

融解・凝固および溶解・析出現象に対する 数値解析手法の開発(Ⅰ)

— 数値解析手法に関する調査研究 —

(研 究 報 告)

2004年4月



核燃料サイクル開発機構
大洗工学センター

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村村松4番地49

核燃料サイクル開発機構

技術展開部 技術協力課

電話：029-282-1122（代表）

ファックス：029-282-7980

電子メール：jserv@inc.go.jp

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:

Technical Cooperation Section,

Technology Management Division,

Japan Nuclear Cycle Development Institute

4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki 319-1184, Japan

© 核燃料サイクル開発機構

(Japan Nuclear Cycle Development Institute)

2004

融解・凝固および溶解・析出現象に対する数値解析手法の開発 (I) —数値解析手法に関する調査研究—

(研究報告)

内堀 昭寛*, 大島 宏之*

要旨

核燃料サイクルにおける各種技術の成立性を評価する上で、移動境界問題である融解・凝固および溶解・析出現象が重要な要素現象とされている。そこで、融解・凝固および溶解・析出現象に対する数値解析手法の開発を目的とし、数値解析手法に関する調査研究を行った。調査研究で得られた知見に基づき、解析コードの開発方針を定めた。

文献調査により、単成分系の融解・凝固現象、二成分溶液の冷却による凝固あるいは析出現象および電気分解による析出現象を記述する物理モデルに関して知見を得た。固液各領域の伝熱流動解析には、現象に応じた輸送方程式が用いられる。固液界面の挙動は、熱バランスおよび質量バランスが成立するモデルにより記述される。解析コードにはこれらのモデルを導入するものとした。

移動境界問題の数値解析手法を界面追跡法と界面捕捉法に分類し、各手法の性能を評価した。Lagrange 的移動メッシュを用いる界面追跡法では、そのアルゴリズムに依存して計算負荷が比較的大きいが、界面挙動を精度良く再現することができる。一方、Euler 的固定メッシュを用いる界面捕捉法では、計算アルゴリズムが簡便であるが、界面挙動の予測精度は界面追跡法に比べて劣る。界面捕捉法として分類した拡張有限要素法は、Euler 的固定メッシュを用いながら界面位置を正確に捕捉することができる。解析コードには拡張有限要素法を導入するものとした。

* 大洗工学センター 要素技術開発部 流体計算工学研究グループ

Development of a Numerical Simulation Method
for Melting/Solidification and Dissolution/Precipitation Phenomena (I)
– Literature Survey for Computer Program Design –

(Research Document)

Akihiro Uchibori* and Hiroyuki Ohshima*

Abstract

Survey research of numerical methods for melting/solidification and dissolution/precipitation phenomena was performed to determine the policy for a simulation program development. Melting/solidification and dissolution/precipitation have been key issues for feasibility evaluation of several techniques applied in the nuclear fuel cycle processes.

Physical models for single-component melting/solidification, two-component solution solidification or precipitation by cooling and precipitation by electrolysis, which are moving boundary problems, were made clear from the literature survey. The transport equations are used for thermal hydraulic analysis in the solid and the liquid regions. Behavior of the solid-liquid interface is described by the heat and mass transfer model. These physical models need to be introduced into the simulation program.

The numerical methods for the moving boundary problems are categorized into two types: interface tracking method and interface capturing method. Based on the classification, performance of each numerical method was evaluated. The interface tracking method using the lagrangian moving mesh requires relatively complicated algorithm. The algorithm has high accuracy for predicting the moving interface. On the other hand, the interface capturing method uses the eulerian fixing mesh, leading to simple algorithm. Prediction accuracy of the method is relatively low. The extended finite element method classified as the interface capturing method can predict the interface behavior accurately even though the eulerian fixing mesh is used. We decided to apply the extended finite element method to the simulation program.

* Thermal Hydraulics Research Group, Advanced Technology Division, O-arai Engineering Center

目 次

要旨.....	i
Abstract.....	ii
図表リスト.....	v
1 緒言.....	1
1.1 研究の概要.....	1
1.2 移動境界問題.....	1
1.2.1 移動境界問題の特徴.....	1
1.2.2 解析解.....	2
2 単成分系融解・凝固現象の数値解析手法.....	5
2.1 概要.....	5
2.2 数値解析モデル.....	5
2.2.1 基礎方程式.....	5
2.2.2 移動界面の記述モデル.....	6
2.3 界面追跡法.....	7
2.3.1 Murray-Landis I 法.....	7
2.3.2 境界固定法.....	8
2.3.3 グロースリング法.....	9
2.3.4 移動メッシュ有限要素法.....	11
2.3.5 Front Tracking ALE 法.....	13
2.4 界面捕捉法.....	14
2.4.1 Murray-Landis II 法.....	14
2.4.2 エンタルピ法.....	14
2.4.3 拡張有限要素法.....	16
3 二成分系凝固および析出現象の数値解析手法.....	38
3.1 概要.....	38
3.2 数値解析モデル.....	38
3.2.1 基礎方程式.....	38
3.2.2 移動界面の記述モデル.....	39
3.3 適用例.....	40

4	電気分解による析出現象の数値解析手法.....	46
4.1	概要.....	46
4.2	数値解析モデル.....	46
4.2.1	基礎方程式.....	46
4.2.2	移動界面の記述モデル.....	47
4.3	適用例.....	48
5	結言.....	52
	参考文献.....	53

図表リスト

図 1.1	移動境界問題の一般的モデル	3
図 1.2	Neumann 問題	4
図 1.3	Stefan 問題	4
表 2.1	融解・凝固現象に対する数値解析手法	19
図 2.1	凝固界面近傍の温度分布と熱輸送	19
図 2.2	Murray-Landis I 法のメッシュ分割	20
図 2.3	境界固定法における座標変換	21
図 2.4	グロースリング法のメッシュ生成方法	22
図 2.5	グロースリング法における四角形要素	23
図 2.6	凝固界面位置の時間変化	24
図 2.7	各時刻における固液温度分布	24
図 2.8	移動メッシュ有限要素法の計算フローチャート	25
図 2.9	2次元アルミニウム凝固解析	26
図 2.10	凝固界面と液相速度分布	27
図 2.11	凝固界面の時間変化	27
図 2.12	3次元アルミニウム凝固解析	28
図 2.13	解析メッシュ, 凝固界面および液相速度分布	29
図 2.14	FTALE 法のメッシュ生成方法	30
図 2.15	円筒固相凝固解析におけるメッシュ分割	31
図 2.16	固相半径の時間変化	31
図 2.17	Murray-Landis II 法のメッシュ分割	32
図 2.18	潜熱を含めたみかけの熱容量	32
図 2.19	氷柱の融解問題	33
図 2.20	温度に対する熱容量の仮定	33
図 2.21	氷柱の融解過程	34
図 2.22	X-FEM における不連続温度場の表現	35
図 2.23	通常の節点とエンリッチ節点	35
図 2.24	固相スラブの融解問題	36
図 2.25	融解界面位置の時間変化	36
図 2.26	キャストイング問題	37
図 2.27	温度分布と凝固界面	37
図 3.1	析出界面近傍の濃度分布と物質輸送	42

図 3.2	二成分溶液の相状態図.....	42
図 3.3	2次元 $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 凝固解析.....	43
図 3.4	$\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 次元凝固解析結果	44
図 3.5	平行平板間の析出问题.....	45
図 3.6	析出界面の時間変化	45
図 3.7	固液界面における液相側溶質濃度の時間変化	45
図 4.1	平行平板間の電解析出问题.....	49
図 4.2	対流を考慮しない場合の析出界面時間変化.....	50
図 4.3	対流を考慮しない場合のカソード電流密度分布	50
図 4.4	対流を考慮した場合の析出界面時間変化.....	51
図 4.5	対流を考慮した場合のカソード電流密度分布	51

1 緒言

1.1 研究の概要

核燃料サイクルの確立に向けて開発が進められている燃料再処理、燃料製造、廃棄物処理等の各種技術には、融解・凝固および溶解・析出現象が多く利用されている。燃料再処理技術の一つである湿式再処理法は、使用済燃料を溶解した溶液からウランあるいはウラン-プルトニウム混合物を晶析回収する方法である。再処理プロセスの実現には、溶解・析出過程の効率化および簡素化が必要とされており、要素現象である溶解・析出現象を評価することが重要な課題となる。一方、乾式再処理プロセスに導入が検討されている金属電解法では、使用済燃料を陽極に用いて電気分解を施すことにより、使用済燃料中のウランおよびプルトニウムを陰極で析出回収する。陽極での溶解速度や陰極での析出速度を評価することにより、高い処理性能を実現するための装置構造や運転条件を決定することができる。金属電解法で回収されたウランおよびプルトニウムから、射出成型法により金属燃料が製造される。射出成型法は、熔融燃料合金をモールド内に射出、凝固させることで棒状の金属燃料を製造する技術である。射出成型における成型不良などの課題を克服するためには、伝熱凝固現象に対する数値解析が必要であると考えられる。湿式再処理プロセスで発生する高レベル廃液、あるいは乾式再処理で発生する使用済み塩は、ガラス固化体に転換して廃棄することが計画されている。ガラス固化体製造技術の開発において、その凝固過程を数値解析により評価することが重要である。

以上のように、核燃料サイクルにおける各種技術の成立性を数値解析によって評価することが重要な課題となっている。数値解析では、多次元多成分系における伝熱流動、融解・凝固および溶解・析出現象を取り扱う必要があるため、解析コードには高い拡張性が要求される。しかしながら、既存の解析コードでは、適用範囲が特定の問題に限定されているため、独自に解析コードを開発することが必要となる。そこで、本研究では融解・凝固および溶解・析出現象に対する数値解析手法を新たに開発することを目的とし、これまでに数値解析手法に関する調査を実施した。本報告では、主に固液相間界面に対する物理モデルおよびその挙動を表現するための手法について、調査で得られた知見を述べる。

1.2 移動境界問題

1.2.1 移動境界問題の特徴

融解・凝固現象や溶解・析出現象は、相間界面位置および形状が時々刻々と変化する移動境界問題(moving boundary problem)である。この他、蒸発・凝縮現象、自由液面の問題、あるいは

気液二相流現象なども移動境界問題として分類される。このような移動境界問題を一般的に表したモデルを図 1.1 に示す。図に示す領域境界 Γ は固定されており、位置および形状が既知であるとする。ここで、領域境界の内部が解析で対象とする領域である。領域内では複数の相が界面 Γ を介して存在する。ここでは、界面で分割された領域が全て同じ相である場合も含める。この例として、拡散火炎のように異なった成分のガスが界面で反応する問題が挙げられる。融解・凝固現象のように界面で相変化が生じる場合には、界面上で熱あるいは物質の収支バランスを満たしながら界面が移動する。移動境界問題を扱う上で、熱バランスや物質バランスなどの界面条件および各相の支配方程式から界面挙動を得ることが主な目的となる。

1.2.2 解析解

融解・凝固問題に対しては、解析的あるいは近似的に解を求める研究から始まり、現在では数値計算による研究が盛んに行われている。解析解を求める研究の中で、Neumann あるいは Stefan による研究が最も基礎的であり、これらの研究で得られた解析解は現在でも数値解析結果の検証のために多く用いられている。Neumann は、図 1.2 に示すように、両相の温度分布を考慮した 1 次元問題に対して厳密解を得た。この問題は Neumann 問題と呼ばれる。一方、Stefan は、図 1.3 に示すように、どちらか一方の相の温度が一定であると仮定した 1 次元問題に対して厳密解を得た。この問題は Stefan 問題と呼ばれる。なお、図 1.1 で表される融解・凝固問題が広義の意味で Stefan 問題と称される場合もある。

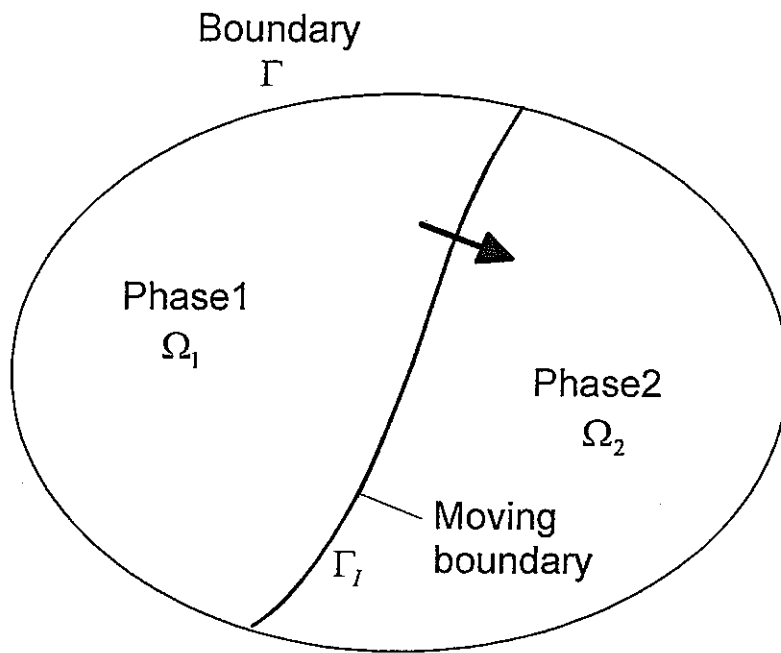


図 1.1 移動境界問題の一般的モデル

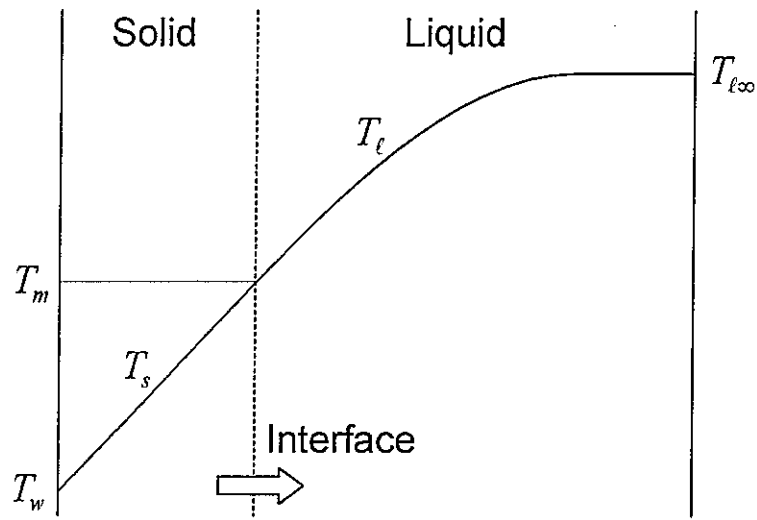


圖 1.2 Neumann 問題

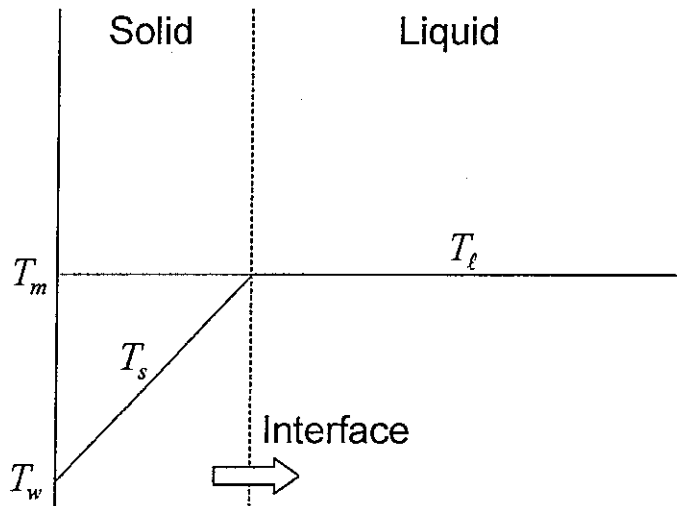


圖 1.3 Stefan 問題

2 単成分系融解・凝固現象の数値解析手法

2.1 概要

流れの問題に対する通常の差分法や有限要素法に移動境界の取り扱い方法を加えて移動境界問題の数値解析手法が開発されている。移動境界問題に対する数値解析手法は、界面追跡法(interface-tracking method)と界面捕捉法(interface-capturing method)に大別することができる。界面追跡法では、移動界面の形状に適合する移動メッシュを用いて界面を Lagrange 的に追跡する。このように移動界面が直接的に追跡されるため、計算精度は高いと考えられる。しかしながら、Lagrange 的移動メッシュを用いることで、計算の時間ステップ毎にメッシュの再構築(remeshing)が必要となる。界面が複雑に変形する場合には、メッシュに歪みが生じ、数値計算が破綻することがある。界面追跡法に分類される代表的な手法として、Murray-Landis I 法¹⁾、境界固定法(Boundary Fixing Method: BFM)²⁻⁴⁾、グロースリング法(Growth Ring Method: GRM)^{5, 6)}、移動メッシュを用いる有限要素法^{7, 8)}、ALE(Arbitrary Lagrangian Eulerian)法に基づいたフロント追跡法⁹⁾があり、いずれも融解・凝固問題に適用されている。一方、界面捕捉法は、領域に固定した Euler 的メッシュを用い、固定メッシュ上で移動界面を間接的に表現する手法である。この手法では、界面が複雑に変形する場合も容易に取り扱うことができる。しかしながら、固定メッシュの要素辺あるいは要素内で界面位置を捕捉するため、精度は比較的低い。界面捕捉法として、Murray-Landis II 法¹⁾、エンタルピ法^{10, 11)}、拡張有限要素法(eXtended Finite Element Method: X-FEM)¹²⁾が挙げられ、融解・凝固問題に適用されている。また、界面追跡法と界面捕捉法の両者には属さない手法であるモンテカルロ法¹³⁾、ランダムポイント法¹⁴⁾を用いた融解・凝固解析が文献に見られる。表 2.1 に、各種の数値解析手法を分類した。これらの手法のいくつかは、融解・凝固問題のみならず、気泡の成長・消滅¹⁵⁾および変形¹⁶⁾、拡散火炎¹⁷⁾などの問題にも適用されている。

2.2 数値解析モデル

2.2.1 基礎方程式

融解・凝固現象の数値解析に用いる基礎方程式は、液相に対する連続の式、Navier-Stokes 方程式および固液両相に対するエネルギー式からなる。

連続の式

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0 \quad (2.1)$$

Navier-Stokes 方程式

$$\rho \left(\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla \mathbf{u} \right) = \rho \mathbf{f} - \nabla p + \mu \nabla^2 \mathbf{u} \quad (2.2)$$

