

[共同研究成果]

# 一様磁場下の熱プラズマジェットに輸送される ナノ粒子群の集団的形成過程の数値シミュレーション

茂田 正哉  
大阪大学 接合科学研究所

アルゴン熱プラズマジェットを用いた鉄ナノ粒子群の創製プロセスの数値シミュレーションを行う。その際、簡潔でありながらナノ粒子群の集団的な形成および移流・拡散輸送過程を記述できるモデルを導入し、動的なプラズマの温度場だけでなく、成長途中にあるナノ粒子群の数密度と平均粒径の空間分布を明らかにする。さらに一様磁場が本プロセスに及ぼす影響も示す。

## 1. 緒言

直径がナノメートルスケールの超微粒子（ナノ粒子）はバルクの材料とは大きく異なる物質機能を示すことが知られており、磁気記録材料や環境浄化用触媒など様々な工業製品へ応用が期待されている<sup>[1]</sup>。近年、ナノ粒子の大量創製を可能にするツールとして、高いエンタルピーと化学的活性を有し、さらに外部電磁場によって制御可能<sup>[2]</sup>な流体である熱プラズマに注目が集まっており、精力的に研究が進められている<sup>[3]</sup>。しかし 10,000 K を超える発光体である熱プラズマの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、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、ナノ粒子の形成過程はマイクロ秒～ミリ秒の現象であるため、その集団的形成のメカニズムや輸送現象を直接計測することも困難である。そのため、熱プラズマプロセッシングは依然として現場の技術者や研究者の経験に依っているところが多く、また莫大な時間とコストを要しているのが現状である。

そこで本研究では、熱プラズマ流によるナノ粒子の創製プロセスを対象として、アルゴン熱プラズマジェットおよび形成過程にある鉄ナノ粒子群の移流・拡散輸送の数値シミュレーションを行う。その際に、簡潔でありながら均一核生成・不均一凝縮・粒子間凝集によるナノ粒子群の集団的な形成過程を記述できるモデル<sup>[4]</sup>の移流・拡散方程式への拡張を行う。また熱プラズマジェットの軸と同じ方向に印加した一様磁場がプラズマおよびナノ粒子群の空間分布に与える影響を明らかにする。

## 2. 仮定および支配方程式

### 2.1 熱プラズマ流

熱プラズマ流の通常の生成条件では、圧力は大気圧と同程度で、プラズマを含む流体全域にわたって局所熱平衡が成り立ち、また光学的に薄いと仮定できる。このとき支配方程式は以下のような質量・運動量・エネルギーに関する保存式となる。

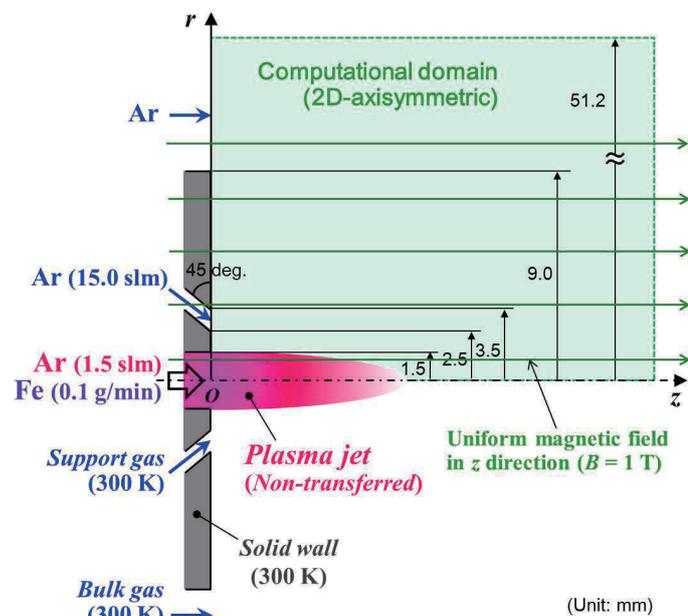


Fig. 1 Computational domain

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) = 0 \quad (1)$$

$$\rho \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \rho \mathbf{u} \cdot \nabla \mathbf{u} = -\nabla p + \nabla \cdot \left\{ \eta \left[ (\nabla \mathbf{u}) + (\nabla \mathbf{u})^T - \frac{2}{3} (\nabla \cdot \mathbf{u}) \mathbf{I} \right] \right\} + \sigma \mathbf{E} \times \mathbf{B} \quad (2)$$

$$\rho \frac{\partial h}{\partial t} + \rho \mathbf{u} \cdot \nabla h = \nabla \cdot \left( \frac{\lambda}{C_p} \nabla h \right) + \frac{\partial p}{\partial t} + \rho \mathbf{u} \cdot \nabla p - q_{rad} + q_{con} + \Phi \quad (3)$$

