

令和5年度

文部科学省 国家課題対応型研究開発推進事業

原子力システム研究開発事業

3D造形革新燃料製造のシミュレーション

共通基盤技術

成果報告書

令和6年3月

国立研究開発法人 日本原子力研究開発機構

本報告書は、文部科学省の原子力システム
研究開発事業による委託業務として、国立研
究開発法人日本原子力研究開発機構が実施し
た令和3年度-令和5年度「3D造形革新燃料
製造のシミュレーション共通基盤技術」の成
果を取りまとめたものです。

目次

概略	ix
1. はじめに	1-1
1.1 スラリー挙動評価技術	1-1
1.2 積層造形評価技術	1-1
1.3 スパークプラズマ焼結評価技術	1-1
1.4 照射挙動評価技術	1-2
1.5 研究推進	1-2
2. 業務計画	2-1
2.1 全体計画	2-1
2.2 令和5年度の成果の目標および業務の実施方法	2-3
2.2.1 スラリー挙動評価技術	2-3
2.2.2 積層造形評価技術	2-3
2.2.3 スパークプラズマ焼結評価技術	2-3
2.2.4 照射挙動評価技術	2-4
2.2.5 研究推進	2-4
3. 令和5年度の実施内容および成果	3-1
3.1 スラリー挙動評価技術	3-1
3.1.1 DEM-CFDによる粘性、形状安定性シミュレーションモデル開発（再委託先：フローサイエンスジャパン）【R3-R5】	3-1
3.1.2 スラリーシミュレーション検証データの取得【R3-R5】	3-29
3.1.3 スラリーシミュレーション技術の評価【R3-R5】	3-35
3.2 積層造形評価技術	3-40
3.2.1 DEM-CFDによる硬化挙動のシミュレーションモデル開発（再委託先：フローサイエンスジャパン）【R3-R5】	3-40
3.2.2 積層造形シミュレーション検証データの取得【R3-R5】	3-50
3.2.3 積層造形シミュレーション技術の評価【R3-R5】	3-60
3.3 スパークプラズマ焼結評価技術	3-65
3.3.1 FEMによるSPS温度分布評価（再委託先：佐賀大学）【R3-R5】	3-65
3.3.2 スパークプラズマ挙動シミュレーション（再委託先：フローサイエンスジャパン）【R3-R5】	3-98
3.3.3 SPS検証データの取得（原子力機構、再委託先：シンターランド）【R3-R5】	3-118
3.3.4 SPSシミュレーション技術の評価【R3-R5】	3-128
3.4 照射挙動評価技術	3-134
3.4.1 MD-DFTによる中性子挙動解析【R3-R5】	3-134
3.4.2 機械学習技術の応用（原子力機構、再委託先：理研）【R3-R5】	3-142
3.5 研究推進	3-145

3.5.1 3D造形革新燃料製造技術のレビュー【R3-R5】	3-145
3.5.2 研究推進【R3-R5】	3-145
4. 結言	4-1

表一覧

表 2. 1-1	研究スケジュール	2-2
表 3. 1. 1-1	流体物性値	3-9
表 3. 1. 1-2	粒子物性値	3-9
表 3. 1. 1-3	解析条件 (case A ~ case E)	3-9
表 3. 1. 1-4	解析条件 (sq A ~ sq B)	3-9
表 3. 1. 1-5	敷設条件 (sq A ~ sq B)	3-9
表 3. 1. 1-6	解析条件 (sq C ~ sq D)	3-10
表 3. 1. 1-7	敷設条件 (sq C ~ sq D)	3-10
表 3. 1. 3-1	スラリーシミュレーションの実行環境	3-38
表 3. 2. 1-1	SiC 粒子の解析ケース	3-44
表 3. 2. 1-2	解析領域のメッシュ情報	3-45
表 3. 2. 2-1	UV 硬化性樹脂の組成および成分情報	3-54
表 3. 2. 2-2	攪拌条件	3-54
表 3. 2. 2-3	SiC スラリー剤の配合条件-1	3-55
表 3. 2. 2-4	SiC スラリー剤の配合条件-2	3-55
表 3. 2. 2-5	SiC スラリーに対する硬化反応評価レーザ条件	3-55
表 3. 2. 2-6	SiC スラリーの積算光量に対する硬化深度 (μm)	3-55
表 3. 2. 3-1	硬化挙動シミュレーションの実行環境	3-63
表 3. 3. 1-1	材料と物性	3-73
表 3. 3. 1-2	SiC の熱伝導率	3-73
表 3. 3. 1-3	SiC の比熱	3-74
表 3. 3. 1-4	6H-SiC の熱膨張係数	3-74
表 3. 3. 1-5	黒鉛の熱拡散率	3-75
表 3. 3. 1-6	黒鉛の比熱	3-75
表 3. 3. 1-7	黒鉛の熱膨張係数	3-76
表 3. 3. 1-8	収縮シミュレーションにおける各計算ステップの詳細	3-76
表 3. 3. 2-1	CFD において使用する物性	3-105
表 3. 3. 2-2	焼結実験における測定温度履歴	3-105
表 3. 3. 3-1	各試料の密度測定結果	3-122
表 3. 3. 4-1	スパークプラズマ挙動シミュレーションの実行環境	3-131
表 3. 4. 1-1	SiC における各種照射欠陥の濃度あたりの体積増加効果	3-139

図一覧

図 1-1	従来の高温ガス炉の燃料体	1-4
図 1-2	スラリー挙動シミュレーション	1-4
図 1-3	積層造形試作体の断面観察結果	1-5
図 1-4	SiC-黒鉛の組成傾斜 SPS 焼結体	1-5
図 1-5	焼結温度解析例および検証データの測定イメージ	1-5
図 1-6	3D 造形燃料開発手法の研究全体イメージ	1-6
図 3.1.1-1	斥力の大きさと凝集特性の関係	3-11
図 3.1.1-2	溶媒 pH 濃度と降伏応力の関係	3-11
図 3.1.1-3	平面ポアズイユ流 解析条件	3-12
図 3.1.1-4	せん断速度と見掛け粘度 (実測およびシミュレーション) 粒子径 20 μm	3-12
図 3.1.1-5	せん断速度と見掛け粘度 (実測およびシミュレーション) 粒子径 4 μm	3-13
図 3.1.1-6	せん断速度と見掛け粘度 (実測およびシミュレーション) 粒子径 20 μm 静的 クラスタとの比較	3-13
図 3.1.1-7	クラスタにおける粒子数カウンター	3-14
図 3.1.1-8	粒子径 4 μm スラリー せん断速度-せん断応力 (実測値)	3-15
図 3.1.1-9	平面ポアズイユ流 (時間変化有り) 解析条件	3-16
図 3.1.1-10	case A せん断速度とせん断応力	3-17
図 3.1.1-11	case B せん断速度とせん断応力	3-17
図 3.1.1-12	case C せん断速度とせん断応力	3-18
図 3.1.1-13	case D せん断速度とせん断応力	3-18
図 3.1.1-14	case E せん断速度とせん断応力	3-19
図 3.1.1-15	case A クラスタにおける粒子数カウンター 時間変化	3-20
図 3.1.1-16	case B クラスタにおける粒子数カウンター 時間変化	3-21
図 3.1.1-17	case C クラスタにおける粒子数カウンター 時間変化	3-22
図 3.1.1-18	case D クラスタにおける粒子数カウンター 時間変化	3-23
図 3.1.1-19	case E クラスタにおける粒子数カウンター 時間変化	3-24
図 3.1.1-20	クラスタと周囲流速の模式図	3-25
図 3.1.1-21	平面ポアズイユ流れにおける最大速度と平均速度の関係	3-25
図 3.1.1-22	流路幅 L に対するクラスタ周りの流動イメージ	3-25
図 3.1.1-23	クラスタにおける粒子数カウンター せん断速度での比較	3-26
図 3.1.1-24	スキージによるスラリーの敷設解析 (sq A 標準)	3-27
図 3.1.1-25	スキージによるスラリーの敷設解析 (sq B 表面張力 1/100)	3-27
図 3.1.1-26	スキージによるスラリーの敷設解析 敷設面の影響 (sq C 固定面への敷設)	3-27
図 3.1.1-27	スキージによるスラリーの敷設解析 敷設面の影響 (sq D 未硬化積層面への敷設)	3-28
図 3.1.2-1	非ニュートン性流体の特性	3-32

図 3.1.2-2	動的特性測定 of SiC スラリー原料の SEM 画像	3-32
図 3.1.2-3	有段変速による動的特性測定結果	3-33
図 3.1.2-4	有段変速による動的特性測定 of 終端ずり応力のヒステリシスカーブ	3-34
図 3.1.3-1	アルミナペーストの分散剤種によるチクソトロピー性粘度調整の事例	3-38
図 3.1.3-2	粒子体積率に応じた見掛け粘度 (標準条件 $d=20 \mu\text{m}$, $\mu=0.0589 \text{ Pa}\cdot\text{s}$)	3-39
図 3.1.3-3	有段変速による動的特性測定結果	3-39
図 3.2.1-1	多重反射モデルの概要図	3-46
図 3.2.1-2	粒子分布の例	3-46
図 3.2.1-3	黒鉛粒子とレーザの熱流束の分布	3-47
図 3.2.1-4	SiC 粒子とレーザの熱流束の分布	3-47
図 3.2.1-5	黒鉛の光透過性	3-48
図 3.2.1-6	SiC の光透過性	3-48
図 3.2.1-7	黒鉛の硬化深度	3-49
図 3.2.1-8	SiC の硬化深度	3-49
図 3.2.2-1	攪拌機 (SK-350TV)	3-56
図 3.2.2-2	光造形装置 (SZ-1100)	3-56
図 3.2.2-3	大小粒子の混合条件	3-57
図 3.2.2-4	SiC スラリーでの塗布状態写真 (SiC 大小混合 55 vol%)	3-57
図 3.2.2-5	SiC スラリーの積算光量に対する硬化深度比較	3-57
図 3.2.2-6	SiC 積層造形体の外観	3-58
図 3.2.2-7	SiC 積層造形体の測定結果	3-58
図 3.2.2-8	SiC の硬化膜断面	3-59
図 3.2.3-1	SiC の光透過性	3-63
図 3.2.3-2	光硬化深度測定結果	3-64
図 3.2.3-3	SiC の硬化深度	3-64
図 3.3.1-1	SiC 粉末の収縮曲線試験データ	3-77
図 3.3.1-2	FEM 解析に用いた SPS 寸法概要	3-78
図 3.3.1-3	収縮解析モデル	3-78
図 3.3.1-4	解析メッシュ	3-79
図 3.3.1-5	1 ステップ目における境界条件	3-79
図 3.3.1-6	フォン・ミーゼスモデルの歪応力曲線	3-80
図 3.3.1-7	2 ステップ目における境界条件	3-80
図 3.3.1-8	ケース① (800 A/m^2) の電位分布 (ステップ 1)	3-81
図 3.3.1-9	ケース① (800 A/m^2) の電流ノルム (ステップ 1)	3-81
図 3.3.1-10	ケース① (800 A/m^2) の電場ノルム (ステップ 1)	3-82
図 3.3.1-11	ケース① (800 A/m^2) の温度分布 (ステップ 1)	3-82
図 3.3.1-12	ケース① (800 A/m^2) の変位分布 (ステップ 1)	3-83
図 3.3.1-13	ケース① (800 A/m^2) の R (動径) 方向変位 (ステップ 1)	3-83

図 3.3.1-14	ケース① (800 A/m ²) の Z 方向変位 (ステップ 1)	3-84
図 3.3.1-15	ケース① (800 A/m ²) のミーゼス応力 (ステップ 1)	3-84
図 3.3.1-16	ケース① (800 A/m ²) の変位分布 (ステップ 2)	3-85
図 3.3.1-17	ケース① (800 A/m ²) の R (動径) 方向変位 (ステップ 2)	3-85
図 3.3.1-18	ケース① (800 A/m ²) の Z 方向変位 (ステップ 2)	3-86
図 3.3.1-19	ケース① (800 A/m ²) のミーゼス応力 (ステップ 2)	3-86
図 3.3.1-20	ケース② (900 A/m ²) の電位分布 (ステップ 1)	3-87
図 3.3.1-21	ケース② (900 A/m ²) の電流ノルム分布 (ステップ 1)	3-87
図 3.3.1-22	ケース② (900 A/m ²) の電場ノルム分布 (ステップ 1)	3-88
図 3.3.1-23	ケース② (900 A/m ²) の温度分布 (ステップ 1)	3-88
図 3.3.1-24	ケース② (900 A/m ²) の変位分布 (ステップ 1)	3-89
図 3.3.1-25	ケース② (900 A/m ²) の R (動径) 方向変位 (ステップ 1)	3-89
図 3.3.1-26	ケース② (900 A/m ²) の Z 方向変位 (ステップ 1)	3-90
図 3.3.1-27	ケース② (900 A/m ²) のミーゼス応力 (ステップ 1)	3-90
図 3.3.1-28	ケース② (900 A/m ²) の変位分布 (ステップ 2)	3-91
図 3.3.1-29	ケース② (900 A/m ²) の R (動径) 方向変位 (ステップ 2)	3-91
図 3.3.1-30	ケース② (900 A/m ²) の Z 方向変位 (ステップ 2)	3-92
図 3.3.1-31	ケース② (900 A/m ²) のミーゼス応力 (ステップ 2)	3-92
図 3.3.1-32	ケース④および⑤における境界条件	3-93
図 3.3.1-33	ケース④の電位分布	3-94
図 3.3.1-34	ケース④の電流ノルム分布	3-94
図 3.3.1-35	ケース④の電場ノルム分布	3-95
図 3.3.1-36	ケース④の温度分布	3-95
図 3.3.1-37	ケース④の変位分布	3-96
図 3.3.1-38	ケース④の R (動径) 方向変位	3-96
図 3.3.1-39	ケース④の Z 方向変位	3-97
図 3.3.1-40	ケース④のミーゼス応力	3-97
図 3.3.2-1	黒鉛の導電率における温度依存性	3-105
図 3.3.2-2	導電率計算モデル	3-106
図 3.3.2-3	粒子分布作成のための DEM モデル	3-106
図 3.3.2-4	粒子分布作成の様子	3-107
図 3.3.2-5	導電率計算の粒子分布切り取り	3-107
図 3.3.2-6	CFD における粒子分布の認識状態	3-108
図 3.3.2-7	電場強度分布 (真空中黒鉛)	3-108
図 3.3.2-8	電流密度分布 (真空中黒鉛)	3-109
図 3.3.2-9	導電率の充填率依存性 (真空中黒鉛)	3-109
図 3.3.2-10	電場強度分布 (黒鉛中 SiC)	3-110
図 3.3.2-11	電流密度分布 (黒鉛中 SiC)	3-111