エネルギー式

$$\rho \left[\frac{\partial}{\partial t} (c_p T) + \mathbf{u} \cdot \nabla (c_p T) \right] = \nabla \cdot (\lambda \nabla T) + Q \quad (2.3)$$

ここで、 \mathbf{u} は速度ベクトル、 ρ は密度、 t は時間、 p は圧力、 μ は粘性係数、 \mathbf{f} は外力、 c_p は定圧比熱、 T は温度、 λ は熱伝導率、 Q は発熱量を表す。固相領域に対しては、(2.3)式で \mathbf{u} を 0 とした熱伝導方程式のみを用いる。液相領域に対しては(2.1)～(2.3)式を用いるが、強制対流あるいは自然対流を考慮しない場合には、固相領域と同様に \mathbf{u} を 0 とした(2.3)式のみを用いる。

2.2.2 移動界面の記述モデル

融解・凝固界面上の固相側および液相側の温度は、熱バランスを表す界面結合条件で関連付けられる。図 2.1 に、凝固過程における界面近傍での温度分布と熱輸送を示す。融解・凝固界面では、相変化潜熱と固液各相の界面における熱流束がバランスすることから、界面結合条件として次式が成立する。

$$\rho_s L V_I = \lambda_s \left[\frac{\partial T}{\partial n} \right]_{Is} - \lambda_l \left[\frac{\partial T}{\partial n} \right]_{Il} \quad (2.4)$$

ここで、 L は相変化潜熱、 V_I は界面の法線方向移動速度、 n は界面の法線方向、下添字 s は固相、 l は液相、 I は界面を表す。左辺は単位時間の相変化量に対応する潜熱を表し、右辺は界面での固相側および液相側の熱流束 q_s 、 q_l を表している。また、界面温度は融解あるいは凝固温度に一致する。

$$T_I = T_m \quad (2.5)$$

(2.5)式が融解・凝固界面の境界条件となる。融解・凝固現象に対する数値解析は、これらのモデルに基づいて行われる。

2.3 界面追跡法

2.3.1 Murray-Landis I 法

Murray and Landis¹⁾は、1次元融解・凝固問題の数値解析手法として2つの方法を示した。そのうち第1の方法は可変領域法とも呼ばれ、差分法に移動メッシュを採用した方法であり、優れた方法として多く用いられている。Murray-Landis I法では、図2.2に示すように、固相および液相領域が常に等分割される。従って、メッシュ幅 Δx_s 、 Δx_l は時間とともに変化する。

基礎方程式として、固液各領域に対して次の熱伝導方程式が用いられている。

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad (2.6)$$

ここで、 a は温度伝導率を表す。 n 番目の格子点での温度時間微分はラグランジュ微分を用いて以下のように表される。

$$\left(\frac{dT}{dt} \right)_n = \frac{\partial T}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial t} + \frac{\partial T}{\partial t} \quad (2.7)$$

また、各領域は常に等分割されることから、格子点の移動速度と界面移動速度の比は格子点位置と界面位置の比に一致する。従って、固液各領域に対して、

固相

$$\frac{dx/dt}{x} = \frac{dR/dt}{R} \quad (2.8)$$

液相

$$\frac{dx/dt}{S-x} = \frac{dR/dt}{S-R} \quad (2.9)$$

の関係がある。ここで、 R は界面位置を、 S は液相側領域境界の位置を表す。(2.7)～(2.9)式の関係を用いれば、基礎方程式(2.6)は固液各領域に対して以下のように書き換えられる。

固相

$$\left(\frac{dT_s}{dt} \right)_n = \frac{x}{R} \frac{\partial T_s}{\partial x} \frac{dR}{dt} + a_s \frac{\partial^2 T_s}{\partial x^2} \quad (2.10)$$

液相

$$\left(\frac{dT_t}{dt}\right)_n = \frac{S-x}{S-R} \frac{\partial T_t}{\partial x} \frac{dR}{dt} + a_t \frac{\partial^2 T_t}{\partial x^2} \quad (2.11)$$

界面の結合条件および境界条件として(2.4)および(2.5)式が用いられる。ここで、界面移動速度 V_j は dR/dt と表すことができる。以上の基礎方程式および結合条件に対する前進差分式から、新しい時刻での温度分布および界面位置を陽的に得ることができる。

Murray-Landis I 法は移動メッシュを用いた最も基礎的な手法であるといえる。多次元問題の場合は固液各領域を矩形メッシュで等分割することは困難であるため、適用範囲は 1 次元問題に限定される。1 次元問題に対しては精度良く解析できると考えられるが、比較的長い時間スケールの解析を行う場合には、界面の進行とともに各相領域のメッシュ幅が大きく異なってくるという問題がある。

2.3.2 境界固定法

境界固定法(Boundary Fixing Method: BFM)は、移動境界および領域境界で一定値となる独立変数を採用する方法である。最初に、Landau²⁾が 1 次元問題に対してその有用性を示した。その後、Saitoh³⁾が陰解法による具体的な解法を示し、境界固定法を多次元問題に適用した。その他、Duda ら⁴⁾が同様の手法を提案している。

例として、図 1.2 に示す Neumann 問題に境界固定法を適用する。基礎方程式および境界条件は、熱伝導方程式(2.6)、界面条件式(2.4)および(2.5)で与えられる。ここで、固液各領域に対して次の独立変数を導入する。

固相

$$\zeta = \frac{x}{R(t)} \quad (2.12)$$

液相

$$\xi = \frac{x-R(t)}{1-R(t)} \quad (2.13)$$

これより、固相側壁面で $\zeta=0$ 、固液界面で $\zeta=1$ および $\xi=0$ 、液相側壁面 ($x=1$) で $\xi=1$ と表すことができる。これらの独立変数により座標変換を行う場合、熱伝導方程式中の時間微分 $\partial/\partial t$ は、固相および液相領域でそれぞれ、 $-(\zeta\dot{R}/R)(\partial/\partial\zeta)+\partial/\partial t$ 、 $-[\dot{R}(1-\xi)/(1-R)](\partial/\partial\xi)+\partial/\partial t$ と変換される。座標変換された基礎方程式および界面条件式を以下に示す。

固相

$$\frac{\partial T_s}{\partial t} = \frac{\zeta \dot{R}}{R} \frac{\partial T_s}{\partial \zeta} + \frac{a_s}{R^2} \frac{\partial^2 T_s}{\partial \zeta^2} \quad (2.14)$$

液相

$$\frac{\partial T_l}{\partial t} = \frac{(1-\xi)\dot{R}}{1-R} \frac{\partial T_l}{\partial \xi} + \frac{a_l}{(1-R)^2} \frac{\partial^2 T_l}{\partial \xi^2} \quad (2.15)$$

界面結合条件および境界条件

$$\rho_s L \dot{R} = \lambda_s \frac{1}{R} \frac{\partial T_s(1,t)}{\partial \zeta} - \lambda_l \frac{1}{1-R} \frac{\partial T_l(0,t)}{\partial \xi} \quad (2.16)$$

$$T_s(1,t) = T_l(0,t) = T_m \quad (2.17)$$

Saitoh はこれらの基礎方程式を用い、差分法による数値解析を行った。

続けて、2次元 Stefan 問題に対する適用例を示す。図 2.3(a)に、座標 (r, ϕ) 上の物理領域を示す。ここで、領域境界を関数 $r = B(\phi)$ で、固液界面を $r = R(\phi, t)$ で表す。固相領域に対し、次の独立変数 η を導入する。

$$\eta = \frac{r - R(\phi, t)}{B(\phi) - R(\phi, t)} \quad (2.18)$$

これより座標 (r, ϕ) は (η, ϕ) に変換され、固液界面で $\eta = 0$ および領域境界で $\eta = 1$ となる領域で解析を行えばよいことになる。図 2.3(b)に、変換後の固相に対する解析領域を示す。なお、液相領域に対しても同様の方法で独立変数を変換することができる。

境界固定法は変換された座標上で固液各領域を常に等分割する手法であると考えることができ、この意味では Murray-Landis I 法と同様の概念に基づいているといえる。すなわち、Murray-Landis I 法においてメッシュを等分割する場合の Lagrange 的な取り扱いを、座標変換という方法で置き換えていることになる。境界固定法の重要な特徴は多次元系に適用が可能なことである。但し、境界固定法の適用は座標変換できる体系に限定される。なお、境界固定法は常にメッシュ境界を移動界面に一致させる手法であるため、界面追跡法として分類した。

2.3.3 グロースリング法

Saitoh and Kato⁵⁾は、多次元の移動境界問題に対してグロースリング法 (Growth Ring Method: GRM) を開発した。任意形状の領域境界あるいは移動境界が存在する問題に対して、通

常の差分法で用いる矩形要素や直方体要素は不都合である。グロースリング法では、任意形状の多角形要素あるいは多面体要素を採用し、常に要素辺が移動界面に一致するようにメッシュを構成する。グロースリング法のメッシュ生成方法を図 2.4 に示す。グロースリング法では、次の手順に従って界面を追跡する。

1. 固液界面形状に適合するように任意形状の多角形要素が構成された状態で、これを固定メッシュとする。(図 2.4a)
2. 界面の移動に伴い、界面形状に適合する新たなメッシュを追加する。メッシュの厚さを界面の移動とともに増大させる。(図 2.4b)
3. 成長メッシュが所定の厚さに到達したらこれを固定メッシュ領域に組み込み、新たなメッシュを追加、成長させる。(図 2.4c)

この結果として、メッシュの格子線はある時刻における界面形状を表しており、界面の進行状態が即座に分かることも特徴の一つである。

グロースリング法における定式化を以下に示す。2次元の熱伝導方程式は次のようになる。

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + a \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \quad (2.19)$$

これに対して、Gauss の定理

$$\int_V \nabla \cdot \mathbf{A} dV = \int_S \mathbf{A} \cdot \mathbf{n} dS \quad (2.20)$$

を適用する。

$$\begin{aligned} \int_{\Omega} \left(\frac{\partial T}{\partial t} - a \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - a \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \right) d\Omega &= \frac{\partial T}{\partial t} \Delta\Omega - \int_{\Gamma} \left(\frac{\partial T}{\partial x} n_1 + \frac{\partial T}{\partial x} n_2 \right) d\Gamma \\ &= \frac{\partial T}{\partial t} \Delta\Omega - \int_{\Gamma} \frac{\partial T}{\partial n} d\Gamma \\ &= 0 \end{aligned} \quad (2.21)$$

ここで、 Ω は解析領域、 Γ は領域境界、 $\Delta\Omega$ は解析領域の面積を表す。図 2.5 に、四角形要素を示す。ある要素の代表点を i とし、隣接する要素の代表点を $j, j-1, j+1, \dots$ とする。代表点 j ,

$j-1, j+1, \dots$ を要素辺に対して直角方向に補正し、これを $j', (j-1)', (j+1)', \dots$ とする。このとき、(2.21)式は前進差分により次のように離散化される。

$$\frac{T_i^{n+1} - T_i^n}{\Delta t} \Delta S_i = \sum \frac{T_{j'}^n - T_i^n}{\Delta x_{j'}} \Delta l_j \quad (2.22)$$

液相温度を一定とした2次元 Stefan 問題における界面熱バランス条件は次のようになる。

$$\rho_s L \dot{R} = \lambda_s \left[\frac{\partial T}{\partial n} \right]_s \quad (2.23)$$

時刻 t から時間 Δt 経過後の界面位置増加分 ΔR は、界面結合条件(2.23)式を離散化した次式から得ることができる。

$$\Delta R = R^{n+1} - R^n = \Delta t \frac{\lambda_s}{\rho_s L} \left[\frac{\partial T}{\partial n} \right]_s^n \quad (2.24)$$

Saitoh and Kato による検証解析では、解析および実験結果の良好な一致が得られている。また、Saitoh ら⁶⁾は、円筒形状の潜熱エネルギー貯蔵カプセル内の融解過程数値解析にグロースリング法を適用している。グロースリング法は任意形状領域の多次元系へ適用可能な手法であり、適用範囲は比較的広い。グロースリング法を用いる場合、どちらか一方の相のみを解析する場合が多いが、両相の温度場を含めた解析を行うことが課題である。

2.3.4 移動メッシュ有限要素法

従来の研究で、移動界面に追従する移動メッシュを用いた有限要素法が提案されている。この方法では、計算の各時間ステップにおいて常に界面形状に適合するメッシュが構成されるため、界面を精度良く追跡することができる。

移動メッシュ有限要素法に関する代表的な研究として、Lynch and O'Neill⁷⁾の研究が挙げられる。Lynch and O'Neill は、凝固過程に対して熱伝導のみを考慮した解析を行った。基礎方程式として熱伝導方程式、界面の条件として(2.4)、(2.5)式が用いられている。移動メッシュ有限要素法において、温度分布 $T(\mathbf{x}, t)$ は、温度節点値 $T_i(t)$ と時間依存の形状関数 $\phi_i(\mathbf{x}, t)$ を用いて次のように表される。

$$T(\mathbf{x}, t) = T_i(t) \phi_i(\mathbf{x}, t) \quad (2.25)$$

これより、温度の時間微分は、

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{dT_i}{dt} \phi_i + T_i \frac{\partial \phi_i}{\partial t} \quad (2.26)$$

となる。ここで、形状関数の時間微分はさらに次のように書き換えられる。

$$\frac{\partial \phi_i}{\partial t} = -\frac{d\mathbf{x}}{dt} \cdot \nabla \phi_i \quad (2.27)$$

この関係を用い、(2.26)式は、

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{dT_i}{dt} \phi_i - \frac{d\mathbf{x}}{dt} \cdot \nabla T \quad (2.28)$$

となる。これを熱伝導方程式に適用し、有限要素解析が行われる。Lynch and O'Neill の研究では、通常の Galerkin 法により定式化が行われた。

検証解析として、固相の熱伝導のみを考慮した単相 Stefan 問題、および固液両相の熱伝導を考慮した二相 Stefan 問題が解析された。なお、いずれも 1 次元解析である。ここでは、二相 Stefan 問題に対する解析結果および解析解との比較を紹介する。数値解析の初期条件として、適当な位置に固液界面を定めた状態で、解析解あるいは適当な仮定に基づく温度分布が与えられた。境界条件として、固相側領域境界で凝固点以下の温度一定、液相側領域境界で凝固点以上の温度一定条件が与えられた。図 2.6 に、凝固界面位置の時間変化を示す。これより、数値解析結果は解析解に良い精度で一致していることが分かる。図 2.7 に、時刻 A, B における固液温度分布を示す。これより、数値解析が温度分布を高い精度で予測していることが分かる。時間進行の過程においても計算精度は保たれている。図中上部は、各時刻におけるメッシュ分割を表している。これより、計算の初期段階ではあらかじめ小さなメッシュ幅が与えられていることが分かる。

一方、Sampath and Zabarar は⁸⁾、移動メッシュ有限要素法を用い、2 次元および 3 次元系において液相の自然対流を考慮した凝固解析を行った。Lynch and O'Neill の研究と同様に、各基礎方程式は(2.28)式を用いて書き換えられる。Sampath and Zabarar によって具体的な計算のフローチャートが示されているので、これを図 2.8 に示す。この解析では二成分系も対象とされているため、濃度場を解く計算ステップがフローチャートに含まれている。

数値解析手法の検証として、2 次元アルミニウム凝固解析が実施された。解析体系および条件を図 2.9 に示す。正方形解析領域の境界条件として、1 面のみが冷却面とされ、その他の面には断熱条件が与えられた。初期状態として、わずかに固相が存在する状態が設定された。図 2.10 に、ある時刻における固液界面と液相の速度分布を示す。図より、液相領域で自然対流が発生し、

凝固界面が多次的な形状になっていることが分かる。図 2.11 に、McDaniel and Zabaras¹⁸⁾による解析結果との比較を示す。移動メッシュ有限要素法による解析結果は検証データと良く一致していることが分かる。

図 2.12 に、3次元アルミニウム凝固解析における解析体系および条件を示す。直方体の解析領域において、一面のみが冷却面とされ、その他の面が断熱面とされた。図 2.13 に、凝固界面、液相速度分布、液相領域のメッシュ分割を示す。図より、凝固界面の進行とともに液相領域のメッシュが移動、変形していることが分かる。

以上の検証解析から、移動界面上で熱バランスが成立するとしたモデルが物理的に適切であり、移動メッシュ有限要素法により移動境界問題を正しく解析できることが分かった。移動メッシュ有限要素法では、時間ステップ毎に全ての格子点位置を更新するアルゴリズムが必要になり、大規模計算であるほどメッシュ移動に伴う計算負荷は増大する。また、解析の過程において、各相領域のメッシュ幅を均一に保てない問題や、界面が複雑に変形する場合にメッシュの歪みが生じる問題もある。しかしながら、移動メッシュ有限要素法では界面位置を直接的に表現するため、高精度で現象を予測することができる。比較的少ないメッシュ分割数あるいは短い時間スケールの下で精度が要求される場合に、移動メッシュ有限要素法の適用が適切であるといえる。

2.3.5 Front Tracking ALE 法

ALE (Arbitrary Lagrangian Eulerian) 法は Hirt ら¹⁹⁾によって開発された界面追跡法であり、自由液面の解析や流体—構造連成解析に用いられることが多い。近年、Jager and Carin⁹⁾は、ALE 法を融解・凝固問題に適用し、これを Front Tracking ALE (FTALE) 法とした。FTALE 法は、固定メッシュを用いながら、界面近傍に存在する格子点のみを界面上へ移動させる方法である。図 2.14 に、FTALE 法における界面近傍でのメッシュ構成方法を示す。図中、実線は解析領域内で固定されたリファレンスマッシュ (reference domain mesh) を表す。各時刻における計算では、移動界面に最も近い位置に存在するリファレンスマッシュの節点が探索される。探索された節点は移動界面上へ位置が修正され、図中破線で示す計算用のメッシュ (computational domain mesh) が構成される。界面近傍を除く領域では格子点の移動がなく、リファレンスマッシュが計算に用いられる。

Jager and Carin の解析では、基礎方程式に熱伝導方程式および濃度輸送方程式が用いられている。移動メッシュ有限要素法における定式化と同様に、基礎方程式にメッシュ移動速度を考慮して次式が得られる。

$$\rho c_p \left(\frac{\partial T}{\partial t} - V^{\text{FTALE}} \cdot \nabla T \right) = \nabla \cdot (\lambda \nabla T) \quad (2.29)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} - V^{\text{FTALE}} \cdot \nabla c = \nabla \cdot (D \nabla c) \quad (2.30)$$

