

燃焼反応の機能性評価によるプロセス全体最適志向の新製品開発

小西洋平*, 野崎 潔**, 齊藤卓一*

New product development through process optimization based on functionality evaluation of combustion reaction

Yohei KONISHI*, Kiyoshi NOZAKI** and Takuichi SAITO*

シリカナノ粒子の新規開発にあたり、汎用性のある粒子径制御手法開発を目指し、熱流体シミュレーション（CAE）を適用した機能性評価を行った。目的であるシリカナノ粒子の粒子径分布を制御するためには、火炎中の熱及び化学反応の制御が必要だが、火炎の定量的な温度・化学種濃度の測定は困難である。そこで、シリカナノ粒子生成を二つの機能に分解し、それぞれ CAE 解析により評価することでシステム設計を行った。シリカナノ粒子の粒子径分布制御検討のため、まず 1 段階目として、二つの機能に分けた評価及び火炎燃焼プロセスのばらつき研究を行った。2 段階目で CAE を用いて評価する範囲をシステム全体に拡大し、再現性の高い評価結果が得られるようになった。さらに、得られたロバストエンジニアリング情報を用いてシステムの変更・改造を行い、品質向上を達成することができた。これらの検討活動を通じて、シミュレーションと品質工学を組み合わせた手法による燃焼プロセス評価技術を確立し、シリカナノ粒子の粒子径分布制御技術を獲得した。

The thermal fluid simulation based functional evaluation of furnace system was carried out. Upon investigation of silica nano particle as a new commercial material, this work aimed to establish a versatile method for controlling the particle size distribution. To achieve the technical targets, controlling the chemical reaction and thermal heat in the flame was required. However, quantitative measurement of the flame temperature or the chemical population in the flame was quite difficult. Therefore, we tried to apply numerical analysis by decomposing the system function based on the idea of quality engineering method. At the 1st step, a partial evaluation of the separated function was validated. Next step was expanding this validated method to the whole furnace system. Then we achieved high reproducibility of the functional evaluations and acquired a robust engineering information (RE information) for the whole system.

By using the RE information, optimization and modification of the system was carried out and silica nano particle quality improvement was achieved. Through this work, we established an evaluation method such as a numerical simulation combined with quality engineering. And the technic for controlling size distribution of silica nanoparticle was obtained.

Key words シリカナノ粒子, 粒子径分布制御, 熱流体解析, 品質工学, 機能性評価
silica nano particle, particle size distribution control, thermal fluid analysis, quality engineering, functional evaluation

1 はじめに

本報告では、新規材料として開発を行ったシリカナノ粒子の粒子径分布制御を目的とし、品質工学的手法により、製造条件が与える品質ばらつきへの影響の評価（以下、機能性評価とする）を行った。シミュレーションによる機能性評価に基づき製造条件、製造装置の改良を行い、新規製品開発に役立てることができたので、評価手法及びその適用結果について報告する。

我々は外販用新規材料として、研磨剤用途シリカナノ粒子開発を行った。研磨剤用途シリカナノ粒子の製品化に向けた検討の中で、研磨時の欠陥低減を目的とし、火炎気相合成によって合成されるシリカナノ粒子の粒子径分布のばらつきを制御する必要があった。火炎気相合成法では火炎流れの乱れによって粒子径のばらつきが生じるが、この流れのばらつきを精密に制御することは容易ではない。この理由として、高温のガス中の温度及び火炎組成の計測が困難であること、および火炎流れの変動に影響するパラメー

* 生産本部 製造部
** 研究開発本部 材料・要素技術研究所

タが多数組み合わせされており、把握が難しい点が挙げられる。このため、粒子径分布が変化した、または製造ロット間ばらつきの程度が変化した際に、どのようなパラメータを変更するべきか？の指針がない状態であった。そこで我々は粒子合成システム全体を網羅的に評価するため、熱流体解析シミュレーション（以下、CAEとする）を用いた合成システム全体のパラメータ調査を試みた。

