

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23560182

研究課題名(和文) 生体親和ナノマテリアル創製のための大気圧中温プラズマ流システムの開発

研究課題名(英文) Development of Atmospheric Intermediate-Temperature Plasma Flow System for Synthesis of Biocompatible Nanomaterials

研究代表者

茂田 正哉 (Shigeta, Masaya)

大阪大学・接合科学研究所・准教授

研究者番号：30431521

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円、(間接経費) 1,230,000円

研究成果の概要(和文)：プラズマの反応性熱流動場を利用した生体親和ナノマテリアル創製システムの設計指針を得るために、プロセスの土台を成す諸現象に対して、化学工学的見地および流体工学的見地から実験・理論・数値計算によって多角的に研究を行った。その結果、ナノ粒子の集団的形成と移流・拡散輸送過程や大気圧プラズマ流の乱流的挙動が明らかとなったほか、動的はく離現象、局所外部攪乱に対する境界層受容性やストリーク構造と噴流の干渉といった流体力学的な不安定性に関する基礎知見も得られた。またプラズマ流中での前駆体溶液の分裂過程に対するSPH法の適用可能性を見出すことができた。

研究成果の概要(英文)：From the viewpoints of chemical engineering and fluid mechanics, experimental, theoretical and numerical studies were carried out to investigate the fundamental processes that are involved in the biocompatible nanomaterial synthesis using a reactive thermofluid field of plasma. In consequence, the simultaneous processes of the collective growth and convective/diffusive transports of nanoparticles and the turbulent behavior of an atmospheric plasma flow were clarified. Furthermore, fluid-dynamic instabilities on dynamic separation, boundary layer receptivity for local external disturbance and interaction between a streaky structure and a jet flow were revealed. In addition, it was demonstrated that SPH method was applicable to the breakup process of precursory solution in a plasma flow.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学・流体工学

キーワード：流体工学 プラズマ工学 ナノ材料

1. 研究開始当初の背景

近年の外科医療や歯科医療の進歩は目覚しく、人体組織の代替を担うことができる生体親和材料の開発が急務である。現在、生体にとって無毒で拒絶反応が起きにくいチタンがインプラントと呼ばれる人工歯根や代替間接の基礎材料として最も多く使用されており、チタンおよびチタン系化合物の比表面積の極めて大きなナノマテリアルを創製することができれば医療分野の大きな進展につながる。しかし通常用いられる液相合成法などは多段階的な手順と時間を要し、ナノマテリアルの高速創製は現在のところ実現していない。それに対して例えばプラズマ流を用いたナノ粒子創製法は、原料をプラズマ流中に注入するだけで蒸発・凝縮過程を経て短時間で自動的に大量のナノ粒子を生産することができる革新的なプロセスである。実際にプラズマ流を用いたシリコン化合物ナノ粒子の量産に成功した実例があることから、チタンをベースとした生体親和ナノマテリアルの高速創製実現の可能性は非常に高いと期待できる。

2. 研究の目的

本研究課題では、プラズマの反応性熱流動場を制御することでナノマテリアルの機能性を制御するという化学工学的かつ流体工学的立場から新規手法の確立を目指す。その礎を築くために、本プロセスを構成する諸現象について基礎レベルから調査し、各素過程のメカニズムを明らかにする。また実践的にプラズマ流動とナノ粒子形成過程を結び付けている重要因子を見出すことで、システムの設計指針を得ることを目的とする。

3. 研究の方法

プラズマの反応性熱流動場を利用したナノマテリアル創製システムの設計指針を得るために、化学工学的見地および流体工学的見地から実験・理論・数値計算によって、ナノ粒子の集団的形成と移流・拡散輸送過程、前駆体溶液の分裂過程、大気圧プラズマの乱流的挙動、さらにはプラズマ流の制御において必須となる流体力学的な不安定性に関する知見を得るため、動的はく離現象、局所外部攪乱に対する境界層受容性やストリーク構造と噴流の干渉による不安定化といったプロセスの土台を成す諸現象に対して多角的なアプローチを図る。

まずは高周波誘導プラズマ流中に原料を注入して機能性ナノ粒子を創製する。原料

には生体親和性の強いチタンの粉末とホウ素の粉末を用い、透過型電子顕微鏡 (TEM) および X 線回折装置を用いて原料供給量や初期分率が最終生成物のサイズや組成に与える影響を明らかにする。加えて、それまで研究代表者が独自に構築してきた二成分系ナノ粒子群の集団的形成モデルに化学ポテンシャルと表面エネルギーの物理を組み込むことでモデルの深化を図り、スーパーコンピュータを用いた数値実験によりチタン - ホウ素系ナノ粒子群の形成メカニズムを明らかにする。