ここで、 V^{FTALE} はメッシュ移動速度で、

$$V^{\text{FTALE}} = \frac{\mathbf{x} - \mathbf{x}_i(t)}{\Delta t} \quad (2.31)$$

となる。リファレンスメッシュが計算メッシュとして用いられる領域では $V^{\text{FTALE}} = 0$ であり、(2.29)、(2.30)式は通常の熱伝導方程式および濃度輸送方程式に一致する。界面結合条件として、熱バランス式および後述の質量バランス式が用いられた。

FTALE 法の検証のため、過冷却液中で円筒形状の固相が凝固によって成長する問題が解析された。図 2.15 に、円筒状の固相が存在する矩形領域のメッシュ分割を示す。図 2.16 に、固相半径の時間変化を示す。これより、数値解析結果は解析解と良く一致し、凝固過程が正しく解析されていることが分かる。

FTALE 法は移動界面近傍の節点のみを移動させる方法であるため、界面が進行してもメッシュ幅が保たれ、また、メッシュの再構成に要する時間は最小限に抑えられることになる。このことから、FTALE 法は移動メッシュ有限要素法の欠点を補った手法であるといえ、適用範囲は広いと考えられる。一方、著者の知る限りでは、液相の自然対流を考慮した融解・凝固解析へ FTALE 法を適用した例がなく、今後の課題であるといえる。

2.4 界面捕捉法

2.4.1 Murray-Landis II 法

Murray and Landis¹⁾が示した 1 次元融解・凝固問題の数値解析手法のうち第 2 の方法は、差分法を用い、領域に固定した Euler 的メッシュ上で界面を捕捉する方法である。すなわち、固液両相を含めた全領域を等分割して解析を行う。図 2.17 に、Murray-Landis II 法におけるメッシュ分割を示す。Murray-Landis I 法が可変領域法と呼ばれるのに対し、Murray-Landis II 法は領域固定法と呼ばれる。Murray-Landis II 法は通常の方法を用いる方法であるため、多次元問題を簡便に解析することができる。しかしながら、界面に適合するメッシュを用いる手法ではないため、界面挙動の予測精度は Murray-Landis I 法に比べて劣る。

2.4.2 エンタルピ法

融解・凝固問題に対する多くの解析手法では、界面結合条件として相変化潜熱および熱輸送量を含めた熱バランスを考慮する。一方、エンタルピ法では、界面結合条件を用いる代わりに、潜

熱を熱容量の一部に含めて系を単相の温度場として取り扱う方法である。

服部ら¹⁰⁾による定式化を以下に示す。図 2.18 に、潜熱を含めたみかけの熱容量を示す。図に示すような温度範囲内で潜熱が含まれており、これは融解・凝固温度がある範囲をもつことを意味している。このとき、1次元熱伝導方程式に対する差分式が次のように得られる。

$$\int_{T_i^n}^{T_i^{n+1}} (c_p \rho)^* dt = \frac{\Delta t}{\Delta x^2} \left[\int_{T_i^n}^{T_{i-1}^n} \lambda dT + \int_{T_i^n}^{T_{i+1}^n} \lambda dT \right] \quad (2.32)$$

次に、Scanlon ら¹¹⁾によるエンタルピ法を用いた融解解析を紹介する。Scanlon らは、図 2.19 に示す円筒形状の氷の融解問題に対して実験および2次元解析を行った。図に示すように、上部を断熱された円筒容器内に水が満たされ、水中に氷柱が設置された。解析条件として、初期水温が与えられた。基礎方程式として、連続の式(2.1)、Navier-Stokes 方程式(2.2)、エネルギー式(2.3)が用いられた。自然対流の効果として、Gebhart and Mollendorf²⁰⁾により与えられた密度の温度依存性が考慮されている。

$$\rho = \rho_m \left(1 - w |T - T_m|^q \right) \quad (2.33)$$

水の場合は約 4°C で密度逆転が生じるが、(2.33)式はこれを考慮した式となっている。ここで、最大密度 $\rho_m = 999.972 \text{ kg/m}^3$ 、 $w = 9.2793 \times 10^{-6} (\text{°C})^{-q}$ 、 $T_m = 4.0293 \text{ °C}$ 、 $q = 1.894816$ が Gebhart and Mollendorf によって与えられている。なお、その他の物性値は一定とされた。解析では、温度が 0.01°C 以下である領域を固相と判定し、これに基づき界面位置が決定される。エンタルピ法を用いる場合、潜熱を含めた熱容量の温度に対する関数形を与える必要があるが、Scanlon らは図 2.20 に示すような簡単な温度依存性を与えた。ここで、潜熱の存在する温度幅領域は Mushy Zone と呼ばれる。Mushy Zone での比熱は次式で与えられる。

$$c_{p(\text{mush})} = L/\Delta T \quad (2.34)$$

また、Mushy Zone の温度範囲として、 $-0.5^\circ\text{C} < T < 0.01^\circ\text{C}$ を与える。図 2.21 に、実験および解析で得られた融解界面の時間変化を示す。これより、エンタルピ法を用いた数値解析が融解過程を良く再現していることが分かる。

エンタルピ法は、凝固温度が範囲をもつ潜熱分散型の問題に対して特に有効である。界面結合条件を用いないために界面の取り扱いが簡単であり、多次元問題や複雑な界面形状を有する問題に対しても適用が可能である。一方、潜熱集中型の問題を正しくモデル化できない問題もある。また、固定メッシュを用いていることから、界面追跡法に比べて精度は劣ると考えられる。

2.4.3 拡張有限要素法

拡張有限要素法 (eXtended Finite Element Method: X-FEM) は、要素内に界面が存在する場合の不連続場を、補間関数を拡張することによって表現する手法である。Chessa ら¹²⁾は、X-FEM を融解・凝固問題の数値解析に応用した。Chessa らは、移動境界問題に対する従来の数値解析手法は次のように分類されると述べている。

1. 移動界面に適合するようにメッシュを移動させる方法
2. 相変化潜熱を含めた人工的な熱容量を用いるエンタルピ法

これらの方法にはそれぞれ欠点がある。移動メッシュを用いる方法では、メッシュの再生成が必要となり、多次元系の場合はメッシュ再生成を行うアルゴリズムが複雑になると考えられる。エンタルピ法はメッシュ再生成を必要としない手法であるが、融解・凝固温度に範囲を与える必要があるため、潜熱集中型の問題を正確にモデル化することができない。X-FEM では、移動メッシュや人工的な熱容量を用いる必要がなく、通常の界面熱バランスや温度条件から、固定メッシュ上で界面を正確に捕捉することができる。

X-FEM では、界面位置を表す符号付き距離関数 $\phi(\mathbf{x}, t)$ を導入する。

$$\phi(\mathbf{x}, t) = \min_{\bar{\mathbf{x}} \in \Gamma} \|\mathbf{x} - \bar{\mathbf{x}}\| \text{sign}[\mathbf{n}_l \cdot (\mathbf{x} - \bar{\mathbf{x}})] \quad (2.35)$$

ここで、 \mathbf{x} は節点位置、 $\bar{\mathbf{x}}$ は界面上の位置、 \mathbf{n}_l は液相へ向かう方向を正とした界面の法線方向単位ベクトルを表し、 \min は距離、 sign は符号をとるものとする。このように定義した距離関数は、固液各領域および界面で以下のような値をとる。

$$\phi(\mathbf{x}, t) \begin{cases} > 0 & \mathbf{x} \in \Omega_l \\ = 0 & \mathbf{x} \in \Gamma_{int} \\ < 0 & \mathbf{x} \in \Omega_s \end{cases} \quad (2.36)$$

次に、温度場 $T(\mathbf{x}, t)$ を、温度の節点値 $T_i(t)$ 、形状関数 $N_i(\mathbf{x})$ 、距離関数 $\phi(\mathbf{x}, t)$ を用いて表す。通常の1次補間では、以下のようなになる。

$$T(\mathbf{x}, t) = \sum_{i=1}^n N_i(\mathbf{x}) T_i(t) \quad (2.37)$$

ここで、 i は節点番号、 n は要素の節点数、 $N_i(\mathbf{x})$ は節点間を線形に補間する形状関数である。1次元要素において線形補間された温度分布を図 2.22(a) に示す。節点間に固液界面が存在する場合は温度分布が不連続となる。そこで、以下のような関数を導入する。

$$\psi_j(\mathbf{x}, t) = N_j(\mathbf{x}) \left(|\phi(\mathbf{x}, t)| - |\phi_j(t)| \right) \quad (2.38)$$

ここで、 $\phi_j(t)$ は距離関数の節点値を表し、 $\psi_j(\mathbf{x}, t)$ はエンリッチメント関数(enrichment function)と呼ばれる。図 2.22(b) に、節点 1, 2 に対するエンリッチメント関数の分布を示す。エンリッチメント関数により、節点上で 0 となり、なおかつ節点間で不連続となる分布を表現することができる。さらに、各節点に対する内挿関数 $\psi_j(\mathbf{x}, t)$ を足し合わせると図 2.22(c) に示す分布となる。これにより、不連続となる位置と節点の間を線形で補間することができる。これを(2.37)式に加え、温度場の表現として以下の拡張された補間関数を得る。

$$T(\mathbf{x}, t) = \sum_{i=1}^n N_i(\mathbf{x}) T_i(t) + \sum_{j=1}^{n_e} \psi_j(\mathbf{x}, t) a_j(t) \quad (2.39)$$

図 2.22(d) に、(2.39)式で表される温度場を示す。図に示す通り、 $a_j(t)$ は不連続分布を表現するための補正量である。1次元における通常の1次補間では、 x_1 と x_2 の間の温度場を決定する因子は T_1 , T_2 であり、自由度は 2 である。一方、(2.39)式による補間の場合、温度場を決定する因子は T_1 , T_2 に加え、界面位置 x_i および補正量 $a_j(t)$ であり、自由度は 4 となる。従って、 $a_j(t)$ は追加自由度と呼ばれる。図 2.23 に示すように、界面が存在する要素の節点をエンリッチ節点(enriched node)とする。(2.39)式中の n_e は、要素におけるエンリッチ節点数を表す。なお、界面($\phi=0$)で融解・凝固温度になる条件は、(2.39)式に対する制約条件として考慮される。

補間関数に導入された符号付き距離関数は、自由液面の解析に用いられる Level Set 法²¹⁾のアルゴリズムに従って計算される。(2.35)式で定義される距離関数は界面上で常に一定値 0 となることから、次式が導出される。

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} + \mathbf{V}_l \cdot \nabla \phi = 0 \quad (2.40)$$

各時刻で(2.40)式を解くことにより距離関数を更新する。

Chessa らは、X-FEM を用いて熱伝導を考慮した融解・凝固解析を行った。図 2.24 に、融解問題の解析に用いた解析体系および条件を示す。初期状態として、融解温度 T_m の固相スラブが置かれており、初期融解界面が図に示す位置に設定された。境界条件として、スラブ右壁面で融解温度以上の一定温度、スラブ上下壁で断熱とする。図 2.25 に、界面位置の時間変化を示す。数

値解析結果は Neumann の厳密解と精度良く一致し、X-FEM が移動境界問題を正しく解析できることが分かる。また、2次元のキャスティング問題に対する解析も行われた。図 2.26 に、解析体系を示す。また、図 2.27 には、数値解析で得られた温度分布および凝固界面を示す。

X-FEM は複雑形状領域の解析に適用しやすく、これは Chessa らの解析例にも示されている。また、メッシュの再生成を必要とせず、固定メッシュ上で界面を正確に捕捉することができる。そのため、複雑な界面挙動を扱うことも可能である。このように、X-FEM は、汎用性と計算精度を同時に有し、他の手法に比べて優れた解析手法であるといえる。X-FEM による融解・凝固解析に液相の自由対流を考慮した報告例はなく、今後の開発課題となる。

表 2.1 融解・凝固現象に対する数値解析手法

界面追跡法	差分法	Murray-Landis I 法
		境界固定法
	差分法(多角形要素法)	グロースリング法
	有限要素法	移動メッシュ有限要素法
界面捕捉法		Front Tracking ALE 法
	差分法	Murray-Landis II 法
		エンタルピ法
	有限要素法	拡張有限要素法(X-FEM)

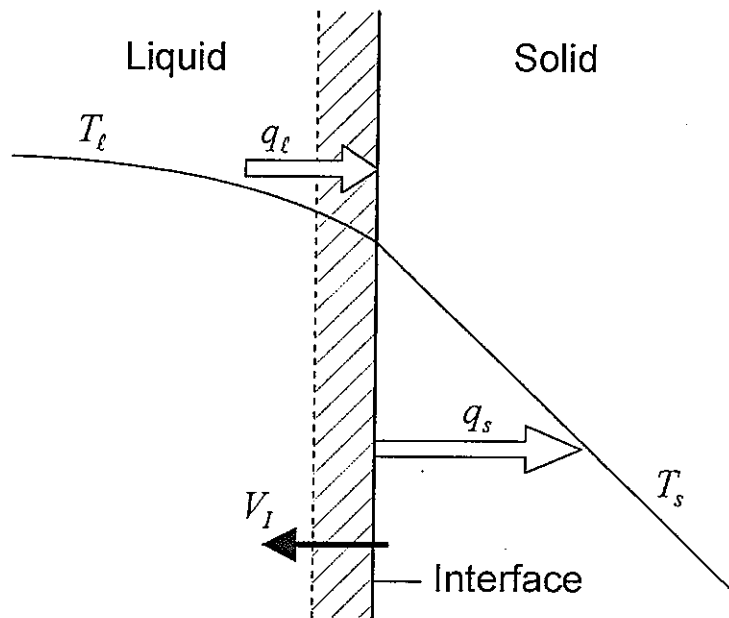


図 2.1 凝固界面近傍の温度分布と熱輸送

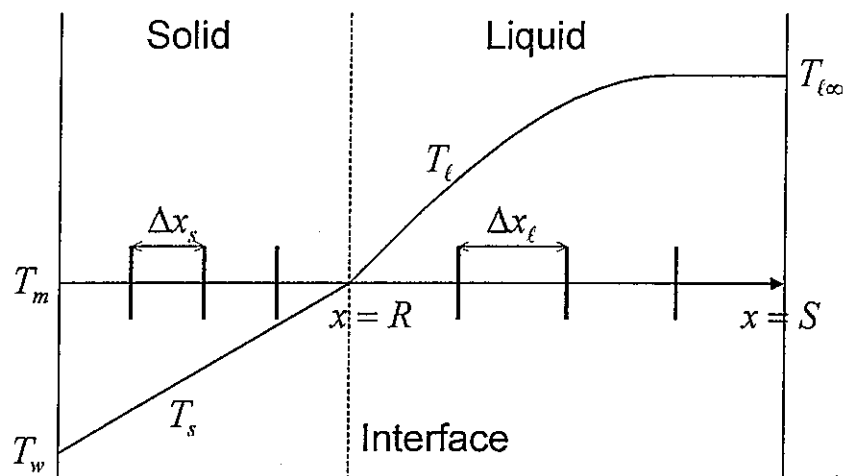
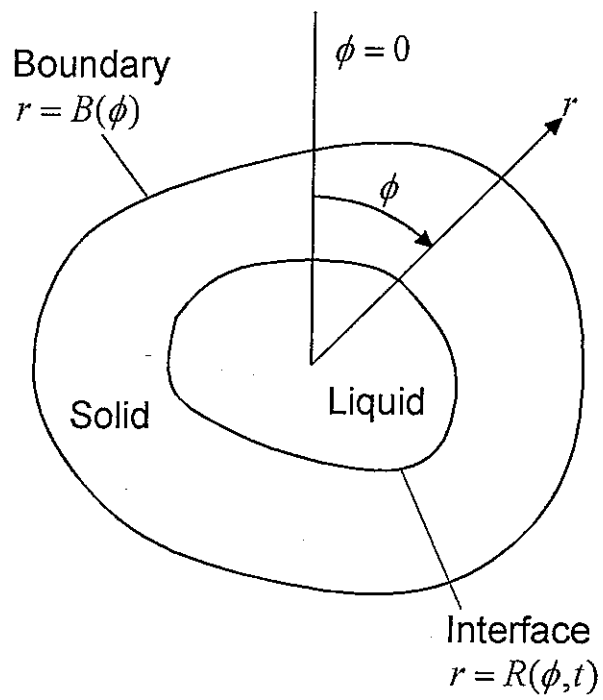
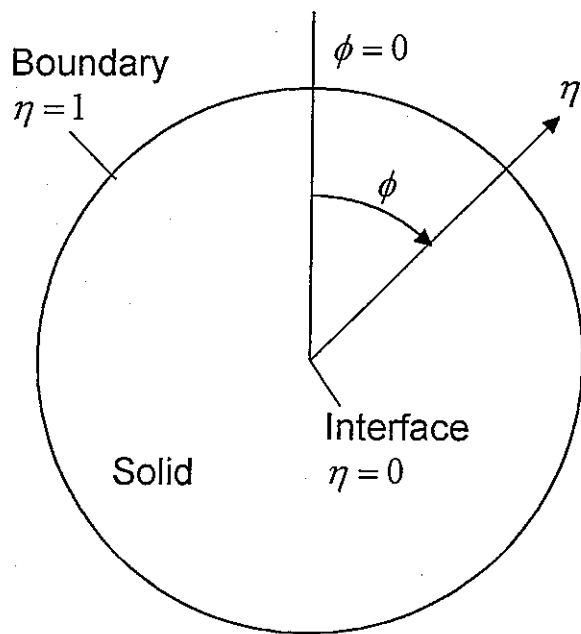