図 3.3.2-12	導電率の充填率依存性（黒鉛中 SiC）	3-112
図 3.3.2-13	導電率の充填率依存性	3-112
図 3.3.2-14	焼結実験における印加電圧の時間変化	3-113
図 3.3.2-15	計算モデルの概要	3-113
図 3.3.2-16	シミュレーション結果としての焼結体最高温度履歴	3-114
図 3.3.2-17	時刻 90 分における温度分布	3-114
図 3.3.2-18	焼結時の収縮挙動解析モデル	3-115
図 3.3.2-19	焼結体の降伏応力の仮定値	3-115
図 3.3.2-20	温度分布	3-116
図 3.3.2-21	平均温度、反発力、圧縮変位量の時間変化	3-117
図 3.3.2-22	ピストンの移動量	3-117
図 3.3.3-1	SiC 粉末の収縮曲線データ	3-122
図 3.3.3-2	球状 SiC 粉末の収縮挙動（相対密度変化）	3-123
図 3.3.3-3	黒鉛粉末の収縮挙動（相対密度変化）	3-123
図 3.3.3-4	大型モデル（直径 105 mm）SiC の収縮挙動（相対密度変化）	3-124
図 3.3.3-5	治具構成と測温位置	3-125
図 3.3.3-6	試料 No. SL230904-1 焼結中における各測温位置の計測結果	3-125
図 3.3.3-7	各試料の外観	3-126
図 3.3.3-8	各試料の破面観察結果	3-126
図 3.3.3-9	光硬化樹脂の熱分解挙動	3-127
図 3.3.3-10	SiC 積層造形体の各工程における外観および寸法	3-127
図 3.3.4-1	SPS 焼結温度測定データ試験体系	3-131
図 3.3.4-2	温度シミュレーションモデル	3-132
図 3.3.4-3	SPS 焼結温度シミュレーション結果	3-132
図 3.3.4-4	SPS 焼結温度履歴データ	3-133
図 3.3.4-5	シミュレーション結果としての焼結体温度履歴	3-133
図 3.4.1-1	金属における格子間原子クラスタと空孔クラスタ	3-139
図 3.4.1-2	近年提唱されたグラファイトにおけるスエリングのメカニズム	3-139
図 3.4.1-3	MD-DFT によるグラファイト格子間原子 (I1) およびそのクラスタ (I2, I3) の原子配置	3-140
図 3.4.1-4	MD-DFT および ML-MD によるグラファイト格子間原子クラスタ I1 および I3 の高温域における拡散定数	3-140
図 3.4.1-5	ML-MD 計算による衝突の運動エネルギーと生成する欠陥数の関係	3-141

略語一覧

原子力機構	: 国立研究開発法人日本原子力研究開発機構	
佐賀大学	: 国立大学法人佐賀大学	
理研	: 国立研究開発法人理化学研究所	
AI	: Artificial intelligence	(人工知能)
CAE	: Computer-Aided Engineering	(コンピュータ・シミュレーション技術)
CFD	: Computational Fluid Dynamics	(数値流体力学)
DEM	: Discrete Element Method	(離散要素法)
DFT	: Density Functional Theory	(密度汎関数法)
DLVO	: Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek	(デリャーギン・ランダウ・フェルウェー・オーバービーク理論)
FDTD	: Finite-Difference Time-Domain Method	(時間領域差分法)
FEM	: Finite Element Method	(有限要素法)
ML	: Machine Learning	(機械学習)
MD	: Molecular Dynamics	(分子動力学法)
SEM	: Scanning Electron Microscopy	(走査型電子顕微鏡)
SiC	: Silicon Carbide	(炭化ケイ素)
SPS	: Spark Plasma Sintering	(スパークプラズマ焼結)
STL	: Stereolithography	(光造形法)
V&V	: Verification & Validation	(検証と妥当性確認)

概略

高速炉や高温ガス炉等、様々なタイプの革新的原子炉が提案され、それらの開発が世界各国で進められている。しかしながら、その燃料と製造技術については、従来技術をベースにした開発に留まっている。高速炉では、その目的や設計によって、プルトニウムの有効利用、マイナーアクチノイドの消滅、高線出力、長寿命化等、様々な効果が期待される。燃料仕様も様々であり、従来のような大型の設備による燃料製造において、それらに対応することは経済性の点で課題が大きい。また、高温ガス炉の燃料では、除熱効率を向上（燃料温度を 1495 °C から 950 °C に低減）させることにより、安全性を高めた一体型燃料が提案されているものの、この一体型燃料を従来技術で製造することは困難である。

本研究では、これらの課題を解決する共通基盤技術として、光硬化三次元積層造形（以下、「3D 造形」と略す。）および SPS を組み合わせた革新的な燃料製造技術を開発することを目指している。これらの技術は、製造設備の小型化による経済性の向上だけでなく、保守性の向上、複数設備の配置による効率化や生産ラインの柔軟性の向上等、その効果は大きい。また、複雑な形状の燃料を一括造形することも可能である。

本研究では、原子力開発がスタートして以来、ほとんど変化のなかった燃料製造技術の分野において、革新的な 3D 造形技術を適用することを目指した世界でも類を見ない研究開発である。従来の技術とは、全く異なる手法であり、燃料体の一括製造等、革新性および独創性に富んだ研究開発を展開している。この技術は、燃料製造技術の研究開発に留まらず、安全性を向上した革新的な燃料体の開発や、燃料設計、製造、性能評価における多様性および柔軟性の向上が期待でき、この分野におけるゲーム・チェンジをもたらすことができる技術である。

この 3D 造形燃料製造技術を開発するためには、粒子スラリー調製、STL、SPS の各物理プロセスについて研究開発を進める必要があるが、それらのメカニズムは十分に明らかになっておらず、パラメータの数が多く製造条件の最適化が困難である。そこで、3D 造形燃料製造の各プロセス技術の開発を目的とし、製造条件の最適化および燃料性能評価が可能なシミュレーション基盤技術開発を行った。さらに、照射中の燃料体の挙動評価を第一原理計算結果の ML による原子間ポテンシャルを用いた分子動力学計算でシミュレーションすることにより、燃料製造へフィードバックする技術を開発することを目指している。革新的な製造技術について、高温ガス炉の一体型燃料を対象とした研究開発を実施した。革新的なセラミック 3D 造形技術による新型炉用燃料開発の効率的な加速のため、粒子スラリー技術、光造形技術、スパークプラズマ焼結技術の各工程の物理現象および中性子照射挙動のマルチスケール・マルチフィジックスシミュレーション技術に関する研究開発を実施し、燃料製造の共通基盤技術を実現することを目指している。

本研究における実施内容は、前述の目標を達成するため、3D 造形革新燃料製造のシミュレーション共通基盤技術に関わる研究課題として、①スラリー挙動評価技術、②積層造形評価技術、③スパークプラズマ焼結評価技術、④照射挙動評価技術の 4 課題を設定し、これらの 4 課題の解決を行った。

1. はじめに

本研究では、高速炉/高温ガス炉サイクルにおける燃料技術の共通化のための高速炉/高温ガス炉サイクルにおける燃料技術を共通化したダブルサイクルシステムの実現を目的とし、燃料製造設備の小型化および複数ラインにより多様な燃料仕様に柔軟に対応可能とする 3D 造形革新燃料製造技術を開発する。本技術により、高速炉燃料サイクルにおいては、多様な燃料・炉心構成要素仕様への適応による安全性向上、燃料生産ラインの合理化による発電コストの低減が可能になると期待される。また、高温ガス炉燃料サイクルにおいては、図 1-1 に示す従来の高温ガス炉の燃料体に対して、被覆燃料粒子と炉心構造材を一体型とした燃料を目指しており、大型化・ユニット出力の倍増、SiC-黒鉛複合材料燃料体による空気/水浸入事故時の炉心酸化防止・ゼロ汚染の燃料取扱いが可能になると期待される。3D 造形技術による燃料製造技術を開発するため、プロセスごとに 4 つの研究項目を設定した。各研究課題について研究構想を述べる。

1.1 スラリー挙動評価技術

スラリーのシミュレーションとしては、分散性、形状安定性を解析することが重要であり、シミュレーションを可能とするためには、基礎データとなる粒子の密度、粒度、ゼータ電位、粘度およびチクソトロピー性を定量的に評価する必要がある。特に、混合攪拌時の粘度について攪拌を止めた状態からの粘度の時間変化を表すチクソトロピー性を評価することが重要である。スラリーの状態を評価するため、これらの実験データの取得を行う。図 1-2 にスラリーを層状に敷設するシミュレーションの例を示す。スラリーの粘性は、チクソトロピー性によって形状変化速度に依存し、層状に引き延ばされたスラリー敷設の途切れ等の起こる原因になると予想される。スラリー挙動のシミュレーションは、DEM と CFD シミュレーションを組み合わせで開発する。

1.2 積層造形評価技術

光硬化による積層造形は、分散粒子の特性、スラリーの硬化特性、光の特性によって、適切に造形できるかどうかが決まる。積層造形試作体の断面観察結果を図 1-3 に示す。積層造形において、図 1-3(a) のように積算光量と各組成スラリーの硬化深度の相関データを得るとともに、図 1-3(b) に示すような SiC-黒鉛傾斜材料の積層造形の試作を行い、全体的には密着性の高い傾斜材料が製造できることを確認している。しかしながら、他組成に比べて同等の積算光量での硬化深度が浅くなる傾向となる 50 %SiC-50 %黒鉛層において崩れが発生しやすいことを明らかにしており、この結果から SiC および黒鉛の混合割合によって積層造形の条件が変化すると予想される。このような粒子混合割合に対する硬化深度を評価可能なシミュレーション技術を DEM+CFD コードを用いて開発する。また、検証データとして、粒子混合割合をパラメータとして硬化性に関する実験データを取得する。本手法を用いて、適切な光硬化積層条件を明らかにする。

1.3 スパークプラズマ焼結評価技術

SiC に代表される炭化物セラミックスは、一般的な酸化物セラミックスとは異なり、2000 °C 程度の高温下でも収縮が進まないため、従来の焼結手法では高密度の焼結体を得ることは難しい。これに対し、SPS 法は、原料粉末を一軸加圧しながら直流パルス通電を行うことにより、材料を

直接加熱する焼結手法であり、難焼結性の炭化物セラミックス等の焼結を可能とする手法である。SiC や黒鉛の焼結手法として SPS 法を採用し、SiC-黒鉛組成傾斜焼結体を得ることに成功している。図 1-4 に作製した SiC-黒鉛組成傾斜焼結体を示す。この焼結体の金相観察結果から各層の接合状態は概ね良好と判断されたが、黒鉛の含有量が多い領域（層）において、クラックの発生が確認された。この接合不良の原因の一つとして、SiC および黒鉛の導電率の違いに起因した不均一な温度分布と熱応力の発生が推測される。特に、前者の不均一な温度分布は焼結体の品質に大きな影響を与えるため、詳細に把握する必要があるが、現状の SPS 装置では焼結型外側面の 1 点で温度をモニターしており、温度分布や時間変化等を把握することはできない。そこで、本研究では、SPS 時の SiC や黒鉛の温度分布をシミュレーションする技術を開発する。焼結温度解析例および検証データの測定イメージを図 1-5 に示す。これまでブラックボックスとなっていた焼結時の温度分布を明らかにすることを目指す。また、シミュレーションの入力データとして必要となる焼結体の導電率を予測するため、CFD による放電プラズマの挙動シミュレーション手法を開発する。本手法を SiC-黒鉛組成傾斜材の焼結についても適用し、前述の不均一な温度分布に起因する接合不良の改善を図る。本手法の V&V のためには、焼結体の温度分布を実測する必要がある。そこで、図 1-5 (b) に示すように、熱電対を用いて焼結型や焼結体の多点測温が可能となるように既存の SPS 装置に改造を施し、1 回の SPS 試験で複数箇所の温度測定データを取得する。

1.4 照射挙動評価技術

SiC および C は、中性子照射によりスエリングが起こることが知られている。また、SiC と C の間でスエリング量が異なると、クラックの発生等も懸念されることから、様々な組成比での SiC および C の混晶における高精度な原子間ポテンシャルを取得し、高温時の中性子による照射挙動を分子動力学計算によって評価することが求められる。一旦、高精度な原子間ポテンシャルを得ることができれば、様々な組成傾斜の割合等による機械特性や界面強度の変化等、製造の際に有用となる物理化学的性質に関わる事前情報も提供可能になると考えられる。なお、上記の目的を達成する高精度な原子間ポテンシャルを得るためには、様々な状況下での原子配置を第一原理計算し、ML 技術を用いて、原子間ポテンシャルを学習することが必要となる。この技術は、第一原理計算の精度を維持しながら、大規模な系での分子動力学を実施可能とするマルチスケール・マルチフィジックス解析技術とする。

1.5 研究推進

本研究を実施するにあたり、研究代表者の下で推進会議を実施し、研究開発を推進する。また、本技術の実用化のため、専門家の技術的アドバイスおよび産業界のニーズの反映を目的とし専門家委員会のレビューを受ける。

本研究は、NEXIP イニシアチブ事業の一環として進められている高温ガス炉や高速炉等、様々な革新原子炉システムの開発へも、共通基盤技術として民間企業を支援できるとともに、様々な炉型の燃料開発において燃料の性能評価を含めた燃料供給において画期的な研究効果が期待できる。

図 1-6 に 3D 造形燃料開発手法の研究全体イメージを示す。今後の展開として、以下の 3 ステップでの技術開発を発展させていく。

- 1) 本研究で開発する 4 つのシミュレーション基盤技術（スラリー挙動、積層造形、SPS、中性子照射挙動）を統合し、粉末原料を出発点とした模擬燃料の試作および照射試験を通じて、プロセス設計および統合モデルの検証を行う。
- 2) 統合モデルの工業標準化および品質保証を進めて、スパイラル型の技術統合を可能とする CAE コードとしての利用価値を確立する。
- 3) スパイラル型の技術統合によって CAE コードの検証および実証を加速し、規制当局の支持を得て、10 年後をめどに燃料製造に関わる規制標準コードとしての採用を目指す。