また実際には集団的形成過程にあるナノ粒子群はプラズマリアクター内において移流および拡散により輸送される。この数値計算においては多大な計算機負荷を軽減する必要があるため、ナノ粒子群形成の本質的な機構を表現しながらも簡易的に計算することのできる方程式系を理論的に導く。同時に非物理的な数値拡散を抑えながら解析を進めることのできる計算アルゴリズムを構築する。またその適用範囲をプラズマ流と非電離気体が相互作用することで生じる複雑な熱流動場にも拡張する。加えて、DC-RF ハイブリッド型のプラズマ流において誘導電磁場と相互作用する熱流動場と渦構造を明らかにするため、非定常 3 次元数値シミュレーションを行う。

システムの設計にあたり、前駆体溶液のプラズマ中での分裂過程も重要である。そこで分裂のメカニズムを明らかにするために粒子法の一つである SPH 法を基盤とした数値解析手法を構築すべく、気液界面の大変形を伴う液柱分裂過程、気液二相噴流、および液膜の飛散現象のシミュレーションコードの開発を行う。

動的はく離現象、局所外部攪乱に対する境界層受容性、ストリーク構造と噴流の干渉による不安定化については、スモークワイヤー法および熱線プローブを用いた実験計測により調べる。局所外部攪乱は翼型と噴流を組み合わせたデバイスにより生成する。また数値計算とも組み合わせ、渦輪衝突によって生成される局所攪乱や縦渦の前縁受容メカニズムについても詳細に調べる。

4. 研究成果

プラズマ流によるナノ粒子創製システムにおいて共凝縮過程を経て形成したチタン - ホウ素系ナノ粒子の電顕微鏡写真を図 1 に示す。得られたナノ粒子の平均粒径は 15 nm 程度であるものの、大小様々なサイズの粒子が生成することがわかった。またこの

ことは、図2に示すように、本研究課題において深化を図った数理モデルによっても示された。この数値実験により、まず高温場においてホウ素リッチの核が生成、その核に蒸気のままのホウ素が主として凝縮、遅れてチタン蒸気が凝縮することでチタン-ホウ素系ナノ粒子群が集团的に形成するというメカニズムが初めて明らかとなった。

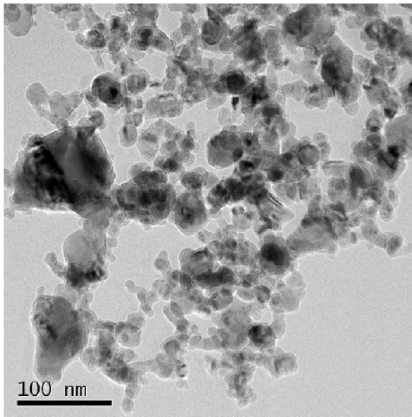


図1 創製されたナノ粒子のTEM写真

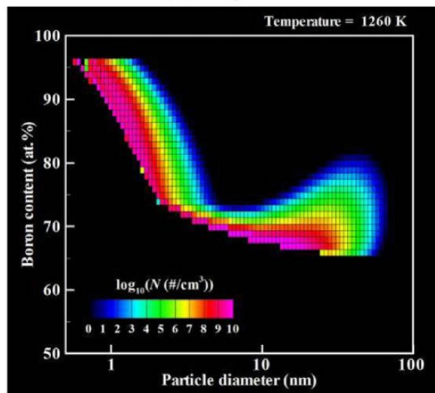


図2 数値計算が予測したサイズ 組成分布

図3に原料供給量や初期ホウ素分率が最終生成物の粒径に及ぼす影響を示す。原料供給量が大きい場合に、または初期ホウ素分率が小さい場合に、得られるナノ粒子の平均粒径が大きくなることも明らかとなった。

さらに単成分のナノ粒子群の集团的形成過程および移流・拡散輸送現象を同時に矛盾なく、かつ簡易的に数学表現できる方程式系を導いた。この新モデルがそれまでしばしば用いられてきた煩雑な計算モデルと同一の結果を与えることを示した上で、数値計算において必要となる多大な計算機資源と負荷を軽減することもできた。得られた結果のうち、プラズマ流の温度場の瞬間像を図4(a)に、同時刻のナノ粒子群の空間分布を図4(b)に示す。1万Kを超える超高温のプラズマがジェットとして噴出された