図 2.2 Murray-Landis I 法のメッシュ分割

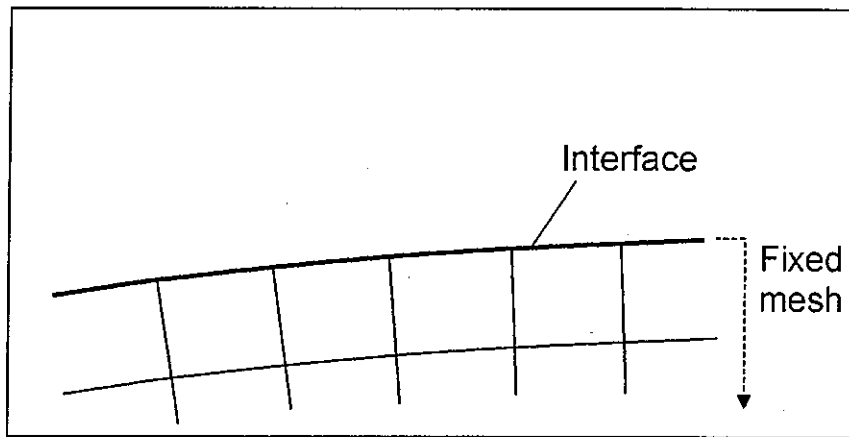


(a) 物理領域

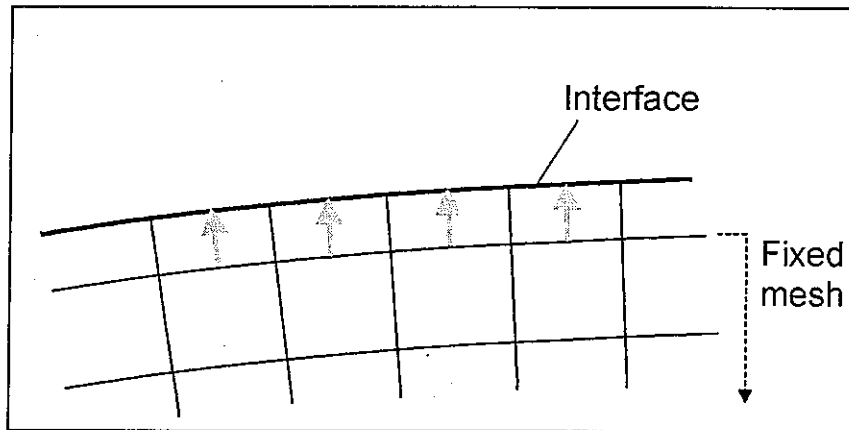


(b) 解析領域

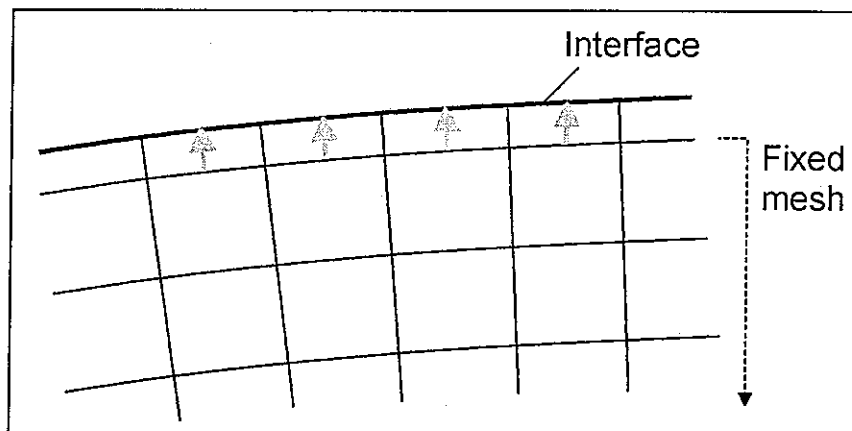
図 2.3 境界固定法における座標変換



(a)境界適合メッシュ



(b)メッシュの追加, 成長



(c)メッシュの追加, 成長

図 2.4 グロースリング法のメッシュ生成方法

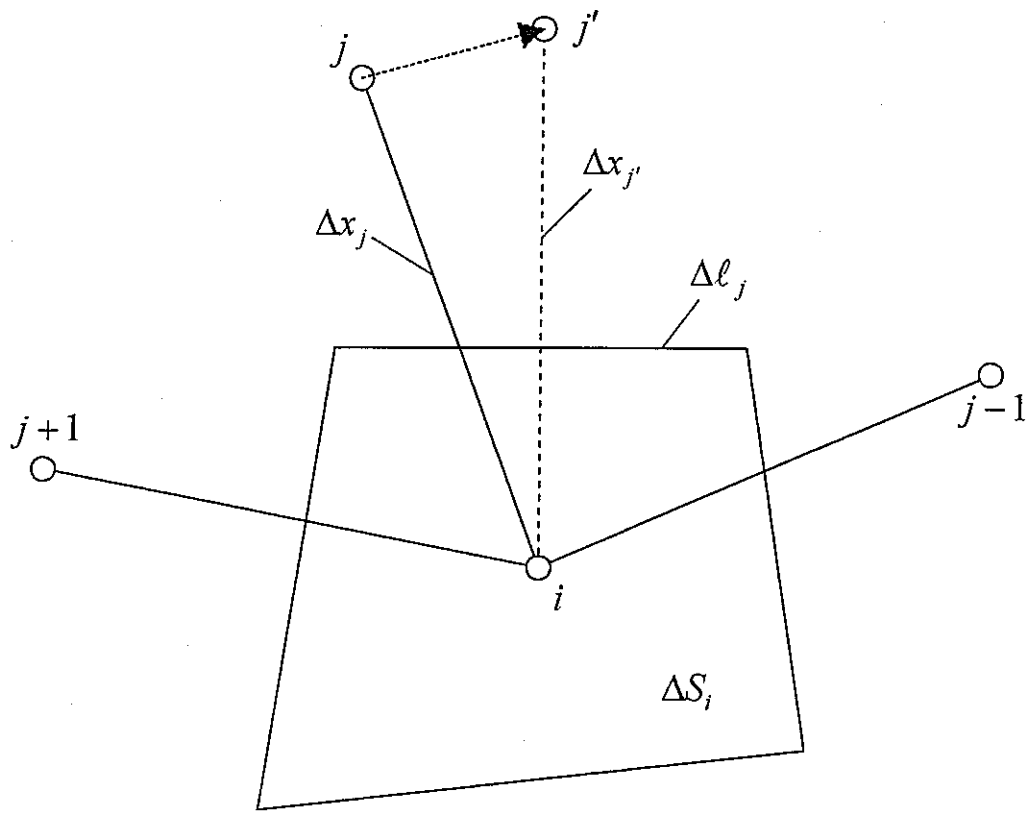


図 2.5 グロースリング法における四角形要素

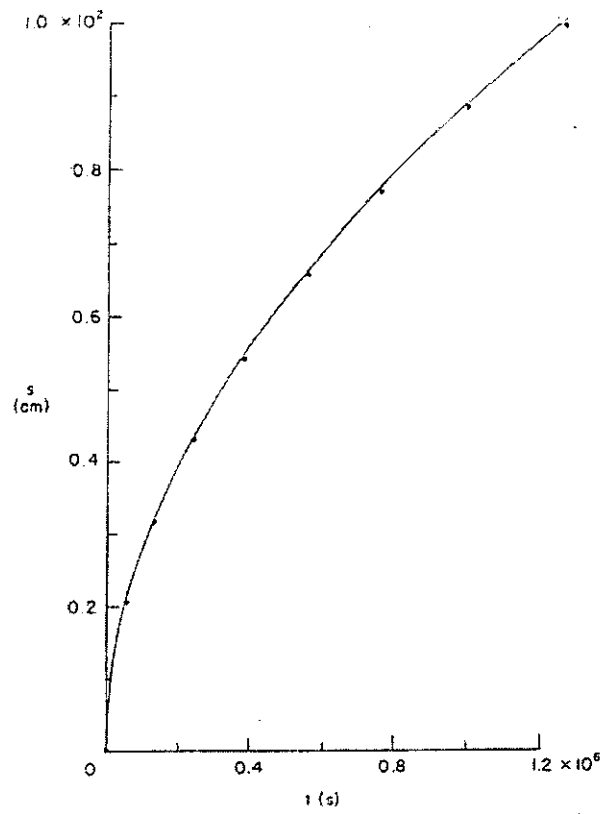


図 2.6 凝固界面位置の時間変化 7)

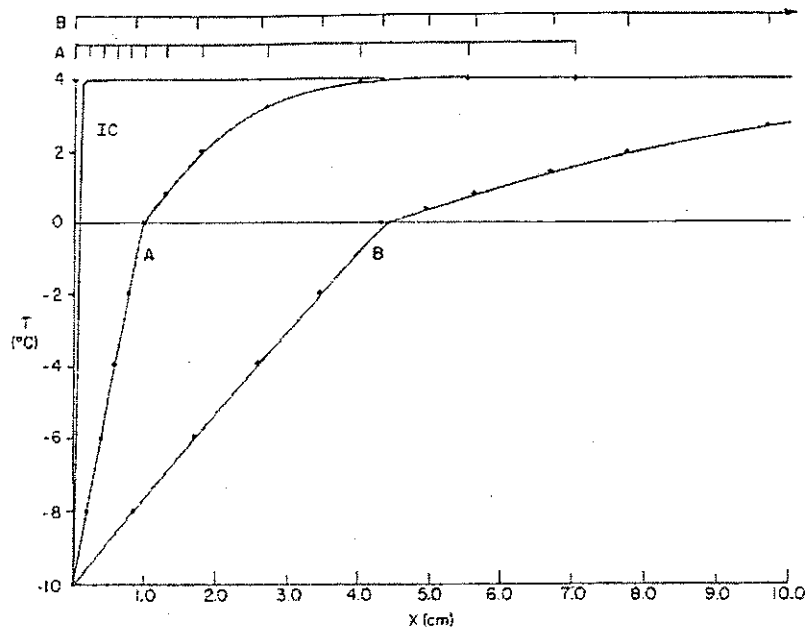


図 2.7 各時刻における固液温度分布 7)