ここで、 $\rho$ は密度、 $t$ は時間、 $\mathbf{u}$ は速度ベクトル、 $p$ は圧力、 $\eta$ は粘性係数、 $\mathbf{I}$ は単位行列、 $\sigma$ は導電率、 $\mathbf{E}$ は電場ベクトル、 $\mathbf{B}$ は磁束密度ベクトル、 $h$ はエンタルピー、 $\lambda$ は熱伝導率、 $C_p$ は定圧比熱、 $q_{rad}$ は放射損失、 $q_{con}$ はナノ粒子の凝縮熱、 $\Phi$ は粘性散逸である。また  $tr$ は転置を意味する。

## 2.2 ナノ粒子群の集団的形成

熱プラズマプロセスにおけるナノ粒子形成過程の概要は次の通りである。

- ① 熱プラズマの高温場において原料が蒸発する
- ② その原料蒸気は温度低下に伴い過飽和状態となる
- ③ 多数の臨界核が生成する（均一核生成）
- ④ その臨界核に原料蒸気が凝縮することでナノ粒子が成長する（不均一凝縮）
- ⑤ 同時にナノ粒子同士も衝突・合体してより大きなナノ粒子となる（粒子間凝集）

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、2～3桁に及ぶ直径差を持つ多数の粒子同士が衝突し凝集しながら集団として成長していく。これまで分子動力学に基づいた数値計算も行われてはいるものの、現在のコンピュータ性能の限界から、数十個の核の生成過程を数ナノ秒間分ほど追跡することしかできていないため<sup>5)</sup>、ナノ粒子群全体の成長を取り扱うことは実質的に不可能である。そこでエアロゾル学に基づく理論的および数値的なアプローチが有効とされている。

本稿では、簡潔なモデルによりナノ粒子の集団的形成過程を表現するために、ナノ粒子は局所的には同じ粒径を持つ球体であるとする。また帯電の効果は無視し、粒子温度は周囲の流体の温度と等しいとする。このとき支配方程式は以下のように記述できる。

$$\rho \frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{n_p}{\rho} \right) + \rho \mathbf{u} \cdot \nabla \left( \frac{n_p}{\rho} \right) = \nabla \cdot \left[ \rho D_p \nabla \left( \frac{n_p}{\rho} \right) \right] + J - 2\sqrt{2}\beta_0 n_p^{11/6} f^{1/6} - \nabla \cdot \left( K_{th} \eta \frac{n_p}{\rho} \nabla \ln T \right) \quad (4)$$

$$\rho \frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{f}{\rho} \right) + \rho \mathbf{u} \cdot \nabla \left( \frac{f}{\rho} \right) = \nabla \cdot \left[ \rho D_p \nabla \left( \frac{f}{\rho} \right) \right] + J g_c + \beta_0 (n_v - n_s) n_p^{1/3} f^{2/3} - \nabla \cdot \left( K_{th} \eta \frac{f}{\rho} \nabla \ln T \right) \quad (5)$$

$$\rho \frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{n_v}{\rho} \right) + \rho \mathbf{u} \cdot \nabla \left( \frac{n_v}{\rho} \right) = \nabla \cdot \left[ \rho D_v \nabla \left( \frac{n_v}{\rho} \right) \right] - J g_c - \beta_0 (n_v - n_s) n_p^{1/3} f^{2/3} \quad (6)$$

ここで、 $n$ は数密度、 $D$ は拡散係数、 $J$ は均一核生成率<sup>6)</sup>、 $K_{th}$ は熱泳動係数<sup>7)</sup>、 $T$ は温度、 $g$ は1つのナノ粒子に含まれるモノマー数の平均である。添え字  $p, v, c$  および  $s$  はそれぞれ粒子、蒸気、臨界状態および飽和状態を表している。また  $f$  は次のように定義される変数である。

$$f = n_p g \quad (7)$$

また  $\beta_0$  は衝突頻度に関するパラメーターであり、体積  $v$  および質量  $m$  を用いて以下のように表される。

$$\beta_0 = \left( \frac{3v_v}{4\pi} \right)^{1/6} \sqrt{\frac{6k_B T v_v}{m_v}} \quad (8)$$

$k_B$  はボルツマン定数である。式(4)および式(5)の右辺第4項は熱泳動を表している。式(4)~(6)の右辺に含まれる粒子成長に関わる項の詳しい導出については文献[4]を参照されたい。

