[共同研究成果]

アルゴン熱プラズマジェットによる鉄ナノ粒子の

大量創製プロセスの3次元シミュレーション

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の創製プロセスの3次元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 きるモデルを用いる.本数値計算により,動的なプラズマの熱流動場および形成途中にあるナノ 粒子群の空間分布を明らかにする.

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^[1].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^[2]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^[3].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大量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.



Fig. 1 Computational domain

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.

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \left(\rho \boldsymbol{u}\right) = 0 \tag{1}$$

$$\rho \frac{\partial \boldsymbol{u}}{\partial t} + \rho \boldsymbol{u} \cdot \nabla \boldsymbol{u} = -\nabla p + \nabla \cdot \left\{ \eta \left[(\nabla \boldsymbol{u}) + (\nabla \boldsymbol{u})^{tr} - \frac{2}{3} (\nabla \cdot \boldsymbol{u}) \boldsymbol{I} \right] \right\}$$
(2)

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

ここで、 ρ は密度、tは時間、uは速度ベクトル、pは圧力、 η は粘性係数、Iは単位行列、 σ は導 電率、Eは電場ベクトル、Bは磁束密度ベクトル、hはエンタルピー、 λ 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、 σ 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^[5]、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.

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

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

$$\rho \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{n_{\nu}}{\rho} \right) + \rho \boldsymbol{u} \cdot \nabla \left(\frac{n_{\nu}}{\rho} \right) = \nabla \cdot \left[\rho D_{\nu} \nabla \left(\frac{n_{\nu}}{\rho} \right) \right] - J g_{c} - \beta_{0} (n_{\nu} - n_{s}) n_{p}^{1/3} f^{2/3}$$
(6)

ここで, *n* は数密度, *D* は拡散係数, *J* は均一核生成率^[6], K_{th} は熱泳動係数^[7], *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.

$$f = n_p g \tag{7}$$

また β_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.

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

kB 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^[8].その一方で、流れ場におけるマッ ハ数は 10⁻³~10⁻²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.そこで対流項をハイブリッド型 K-K スキーム^[9]により、時間微分項を3次 精度 Adams-Moulton-Bashforth 法により差分化し、改良型 PISO 法^[10]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.熱プラズマ流動のシミュレーションに対するこれらの手 法の有効性については文献[11]を参照されたい.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 13.4 sl/min のアルゴンガスに 2.3 kW の電力が投入されることで内 径 4.0 mm, 外径 7.0 mm の噴出孔から約 10,000 K のプラズマジェットが, 300 K・大気圧の非電 離アルゴン雰囲気の計算領域へ噴出する.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.

これらの条件の下,3次元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,各軸方向にそれぞれ0.2 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 0.2 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[12]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400 m/s である.

なお,本計算は SX-ACE において MPI 並列によって 32 ノードを使用して実現した.



Fig. 2 Snapshots of thermal-fluid field: (a) 0.5 ms, (b) 1.0 ms, (c) 1.5 ms, (d) 2.0 ms

5. 計算結果

図2にプラズマジェットが噴出してから0.5 ms, 1.0 ms, 1.5 ms, 2.0 ms後の温度場および流線を示す.特に温度場についてはプラズマジェット内部を可視化するためにx₃ < 0 の領域のみを描画している.プラズマジェットはx₁方向に噴出するが,密度の高い非電離気体を押しのけながら進まなければならないため,きのこ状のプラズマ領域を形成する.時間の経過と共にその領域は下流へ輸送される.その後はプラズマジェットと非電離気体との間に生じる速度差および密度差に起因する Kelvin-Helmholtz 不安定性によって,プラズマジェットの側面が複雑な熱流動場を形成する.

図3に同時刻における鉄ナノ粒子群の空間分布を数密度1.6x10¹⁹~1.9x10¹⁹m⁻³の等値面によっ て示す.ナノ粒子はプラズマジェットと非電離気体の境界領域で集団的に生成・成長するため, 熱流動場を可視化するトレーサーのように複雑な分布を形成することがわかる.

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3次元シミュレーション 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し,MPI 並列により SX-ACE の 32 ノードを利用することで,動的なプラ ズマの熱流動場だけでなく,形成途中にあるナノ粒子群の空間分布を明らかにすることができた.



1.6 ← Number density (10¹⁹/m³) → 1.9

Fig. 3 Snapshots of nanopowder distribution: (a) 0.5 ms, (b) 1.0 ms, (c) 1.5 ms, (d) 2.0 ms

謝辞

本研究は、東北大学サイバーサイエンスセンターのスーパーコンピュータを利用すること で実現することができました.また計算コードの高速化およびデータの可視化にあたっては 同センター関係各位よりご協力をいただきました.

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] Lümmen, 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]Shigeta, M, "Turbulence modelling of thermal plasmas flows," J. Phys. D: Appl. Phys., 49 (2016), pp. 493001-(18 pages).
- [12]Kanzawa, A. and Kimura, I., "Measurements of viscosity and thermal conductivity of partially ionized argon plasmas," AIAA Journal, 5 (1967), pp. 1315-1319.