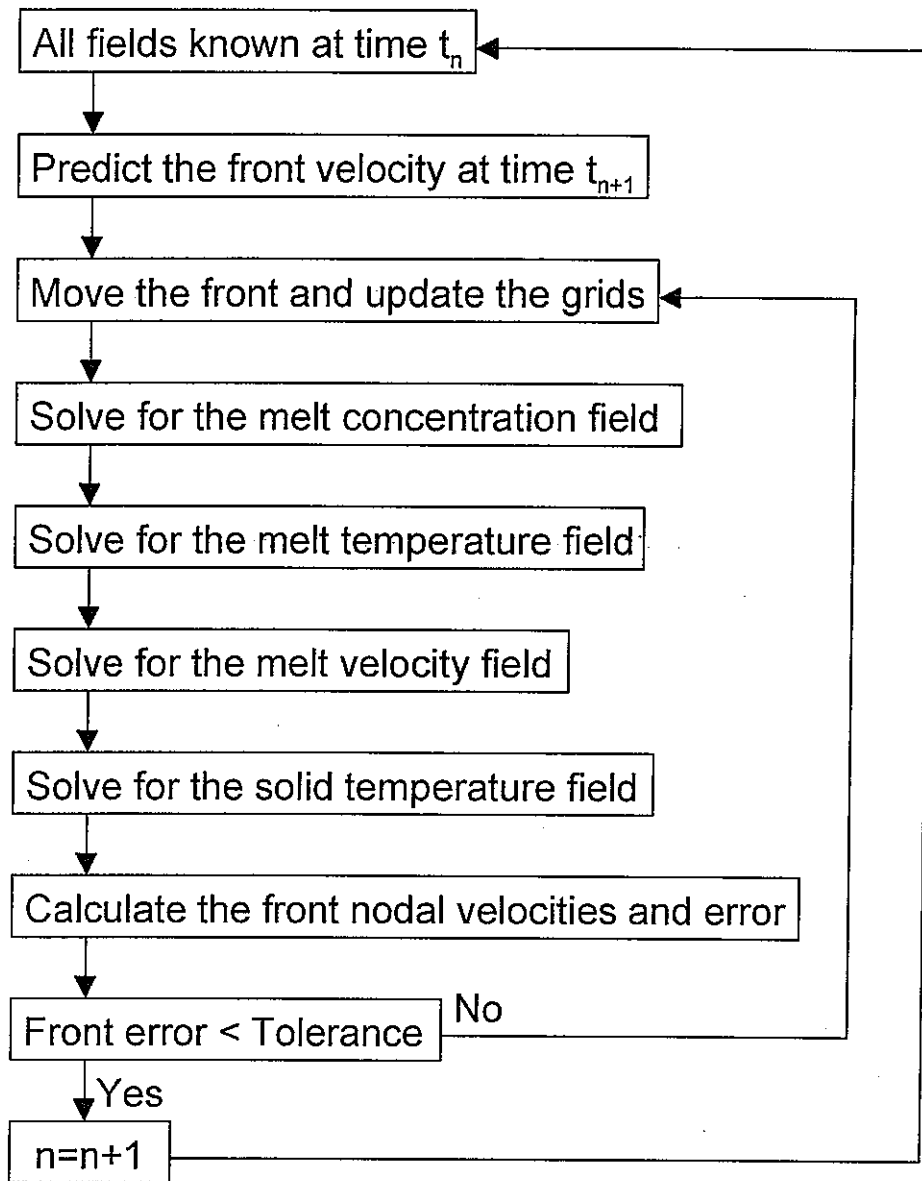


図 2.8 移動メッシュ有限要素法の計算フローチャート

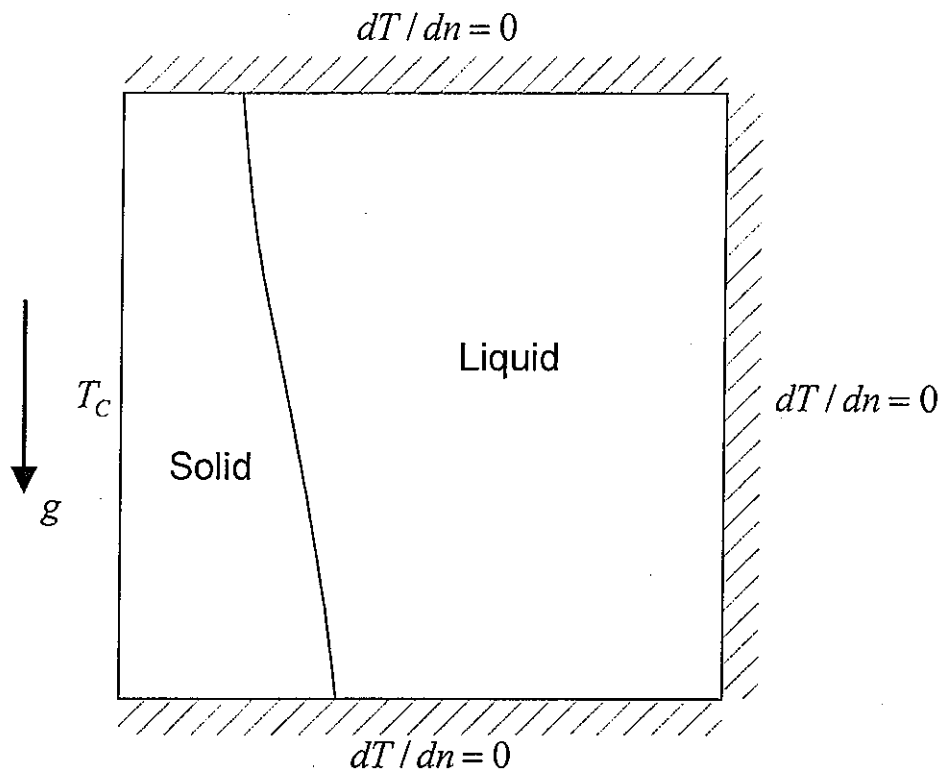


図 2.9 2次元アルミニウム凝固解析

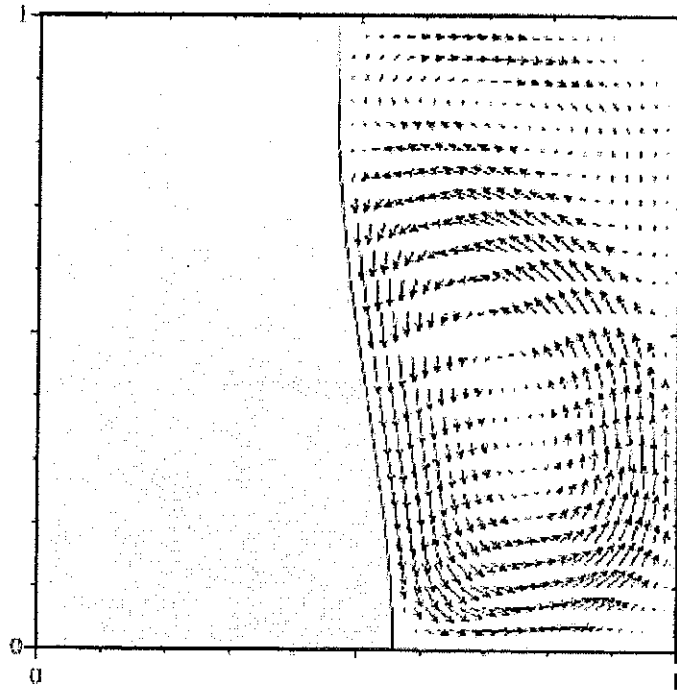


図 2.10 凝固界面と液相速度分布⁸⁾

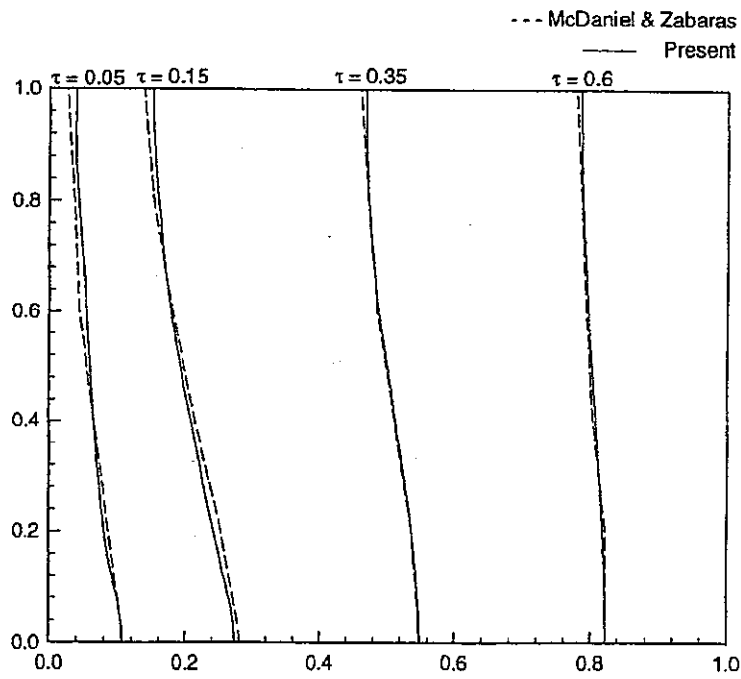


図 2.11 凝固界面の時間変化⁸⁾

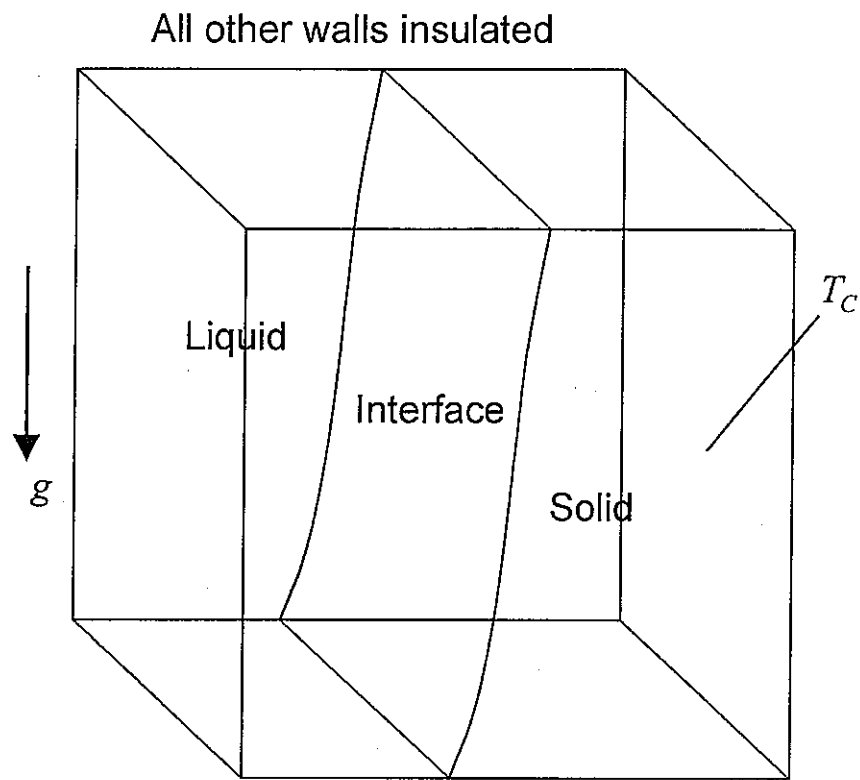


図 2.12 3次元アルミニウム凝固解析

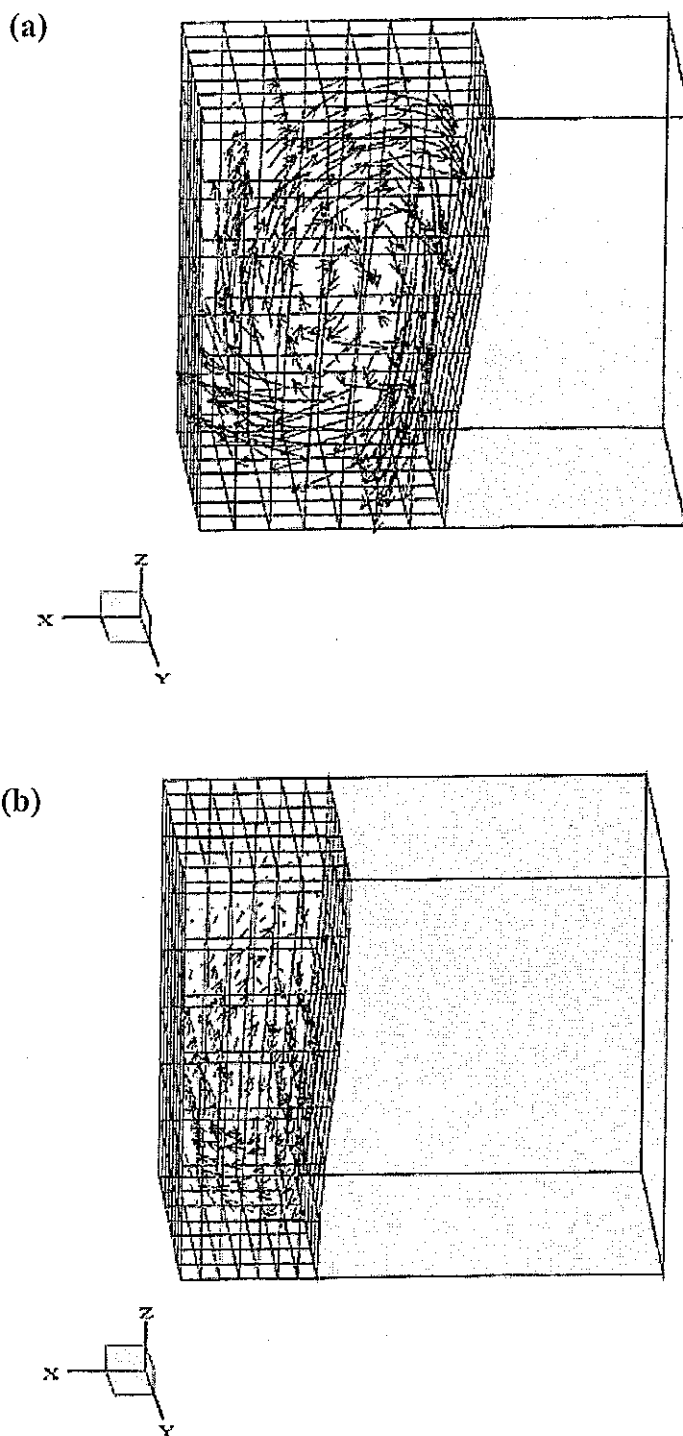


図 2.13 解析メッシュ，凝固界面および液相速度分布⁹⁾

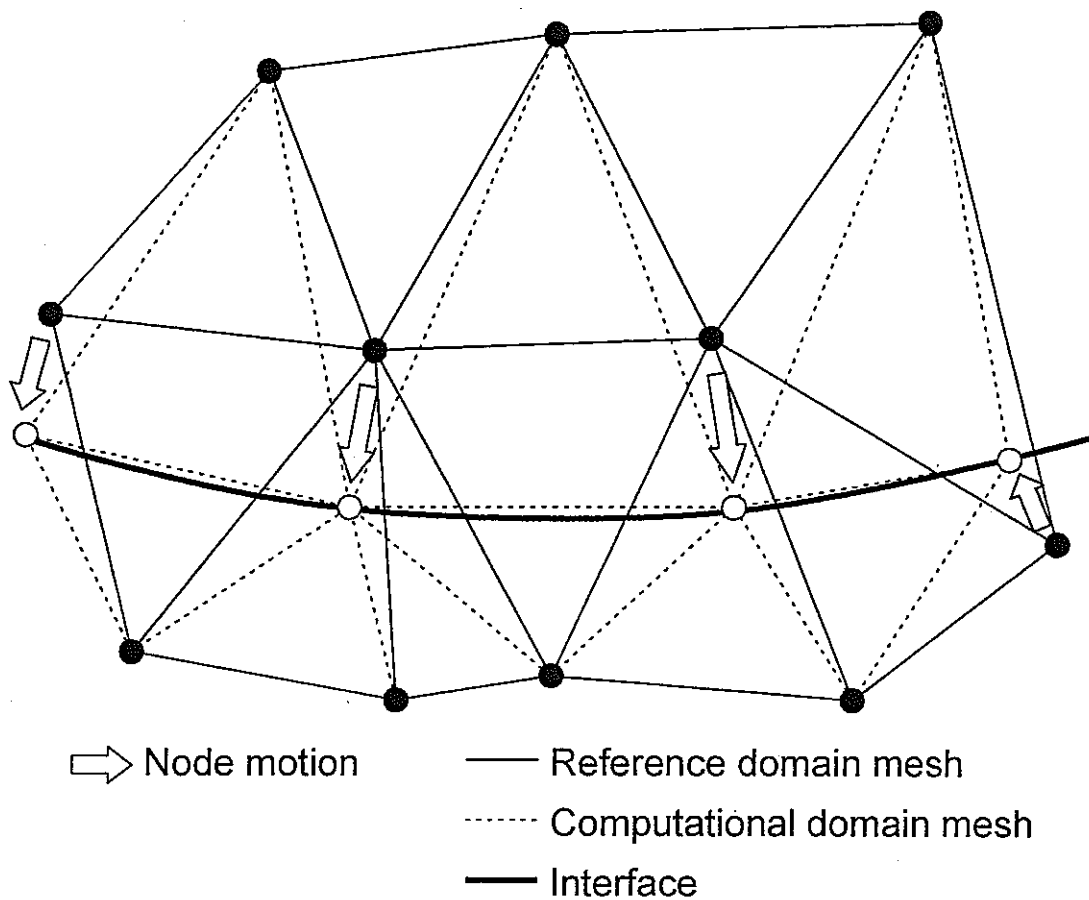


図 2.14 FTALE 法のメッシュ生成方法

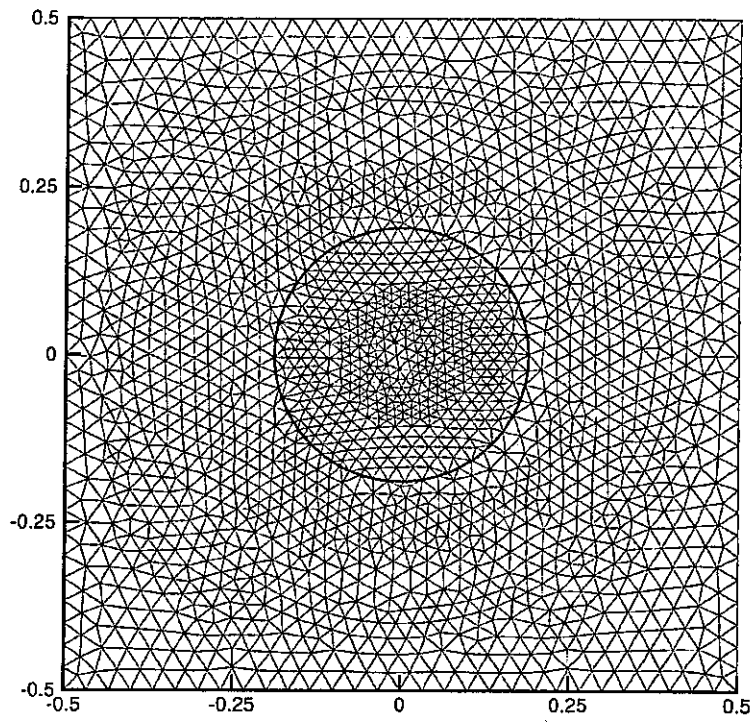


図 2.15 円筒固相凝固解析におけるメッシュ分割⁹⁾

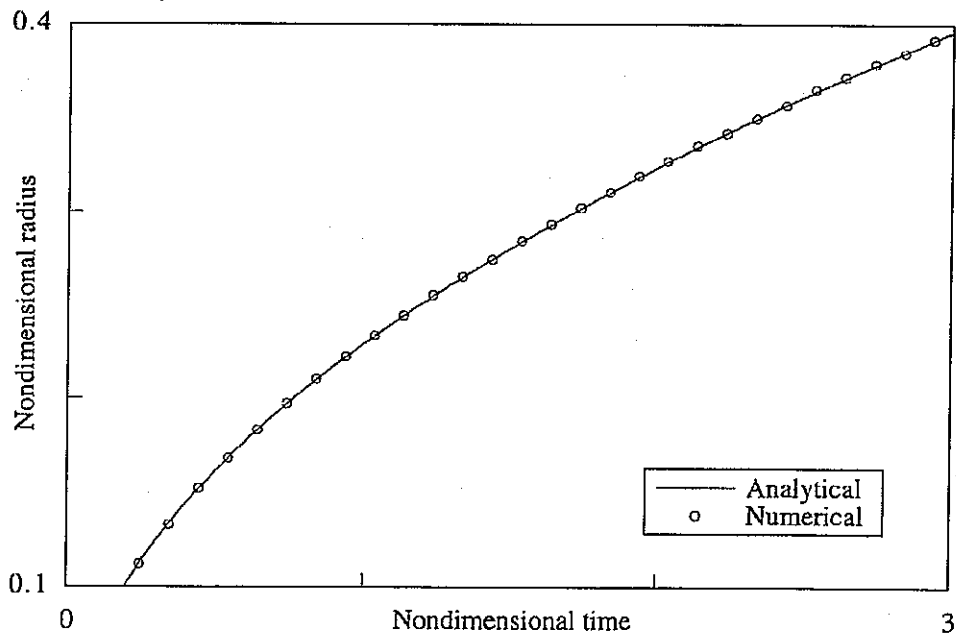


図 2.16 固相半径の時間変化⁹⁾

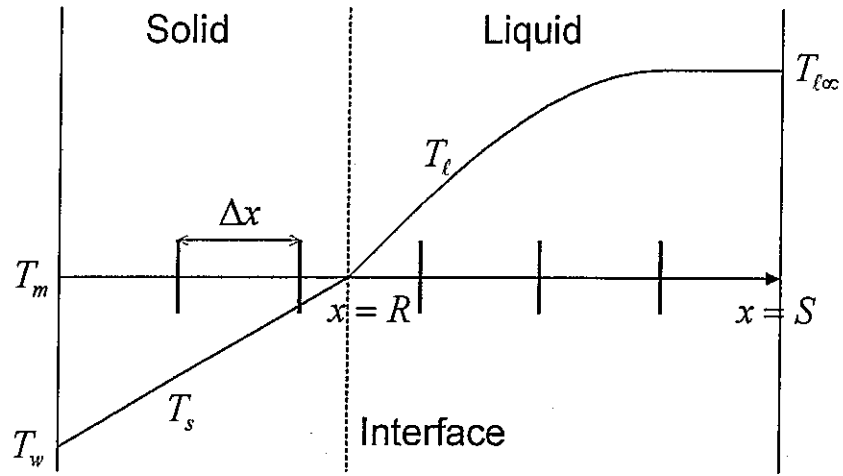


図 2.17 Murray-Landis II 法のメッシュ分割

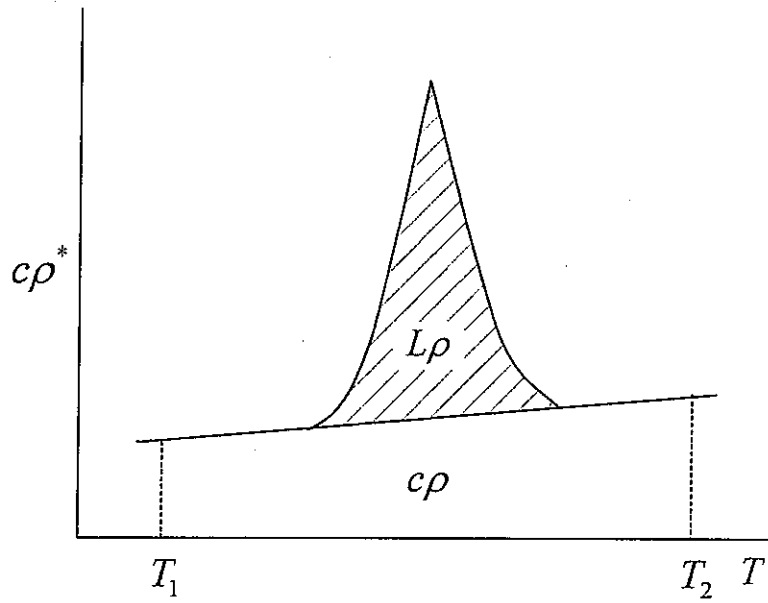


図 2.18 潜熱を含めたみかけの熱容量

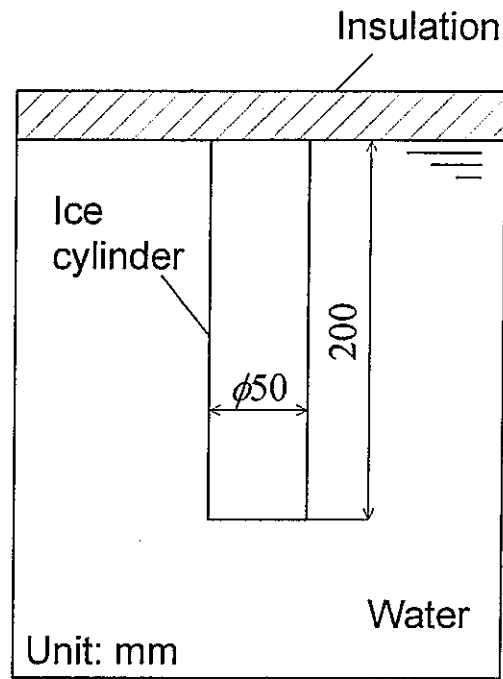


図 2.19 氷柱の融解問題

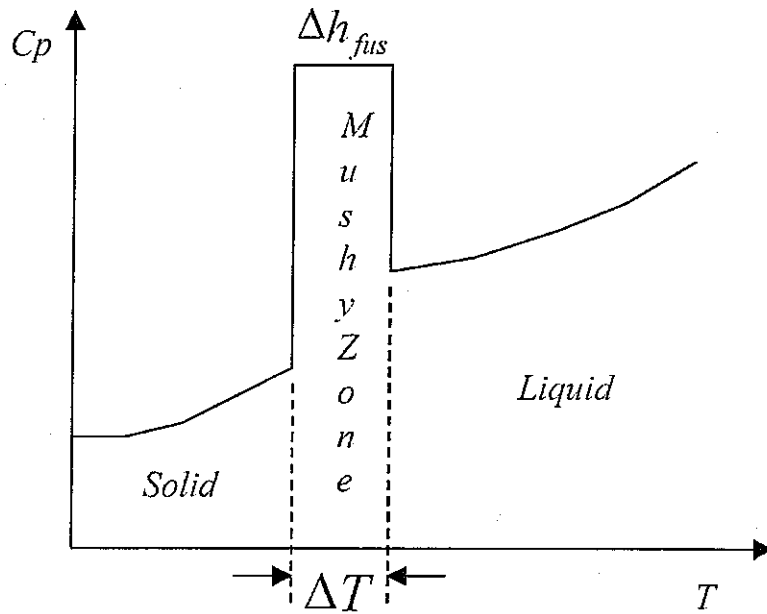
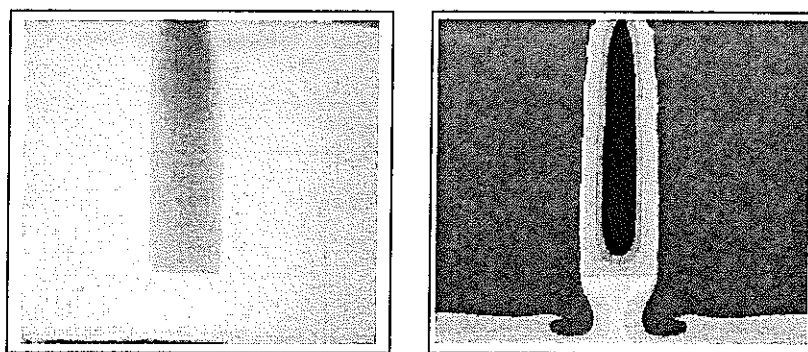