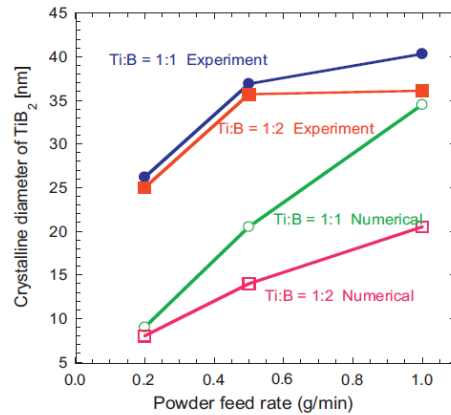


図3 粒子直径に及ぼす原料供給量の影響

後、流体力学的な不安定性により周囲の室温の非電離気体を巻き込みながら温度を下げ、やがて崩壊する様子が計算により捉えられている。また両者の界面の領域でナノ粒子群が生成し、渦運動と共に巻き上げられている輸送現象も捉えることが出来ている。これらは現在の計算機資源の制約下において数値計算科学の可能性を広げたという意味で非常に有益な成果であると言える。

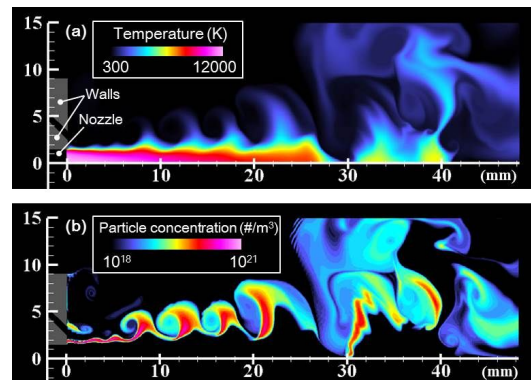


図4 軸対称計算により得られた瞬間像:
(a) 温度場, (b) ナノ粒子群の空間分布

DC-RF ハイブリッド型のプラズマ流の非定常3次元数値シミュレーションにも初めて成功し、図5に示す誘導電磁場と相互作用する熱流動場および渦構造を明らかにすることができた。超高温のプラズマ領域に発生するローレンツ力により螺旋状の流れが生じる。またそれに起因して生じる渦運動は高温場での高い粘性も相まって大きなスケールを取るが、一方で低温の領域ではKelvin-Helmholtz不安定性に起因した多くの小さな渦が生じることがわかった。これらはプラズマ装置内部の電磁熱流動場とその渦構造に関する新たな知見であり、流動制御を介したナノマテリアル創製システムの今後の設計の手掛りとなるものである。

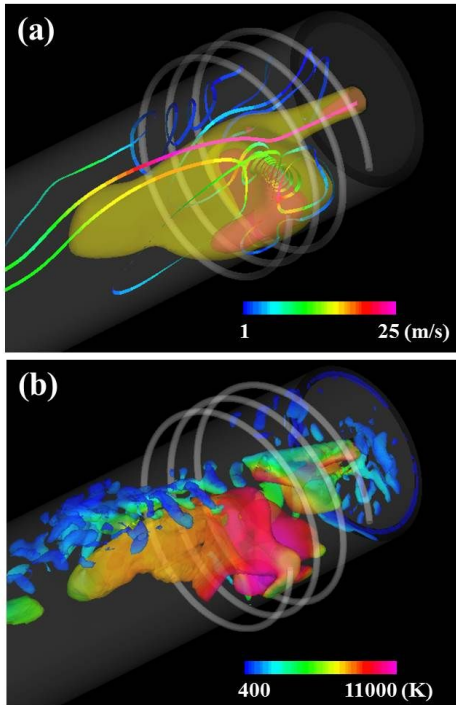


図5 DC-RF ハイブリッドプラズマ流の瞬間像: (a) 流線および7,500 Kと10,000 Kの等温面, (b) 渦構造

前駆体溶液の分裂過程をシミュレートするために SPH 法を基盤とした数値計算コードの開発を行った。結果の一例として、図6に液柱分裂過程のシミュレーションを示す。分裂の過程で中間液滴が生成する様子など実験観察と一致する結果が得られたことから、プラズマ流中における前駆体溶液の分裂過程に対する本手法の適用可能性を見出すことができたと言える。