### 3. 計算手法

本研究では、10,000 K を超える高温のプラズマと常温の非電離気体が相互作用しながら同時に存在する熱流動場を取り扱わなければならない。両者の間には粘性係数・熱伝導率・定圧比熱・導電率といった物性値だけでなく密度にも大きな差がある<sup>[8]</sup>。その一方で、流れ場におけるマッハ数は  $10^{-3} \sim 10^{-2}$  のオーダーにあり、工学的に有意な時間スケールでの流体運動を捉えるためには熱プラズマ流を「大きな密度変化を伴う非圧縮性流れ」として取り扱うべきである。すなわち、熱プラズマと周囲の低温気体との間に生じる速度、温度、密度、ナノ粒子濃度の急激な空間勾配を捉えながら、さらに時間ステップ幅を大きく取っても数値計算を安定的に進められるような計算手法が必要となる。そこで対流項を Hybrid K-K スキーム<sup>[9]</sup>により、時間微分項を3次精度 Adams-Moulton 法により差分化し、PISO 法<sup>[10]</sup>と組み合わせることによって、上述の数値計算を実現することとする。なお、拡散項、圧力勾配項、熱泳動項には2次精度中心差分を用いる。

### 4. 計算条件

図1に計算領域を示す。流量 1.5 sl/min のアルゴンガスに 0.5 kW の電力が投入されることで半径 1.5 mm の噴出孔から約 12,000 K のプラズマジェットが噴出する。また幅 1.0 mm の同心円状の冷却ガス供給スリットからは 300 K のアルゴンが 15.0 sl/min で供給される。さらにバルクガスも 300 K のアルゴンであるとする。ナノ粒子の原料である鉄は既にプラズマ生成部で蒸気になっているものとしてプラズマジェットと共に 0.1 g/min で供給される。また計算領域全体にジェットと同方向に 1.0 T の一様磁場を与える。

これらの条件の下、2次元軸対称の計算領域を設けた。座標系の原点をプラズマジェット噴出孔の中心に取り、ジェットの軸方向および半径方向にそれぞれ  $z$  軸および  $r$  軸を取った。両軸方向にそれぞれ 0.05 mm の幅を持つスタガード格子を用いて、時間ステップ幅を 0.05 ms として計算を進めた。噴出孔におけるプラズマジェットの温度および速度には文献[11]の半径方向分布を適用した。このとき本条件の下で算出される噴出孔におけるプラズマジェットの最大速度は約 385 m/s である。

### 5. 計算結果

図2に磁場を印加しない場合の代表的な時刻におけるプラズマの温度分布およびナノ粒子群の数密度分布と平均粒径分布の瞬間像を示す。高温のプラズマジェットの外縁で発生する大きな渦運動により周囲の低温気体を巻き込む様子が計算されている。また大きな渦運動はプラズマの周囲に二次的な渦運動を誘起し、下流域においてより複雑な流体混合が起きている。鉄ナノ粒子の形成はおおよそ 2,000 K 以下で顕著となるため、このような流体混合はナノ粒子の形成および輸送に大きな影響を及ぼす。プラズマジェットと共に輸送される鉄蒸気は温度低下に伴い過飽和状態