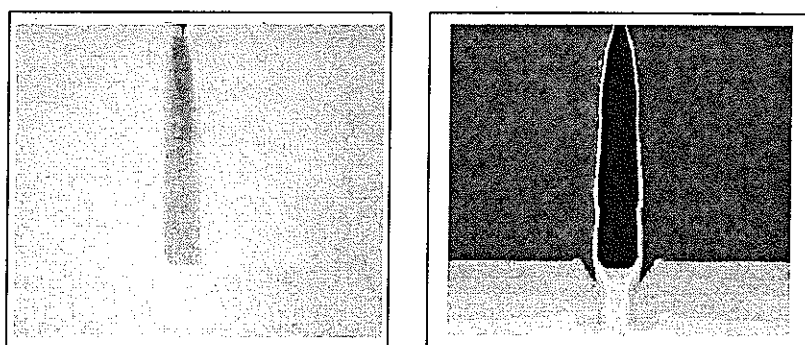
図 2.20 温度に対する熱容量の仮定¹⁾



実験結果

解析結果

(a) 1min



実験結果

解析結果

(b) 15min

図 2.21 氷柱の融解過程 ¹⁾

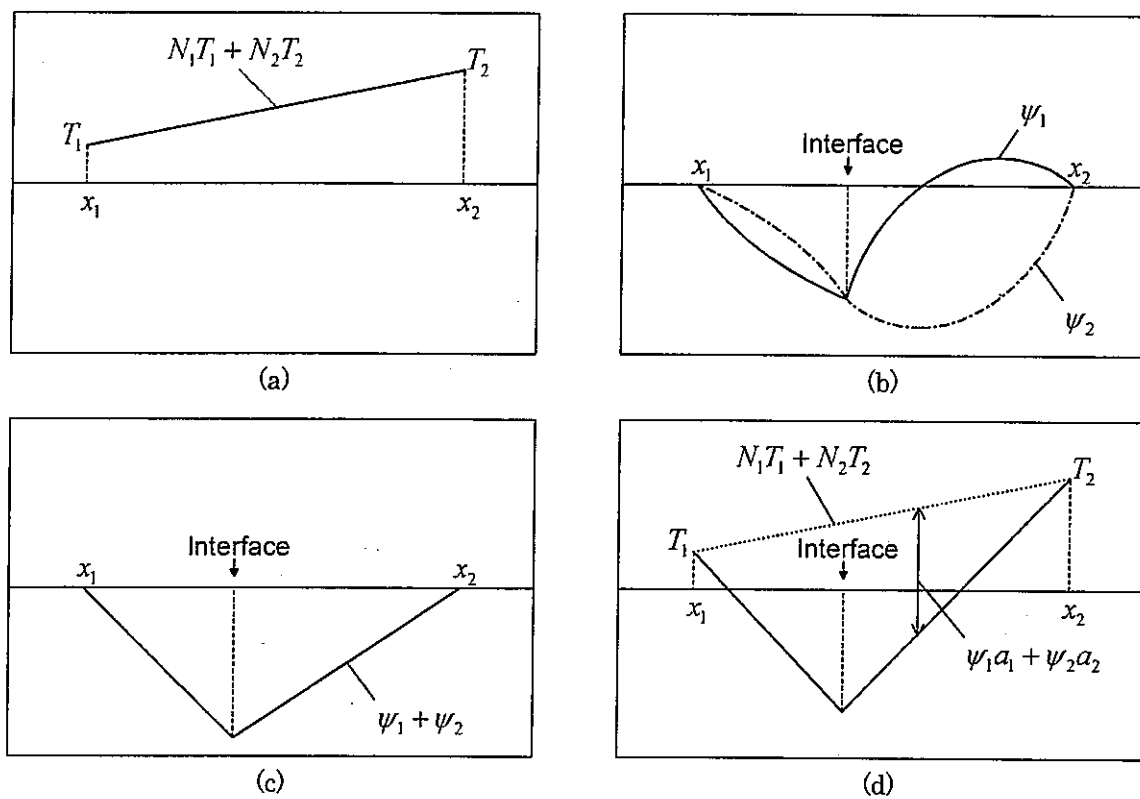


図 2.22 X-FEM における不連続温度場の表現

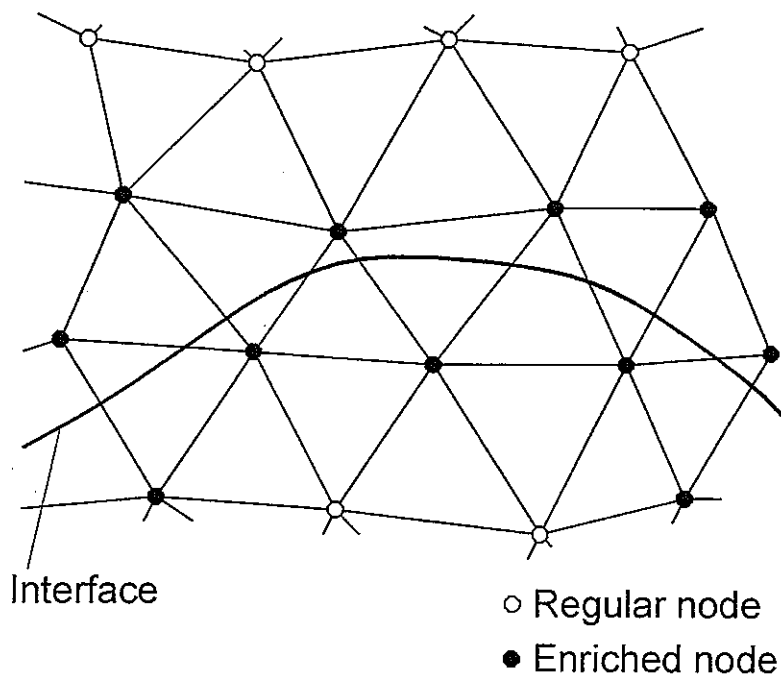


図 2.23 通常の節点とエンリッチ節点

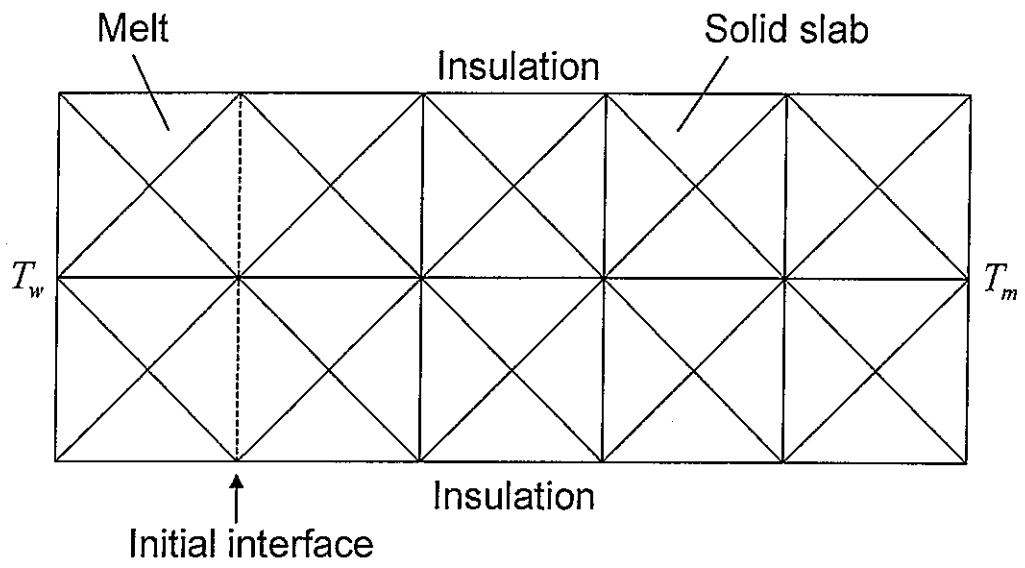


図 2.24 固相スラブの融解問題

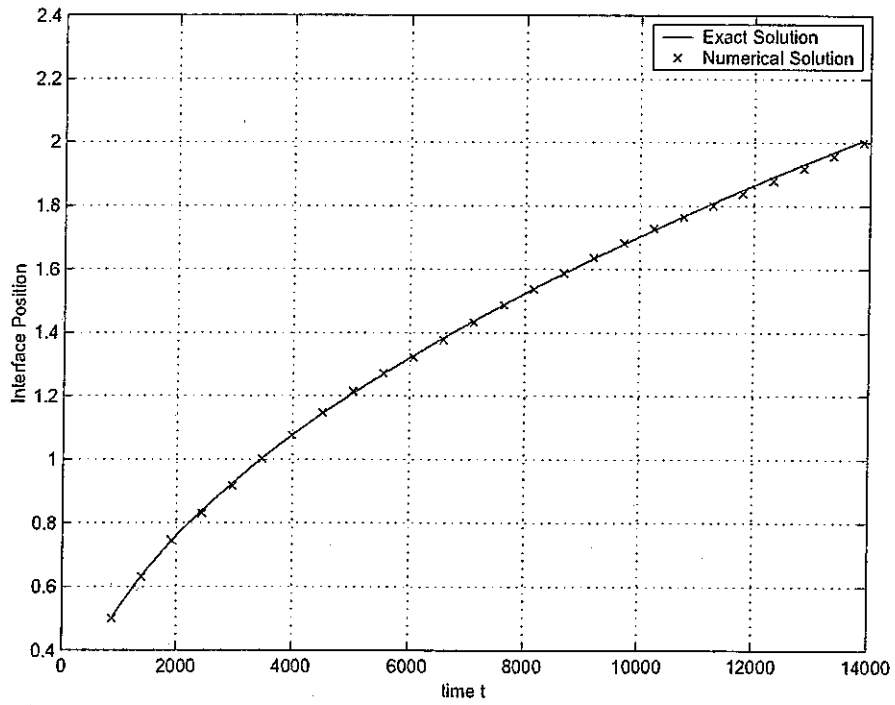


図 2.25 融解界面位置の時間変化 ¹²⁾

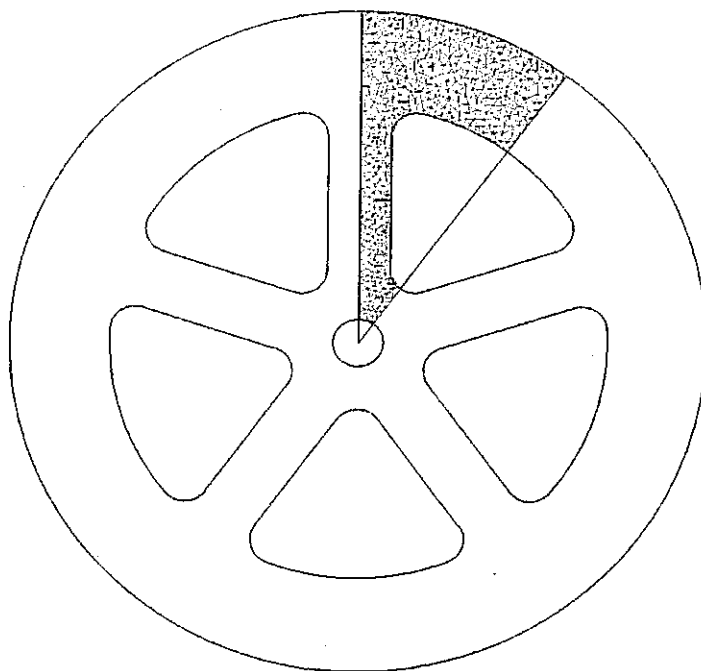


図 2.26 キャスティング問題 12)

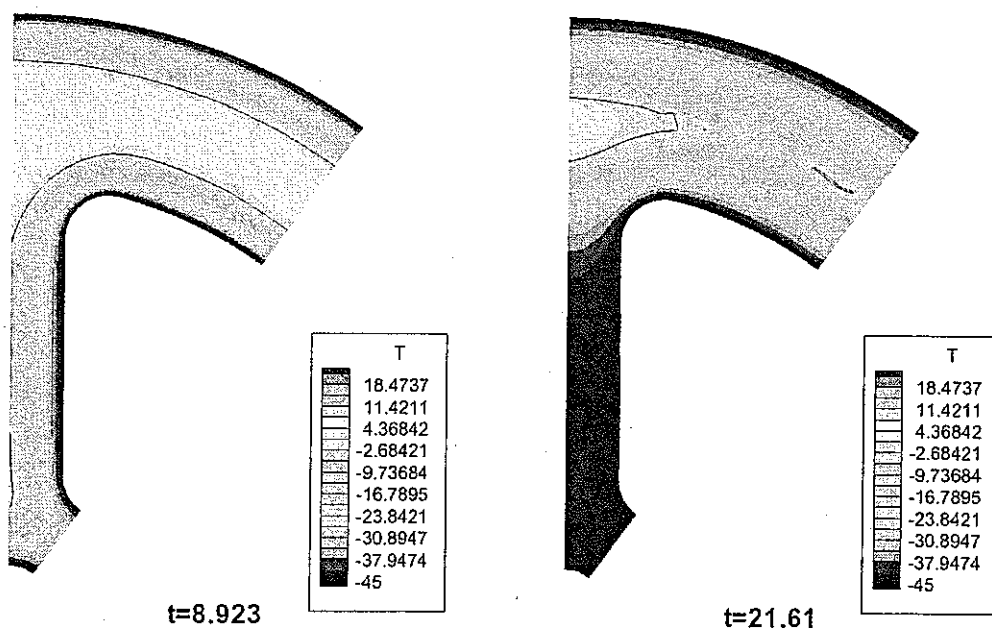


図 2.27 温度分布と凝固界面 12)

3 二成分系凝固および析出現象の数値解析手法

3.1 概要

溶液の冷却による凝固および析出現象は、分離・精製技術に広く応用されている。溶液の凝固および析出現象に対して数値解析を行う場合、成分の物質輸送を考慮する必要があるため、単成分系の場合に比べてモデリングが複雑となる。Sampath and Zabaras⁹⁾あるいは Fukui and Maeda²²⁾は、二成分溶液の凝固および析出過程に対する数値解析モデルを提案した。これらの解析モデルでは、液相の流動および濃度輸送、固液両相の熱伝導が考慮されている。また、固液界面に対して熱バランスおよび質量バランスの条件が与えられ、これらの条件から界面移動速度および位置が決定される。さらに、溶液の凝固および析出過程において生じる凝固点変化あるいは溶解度変化が界面境界条件に考慮されている。Sampath and Zabaras は有限要素法を、Fukui and Maeda は有限体積法を用い、いずれも界面に適合するメッシュを再生成させることにより固液界面の追跡を行った。

3.2 数値解析モデル

3.2.1 基礎方程式

溶液の凝固および析出現象に対する数値解析では、連続の式、Navier-Stokes 方程式、エネルギー式および濃度輸送方程式が基礎方程式として用いられる。

連続の式

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0 \quad (3.1)$$

Navier-Stokes 方程式

$$\rho \left(\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla \mathbf{u} \right) = \rho \mathbf{f} - \nabla p + \mu \nabla^2 \mathbf{u} \quad (3.2)$$

エネルギー式

$$\rho \left[\frac{\partial}{\partial t} (c_p T) + \mathbf{u} \cdot \nabla (c_p T) \right] = \nabla \cdot (\lambda \nabla T) + Q \quad (3.3)$$

濃度輸送方程式

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot (\nabla c_i) = \nabla \cdot (D \nabla c_i) \quad (3.4)$$

ここで、 c は濃度、 D は拡散係数、下添字 i は成分を表す。自然対流を考慮する場合、Navier-Stokes 方程式において、密度の温度依存性および濃度依存性を考慮したブジネ近似が用いられる。

3.2.2 移動界面の記述モデル

移動界面の結合条件について、Fukui and Maeda による定式化を以下に示す。凝固あるいは析出界面では、次の熱バランスが成立する。

$$\omega_{ls} \rho_s H V_l = \lambda_s \left[\frac{\partial T}{\partial n} \right]_{ls} - \lambda_l \left[\frac{\partial T}{\partial n} \right]_{ll} \quad (3.5)$$

ここで、 ω_{ls} は固液界面における固相内の凝固あるいは析出成分質量分率、 H は同成分の融解熱を表す。さらに、二成分系の場合は移動界面で質量バランスが成立する。図 3.1 に、析出界面近傍での濃度分布と物質輸送を示す。析出の進行によって液相中へ分配される成分は拡散によって輸送されることから、次の関係が得られる。

$$(\omega_{ll} - \omega_{ls}) V_l = D \left[\frac{\partial \omega}{\partial n} \right]_{ll} \quad (3.6)$$

ここで、 ω_{ll} は固液界面における液相内の凝固あるいは析出成分質量分率を表す。また、次式により分配係数 k が定義される。

$$k = \frac{1 - \omega_{ls}}{1 - \omega_{ll}} \quad (3.7)$$

固液界面で質量バランスを考慮する場合、分配係数を与える必要がある。一般的に、分配係数は、固相の成長速度、作動流体の物性値、固液界面の形状などに依存するが、実験データあるいは適当な仮定に基づいて分配係数を決定する場合が多い。Sampath and Zabaras は、溶液の凝固過程において溶質が全て液相中へ分配されると仮定した。また、Fukui and Maeda は分配係数 k として、0, 0.1, 0.5 を用いた。

溶液中の凝固あるいは析出界面では、凝固点あるいは溶解度の変化を考慮しなければならない。図 3.2 に、二成分溶液の相状態図 (phase diagram) を示す。図において横軸を溶質濃度としたとき、AB は凝固点曲線、BC は溶解度曲線を表すことになる。ここで、両成分の化学ポテンシャル

ルが等しいことから、凝固点曲線および溶解度曲線を表す次式が導かれる。

凝固点曲線

$$\ln X_1 = \frac{H_1}{R} \left(\frac{1}{T_{1m}} - \frac{1}{T_f} \right) \quad (3.8)$$

溶解度曲線

$$\ln X_2 = \frac{H_2}{R} \left(\frac{1}{T_{2m}} - \frac{1}{T_f} \right) \quad (3.9)$$

ここで、 X はモル分率、 H は固体状態にある純物質の融解熱、 T_m は固体状態にある純物質の融解温度、 R は気体定数を表す。また、下添字 1, 2 はそれぞれ成分を表し、ここでは 1 を溶媒、2 を溶質とした。これらの式によって界面温度と界面濃度が関係付けられる。