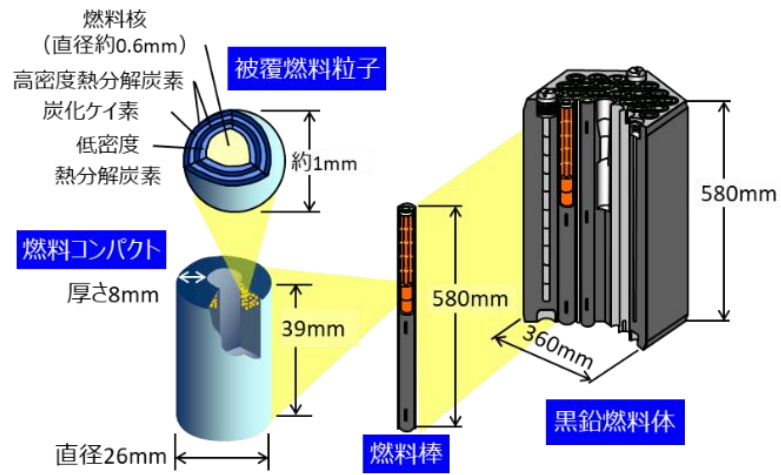


図 1-1 従来の高温ガス炉の燃料体

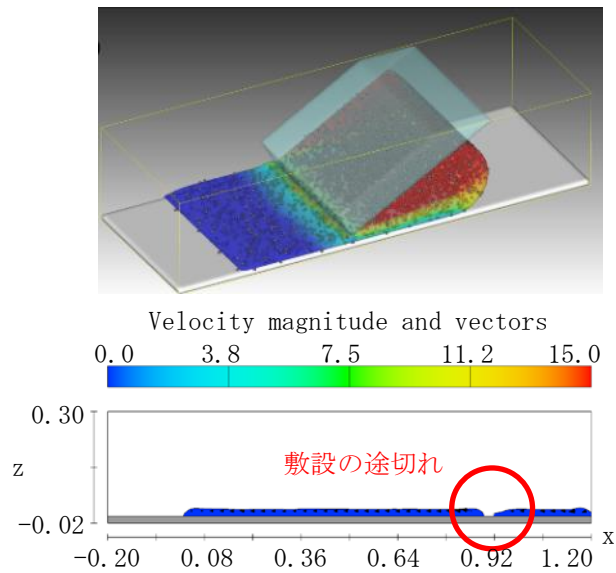
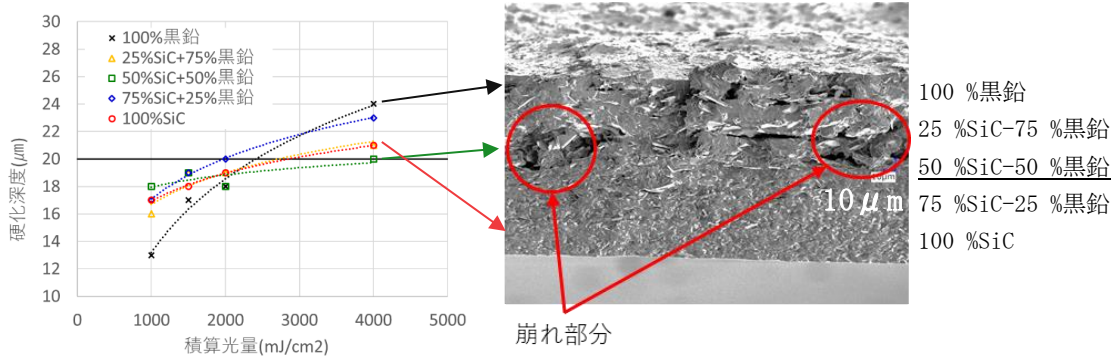


図 1-2 スラリー挙動シミュレーション



(a) 積算光量と各組成スラリー硬化深度相関 (b) 積層造形試作体の破断面

図 1-3 積層造形試作体の断面観察結果

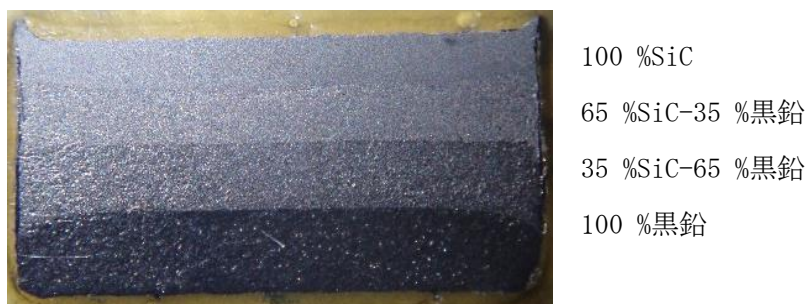


図 1-4 SiC-黒鉛の組成傾斜 SPS 焼結体

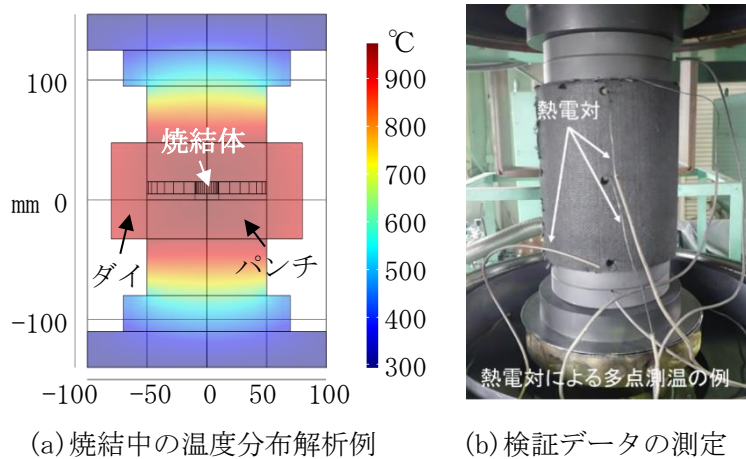


図 1-5 焼結温度解析例および検証データの測定イメージ

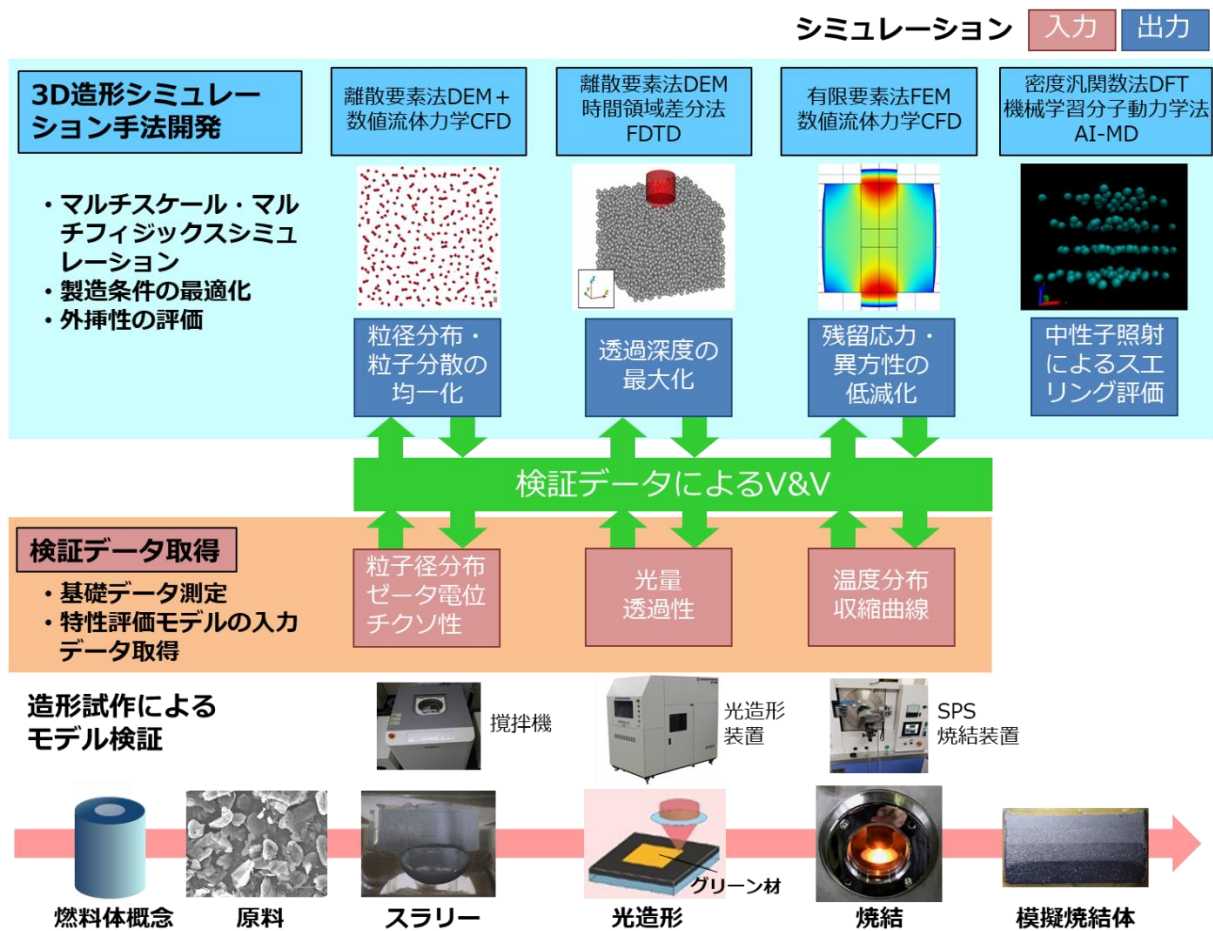


図 1-6 3D 造形燃料開発手法の研究全体イメージ

2. 業務計画

2.1 全体計画

本研究では、革新的なセラミック 3D 造形技術による新型炉用燃料開発に関する研究開発を実施する。

本業務の全体計画を表 2.1-1 に示す。各研究課題について、以下の計画で実施する。

(1) スラリー挙動評価技術

本項目は、DEM-CFD による粘性、形状安定性シミュレーションモデル開発、スラリーシミュレーション検証データの取得、スラリーシミュレーション技術の評価を行う。令和 5 年度は、シミュレーションモデルの改良、動的特性データの評価、シミュレーションモデルの V&V を行う。

(2) 積層造形評価技術

本項目は、DEM-CFD による硬化挙動のシミュレーションモデル開発、積層造形シミュレーション検証データの取得、積層造形シミュレーション技術の評価を行う。令和 5 年度は、光透過性に係るモデルの改良、硬化挙動に関するデータ取得、シミュレーションモデルの V&V を行う。

(3) スパークプラズマ焼結評価技術

本項目は、FEM による SPS 温度分布評価、放電プラズマ挙動シミュレーション、SPS 検証データの取得、SPS シミュレーション技術の評価を行う。令和 5 年度は、粒子同士が接触して発生するジュール熱が SPS 温度分布に与える影響を考慮したモデルの構築、焼結中の収縮曲線データの取得、収縮曲線評価データの校正、シミュレーションモデルの V&V を行う。

(4) 照射挙動評価

本項目は、MD-DFT による中性子挙動解析、ML 技術の応用を行う。令和 5 年度は、グラファイトおよび炭化ケイ素の照射挙動評価、照射挙動評価手法の改良を行う。

(5) 研究推進

本項目は、3D 造形革新燃料製造技術のレビューと研究推進を行う。令和 5 年度は、専門家委員会および推進会議を通して研究開発を推進する。

表 2. 1-1 研究スケジュール

項目	年度	令和3年度	令和4年度	令和5年度
(1) スラリー挙動評価技術 ① DEM-CFDによる粘性、形状安定性シミュレーションモデル開発（再委託先：フローサイエンスジャパン）		スラリーのDEM-CFDモデル化	静的特性データによるモデル改良	動的特性データによるモデル改良
		実験手法の検討	静的特性データ(ゼータ電位、粘性等)評価	動的特性データ(テクノ性)評価
		シミュレーション環境整備	静的特性データによるV&V	動的特性データによるV&V
(2) 積層造形評価技術 ① DEM-CFDによる硬化挙動のシミュレーションモデル開発（再委託先：フローサイエンスジャパン）		光透過モデル化	透過性データによるモデル改良	硬化挙動データによるモデル改良
		光量計の整備	光量、透過性評価	硬化挙動評価
		シミュレーション環境整備	透過性データによるV&V	硬化挙動データによるV&V
(3) スパークプラズマ焼結評価技術 ① FEMによるSPS温度分布評価（再委託先：佐賀大学）		通電焼結のFEMモデル化	温度分布データによるモデル改良	収縮曲線データによるモデル改良
		スパークプラズマのモデル化	温度測定データによるモデル改良	収縮曲線データによるモデル改良
		SPS装置の改造	温度分布測定	収縮曲線評価
		温度分布測定技術開発	温度分布測定データの校正	収縮曲線評価データの校正
③ SPSシミュレーション技術の評価		シミュレーション環境整備	温度分布データによるV&V	収縮曲線データによるV&V
		カーボンの評価	炭化ケイ素の評価	混合物の評価
(4) 照射挙動評価技術 ① MD-DFTによる中性子挙動解析		手法の整備	手法の応用	手法の評価
		専門委員会開催	専門委員会開催	専門委員会開催
(5) 研究推進 ① 3D造形革新燃料製造技術のレビュー		打合せ	打合せ	打合せ
		評価・まとめ	評価・まとめ	評価・まとめ

2.2 令和5年度の成果の目標および業務の実施方法

令和5年度においては、2.1 全体計画の5つの研究項目について以下の研究開発を実施する。

2.2.1 スラリー挙動評価技術

(1) DEM-CFDによる粘性、形状安定性シミュレーションモデル開発

令和3年度に連成したスラリーのCFDとDEMのマルチフィジックスシミュレーションモデルについて、2.2.1(2)で評価したスラリーの動的特性データをもとに、スラリー挙動の予測を可能とするモデルの構築を行う。