2 機能性評価手法

(1) 燃焼火炎による粒子成長のモデル化

Fig. 1 に目的機能と粒子成長過程の模式図を示す¹⁾。シリカナノ粒子は、火炎中での化学反応により生成され、火炎中を通過する間に粒子同士の衝突を繰り返しながら焼結して、やがて粒子直径が大きくなる。このため、粒子直径を制御するためには、A：粒子が通過する火炎の温度分布を制御すること、B：粒子同士の衝突頻度を制御することの二つの機能が必要であると考えた。Fig. 1 に示すように、火炎中を移動する粒子が受ける温度は形成された火炎温度分布を反映し、時間によって変化する。粒子が高温場に滞在する時間が長く、ゆっくりと冷やされる場合には粒子の成長が進み、大きな粒子となる。逆に高温場の滞在時間が短く、早く冷やされる場合には、小さな粒子となる。粒子の衝突頻度についても、火炎中のシリカ濃度が大きく、粒子同士の衝突頻度が大きい場合に粒子は大きくなり、火炎中にシリカが希薄な場合には粒子が小さくなる。ここで、粒子が通過する火炎中の軌跡が火炎の乱れによって複数存在する場合、それぞれの軌跡ごとに粒子の温度履歴、濃度履歴が異なることになり、得られる粒子はそれぞれの温度履歴、濃度履歴に応じた大きさの分布を持つことになる。本検討ではこの粒子径分布を安定させるため、設計条件に

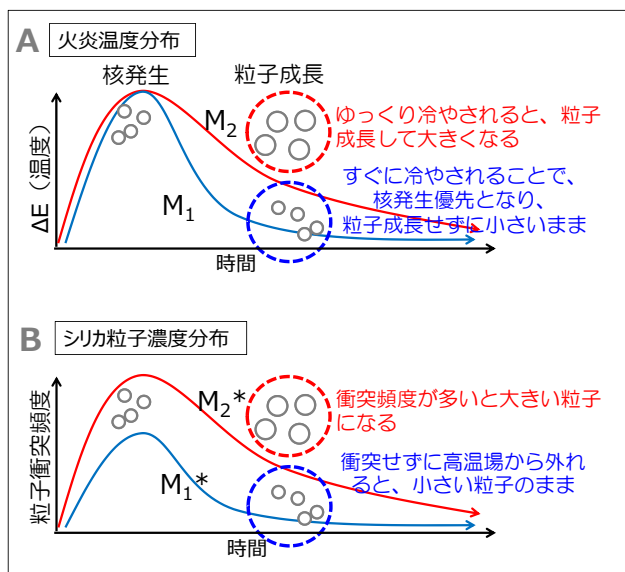


Fig. 1 火炎中での粒子成長モデル図

よる火炎中の温度分布、濃度分布のばらつきへの影響を評価し、安定したばらつきの少ない反応場のシステム設計を目指した。火炎中の分布の機能性評価を行うため、火炎中の各位置における標準条件の温度・濃度を出力することとし、誤差による各位置での温度、濃度のばらつきを標準SN比²⁾によって評価した。またCAEによる解析では、火炎中で固体のシリカナノ粒子が生成し、その粒子が成長する過程を数値計算することが困難であるため、粒子の衝突頻度については、火炎中のSiO₂ガス濃度分布を把握することで推測することとした。

(2) CAEによる燃焼プロセス全体の評価

Fig. 2 にシリカナノ粒子合成炉の模式図を示す。シリカナノ粒子合成炉の全体の構造や材質などの周辺環境も気体・熱の移動により火炎に影響しているため、システムの各部は火炎の安定性に対して相互に影響しあっているといえる。これらの要因の相互作用の結果として、火炎流れの乱れが決定される。また火炎流れの変化によって、Fig. 2中に示すようにそれぞれの粒子の通過経路が変化し、Fig. 1に示す粒子ごとに与えられる温度履歴、濃度履歴が変化すると考えた。そこで、評価するプロセス範囲はまずバーナーを中心に火炎形成に関わる因子（1）、次に炉構造全体を含む炉内温度、濃度に関わる因子（2）の二つに分けて機能性評価を行い、段階的に評価範囲をシステム全体に広げること、粒子径分布制御の全体最適化を行うこととした。システム範囲は、Fig. 3に示すプロセス機能展開表³⁾を作成することにより、システムの各部機能とそれに付随する制御因子、誤差因子を網羅的に取り上げることとした。直積実験はCAE解析ソフトに作製したシミュレーションモデルにより行った。シミュレーションモデルは、実物の設置寸法、壁面及び各ガス種の物性値を境界条件として、有限要素法による離散計算を行うための数値データである。このモデル上で直交表に対応してCAEの境界条件を変更させるために、解析ソフトと自動最適化用ソフトを連動させるシステムのセットアップを行った。これによりCAEによ