3.3 適用例

Sampath and Zabarar は、 $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 二成分系に対する凝固解析を行った。図 3.3 に示すように、正方形の解析領域が水溶液で満たされており、領域の左側壁面および右側壁面がそれぞれ冷却面および加熱面である。図 3.4 に、ある時刻における凝固界面、流線および濃度分布を示す。図より、濃度の成層化とともに対流セルが 2 つに分割されていることが分かる。この解析で得られた流動パターンおよび凝固過程は、Nishimura and Imoto²³⁾および Thompson and Szekely²⁴⁾の研究で得られた結果と良く一致している。なお、この計算では、計算負荷が大きいためある時刻までしか計算できなかったと述べられている。

Fukui and Maeda による検証解析で用いられた解析体系を図 3.5 に示す。ラウリン酸およびミリスチン酸からなる二成分溶液を作動流体とし、流体は図に示す平行平板間を流れるものとする。流路上壁は一定温度に保たれ、また、流路下壁において入口側の一部領域が上壁と同じ温度で一定に保たれた。一方、下壁の下流側領域は低温に保たれ、溶液が冷却されることにより固相が成長する。流路入口では十分に発達した流速分布を仮定し、これが境界条件として与えられた。解析はラウリン酸が析出する条件で行われ、この場合、純ラウリン酸の融解熱および融解温度が(3.5)および(3.9)式に与えられた。図 3.6 に、固液界面形状の時間変化を示す。ここで、流路入口での質量分率を 0.8、分配係数を 0.1 としている。図より、溶液が冷却されることにより析出が進行していることが分かる。また、図に示されている各析出界面の時間間隔から、時間の進行とともに固相の成長速度は小さくなっていることが分かる。固相が冷却面と固液界面の間で熱伝導の抵抗となるため、固相の成長そのものがその成長速度に影響を及ぼしていると考えられる。図 3.7 に、固液界面における液相側溶質濃度の時間変化を示す。図より、時間進行とともに析出の

進行速度が遅くなることに対応して、固液界面の液相側溶質濃度は流路入口条件での濃度値に近づいていることが分かる。

これらの研究により、多成分系での凝固あるいは析出現象に対して数値解析を行うための重要な基礎理論および手法が与えられている。中でも、分配係数を導入した界面質量バランス式、凝固点曲線あるいは溶解度曲線の評価式は多成分系を対象とする上で重要である。また、分配係数として適切な値を与えることが重要な課題である。一方、検証解析において、メッシュの歪みに起因して界面形状を評価することが困難になる場合があることが Fukui and Maeda によって指摘されている。界面形状が複雑に変化する場合や界面の勾配が大きくなる場合に対しては、界面捕捉法の適用が有効であると考えられる。

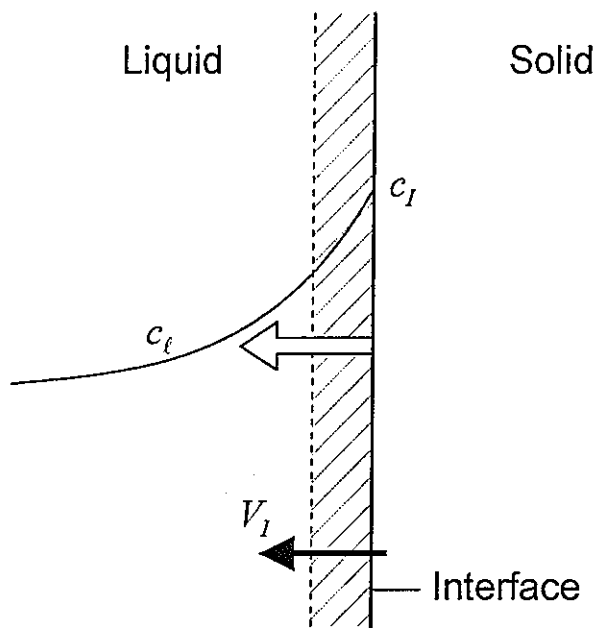


図 3.1 析出界面近傍の濃度分布と物質輸送

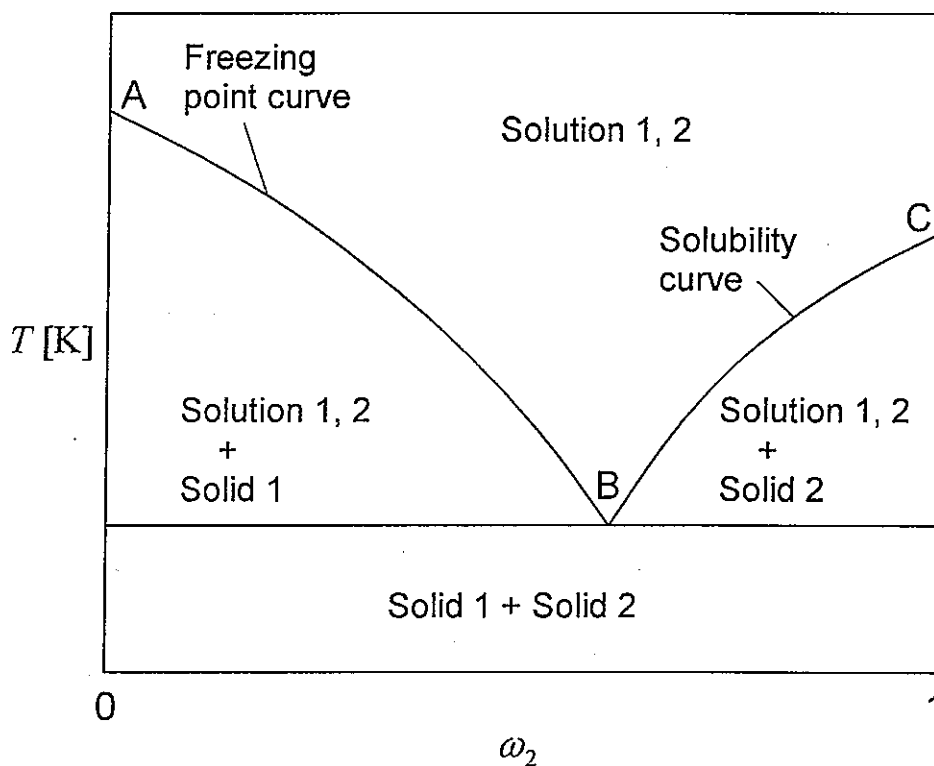


図 3.2 二成分溶液の相状態図

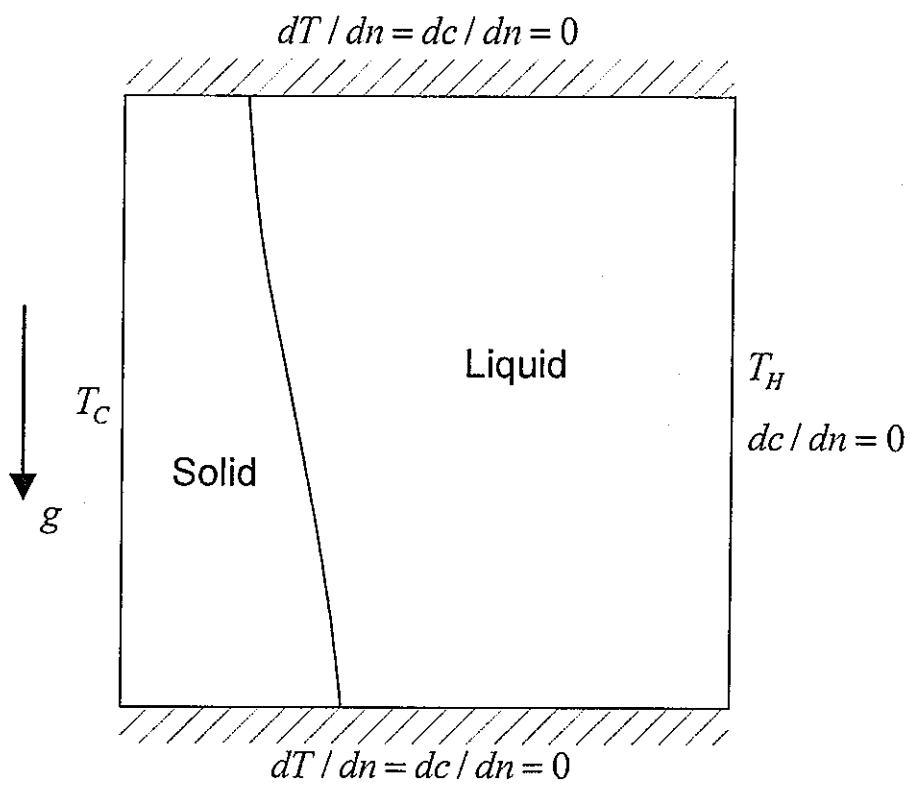


图 3.3 2 次元 $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 凝固解析

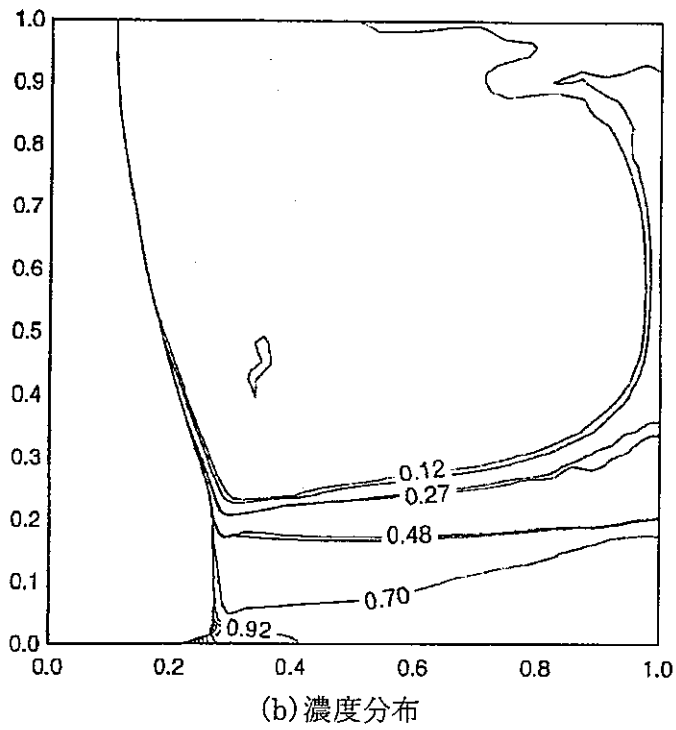
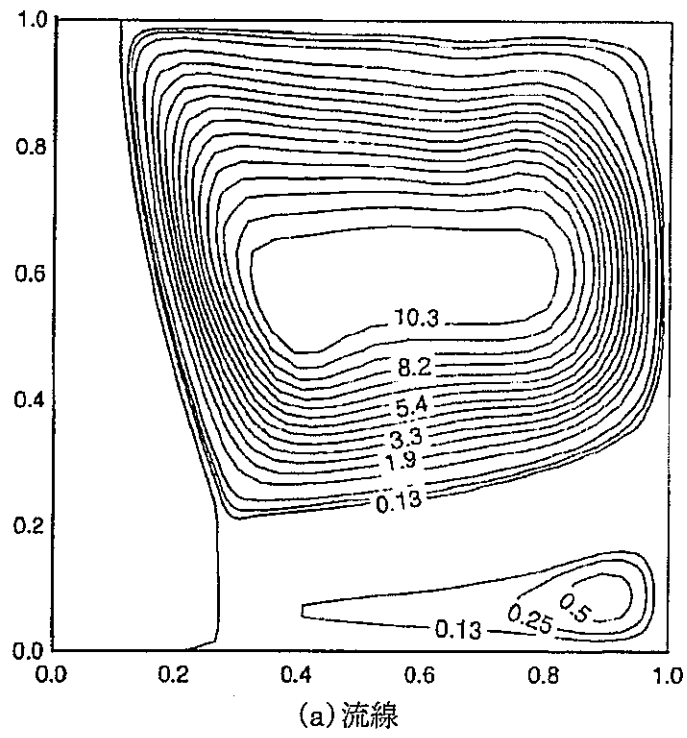


図 3.4 $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ 次元凝固解析結果⁸⁾

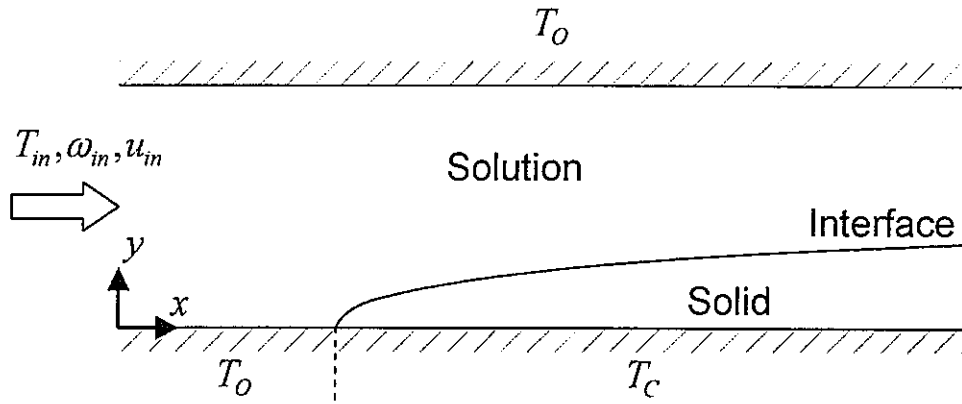


図 3.5 平行平板間の析出問題

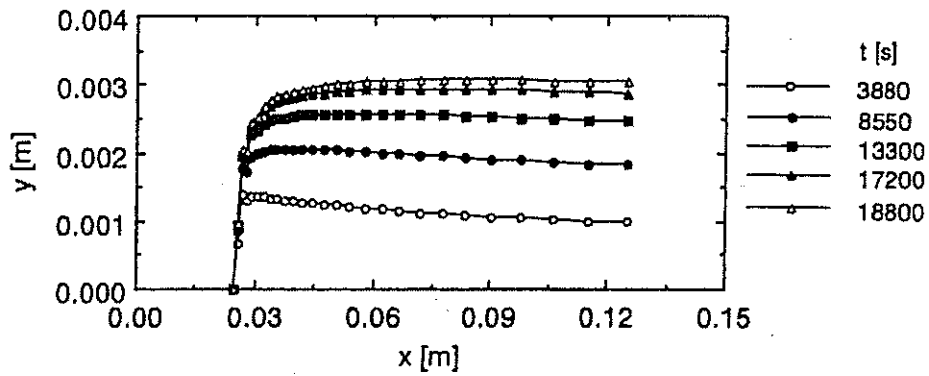


図 3.6 析出界面の時間変化²²⁾

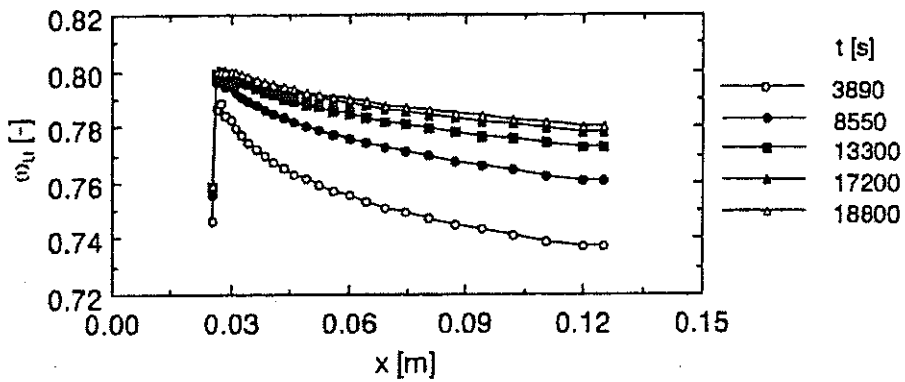


図 3.7 固液界面における液相側溶質濃度の時間変化²²⁾

4 電気分解による析出現象の数値解析手法

4.1 概要

電気分解によって電極に金属が析出する現象は、金属の分離・精製技術、あるいは電気めっきによる表面加工技術などに利用される。これらの電気化学技術を開発する上で、電極への析出量、あるいはめっき層厚さなどを評価することが重要である。Qiu and Power²⁵⁾は、電極表面で析出層が成長する過程を移動境界問題として捉えた数値解析を行った。解析モデルでは、電解液中におけるイオンの物質輸送として電気泳動、拡散、対流が考慮され、これに基づいた保存方程式および析出界面の条件式が用いられた。解析手法として境界要素法(Boundary Element Method: BEM)が用いられ、節点をラグランジュ的に移動させることにより移動界面が追跡された。

4.2 数値解析モデル

4.2.1 基礎方程式

電解液中のイオンは、電気泳動、拡散、対流によって輸送されるものとする。これより、イオンの流束 \mathbf{N}_k は次式で与えられる。

$$\mathbf{N}_k = -z_k F u'_k c_k \nabla U - D_k \nabla c_k + \mathbf{u} c_k \quad (4.1)$$

ここで、 z_k は成分 k の電荷数、 F はファラデー定数 ($F = 96487 \text{ C mol}^{-1}$)、 u'_k は移動度、 c_k はモル濃度、 ∇U は電場、 D_k は拡散係数、 \mathbf{u} はバルク溶液の流速を表す。右辺第 1 項は電気泳動による輸送量、第 2 項は拡散による輸送量、第 3 項はバルク溶液の対流による輸送量をそれぞれ表す。一方、電解電流は物質輸送速度によって決定される。電極上で単位時間、単位面積あたりに電子授受する物質の量は \mathbf{N}_k 、粒子 1 個が授受する電子数は z_k であることから、電流密度 \mathbf{J} は次式で与えられる。

$$\mathbf{J} = F \sum_k z_k \mathbf{N}_k \quad (4.2)$$

また、電気的中性である条件を考慮する。

$$\sum_k z_k c_k = 0 \quad (4.3)$$

基礎方程式として、次の輸送方程式および電荷保存式を考慮する。

輸送方程式

$$\frac{\partial c_k}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{N}_k + R_k \quad (4.4)$$

電荷保存式

$$\nabla \cdot \mathbf{J} = 0 \quad (4.5)$$

ここで、(4.4)式中の R_k はバルク溶液中の化学反応による生成量を表す。電解プロセスにおいて、多くの場合反応は電極上のみで起こり、このとき $R_k = 0$ となる。(4.4)、(4.5)式に(4.1)、(4.2)式をそれぞれ代入し、さらに(4.3)式を考慮すると次の基礎方程式を得る。