(2) スラリーシミュレーション検証データの取得

令和3年度の検討結果をもとに、2.2.1(1)に用いる動的特性データの評価を行う。

(3) スラリーシミュレーション技術の評価

2.2.1(1)で改良したスラリーの動的特性によるDEM-CFDシミュレーションモデルのV&Vを行う。

2.2.2 積層造形評価技術

(1) DEM-CFDによる硬化挙動のシミュレーションモデル開発

令和4年度に改良した硬化挙動シミュレーションモデルについて、光透過性に対して粒子分散性の影響を評価可能とするモデルの改良を行い、硬化深度を評価可能な解析をDEM+CFDコードとして実装する。

(2) 積層造形シミュレーション検証データの取得

積層造形シミュレーション検証用データとして、3D造形における硬化挙動に関するデータを取得する。

(3) 積層造形シミュレーション技術の評価

2.2.2(2)で取得した硬化挙動データを用いて、2.2.2(1)で改良したDEM-CFDシミュレーションコードのV&Vを行う。

2.2.3 スパークプラズマ焼結評価技術

(1) FEMによるSPS温度分布評価

令和3年度に構築したCOMSOL Multiphysicsを用いた通電焼結の有限要素法(以下「FEM」と略す。)モデルについて、収縮曲線データによるモデルの改良を行うとともに、焼結工程における技術課題を明らかにする。

(2) スパークプラズマ挙動シミュレーション

令和4年度に構築したSPSのミクロシミュレーションモデルについて、粒子同士が接触して発生するジュール熱がSPS温度分布に与える影響を考慮したモデルとして構築する。

(3) SPS 検証データの取得

SPS 装置を用いて、焼結中の収縮曲線データの取得を行う。原子力機構が取得したデータを用いて収縮曲線評価データの校正を行う。

(4) SPS シミュレーション技術の評価

2.2.3(3)で取得した収縮曲線等の試験データを用いて、シミュレーションモデルの検証と V&V を行う。

2.2.4 照射挙動評価技術

(1) MD-DFT による中性子挙動解析

グラファイトおよび炭化ケイ素における中性子照射によるスエリングの評価を行うため、欠陥集合体の第一原理計算を行いその成長過程をモデル化、照射挙動評価を実施する。

(2) 機械学習技術の応用

機械学習による分子動力学計算モデルにより、欠陥の集合、成長過程シミュレーションによる照射挙動の評価を行う。令和 4 年度までに整備した機械学習分子動力学(以下、「ML-MD」と略す。)による照射挙動評価手法の改良を行う。

2.2.5 研究推進

(1) 3D 造形革新燃料製造技術のレビュー

3D プリンティングメーカー、原子力関係メーカー等による 3D 造形革新燃料製造技術に関する専門家委員会を開催し、研究成果および研究計画について検討する。

(2) 研究推進

研究者代表者の下で、各研究項目間における連携を密にとるとともに、推進会議を開催し、情報、知見および情報を共有しつつ研究を進める。

3. 令和5年度の実施内容および成果

3.1 スラリー挙動評価技術

3.1.1 DEM-CFDによる粘性、形状安定性シミュレーションモデル開発（再委託先：フローサイエンスジャパン）【R3-R5】

【R3-R4】

令和3年度は、凝集構造の形成機構を荷電粒子によるモデルから定量化することを試みた。荷電粒子によるモデルでは、電場の収束が困難なことや、ゼータ電位の影響の定量化が困難であった。また、マクロな動的特性においては分散粒子を用いた見掛け粘度評価を行ったが、既存の粘度式から得られる粘度よりも高粘度化する結果であった。

令和4年度では、ゼータ電位を組み込むポテンシャルによるモデル化を行った。また、マクロな動的特性の評価では、粒子体積率評価を改善し、妥当な見掛け粘度を評価することができた。この時、粒子の凝集性が見掛け粘度に影響を及ぼすことが確認された。

【R5】

(1) 目的

粒子分散流体において、分子間力等の粒子間相互作用が働くことで粒子が凝集状態を形成することが知られている。また、粒子が凝集状態を形成する場合、粒子分散流体でのマクロな流動的特性も変化することが知られている[3.1.1-1]。

粒子が凝集状態を形成する場合、凝集構造の内部に空隙を有するため、粒子が分散した状態の場合と比べて粘度が増加する[3.1.1-1]。そのため、流体中での凝集構造の形成や破壊を評価することは、粒子分散流体のマクロな動的特性を評価する上で重要な影響を持つ。

令和5年度は、凝集構造に関して、ゼータ電位を含むモデル化でかつ、マクロな動的特性への組み込みをやすくするためのモデルの改良を行う。マクロな動的特性に関してはより一般に見掛け粘度のせん断速度依存性やヒステリシス等の特性に着目し、スラリー敷設のためのDEM-CFDコードによる基盤技術を確立する。

(2) 現象のモデル化

① 凝集構造の形成

溶媒中の粒子は、溶媒へのカウンターイオンの放出やそれに伴い電気2重層力が働くこと、また、その働きに応じて凝集構造を形成する場合や分散構造を形成する場合があることが知られている。また、凝集構造の有無は粒子分散流体のマクロな動的特性にも影響を与えるため、これを定量化することが必要になる。

粒子の凝集に関わる相互作用力として、以下の力が知られている。

- ・ファンデルワールス力による引力
- ・電気2重層力による斥力

ファンデルワールス力は、極短距離で働く力で、電気2重層力はその外側で働き斥力として影響する。粒子から十分に離れている場合、粒子は自身の電荷と等価のカウンターイオンで覆われ

ているため、電気的には中性であり、相互作用しない。粒子は小さいため、熱揺らぎの影響を受ける。この熱拡散によって斥力層を超える場合に凝集が発生する。

本解析では、これらの現象を再現するために以下のモデルを検討した。

1) 拡散のモデル化

微小な粒子は、水中で無数の流体分子との衝突によって、ブラウン運動することが知られており、粒子の凝集をモデル化する上で重要な意味を持つことが知られている。ブラウン運動のモデル化は、粒子の平均 2 乗変位 $\langle x^2 \rangle$ に対して式 (3. 1. 1-1) でモデル化する。 D は、拡散係数で、式 (3. 1. 1-2) で表される。この式の中で、 K_b はボルツマン係数、 T は温度、 η は粘性係数、 a は粒子径である。

$$\langle x^2 \rangle = 2Ddt \quad (3. 1. 1-1)$$

$$D = \frac{K_b T}{6\pi\eta a} \quad (3. 1. 1-2)$$

2) 粒子間相互作用のモデル化

a) 引力のモデル化

粒子間の引力 $F_A(D)$ は粒子表面での原子間のファンデルワールス力で定義できる。ファンデルワールス力 $F_{vdw}(D)$ は、粒子径 R_1 、 R_2 、粒子間距離 D の場合に式 (3. 1. 1-3) でモデル化する [3. 1. 1-2]。ここで、 A はハマカー定数であり、物体固有の値として定義される。

$$F_A(D) = F_{vdw}(D) = \frac{A}{6D^2} \left(\frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} \right) \quad (3. 1. 1-3)$$

b) 斥力のモデル化

溶媒中で電荷を帯びた粒子の表面には、反対符号のイオンが集まってくる。集まったイオンにより、表面間のクーロン反発力が弱まるが、同時に浸透圧の効果により、表面間に斥力が働く。

本解析では、この電気 2 重層による斥力 $F_E(D)$ を式 (3. 1. 1-4)、式 (3. 1. 1-5) でモデル化する [3. 1. 1-2]。この式の中で、 κ^{-1} はデバイ長、 ζ はゼータ電位である。

$$F_E(D) = -\kappa \left(\frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} \right) Z \exp(-\kappa D) \quad (3. 1. 1-4)$$

$$Z = (9.22 \times 10^{-11}) \tanh^2 \left(\frac{5.4 \zeta}{103} \right) \quad (3. 1. 1-5)$$

粒子に働く力として、モデル化した引力 $F_A(D)$ および斥力 $F_E(D)$ の合力を考慮する。近距離では、分子間力による引力が作用するが、遠距離では電気 2 重層による斥力がより影響する。

令和 4 年度までの、実験結果や解析結果から溶媒の誘電率が低い場合には、ゼータ電位の直接的な観測が難しく、凝集分散の状況をこれらの物性値だけで評価することは難しいこともわかってきた。そのため、流動特性の変化のようなマクロな挙動変化と相補的に評価することも重要である。

そこで、令和 5 年度ではマイクロ・マクロの橋渡しをしやすくするために、式(3.1.1-3)の引力 $F_{vdw}(D)$ ・式(3.1.1-4)の斥力 $F_E(D)$ の取り扱いを、所定の相互作用範囲 $D \leq dl$ においてのみ一定の値 f, f' で働くものとする式(3.1.1-6)および式(3.1.1-7)を適用し、凝集性や見掛け粘度の実験結果との比較が容易でシンプルなモデル化を行った。

$$F_A(D) = f (D \leq dl), 0 (D > dl) \quad (3.1.1-6)$$

$$F_E(D) = f' (D \leq dl), 0 (D > dl) \quad (3.1.1-7)$$

② 見掛け粘度評価

粒子分散流体は、凝集構造の有無にかかわらず、粒子の影響に起因して見掛け粘度が増加することが知られている[3.1.1-3][3.1.1-4][3.1.1-5]。令和 4 年度は、粒子-流体間の相対速度に着目して、適切な粒子体積率を評価することで高粘度化の問題が解消され、Krieger-Dougherty 式等で見積もられる粘度と概ね傾向が一致する結果が得られた。また、粒子径の変更、溶媒粘度の変更等、条件を変えた検証も行い、同様の傾向が得られることを確認した。令和 5 年度ではより一般的に見掛け粘度のせん断速度依存性やヒステリシス等の動的特性に着目し、スラリー敷設のための基盤技術を確立する。

a) 手法

令和 4 年度に改良した粒子体積率評価に基づき以下の連続の式(3.1.1-8)および運動方程式(3.1.1-9)から流動場の計算を行った。運動方程式の右辺第 4 項は粒子からの流動抵抗を表し、抵抗係数は式(3.1.1-10)の Ergun 式に基づき評価した。 \mathbf{u} は流体速度、 $\overline{\mathbf{u}_i}$ は粒子の平均速度、 ρ は流体密度、 μ は流体粘度、 \mathbf{g} は重力加速度、 ν は動粘度、 λ は平均粒子径、 VF_p は粒子体積分率、 F_d は流体と粒子間の相対速度で生じる抵抗を表し、 α は定数 150、 β は定数 1.75 である。

粒子の運動は式(3.1.1-11)で表され、 \mathbf{u}_i は個々の粒子速度、 γ は球に相当する抵抗が入る。これらにより流体-粒子間の相互作用が考慮される。

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0 \quad (3.1.1-8)$$

$$\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + (\mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{u} = -\frac{1}{\rho} \nabla P + \nu \nabla^2 \mathbf{u} + \mathbf{g} - F_d \cdot (\mathbf{u} - \mathbf{u}_p) \quad (3.1.1-9)$$

$$F_d = \frac{\alpha \mu \nu F_p}{\lambda^2 \rho (1 - VF_p)^3} + \frac{\beta}{\lambda (1 - VF_p)^3} |\mathbf{u}_f - \mathbf{u}_p| \quad (3.1.1-10)$$

$$\frac{d\mathbf{u}_i}{dt} = -\frac{1}{\rho_p} \nabla P + \mathbf{g} + \beta (\mathbf{u}_f - \mathbf{u}'_i) |\mathbf{u}_f - \mathbf{u}'_i| \frac{\rho}{\rho_p} + \frac{\mathbf{F}_i}{m_i} \quad (3.1.1-11)$$

b) 粒子間力の付与

粒子の凝集化にあたり仮想的な粒子間力を与える。見掛け粘度の評価においては単純にある距離から一定の力を与えるものとする。この簡便なモデル化により凝集、分散の効果が動的に変化する際の見掛け粘度に及ぼす影響を確認する。凝集、分散によるクラスタの変化はクラスタ内の粒子数で色付けすることで確認する。また、初期で形成されたクラスタにおける粒子数が動的に変化しない場合（静的クラスタ）の影響も確認する。

(3) 解析結果

① 凝集分散

1) 斥力の大きさと凝集性について

まず、式(3.1.1-6)における粒子間の引力の大きさを $F_E(D) = 1e-11$ Nに固定し、式(3.1.1-7)における粒子間の斥力の大きさを $F_E(D) = 1e-11$ N , $5e-11$ N , $7.5e-11$ N と系統的に変化させた場合の計算結果を示す。この結果では、斥力の値が小さい $1e-11$ N では高い凝集性が確認されるが、それ以外のケースでは凝集性が低下していることが確認できる(図 3.1.1-1)。

また、実験結果においても、pH 6 より小さい場合、降伏応力の値が小さいことが確認された(図 3.1.1-2)。引力の大きさは、粒子間のファンデルワールス力で物体固有の値であることから、pH と降伏応力の関係は粒子の電気 2 重層力による斥力と凝集性に関する情報を持ち、pH 6 以下の領域では、粒子間の斥力が大きく熱拡散によって斥力層を超えることができないため、ほとんど凝集していないものと解釈される。また、pH 6 より大きな領域から急激に凝集性が増加する傾向がみられ、粒子間の斥力が低減し、ある閾値未満の条件で凝集が顕著になる傾向は、解析結果の傾向と定性的に一致する。

② 見掛け粘度評価

令和 4 年度までの解析結果から、見掛け粘度の評価には粒子の凝集体としてのクラスタの形成とせん断流による解砕の影響が大きいことが分かっている。そこで、令和 5 年度は、せん断速度の上昇により見掛け粘度が低減する実験結果やせん断速度の加速時と減速時で異なる見かけ粘度を示す動的特性の実測傾向を再現するため、クラスタの形成に第一義的に寄与する粒子間の引力 $F_A(D)$ (式(3.1.1-6))のみを考慮し、熱拡散によるクラスタ形成の閾値の効果を持つ粒子間の斥力 $F_E(D)$ (式(3.1.1-7))はゼロとして計算負荷を低減し、多数の解析ケースを実施する方針とした。