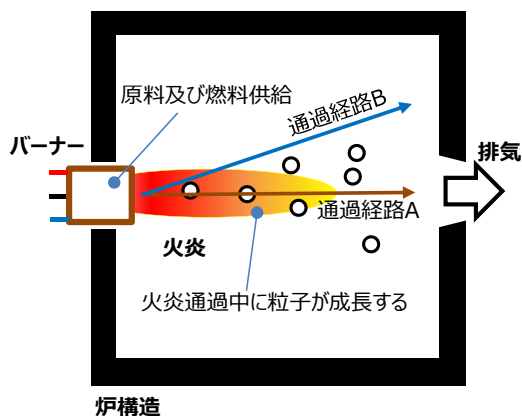


Fig. 2 シリカナノ粒子合成炉模式図

プロセス	制御因子	誤差因子	システム分割
原料、燃料ガス供給条件設定	A	a'	(1) 火炎形成に関わる因子
	B	b'	
	C	c'	
	D	d'	
	E	e'	
バーナー構造	F	f'	(2) システム全体の因子
	G	g'	
	H	h'	
	I	i'	
	J	j'	
	K	k'	
	L	l'	
合成炉構造	M	m'	
	N	n'	
合成中制御条件	O	o'	
	P	p'	

Fig. 3 システムのプロセス機能展開表

て自動で直積実験を実行することができ、大幅な開発コスト短縮が期待できる。また品質工学的手法における誤差の取り扱いとして、CAEでは設定した境界条件で計算するだけでは結果のばらつきを発生しないため、誤差として実際に起こりうる製造条件の変動幅を予めL12外側の直交表に割り付け、条件として設定することにより、実際の外乱によるプロセス変動を再現することにした。

(3) 機能性評価実験手法

CAEを用いた直積実験及び、設定した評価方法の検証を行うため、システム範囲の中のバーナーに関連する部分について、L18×L12のシミュレーションによる直積実験を行った。バーナーに関しての実験では、実際の火炎及び得られた粒子の評価を行い、実際のシステムとの整合性の確認も行った。次に、同様の手法での評価範囲を拡大し、システム全体についてのL36×L12実験を行った。シミュレーションで得られる温度・濃度の分布図について、各位置に格子状の出力点を設定し、位置ごとの数値データを出力した。格子を設定する範囲は、シリカナノ粒子成長が起こりうる温度範囲をあらかじめ実験から調査し、粒子成長を評価するのに適切な温度範囲のみのデータを取得できるように設定した。出力データはFig. 4に例として示すように、場所ごとの温度とSiO₂濃度とした。Fig. 4で示す温度分布の比較は、Fig. 1-Bで模式的に示した粒子の通過軌跡ごとの温度履歴のばらつきに相当する。得られた温度分布、濃度分布は、同じ設定条件内で誤差によって生じさせた分布を出力し、各値の平均値からのずれの大きさを標準SN比として評価した。

(4) 計測手法

各項にて実際に合成されたシリカ粒子の物性は下記手法

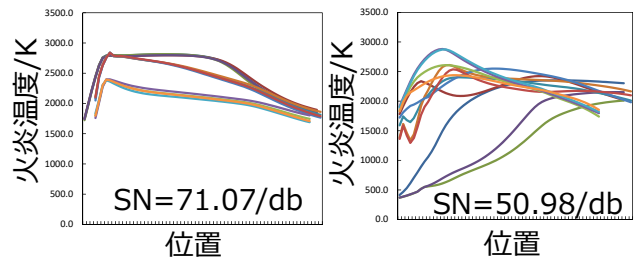


Fig. 4 シミュレーションによる火炎中の温度分布出力の例*図中のプロットは誤差条件による出力結果の違いを示す (左) SN比が高い条件での誤差条件ごとのプロット (右) SN比が低い条件での誤差条件ごとのプロット