輸送方程式

$$\frac{\partial c_k}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla c_k = z_k F \nabla \cdot (u'_k c_k \nabla U) + \nabla \cdot (D_k \nabla c_k) \quad (4.6)$$

電荷保存式

$$\nabla \cdot \left(-F^2 \sum_k z_k^2 u'_k c_k \nabla U - F \sum_k z_k D_k \nabla c_k \right) = 0 \quad (4.7)$$

Qiu and Power の解析では、(4.6)式中の時間微分項を無視した準定常状態が仮定されている。また、2次元体系において、境界要素法により基礎方程式が解かれた。

4.2.2 移動界面の記述モデル

電極表面での析出量から、界面移動速度を次のように与えることができる。

$$\frac{dR}{dt} = \sum_r \frac{M_r}{z_r F \rho_r} \mathbf{J}_r \cdot \mathbf{n} \quad (4.8)$$

ここで、 R は界面位置、 M はモル質量、 ρ は比重、 \mathbf{n} は電極表面上の法線方向単位ベクトル、下添字 r は還元体の成分を表す。(4.8)式中の左辺は局所的な界面移動速度を表す。また、右辺はファ

ラデーの法則から得られる析出量を表したものである。ここで、(4.8)式に前進差分を適用する。

$$R^{n+1} = R^n + \Delta t \sum_r \frac{M_r}{z_r F \rho_r} \mathbf{J}_r \cdot \mathbf{n} \quad (4.9)$$

これより、新たな時間ステップでの界面位置を得ることができる。

4.3 適用例

Qiu and Power により、図 4.1 に示す 2 次元平行平板間の電解析出過程に対して検証解析が行われた。下部平板に設置されたアノード電極が溶解し、上部平板のカソード電極に析出する。また、平行平板間の溶液が静止している場合、あるいは速度 u で x 方向に流れている場合それぞれについて解析が行われた。平行平板間で溶液が流れる場合、放物形状の速度分布が仮定された。

平行平板間の溶液が静止している場合について、カソード電極上で析出界面が進行する過程を図 4.2 に示す。図より、カソード電極の端部において析出界面が平板に対してほぼ直角に形成されていることが分かるが、これは Deconinck ら²⁶⁾の研究でも確認されている。析出過程の初期段階におけるカソード電極での電流密度分布を図 4.3 に示す。図 4.2、図 4.3 から、対流を考慮していないために析出界面の形状および電流密度分布が対称となっていることが分かる。

平行平板間の溶液が流れている場合について、カソード電極上で析出界面が進行する過程を図 4.4 に示す。図より、析出界面は流れ方向に傾斜した非対称形状となっていることが分かる。析出過程の初期段階におけるカソード電極での電流密度分布を図 4.5 に示す。図より、電流密度も非対称に分布していることが分かる。

Qiu and Power の研究により、電解析出現象を移動境界問題として解析するための基礎的なモデルが示された。これらの解析では、一定の速度分布が仮定されているが、析出界面の移動が流れに影響を及ぼすことが考えられる。従って、連続の式や Navier-Stokes 方程式を基礎方程式として考慮することも必要である。また、境界要素法において節点を移動させることで界面が追跡されているが、融解・凝固問題に対して提案されている界面追跡法あるいは界面捕捉法を採用することも可能である。

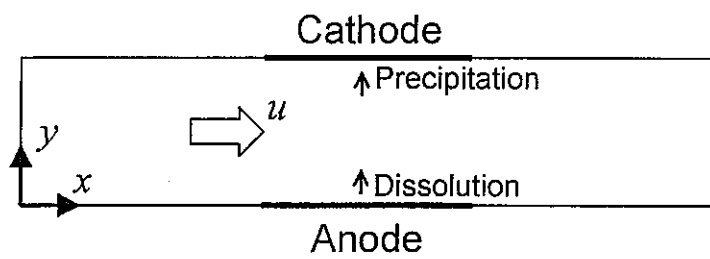


図 4.1 平行平板間の電解析出問題

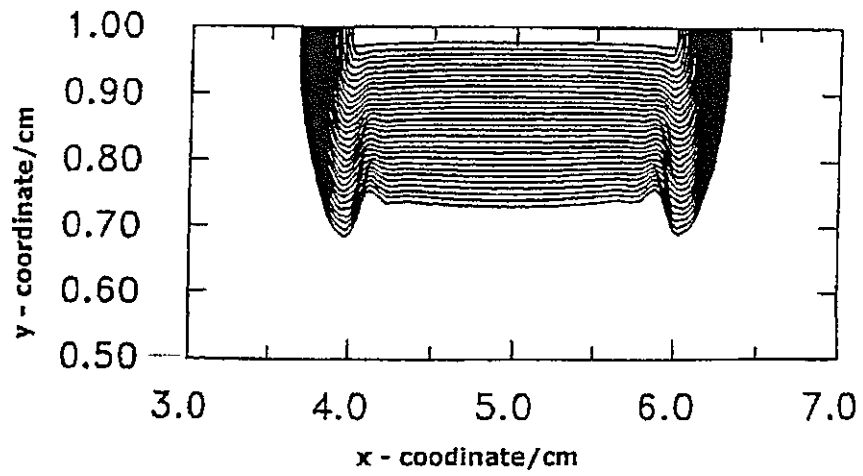


図 4.2 対流を考慮しない場合の析出界面時間変化 ²⁵⁾

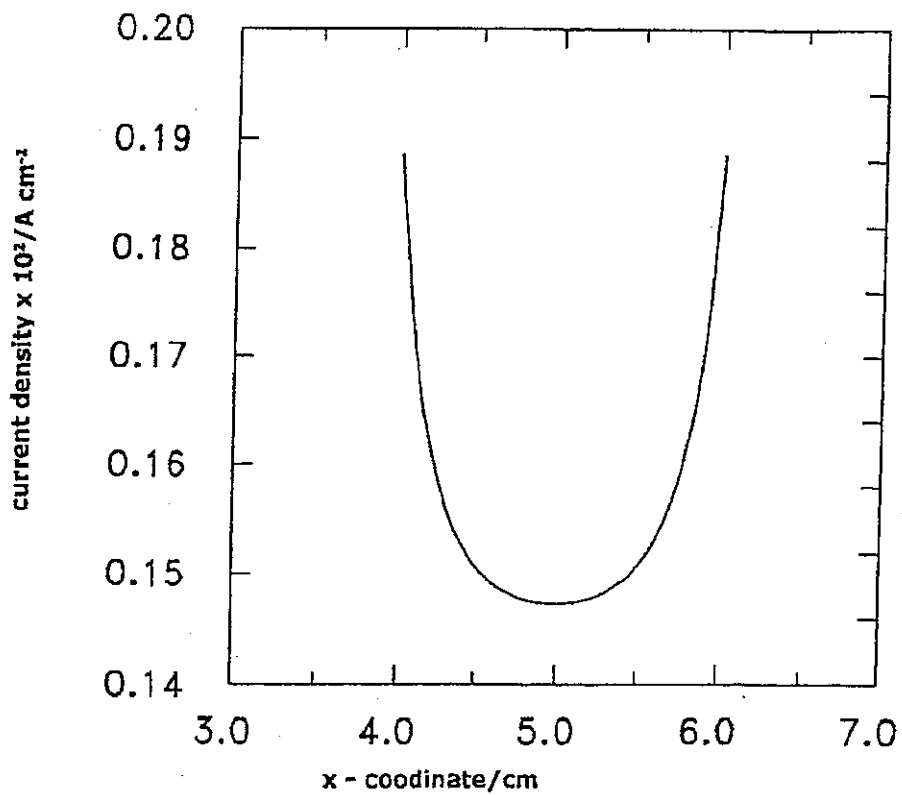


図 4.3 対流を考慮しない場合のカソード電流密度分布 ²⁵⁾

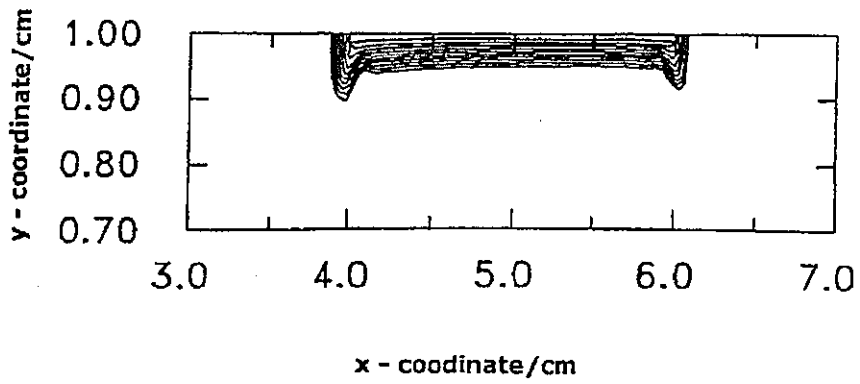


図 4.4 対流を考慮した場合の析出界面時間変化²⁵⁾

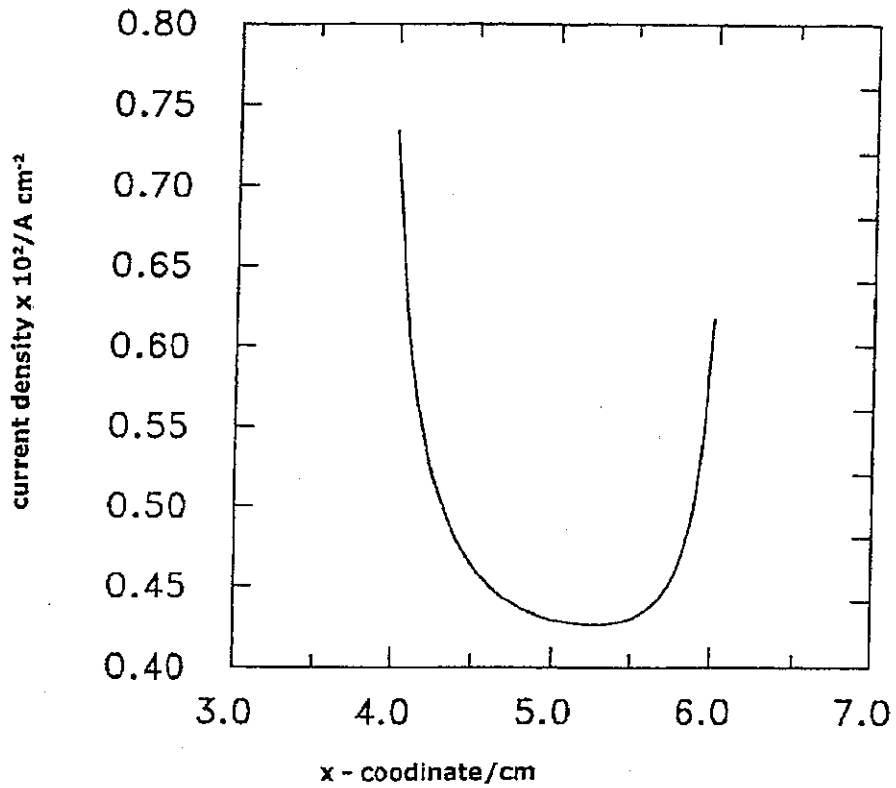


図 4.5 対流を考慮した場合のカソード電流密度分布²⁵⁾

5 結言

核燃料サイクルにおける各種技術を評価する上で、要素現象として重要な融解・凝固および溶解・析出現象に対する数値解析手法を開発することが重要な課題である。そこで、数値解析手法に関する調査研究を行い、得られた知見に基づいて解析コードの開発方針を定めた。

基礎方程式として、連続の式、Navier-Stokes 方程式、エネルギー式および濃度輸送方程式を用いる。融解・凝固および溶解・析出過程における移動界面の挙動は、熱輸送量および物質輸送量がバランスする条件により記述するものとする。二成分系の問題に対しては、温度に対する凝固点あるいは溶解度の変化を界面の境界条件に考慮する。電解解析を行う場合は、基礎方程式としてイオンの輸送方程式および電荷保存式を用いる。また、ファラデーの法則に基づいて析出界面の移動速度を得ることができ、これを境界条件として用いる。

界面追跡法では、Lagrange 的移動メッシュを用いるために計算負荷が比較的大きいが、界面挙動を精度良く再現することができる。一方、界面捕捉法では、Euler 的固定メッシュを用いるために簡単なアルゴリズムで計算を行うことができる。界面挙動の予測精度は界面追跡法に比べて劣る。界面捕捉法の一つである拡張有限要素法は、拡張された補間関数を用いることで要素内に界面が存在する状態を表現することが可能である。そのため、固定メッシュを用いながら精度良く界面挙動を予測できると考えられる。また、複雑な界面挙動に対しても容易に対応することができ、汎用性に優れている。従って、数値解析手法として拡張有限要素法を採用するものとする。

今後は、以上で定めた方針に従って解析コードの開発を行う。解析解あるいは実験データを用いた十分な検証の後、各種の問題へ適用を図る。

参考文献

- 1) W. D. Murray and F. Landis, "Numerical and Machine Solutions of Transient Heat-Conduction Problems Involving Melting or Freezing", ASME J. Heat Transfer, Vol. 81, pp. 106-112, 1959.
- 2) H. G. Landau, "Heat Conduction in a Melting Solid", Quart. Appl. Math., Vol. 8, pp. 81-94, 1950.
- 3) T. Saitoh, "Numerical Method for Multi-Dimensional Freezing Problems in Arbitrary Domains", ASME J. Heat Transfer, Vol. 100, pp. 294-299, 1978.
- 4) J. L. Duda, et al., "Analysis of Two-Dimensional Diffusion-Controlled Moving Boundary Problems", Int. J. Heat Mass Transfer, Vol. 18, pp. 901-910, 1975.
- 5) T. Saitoh and H. Kato, "Numerical Methodology for Multidimensional Melting Heat Transfer Problem Involving Natural Convection", Proc. of Int. Symp. on Cold Region Heat Transfer, Alberta, Canada, pp. 207-214, 1987.
- 6) T. Saitoh, et al., "Numerical Computation on Combined Natural Convection and Close-Contact Melting in a Cylindrical Energy Storage Capsule", Proc. of 6th Int. Symp. on Transport Phenomena in Thermal Engineering (ISTP-6), Seoul, Korea, pp. 189-193, 1993.
- 7) D. R. Lynch and K. O'Neill, "Continuously Deforming Finite Elements for the Solution of Parabolic Problems, with and without Phase Change", Int. J. Numer. Meth. Engng., Vol. 17, pp. 81-96, 1981.
- 8) R. Sampath and N. Zabaras, "An Object Oriented Implementation of a Front Tracking Finite Element Method for Directional Solidification Processes" Int. J. Numer. Meth. Engng., Vol. 44, pp. 1227-1265, 1999.
- 9) M. Jaeger and M. Carin, "The Front-Tracking ALE Method: Application to a Model of the Freezing of Cell Suspensions", J. Comp. Phys., Vol. 179, pp. 704-735, 1994.
- 10) 服部賢, 他, "凍結を伴う熱伝導の研究(第2報, 水溶液を含む系の凍結)", 機械学会論文集, 44巻, pp. 617-623, 1978.

- 11) T. J. Scanlon, et al., "A Numerical and Experimental Analysis of Natural Convection Ice Melting", Proc. of 6th UK National Conference on Heat Transfer, Edinburgh, UK, IMechE Conference Transactions 1999-7-C565/064, pp. 443–452, 1999.
- 12) J. Chessa, et al. "The Extended Finite Element Method (X-FEM) for Solidification Problems", Int. J. Numer. Meth. Engng., Vol. 53, pp. 1959–1977, 2002.
- 13) A. Haji-Sheikh and E. M. Sparrow, "The Solution of Heat Conduction Problems by Probability Methods", ASME J. Heat Transfer, Vol. 89, pp. 121–131, 1967.
- 14) T. Saitoh and H. Kato, "Random Point Method for Multidimensional Phase Change Heat Transfer Problem", Int. Conf. on Engineering Science (ICES88), 49-iv, pp. 1–4, Atlanta, USA, 1988.
- 15) T. Saitoh and A. Shima, "Numerical Solution for Spherical Bubble Growth Problem in a Uniformly Ultraheated Liquid", J. Mech. Engng. Sci., Vol. 19, pp. 1439–1454, 1977.
- 16) J. Chessa and T. Belytschko, "An Extended Finite Element Method for Two-Phase Fluids", ASME J. Appl. Mech., Vol. 70, pp. 10–17, 2003.
- 17) T. Saitoh, "Extinction Analysis of Premixed Flames for Counter Flow and Blunt Body Forward Stagnation Region Flow", Int. J. Heat Mass Transfer, Vol. 17, pp. 1063–1077, 1974.
- 18) D. J. McDaniel and N. Zabaras, "A Least-Squares Front-Tracking Finite Element Method Analysis of Phase Change with Natural Convection", Int. J. Numer. Meth. Engng., Vol. 37, pp. 2755–2777, 1994.
- 19) C. W. Hirt, et al., "An Arbitrary Lagrangian-Eulerian Computing Method for All Flow Speeds", J. Comp. Phys., Vol. 14, pp. 227–253, 1972.
- 20) B. Gebhart and J. C. Mollendorf, "A New Density Relation for Pure and Saline Water", Deep Sear Res., Vol. 24, pp. 831–848, 1977.
- 21) S. Osher and J. A. Sethian, "Fronts Propagating with Curvature Dependent Speed: Algo-

- gorithms Based on Hamilton-Jacobi Formulations”, *J. Comp. Phys.*, Vol. 79, pp. 12–49, 1988.
- 22) K. Fukui and K. Maeda, “Numerical Simulation of Dynamic Layer Solidification for a Eutectic Binary System”, *J. Chem. Eng. Japan*, Vol. 31, pp. 445–450, 1998.
- 23) T. Nishimura and T. Imoto, “Occurrence and Development of Double-Diffusive Convection during Solidification of a Binary System”, *Int. J. Heat Mass Transfer*, Vol. 37, pp. 1455–1464, 1994.
- 24) M. E. Thompson and J. Szekely, “Mathematical and Physical Modelling of Double Diffusive Convection of Aqueous Solutions Crystallizing at a Vertical Wall”, *J. Fluid Mech.*, Vol. 187, pp. 409–433, 1988.
- 25) Z. H. Qiu and H. Power, “Prediction of Electrode Shape Change Involving Convection, Diffusion and Migration by the Boundary Element Method”, *J. Appl. Electrochem.*, Vol. 30, pp. 575–584, 2000.
- 26) J. Deconinck, “Mathematical Modelling of Electrode Growth”, *J. Appl. Electrochem.*, Vol. 24, pp. 212–218, 1994.