1) 粒子間力(引力)によるクラスタと見掛け粘度の関係について

粒子体積率およびせん断速度に応じた見掛け粘度評価を平面ポアズイユ流で確認した(図 3.1.1-3)。流体および粒子の物性値を表 3.1.1-1~表 3.1.1-2 に示す。①凝集分散解析では、粒子径を $1 \mu\text{m}$ とし、式(3.1.1-3)によるファンデルワールス力評価と同等の $F_E(D) = 1e-11$ N の粒子間引力を設定した。これに対して、②見かけ粘度評価では、粒子径を実測に合わせて $4 \mu\text{m}$ および $20 \mu\text{m}$ としたため、同様に式(3.1.1-3)で粒子間引力を評価し、 $F_E(D) = 1e-9$, $1e-10$ N の 2 ケースを解析することとした。粒子体積率 25 %は既に実測と同様の傾向を示すことを令和 4 年度に確認していたが、17.5 %においても実測と同様の傾向を示すことを確認した(図 3.1.1-

4)。粒子体積率が下がると低せん断速度域での粘度上昇の勾配が若干緩やかになる傾向があり、シミュレーションでも同様の傾向を確認した。また、次節動的特性の粘度評価での実測値との比較のため粒子径 $4 \mu\text{m}$ においても同様の解析を実施し、低せん断速度域で粘度が上昇することを確認した (図 3.1.1-5)。なお、粒子径 $4 \mu\text{m}$ の実測については、粒子体積濃度 $\phi=40 \text{ vol}\%$ では高いせん断速度で装置が不安定になり見掛け粘度が計測できなかったため、 $\phi=32.3 \text{ vol}\%$ かつ計測できたせん断速度範囲の見掛け粘度実測結果を表示している。つまり、低せん断速度域の粘度上昇は粒子径によらず同様の傾向を示すことを確認した。

また、クラスタが見掛け粘度に与える影響を確認するため、初期で形成されたクラスタの数を固定とする条件 (静的クラスタ) で同様の解析を行った。静的クラスタにおいても低せん断速度域で同様に高粘度化が確認でき、クラスタ内粒子数の増減よりもクラスタそのものの存在が粘度のせん断速度依存性を示す結果となった (図 3.1.1-6)。

また、図 3.1.1-7 に低せん断速度と高せん断速度におけるクラスタの軌道を示す。低せん断速度は蛇行する結果となっており、同じ距離を移動させるにも余分なエネルギーを消費していると推察できる。

2) 見掛け粘度の動的特性

非ニュートン粘度特性の一つに粘度の時間依存性が知られている [3.1.1-7]。せん断速度の加減速の過程で見掛け粘度が上昇、下降するチクソトロピー性とその逆のレオペキシー性があり、敷設工程での塗膜の安定化においてその特性を把握することは重要である。ここでは実測での傾向と解析においてどのような条件が揃うと時間依存性が発現するかについて検討を行った。

図 3.1.1-8 に実測の結果を示す。粒子は $4 \mu\text{m}$ で 20% 、 32% では時間依存性は見られないが 40% でごく僅かにチクソトロピー性が現れている。ただ、これは各せん断速度を一定に保った状態で十分時間が経過した時の傾向であり、ごく短時間では見掛け粘度は変化しているものと推察される。

解析においても時間依存性が現れる原因についていくつかの条件で検討した。解析では図 3.1.1-9 の流路にて速度を徐々に上げ、後半は同じ勾配で速度を下げることでせん断速度の時間変化を取り扱う。表 3.1.1-3 に各解析条件、図 3.1.1-10～図 3.1.1-14 にせん断速度とせん断応力のグラフをプロットした。この図の勾配が見掛け粘度に相当する。また、それぞれの凝集状態を図 3.1.1-15～図 3.1.1-19 に示す。case A では距離 $4.0\text{e-}7 \text{ m}$ の範囲で粒子間力 $1.0\text{e-}9 \text{ N}$ を与えた条件で、後半の速度下降時にせん断応力が十分下がらない、つまり、レオペキシー性を示す結果となった。クラスタの粒子数分布を表す図 3.1.1-15 を見ると序盤より終盤で大きなクラスタが形成されていることがわかる。一方、case B のように力を働かせる距離を $4.0\text{e-}12 \text{ m}$ と極端に短くすると、クラスタが形成しづらくなり、時間依存性は見られない (図 3.1.1-16)。case C ではクラスタの粒子数を固定化した条件 (静的クラスタ) では僅かに時間依存性は見られるものの影響は軽微である (図 3.1.1-17)。このケースではクラスタの配向に特徴が現れ、速度分布に沿った方向にクラスタが揃う。case D では摩擦力を強く働かせることにより強いレオペキシー性が現れた (図 3.1.1-18)。これは速度差の異なる粒子が接触すると離れにくくなりクラスタの凝集が進むためと考えられる。case E では予め初期でまとまりのある大きなクラスタを形成した

状態から始め、力を働かせる距離を case B 同様に短くした (図 3.1.1-19)。この場合は序盤ではクラスタの影響で全体的にせん断応力が高いが、後半には多くのクラスタが崩れ、見掛け粘度が低くなる。つまり、チクソトロピー性が現れる。これらの結果からクラスタの大きさ、有無が見掛け粘度に及ぼす影響が確認され、時間依存性はクラスタの時間変化と明確な相関が示唆された。

これまでのクラスタの粒子数増減と見掛け粘度との相関を見るとクラスタの大きさそのものが見掛け粘度に影響を及ぼしている傾向にあった。クラスタが大きくなると流路内の速度分布は通常の層流時のような分布を保持することが難しく、結果として流体の運動量がクラスタを回転もしくは変形させるのに使われることで見掛け粘度の上昇を引き起こしている可能性が考えられる。図 3.1.1-20 にその模式図を示す。

クラスタ周りのせん断速度を

$$\dot{\gamma} = \frac{\Delta u}{l} \quad (3.1.1-12)$$

とすると、速度差は、

$$\Delta u = \dot{\gamma} l \quad (3.1.1-13)$$

で表される。ここで、 l はクラスタの大きさを表し、質量は流体、粒子で同じものとする。

クラスタの姿勢を変えるのに必要な運動量と流体の運動量の比を考えると、クラスタの姿勢を変えるに必要な運動量が支配的となる条件は以下となる。

$$\frac{\Delta u}{u} = \frac{\dot{\gamma} l}{u} > 1 \quad (3.1.1-14)$$

一方、流路全体でのせん断速度を平面ポアズイユ流れから (図 3.1.1-21)

$$\dot{\gamma} \sim \frac{u_{max}}{L/2} = \frac{3u}{L} \quad (3.1.1-15)$$

で近似し、式を整理すると、

$$l > \frac{1}{3} L \quad (3.1.1-16)$$

となる。流路幅に対しある程度クラスタが大きくなるとその姿勢を整えるための運動量が必要となる。図 3.1.1-22 にその模式図を示す。つまり、せん断速度依存性は見方を変えると流路幅に占めるクラスタの大きさが影響していると解釈することもでき、この観点はこれまでの解析の傾向に一致する。

改めて低せん断速度と高せん断速度でのクラスタの様子を比べると (図 3.1.1-23)、低せん断速度で流路幅に対し、大きなクラスタが占める割合が多いことが確認できる。

これらの考察から敷設時のスキージ隙間と粒子径のバランスも敷設性を考慮する上で重要であることがわかる。

3) スキージによる敷設

代表的な条件にてスキージによる敷設の解析を実施した。解析条件および敷設条件を表 3.1.1-4～表 3.1.1-5 に示す。図 3.1.1-24 に標準的な表面張力における解析結果を示す。標準的な表面張力では、安定した塗布が行われていることがわかる。一方、粉末濃度が高まると表面を占める液体の寄与が小さくなると考えられるため、表面張力を弱めた場合の解析を実施した。解析結果を図 3.1.1-25 に示す。スキージ下のスラリーが一部空気を巻き込むことで、塗布が不安定となり、敷設面に液切れを引き起こしていることがわかる。

また、光造形法では、造形物の構造に従って、光照射されて硬化したスラリー面と光照射されず未硬化のスラリー面が敷設面に発生し、いずれも同じ膜厚で敷設を行う必要がある。そこで、粒子径、スキージ隙間、速度を揃えた条件（表 3.1.1-6～表 3.1.1-7）にてスキージによる敷設面を固定面および未硬化積層面としたケースを解析し、その影響を確認した。解析上、固定面は敷設されるスラリーからの圧力やせん断力で変形や移動を起こさない面であるのに対して、未硬化積層面は固定面の上にスキージ隙間と同じ膜厚（ $50\mu\text{m}$ ）でスラリーが配置され、敷設されるスラリーと混合、流動して相互作用する。敷設面が固定面であれば安定してスキージ隙間（ $50\mu\text{m}$ ）と同程度の膜厚が形成される（図 3.1.1-26）。他方で、未硬化積層面を敷設面として設定したケースでは未硬化積層面を乱しながら膜厚が大幅に増幅し、スキージ隙間の倍以上の $100\sim 120\mu\text{m}$ 程度の膜厚となった（図 3.1.1-27）。解析から未硬化積層面における敷設の厚み制御が非常に難しいことがわかる。

(4) まとめ

① 凝集性評価

ゼータ電位を含むモデル化でかつ、マクロな動的特性への組み込みを行いやすくするため、引力・斥力の大きさおよび相互作用範囲だけのシンプルなモデルとする改良を行った。カウンターイオンの放出に伴う斥力の増大は、凝集性に影響し斥力が閾値を下回る状況では、凝集が顕著になる傾向が確認された。

しかし、凝集性について溶媒の誘電率が小さいケースでは、ゼータ電位の測定が難しい等、実験での難しさもあり、凝集性に関して流動特性等のマクロな視点から相補的に検討することも重要である。

② 見掛け粘度評価

平面ポアズイユ流における圧損から見掛け粘度の評価を行った。体積率 17.5 %では 25 %に比べ全体的に粘度が下がり、低せん断速度域での上昇が緩やかな傾向にあり実測と同様の傾向を示した。また、粒子径 $4\mu\text{m}$ の場合でも同様の傾向を示し、粒子径によらず低せん断速度で粘度が上昇することを確認した。クラスタの粒子数が変動しない静的クラスタの解析では同様に低せん断速度域での粘度上昇が確認でき、クラスタそのものが粘度に寄与していることが示唆された。

見掛け粘度の動的特性として時間依存性に着目し、平面ポアズイユ流の解析で加速、減速による粘度変化を確認した。クラスタが形成されないケースでは加速、減速ともにせん断速度-せん断応力の勾配（つまり、見掛け粘度）は変化が見られないが、クラスタが形成される際には見掛

け粘度が上昇した。減速時に粘度が上昇する場合はレオペキシー性と呼ばれ、大きなクラスタが増えていることを確認した。初期段階で大きなクラスタを形成した上で、力が及ぶ範囲を狭め崩れやすくしたケースでは減速に向かって粘度が下降し、チクソトロピー性を示した。つまり、クラスタ形成の有無が見掛け粘度に大きく関わることを確認した。それぞれの解析結果の考察より流路幅に対するクラスタの大きさが全体の流動性に関わると考えられ、安定した敷設の条件を決める上で粒子径、スキージ隙間の条件は重要と考えられる。

スキージによる敷設の解析では粒子の高充填率より表面張力の効果が弱まると仮定した場合で液切れが起こることを確認した。また、未硬化部積層面への敷設では膜厚が大幅に増幅し、厚みの制御が困難であることが確認できた。

スラリーの粒子特性から見掛け粘度の予測を確立し、その妥当性を確認した。この技術によりスラリー敷設までの解析が行えることを確認し、適切な敷設条件を解析で検討できることを確認した。

参考文献

- [3.1.1-1] 菰田 悦之, 粒子分散液塗布膜の乾燥に伴う粒子充填過程, *The Micromeritics*, 61 (2018) 21-27.
- [3.1.1-2] S. Wu, Y. Chen, Y. Zhu, P. Zhang, A. Scheuermann, G. Jin, W. Zhu, Study on filtration process of geotextile with LBM-DEM-DLVO coupling method, *Geotextiles and Geomembranes*, 49 (2021) 166-179.
- [3.1.1-3] I. M. Krieger, T. J. Dougherty, A mechanism for non-Newtonian flow in suspensions of rigid spheres, *Transactions of the Society of Rheology*, 3 (1959) 137-152.
- [3.1.1-4] R. Simha, A treatment of the viscosity of concentrated suspensions, *Journal of Applied Physics*, 23 (1952) 1020-1024.
- [3.1.1-5] D. Quemada, Rheology of concentrated disperse systems and minimum energy dissipation principle, *Rheol Acta*, 16 (1977) 82-94.
- [3.1.1-6] 小野木 重治, レオロジー要論, 槇書店, 1968年.