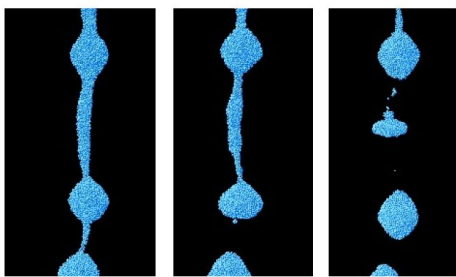


図6 液柱分裂の SPH シミュレーション結果

スモークワイヤー法および熱線プローブを用いた実験計測により動的はく離現象、局所外部攪乱に対する境界層受容性、ストリーク構造と噴流の干渉による不安定化について調べた。特に局所外部攪乱は、図7に示すように、翼型と噴流を組み合わせたデバイスにより生成した。また熱線プローブにより得られたデータを詳細に解析し再構成することで、図8のように境界層外の

局所攪乱にตอบสนองした境界層内の乱れの空間分布を可視化することにも成功した。この他、数値計算とも組み合わせ、渦輪衝突によって生成される局所攪乱や縦渦の前縁受容メカニズムについても明らかにした。



図7 局所攪乱および発生装置

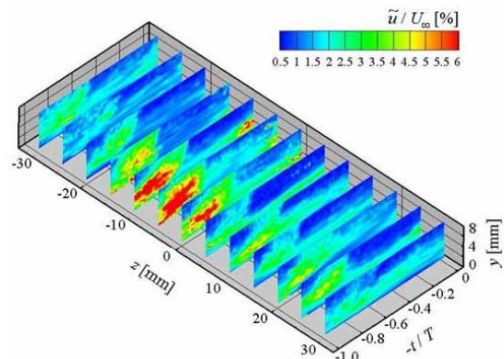


図8 境界層内の不規則成分強度の空間分布

以上のように、本研究課題を通して見出された知見は流体力学・プラズマ工学・化学工学・材料科学に渡る分野横断的なものであり、学際的な成果を得ることができたと言える。また本研究成果について国内外を合わせて8件の招待講演を行なったことから本研究に対する注目度は高く、今後の更なる展開が期待されていると言える。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計9件)

1. Masaya Shigeta: Three-dimensional flow dynamics of an argon RF plasma with dc jet assistance: a numerical study, Journal of Physics D: Applied Physics, Vol. 46, (2013), 015401 (12 pages). **査読有り**. (DOI: 10.1088/0022-3727/46/1/015401)
2. Yingying Cheng, Sooseok Choi, Takayuki Watanabe: Effect of Nucleation Temperature and Heat Transfer on Synthesis of Ti and Fe Borides Nanoparticles in RF Thermal Plasmas, Powder Technology, Vol. 246,

- (2013), 210-217. **査読有り**. (DOI: 10.1016/j.powtec.2013.05.028)
3. Shuta Noro, Yoshimune Suzuki, Masaya Shigeta, Seiichiro Izawa, Yu Fukunishi: Boundary Layer Receptivity to Localized Disturbances in Freestream Caused by a Vortex Ring Collision, Journal of Applied Fluid Mechanics, Vol. 6, (2013), 425-433. **査読有り**. (DOI: なし)
 4. Yu NISHIO, Masaya SHIGETA, Seiichiro IZAWA, Yu FUKUNISHI: Numerical Study on Leading-Edge Receptivity to Freestream Vertical Vorticity, Journal of Fluid Science and Technology, Vol. 8, (2013), 136-145. **査読有り**. (DOI: 10.1299/jfst.8.136)
 5. Valerian A. Nemchinsky, Masaya Shigeta: Simple equations to describe aerosol growth, Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering, Vol. 20, (2012), 045017 (11 pages). **査読有り**. (DOI: 10.1088/0965-0393/20/4/045017)
 6. Yingying Cheng, Masaya Shigeta, Sooseok Choi, Takayuki Watanabe: Formation Mechanism of Titanium Boride Nanoparticles by RF Induction Thermal Plasma, Chemical Engineering Journal, Vol. 183, (2012) pp. 483-491. **査読有り**. (DOI: 10.1016/j.cej.2011.12.040)
 7. V. Colombo, E. Ghedini, M. Gherardi, P. Sanibondi, M. Shigeta: Two-Dimensional nodal model with turbulent effects for the synthesis of Si nano-particles by inductively coupled thermal plasmas, Plasma Sources Science and Technology, Vol. 21, (2012), pp. 025001 (12 pages). **査読有り**. (DOI: 10.1088/0963-0252/21/2/025001)
 8. Masaya Shigeta, Anthony B. Murphy: Thermal plasmas for nanofabrication, Journal of Physics D: Applied Physics, Vol. 14, (2011), 174025 (16 pages). **査読有り**. **招待論文**
(DOI: 10.1088/0965-0393/20/4/045017)
 9. Yingying Cheng, Takayuki Watanabe: Synthesis of Titanium Boride Nanoparticles by Induction Thermal Plasmas, Journal of Chemical Engineering of Japan, Vol. 44, (2011), 583-589. **査読有り**. (DOI: 10.1252/jcej.10we328)