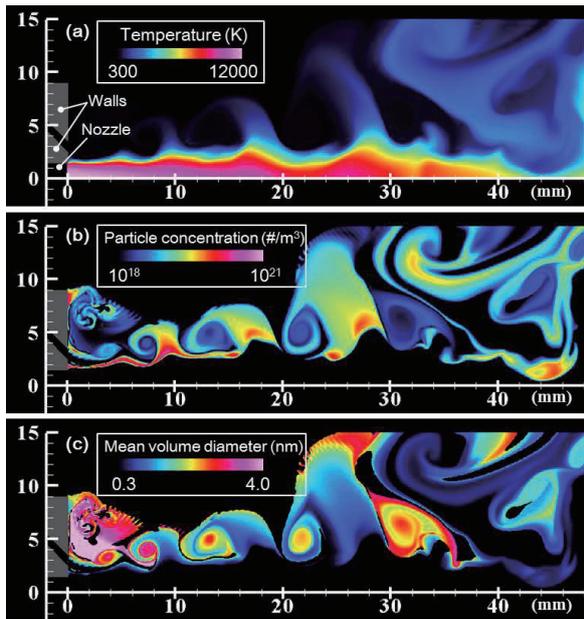


Fig. 2 Instantaneous fields without magnetic field

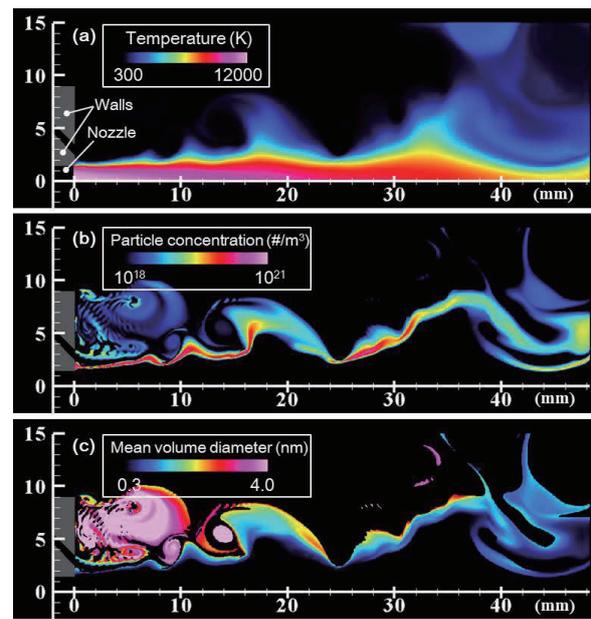


Fig. 3 Instantaneous fields with magnetic field

となりナノ粒子へと相変化するため、プラズマと低温ガスの界面近傍において特にナノ粒子の数密度が高く、かつそれらの粒径は小さい。また巻き上がった領域も温度低下するため同様に多くの小さなナノ粒子が生成している。図2(b)と図2(c)を対比すると、大きな粒径を示している領域のナノ粒子の数密度が低い傾向にあることがわかる。これはブラウン運動に起因する粒子間衝突によってナノ粒子同士が凝集し、その数を減らしながら成長するためである。

図3に磁場を印加した場合のプラズマの温度分布およびナノ粒子群の数密度分布と平均粒径分布の瞬間像を示す。磁場の印加によりプラズマの巻き上がりが抑制され、その結果として図2(a)と比較してプラズマの高温領域が下流方向へ伸長する様子が計算できている。これは文献[2]の実験結果と同様の傾向を示している。周囲の低温気体との混合による温度低下が抑制されたことによって、ナノ粒子の生成はプラズマの外縁でのみ顕著となる。またプラズマの流動場を介した間接的な結果ではあるが、下流域でのナノ粒子群の空間的な広がりも抑えられることが示された。

## 6. まとめ

アルゴン熱プラズマジェットを用いた鉄ナノ粒子群の創製プロセスの数値シミュレーションを行った。その際、簡潔でありながらナノ粒子群の集団的な形成および移流・拡散輸送過程を記述できるモデルを導入することで、動的なプラズマの温度だけでなく、成長途中にあるナノ粒子群の数密度と平均粒径の空間分布を明らかにすることができた。さらに一様な印加磁場が本プロセスに及ぼす影響も示すことができた。

## 謝辞

本研究にあたり、東北大学サイバーサイエンスセンターの関係各位より有益なご指導とご協力をいただいた。

## 参考文献

- [1] 細川, 能城, "ナノパーティクルテクノロジー," 日刊工業新聞社, (2003).
- [2] Sato, T., Shigeta, M., Kato, D., Nishiyama, H., "Mixing and magnetic effects on a nonequilibrium argon plasma jet," *Int. J. Thermal Sci.*, 40 (2001), pp. 273-278.
- [3] Shigeta, M. and Murphy, A.B., "Thermal plasmas for nanofabrication," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 44 (2011), pp. 174025-(16 pages).
- [4] Nemchinsky, V.A. and Shigeta, M., "Simple equations to describe aerosol growth," *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.*, 20 (2012), pp. 045017-(11 pages).
- [5] Lümmer, N. and Kraska, T., "Homogeneous nucleation and growth in iron-platinum vapour investigated by molecular dynamics simulation," *Euro. Phys. J. D*, 41 (2007), pp. 247-260.
- [6] Girshick, S.L., Chiu, C.P. and McMurry, P.H., "Time-dependent aerosol models and homogeneous nucleation rates," *Aerosol Sci. Tech.*, 13 (1990), 465-477.
- [7] Talbot, L., Cheng, R.K., Schefer, R.W. and Willis, D.R., "Thermophoresis of particles in a heated boundary layer," *J. Fluid Mech.*, 101 (1980), pp. 737-758.
- [8] Boulos, M.I., Fauchais, P. and Pfender, E., "Thermal plasmas," Springer, (1994).
- [9] Komurasaki, S., "A Hydrothermal Convective Flow at Extremely High Temperature," 7th Int. Conf. Comp. Fluid Dynamics, (2012), ICCFD7-3001.
- [10] Oliveira, P.J. and Issa, R.I., "An improved PISO algorithm for the computation of buoyancy-driven flows," *Numer. Heat Transfer B* 40 (2001), pp. 473-493.
- [11] Kanzawa, A. and Kimura, I., "Measurements of viscosity and thermal conductivity of partially ionized argon plasmas," *AIAA Journal*, 5 (1967), pp. 1315-1319.