表 3.1.1-1 流体物性値

粘度 (Pa·s)	0.0589
比重	1.1

表 3.1.1-2 粒子物性値

粒子径 (μm)	20
比重	2.261
粒子間力 (N)	1.0e-10, 1.0e-9
力を与える距離 (m)	2.0e-6

表 3.1.1-3 解析条件 (case A ~ case E)

ケース	粒子径 d (m)	粒子体積率 ϕ (%)	粒子間力 f (N)	力を与える距離 dl (m)	備考
case A	4e-6	25	1.0e-9	4e-7	標準
case B	4e-6	25	1.0e-9	4e-12	クラスタ化を抑制
case C	4e-6	25	-	-	静的クラスタ
case D	4e-6	25	1.0e-9	4e-7	摩擦係数 0.7
case E	4e-6	25	1.0e-9	4e-12	初期クラスタを粗大化

表 3.1.1-4 解析条件 (sq A ~ sq B)

ケース	d (m)	ϕ (%)	f (N)	dl (m)	表面張力 (J/m^2)	備考
sq A	20e-6	40	1.0e-9	2e-6	3.0e-2	標準
sq B	20e-6	40	1.0e-9	2e-6	3.0e-4	表面張力 1/100

表 3.1.1-5 敷設条件 (sq A ~ sq B)

スキージ速度 (m/s)	スキージ隙間 (μm)
0.15	100

表 3.1.1-6 解析条件 (sq C ~ sq D)

ケース	d (m)	ϕ (%)	f (N)	d1 (m)	敷設面
sq C	40e-6	35	1.0e-9	4e-6	固定面
sq D	40e-6	35	1.0e-9	4e-6	未硬化積層面

表 3.1.1-7 敷設条件 (sq C ~ sq D)

スキージ速度 (m/s)	スキージ隙間 (μ m)
0.005	50

引力 $1e-11$

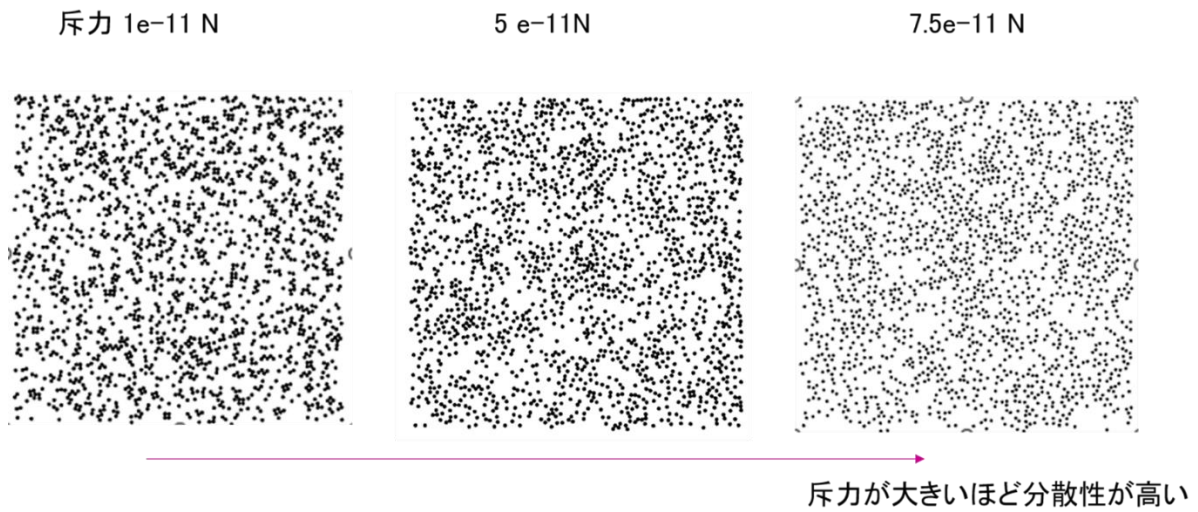


図 3. 1. 1-1 斥力の大きさと凝集特性の関係

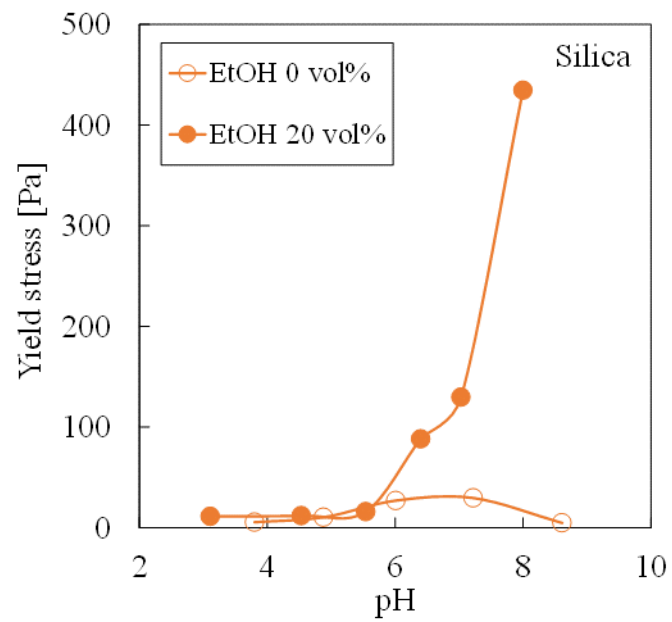


図 3. 1. 1-2 溶媒 pH 濃度と降伏応力の関係

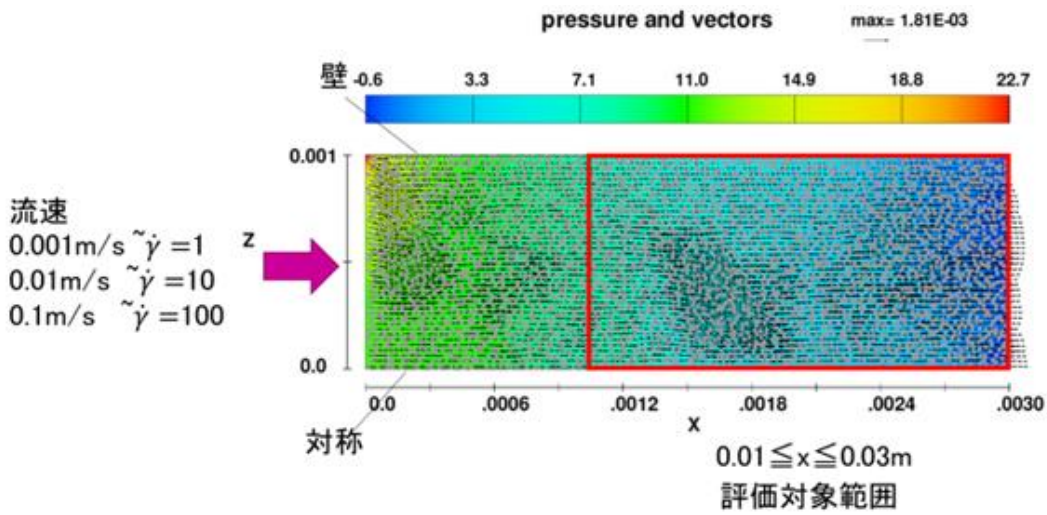


図 3. 1. 1-3 平面ポアズイユ流 解析条件

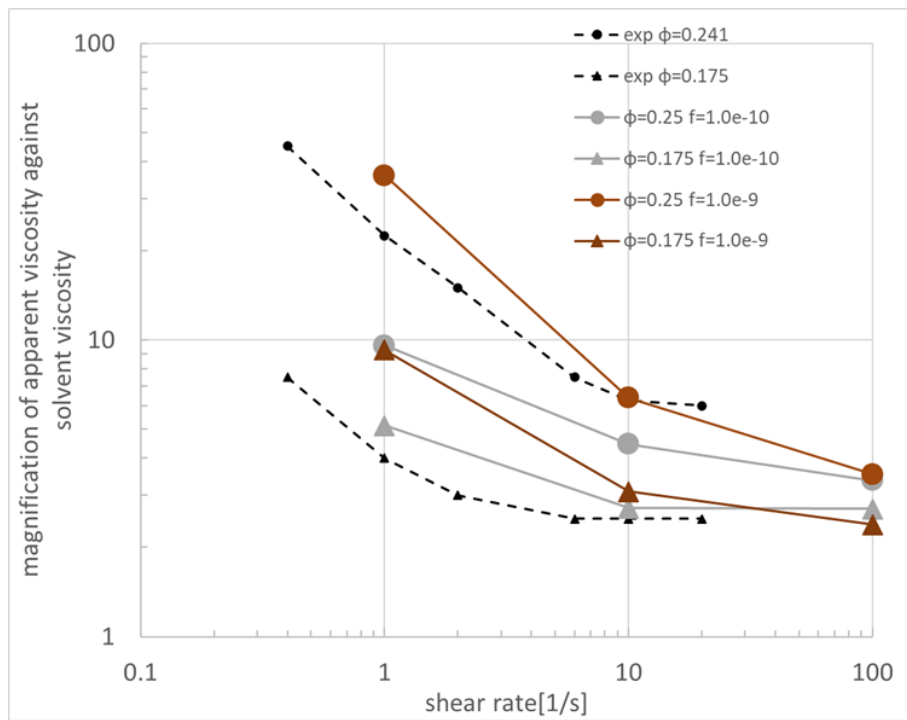


図 3. 1. 1-4 せん断速度と見掛け粘度 (実測およびシミュレーション) 粒子径 20 μ m

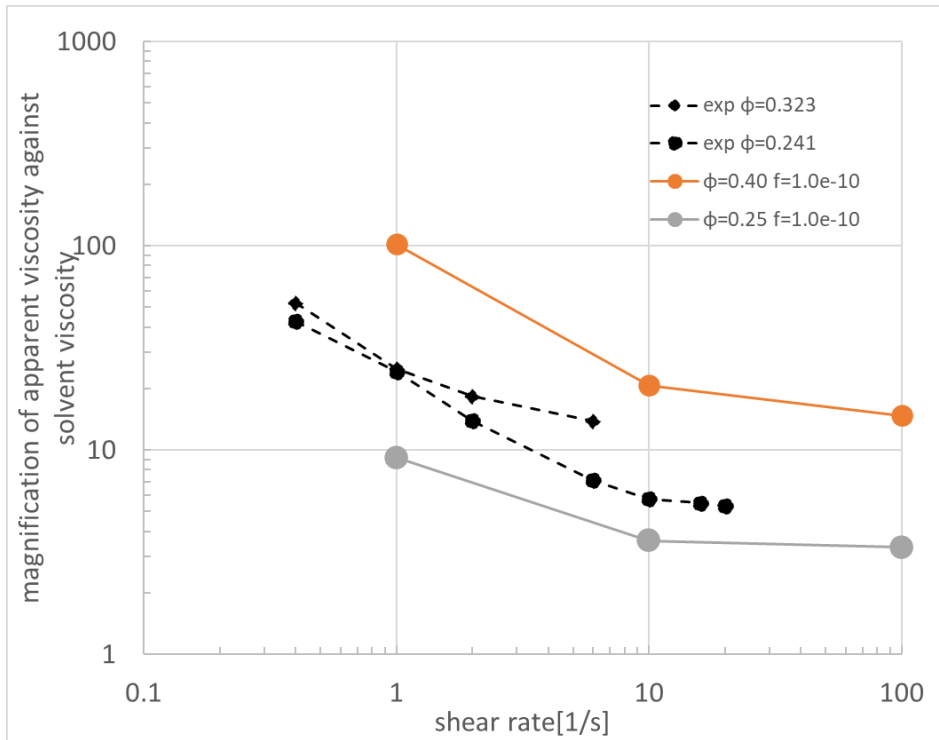


図 3. 1. 1-5 セン断速度と見掛け粘度（実測およびシミュレーション）粒子径 4 μm

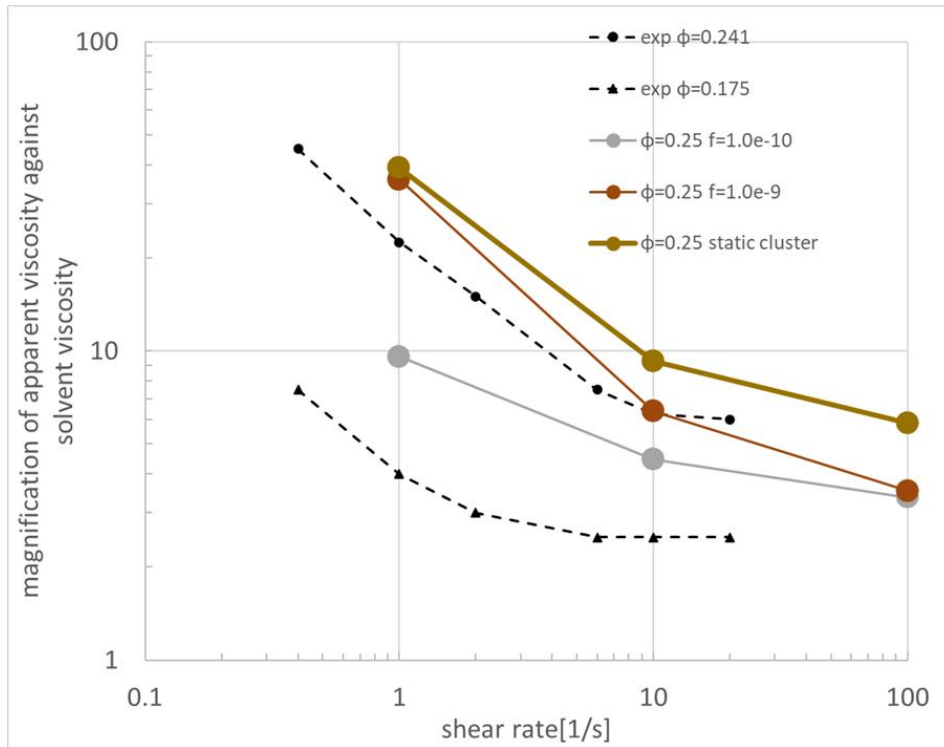
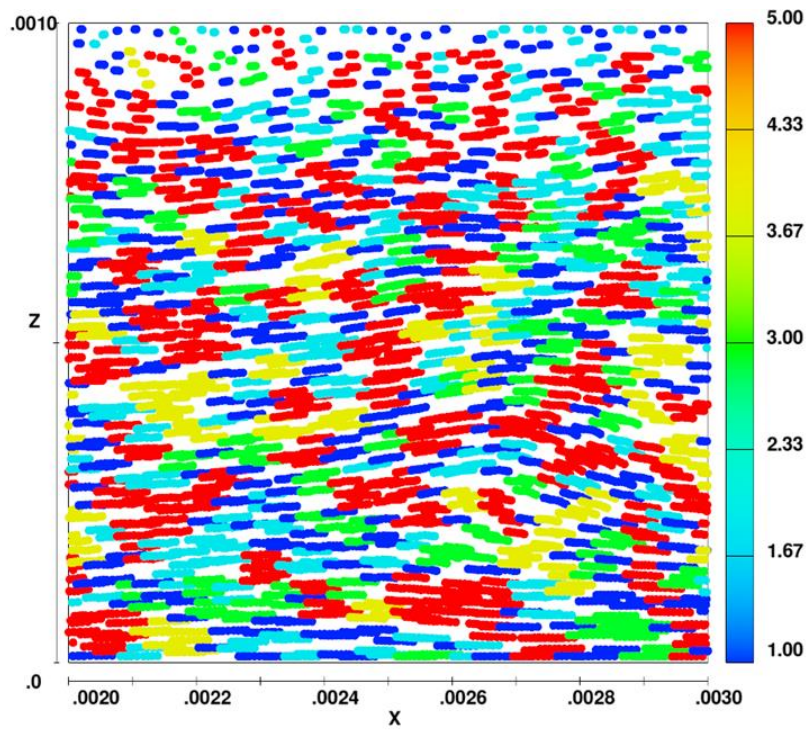
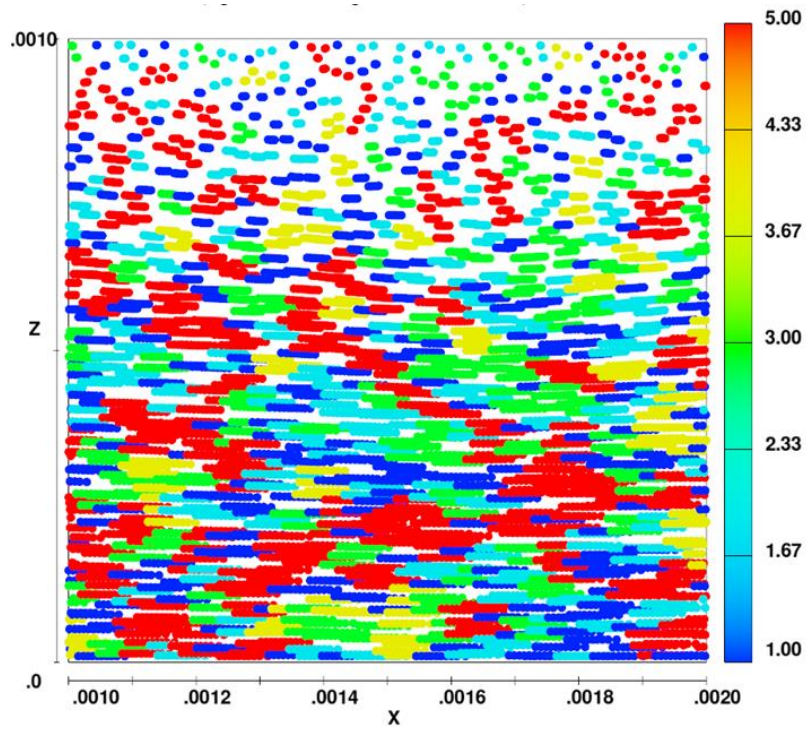