[学会発表](計26件)

1. Masaya Shigeta: Numerical schemes for thermal plasma flow dynamics, Gordon Research Conference (Plasma Processing Science), Smithfield, USA, (2014年7月29日発表). **招待講演**, 発表確定.
2. Masaya Shigeta: 3D fluid dynamic modelling of induction thermal

- plasmas, International Conference on Microelectronics and Plasma Technology, Gunsan, Korea, (2014年7月10日発表). **招待講演**, 発表確定.
3. M. Shigeta, M. Tanaka, M. Ito, S. Izawa, Y. Fukunishi: Flow Simulation of a Weld Pool in TIG welding by SPH method, Proceeding of Japan-Indonesia Welding Seminar 2014, Recent Welding Technology and Materials in Automotive and Ship Building Construction Industries, Jakarta, Indonesia, (2014年5月14日発表). **招待講演**
 4. M. Shigeta: Models of nano-powder formation in thermal plasma synthesis, 4th International Round Table on Thermal Plasmas for Industrial Applications: Challenges and Opportunities, Marrakech, Morocco, (2014年3月3日発表). **招待講演**
 5. Masaya Shigeta, Manabu Tanaka, Masumi Ito, Seiichiro Izawa, Yu Fukunishi: SPH Simulation for Weld Pool Flows in TIG welding, 3rd China-Japan Workshop on Welding Thermo-Physics, Jinan, China, (2013年11月27日発表). **招待講演**
 6. Seiichiro Izawa, Takuo Endo, Masaya Shigeta and Yu Fukunishi: AN EXPERIMENTAL STUDY ON HIGHLY UNSTEADY SEPARATING FLOW, 4th International Conference on Jets, Wakes and Separated Flows, Nagoya, Japan, (2013年9月20日発表).
 7. Masaya Shigeta: 3D fluid dynamic modelling of RF plasmas, The 31st International Conference on Phenomena in Ionized Gases, Granada, Spain, (2013年7月17日発表). **招待講演**
 8. 茂田 正哉: 熱プラズマを用いたナノ粒子群生成の諸現象に関する数値モデル, 第23回日本MRS年次大会(日本MRS学術シンポジウム), 横浜, (2013年12月10日発表). **招待講演**
 9. 吉川 穰, 茂田 正哉, 伊澤 精一郎, 福西 祐: ストリーク構造と噴流の干渉による境界層の不安定化の促進, 第91期日本機械学会流体力学部門講演会, 福岡, (2013年11月10日発表).
 10. 青柳 渉, 茂田 正哉, 伊澤 精一郎, 福西 祐: SPH法を用いた気液二相噴流の混合過程に関するシミュレーション, 日本流体力学会年会2013, 小金井, (2013年9月12日発表).
 11. 廣田 隼人, 加藤 将, 茂田 正哉, 伊澤 精一郎, 福西 祐: 2次元翼と噴流を組み合わせて生成した局所外部攪乱に対する平板境界層の受容性, 日本機械学会