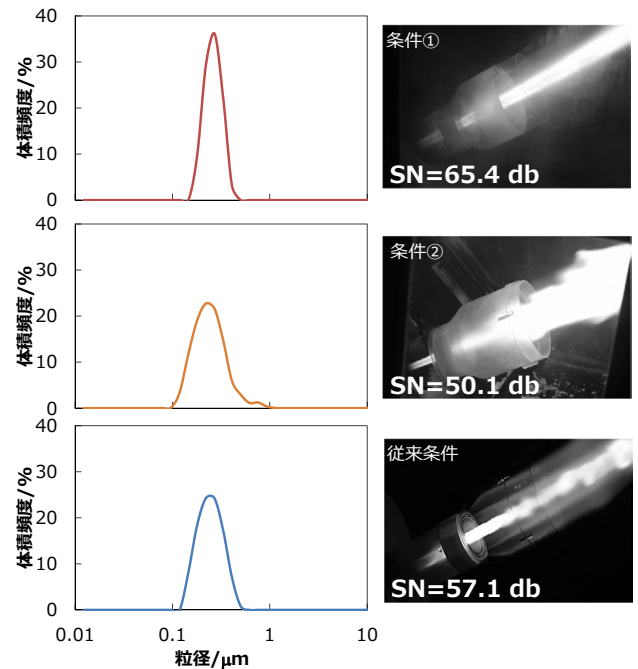


Fig. 5 各条件で合成されたシリカナノ粒子の粒子径分布 (左)、合成時の火炎 (右)*図中のSN比は同条件のシミュレーション結果から算出した数値

または装置により計測を行った。

- ・粒子径分布：レーザー回折法粒子径計測
- ・粒子比表面積：BET法比表面積測定（窒素吸着）

3 機能性評価実験の結果と考察

(1) CAEによるバーナーに関する直積実験

Fig. 5に合成された粒子の粒子径分布、火炎の写真を示す。シミュレーション結果からSN比が大きいと予想される条件①、SN比が小さいと予想される条件②を設定し、実炉での合成実験を行った。いずれの実験でも、火炎形成のために供給している原料ガス流量は同じとした。条件①では火炎の外観上の収束性が高く、安定な火炎が得られた。一方で、条件②では収束性が悪化し、不安定な火炎となった。さらに、それぞれの条件で合成されたシリカナノ粒子の粒子径分布を測定すると、条件①では粒子径分布の幅が狭くなっており、条件②では分布の裾が広がっていること

Table 1 確認実験結果

/db	火炎温度		SiO ₂ 濃度	
	推定	確認	推定	確認
最適	70.5	75.7	58.1	62.4
中間	55.6	55.3	35.9	36.6
利得	14.9	20.4	22.3	25.9

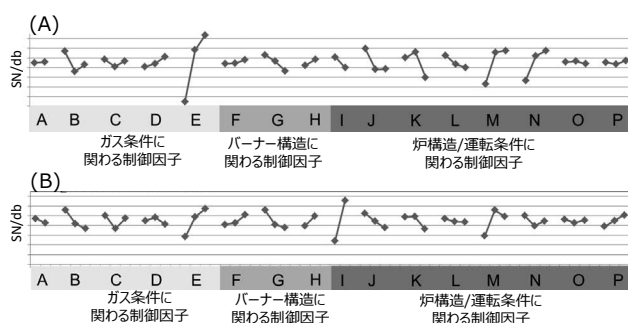


Fig. 6 火炎温度, SiO₂のSN比要因効果図
(A) 火炎温度, (B) SiO₂濃度

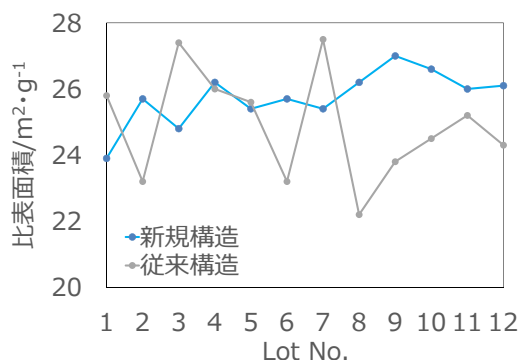


Fig. 7 パイロットラインで合成したシリカナノ粒子の比表面積の比較

が確認された。以上の結果から、各制御因子によって時間ごとの温度分布及び濃度分布を変化させ、目的機能である粒子径分布を制御できることが示された。火炎の場の安定性及び合成されるシリカナノ粒子に対して、今回のCAEを用いた機能性評価系は定性的に整合していると判断した。