図 3. 1. 1-6 セン断速度と見掛け粘度（実測およびシミュレーション）粒子径 20 μm
静的クラスタとの比較

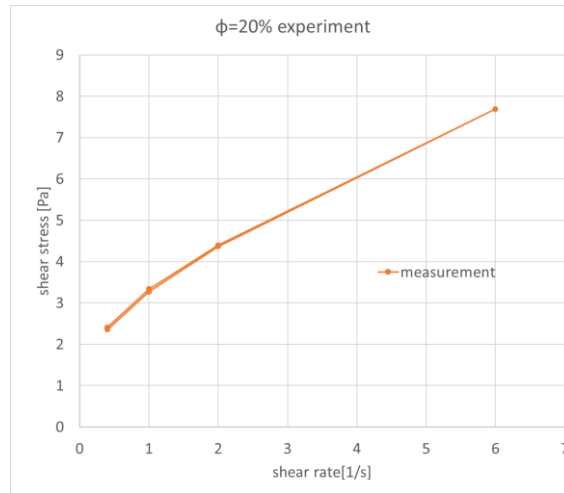


(a) せん断速度 1.0 (1/s)

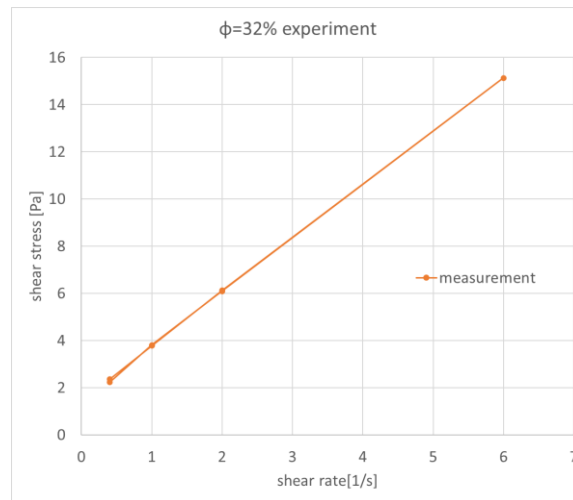


(b) せん断速度 100.0 (1/s)

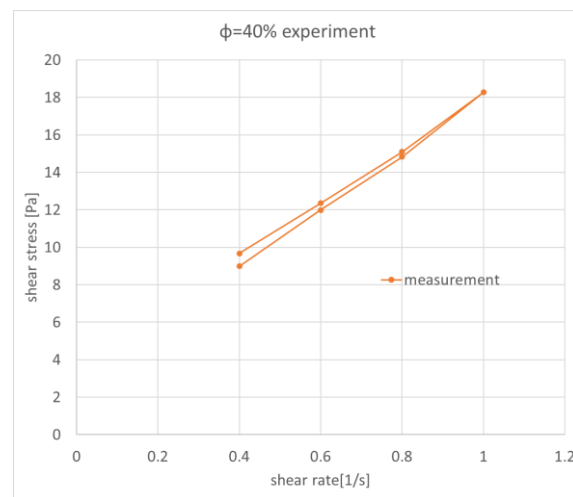
図 3.1.1-7 クラスタにおける粒子数コンター



(a) 粒子体積率 20 %



(b) 粒子体積率 32 %



(c) 粒子体積率 40 %

図 3.1.1-8 粒子径 4 μm スラリー せん断速度-せん断応力 (実測値)