- 2013年度年次大会, 岡山, (2013年9月11日発表).
12. MASAYA SHIGETA, Takayuki Watanabe, Toyonobu Yoshida: Numerical Study of Growth Process of Binary Alloy Nanopowders in Thermal Plasma Synthesis, American Association for Aerosol Research 31st Annual Conference, Minneapolis, USA, (2012年10月10日発表).
 13. Shuta Noro, Masaya Shigeta, Seiichiro Izawa and Yu Fukunishi: Numerical Study on Receptivity of Flat-Plate Boundary Layer to Outer Freestream Disturbances, The Ninth International Conference on Flow Dynamics, Sendai, Japan, (2012年9月19日発表).
 14. Yu Nishio, Masaya Shigeta, Seiichiro Izawa and Yu Fukunishi: Leading Edge Receptivity to Freestream with Velocity Profile Sinusoidal in the Spanwise Direction, The Ninth International Conference on Flow Dynamics, Sendai, Japan, (2012年9月19日発表).
 15. T. Takashima, T. Ito, M. Shigeta, S. Izawa and Y. Fukunishi: Simulation of Liquid Jet Breakup Process by Three-Dimensional Incompressible SPH Method, Seventh International Conference on Computational Fluid Dynamics, Big Island, Hawaii, (2012年7月11日発表).
 16. Masaya Shigeta: Time-Dependent 3-D Simulation of a DC-RF Hybrid Thermal Plasma, 12th European Plasma Conference, High-Tech Plasma Processes (HTPP12), Bologna, Italy, (2012年6月29日発表).
- 招待講演**
17. Masaya Shigeta: Numerical Investigation of Nano-Material Processing by Thermal Plasma Flow, 15th Workshop on Sustained Simulation Performance, Sendai, Japan, (2012年3月22日発表).
 18. 伊藤 卓哉, 茂田 正哉, 伊澤 精一郎, 福西 祐: 3次元SPH法による流体の飛散現象に関する数値シミュレーション, 第90期日本機械学会流体工学部門講演会, 京都, (2012年11月18日発表).
 19. 加藤 将, 大橋 祐介, 茂田 正哉, 伊澤 精一郎, 福西 祐: 翼型と噴流を用いて発生させた局所外部乱れに対する平板境界層の受容性, 日本流体力学会年会2012, 高知, (2012年9月16日発表).
 20. 茂田 正哉: DC-RF ハイブリッドプラズマ流の非定常3次元数値シミュレーション, 日本機械学会2012年度年次大会, 金沢, (2012年9月10日発表).
 21. 渡辺 隆行, 松尾 次郎, Yingying Cheng, Sooseok Choi, 茂田 正哉: 高周波熱プラズマによるホウ化物ナノ粒子の合成とその生成機構, 日本機械学会2012年度年次大会, 金沢, (2012年9月10日発表).
 22. Masumi Ito, Seiichiro Izawa, Yu Fukunishi and Masaya Shigeta: Incompressible SPH Simulation of a Droplet and a Liquid Column with Marangoni Convection, Eighth International Conference on Flow Dynamics, Sendai, Japan, (on 2011年11月11日発表).
 23. Tomoki Hayashi, Hiromasa Oe, Masaya Shigeta, Seiichiro Izawa and Yu Fukunishi: Flow Control of Unsteadily Separating Flow, Eighth International Conference on Flow Dynamics, Sendai, Japan, 2011年11月10日発表).
 24. Yingying Cheng, Takayuki Watanabe, Masaya Shigeta: Mechanism of Titanium Boride Nanoparticle Formation in RF Thermal Plasma Method, 20th International Symposium on Plasma Chemistry, Philadelphia, USA, (2011年7月25日発表).
 25. Vittorio Colombo, Emanuele Ghedini, Matteo Gherardi, Paolo Sanibondi, Masaya Shigeta: 2-D nodal model with turbulent effects for the synthesis of Si nanoparticles in RF thermal plasmas, 20th International Symposium on Plasma Chemistry, Philadelphia, USA, (2011年7月25日発表).
 26. 茂田 正哉, NEMCHINSKY Valerian A.: 気相合成におけるナノ粒子群成長の簡易数値モデルの提案, 日本混相流学会年会講演会2011, 京都, (2011年8月8日発表).
- 〔図書〕(計1件)
1. Masaya Shigeta: Sustained Simulation Performance 2012, Numerical Investigation of Nano-Material Processing by Thermal Plasma Flows, Springer (Heidelberg, New York, Dordrecht, London), (2012), 169-182.
6. 研究組織
- (1)研究代表者
茂田 正哉 (SHIGETA MASAYA)
大阪大学・接合科学研究所・准教授
研究者番号: 30431521
 - (2)連携研究者
渡辺 隆行 (WATANABE TAKAYUKI)
九州大学・工学研究院・教授
研究者番号: 40191770