い、その数を減少させながら粒径が増大していくことが示されている。さらに興味深い予測結果も得られている。図6右上に示すのは、プラズマと非電離気体の境界付近の温度変動と空間各所におけるナノ粒子数密度変動の相互相関係数の最大値をマッピングしたものである。これは上流域のプラズマ外縁の温度制御によって、プラズマより離れた位置での生成ナノ粒子群の分布を間接的にコントロールできることを示唆するものである。

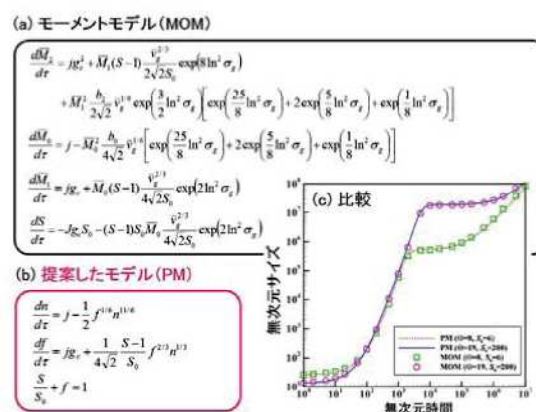


図5 ナノ粒子の集団形成を表すモデルと両者の結果の比較

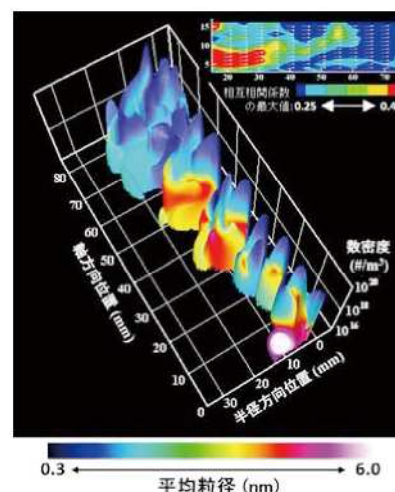


図6 PMを用いたSiナノ粒子成長・輸送過程の予測結果と相関

参考文献

- 1) M. Shigeta & A.B. Murphy: J. Phys. D: Appl. Phys., Vol.44, pp.174025 (2011)
- 2) M. Shigeta: J. Phys. D: Appl. Phys., Vol.49, pp.493001 (2016)
- 3) M. Shigeta: J. Flow Cont. Meas. & Visual., Vol.6, pp.107-123 (2018)
- 4) E. Pfender et al.: Plasma Chem. Plasma Process., Vol.11, pp.529-543 (1991)
- 5) M. Shigeta: J. Phys. D: Appl. Phys., Vol.46, pp.015401 (2013)
- 6) M. Shigeta & T. Watanabe: J. Appl. Phys., Vol.108, pp.043306 (2010)
- 7) M. Shigeta & T. Watanabe: Powder Tech., Vol.288, pp.191-201 (2016)
- 8) V.A. Nemchinsky & M. Shigeta: Model. Sim. Mater. Sci. Eng., Vol.20, pp.045017 (2012)
- 9) M. Shigeta: IEEJ Trans. Elec. Elec. Eng., Vol.14, pp.16-28 (2019)