(2) システム全体についての直積実験

次に、システム全体についてのL36×L12実験の確認実験結果をTable 1に示す。Table 1に示した確認実験結果より、L36×L12実験についての再現性を得られていると判断した。今回の実験で得られたSN比の要因効果図をFig. 6に示す。要因効果図から、火炎の安定性について多くの因子が関与していることが示唆された。得られた要因効果図中の制御因子の製造条件としての解釈として、SN比の寄与が大きい因子＝「SN比が大きくなる水準に設定し、製造工程上管理すべき因子」、及びSN比の寄与が小さい因

子＝「チューニングパラメータとして使用する因子」と考えることができる。取得した要因効果図をばらつきに着目したロバストエンジニアリング情報（RE情報）として用いることにより、シリカナノ粒子合成の生産性向上のための検討を試みた。

4 RE情報の活用：ロバストな新規合成炉の設計

シリカナノ粒子の量産に向けた検討を継続する中で、量産時の粒子径分布のロット間ばらつき低減施策として、合成システムの主要なキープーツである合成炉構造の変更を行った。すでに得られた要因効果図から、SN比の変化が大きい因子についてシミュレーション上でパラメータを変化させ、それぞれの条件での火炎流れを確認したところ、影響の大きい因子を変化させることで、火炎流れの逆流及び循環⁴⁾が生じることが確認された。このことから、現行の炉構造は製造条件の変化および外乱による火炎の不安定化が生じやすいと判断し、様々な条件下においてより火炎を安定化できる新規炉構造を設計した。新規炉でのCAE解析上では流れの逆流・循環流が生じず、現行装置よりも安定した火炎を形成できる構造となっていることが示唆された。そこで、この新規合成炉を用いたパイロットプラントでのテスト運転を行い、ロット間の粒子径分布ばらつきを調査した。ここで、合成ロットは合成炉点火～消火までの間に合成された粒子を1ロットとし、粒子径分布評価の指標を粒子比表面積として比較した。新規構造のパイロットプラントでの粒子比表面積のロット間ばらつきは25.8±0.7 m²/g (2σ)であり、従来構造での以前のテストラン結果（比表面積：24.9±1.7 m²/g (2σ)）よりもロット間の変動が低減していることが確認され、RE情報を活用することによるばらつき低減効果を実証することができた。

5 まとめ

シリカナノ粒子合成における粒子径分布制御において、基本機能を二つに分けてCAEによる燃焼解析を行った。システム範囲を段階的に広くとり、誤差因子も直交表として割り付けることにより、高い再現性のある結果を得ることができた。また、製造システム中の火炎の流れについて、得られた要因効果図から実際の現象について考察することができ、これまで実験・計測が困難だった火炎燃焼プロセスを制御する指針を得た。この結果を用いて、粒子径分布が安定した新規装置の設計までを短期間で実施することができた。

今回開発した手法はCAEでの解析に対して汎用的に適用できるものであり、他の燃焼を伴う製造システムについて、今回の知見を展開し、更なる品質及び生産性の向上に取り組んでいけると考える。また、燃焼プロセスの新規開発の

ための手法として、CAEを用いた汎用的な評価手法を確立したことで、新製品開発期間を短縮、開発コストを大幅に低減することができた。

参 考 文 献

- 1) V. K. La Mer and R. Dinegar: *J. Am. Chem. Soc.*, **72** (1950), 4847.
- 2) 田口玄一，横山巽子：ベーシックオフライン品質工学，日本規格協会（2008）。
- 3) 嘉指伸一：プロセス機能展開表の活用とロバストエンジニアリング情報の活用による初期型不良の撲滅と立上げリードタイムの短縮，全国能率大会，全日本能率連盟，**63**, pp. B73-76（2012）。
- 4) 水谷幸夫：燃焼工学（第3版），森北出版株式会社（2013）。