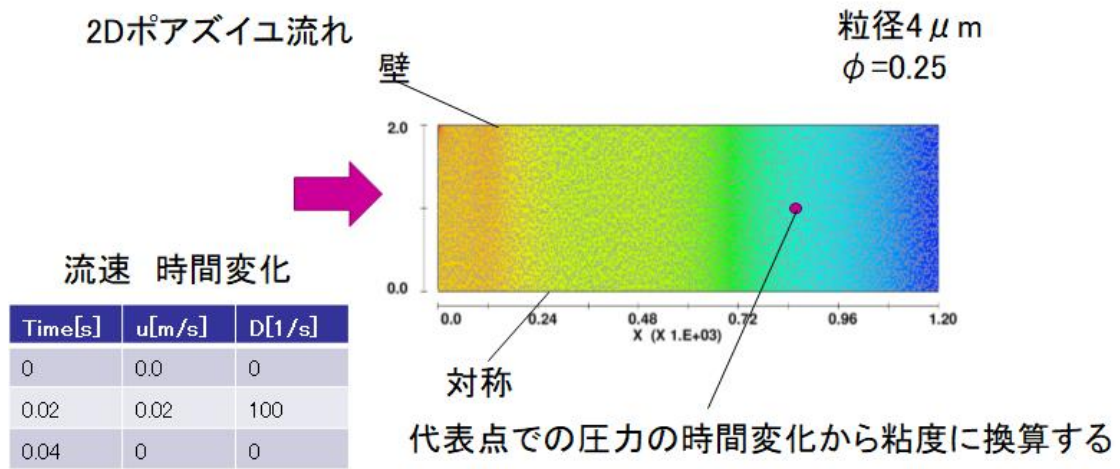


図 3. 1. 1-9 平面ポアズイユ流（時間変化有り） 解析条件

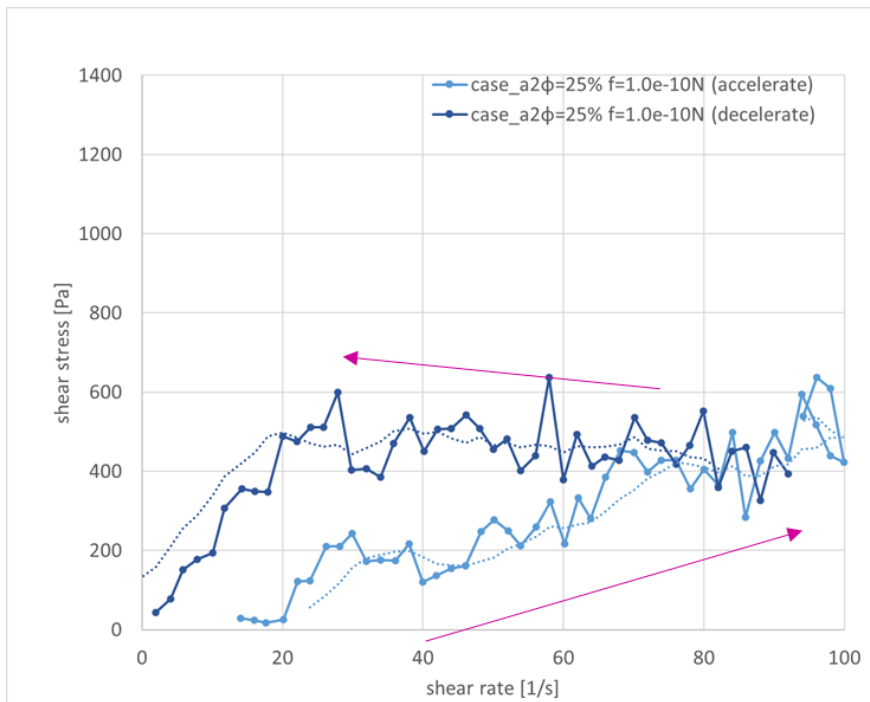


図 3. 1. 1-10 case A セン断速度とせん断応力

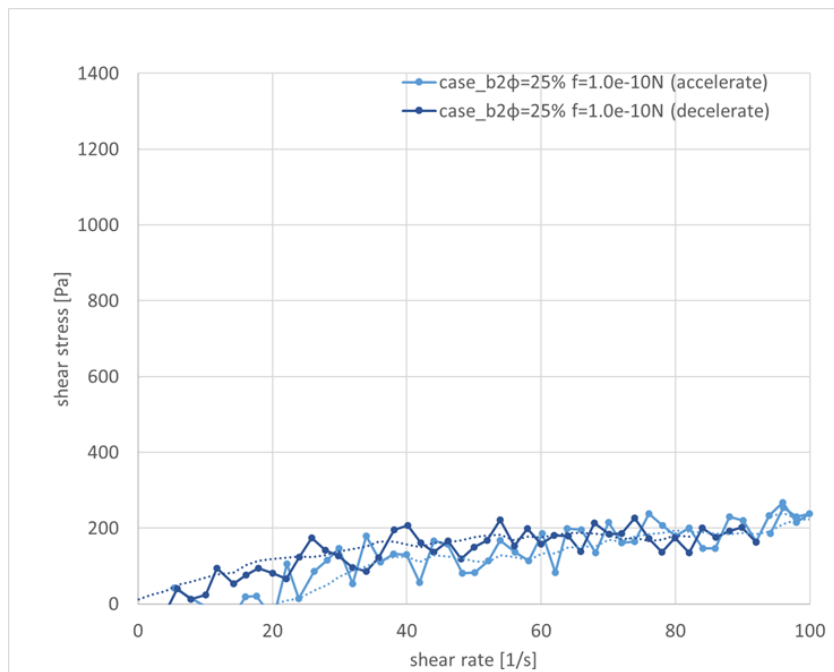


図 3. 1. 1-11 case B セン断速度とせん断応力

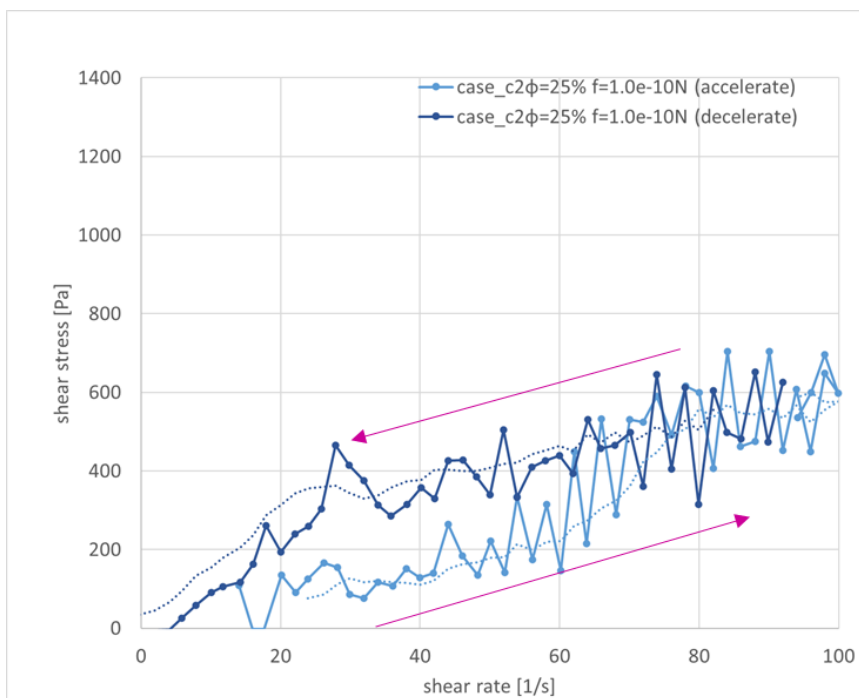


図 3. 1. 1-12 case C セン断速度とせん断応力

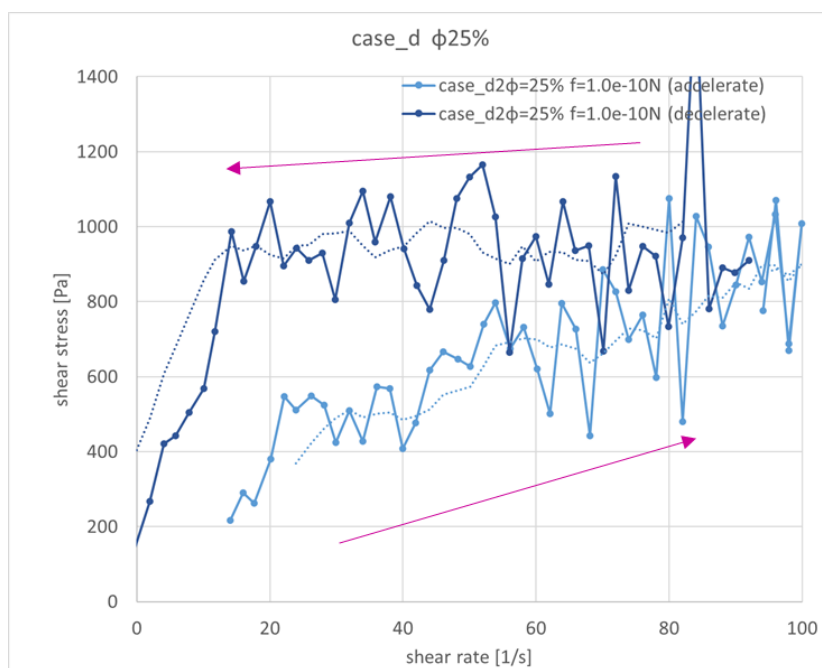


図 3. 1. 1-13 case D セン断速度とせん断応力

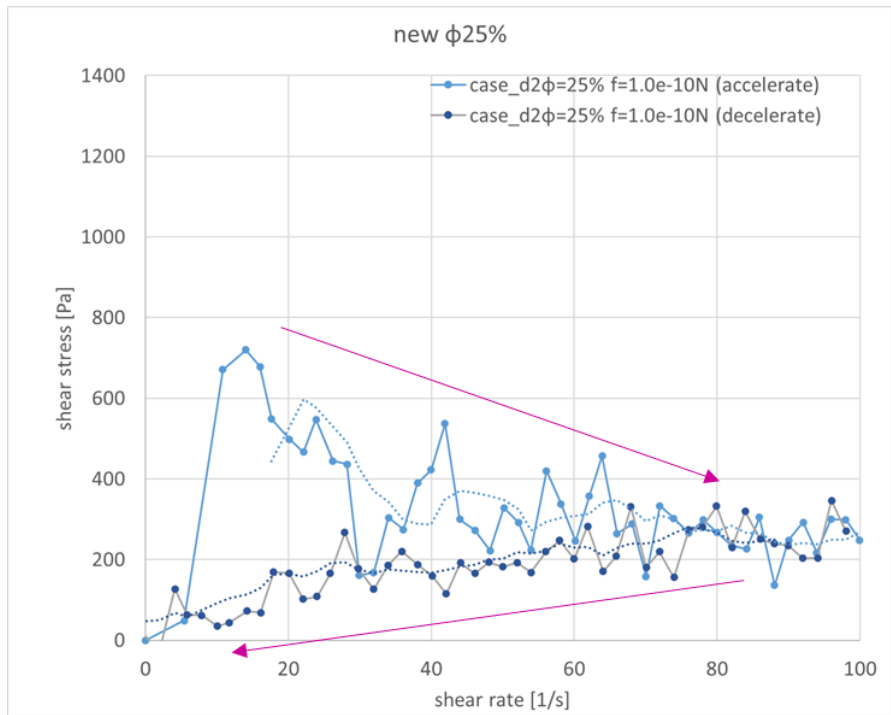
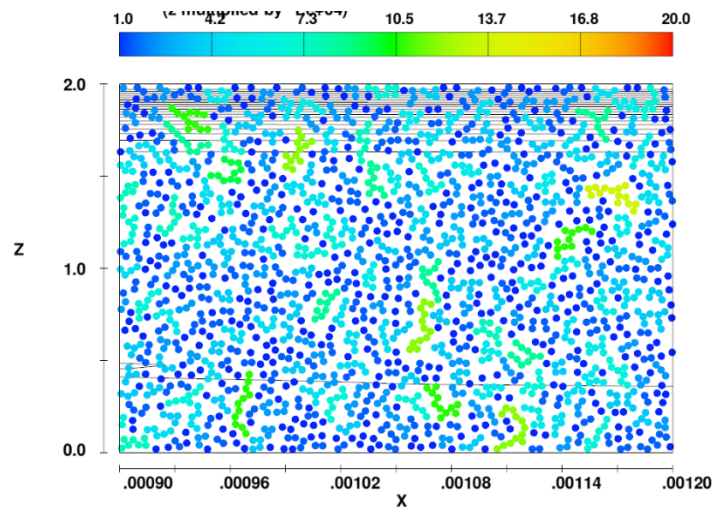
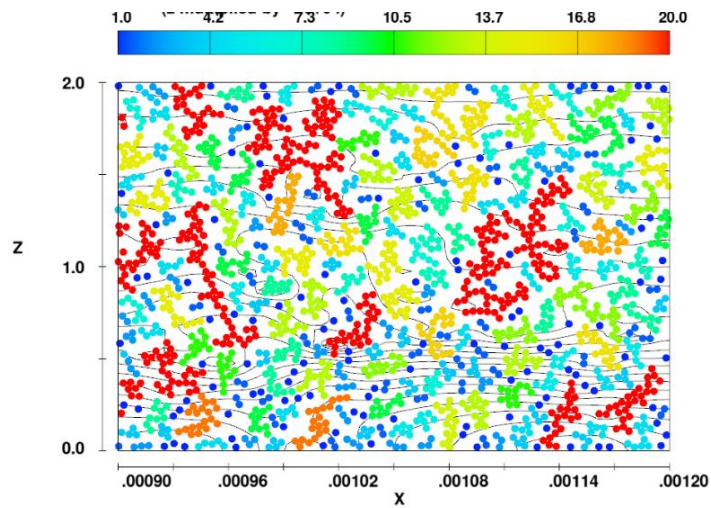


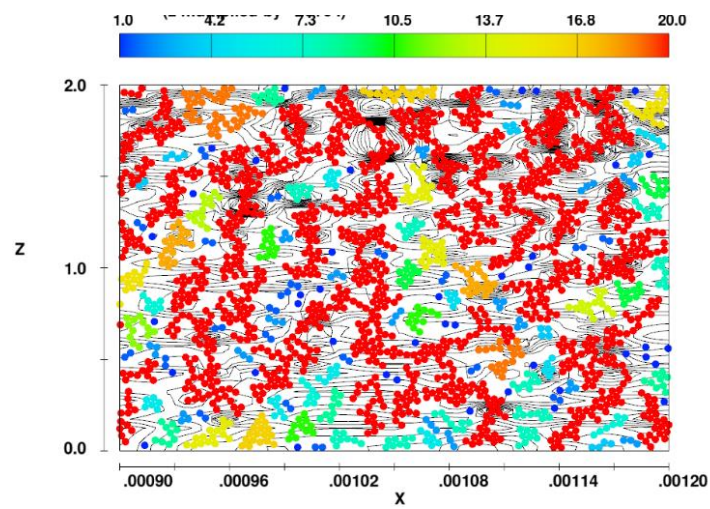
図 3.1.1-14 case E セン断速度とせん断応力



(a) 序盤

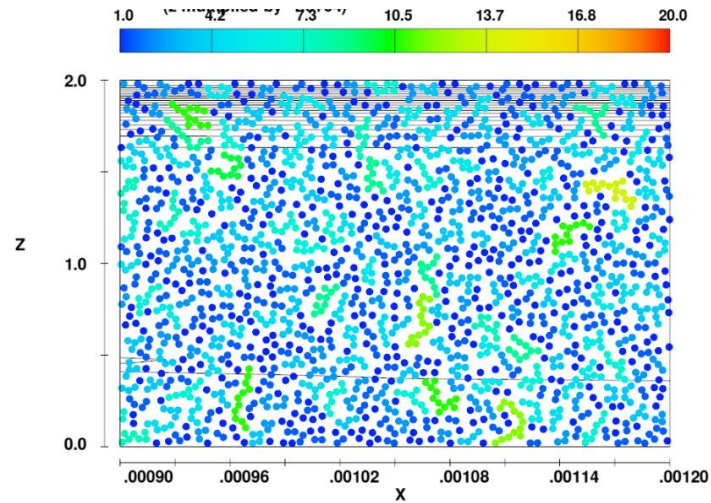


(b) 中盤

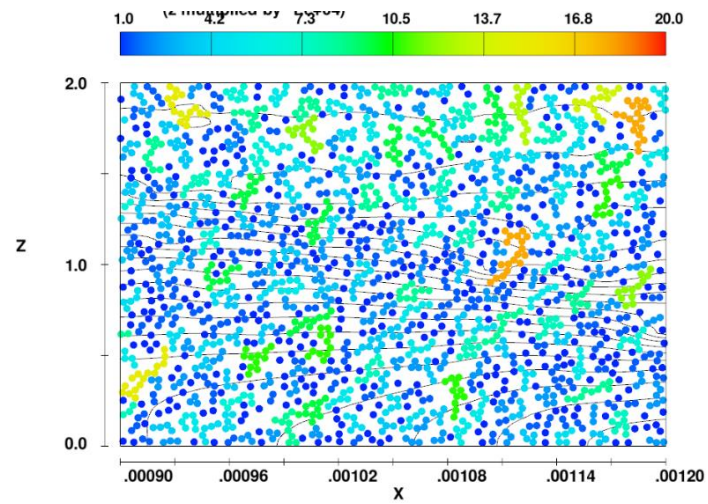


(c) 終盤

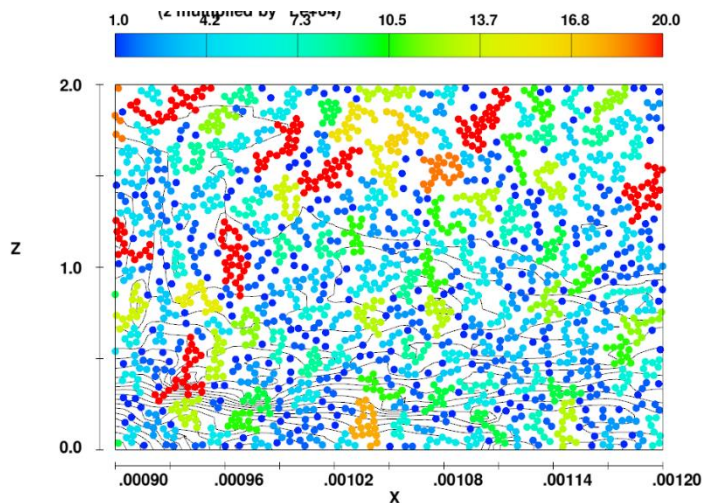
図 3.1.1-15 case A クラスタにおける粒子数カウンター 時間変化



(a) 序盤

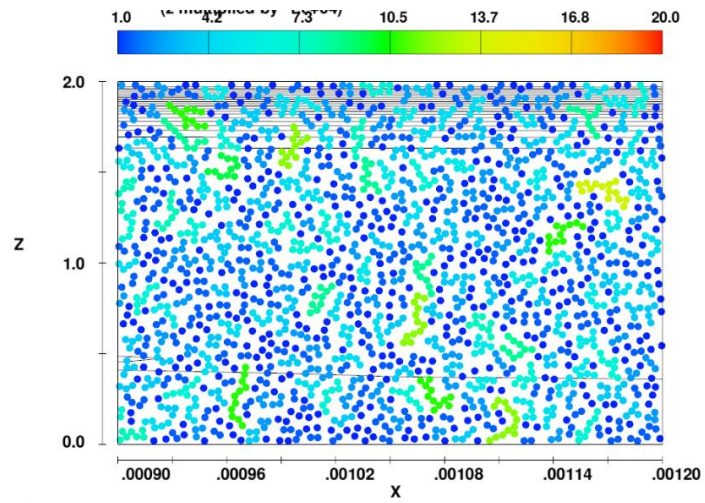


(b) 中盤

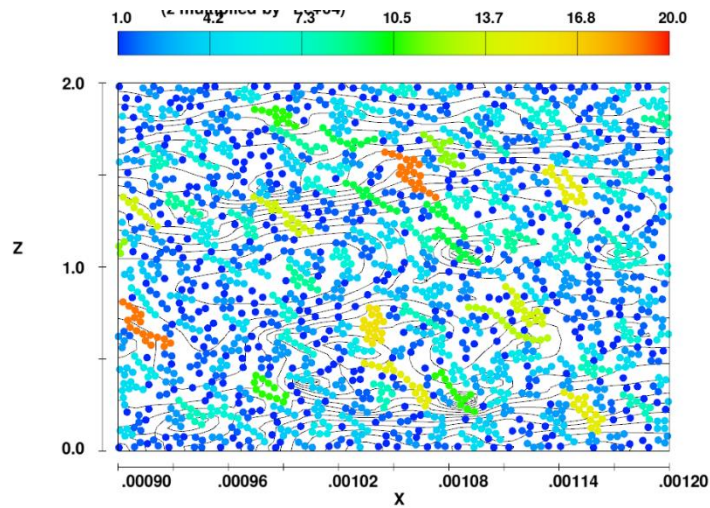


(c) 終盤

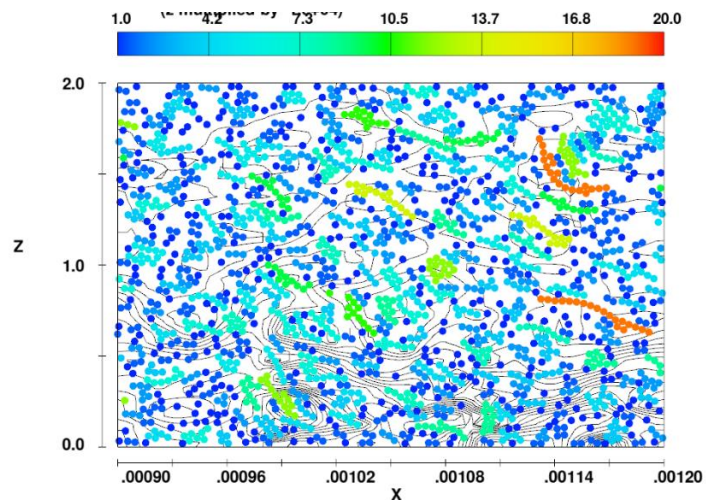
図 3.1.1-16 case B クラスタにおける粒子数コンター 時間変化



(a) 序盤

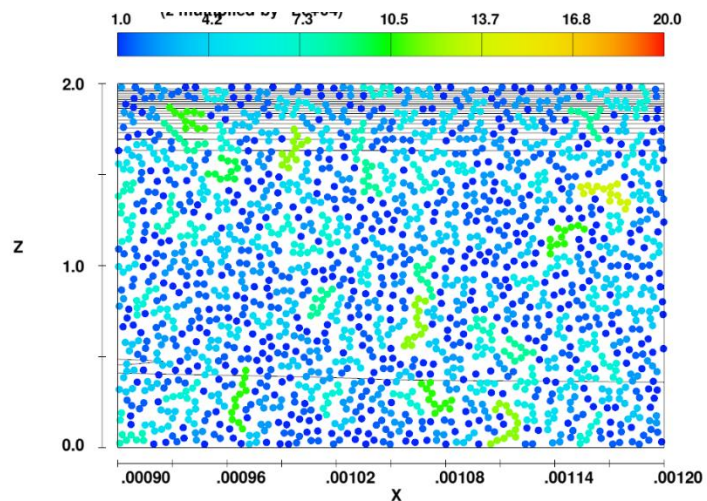


(b) 中盤

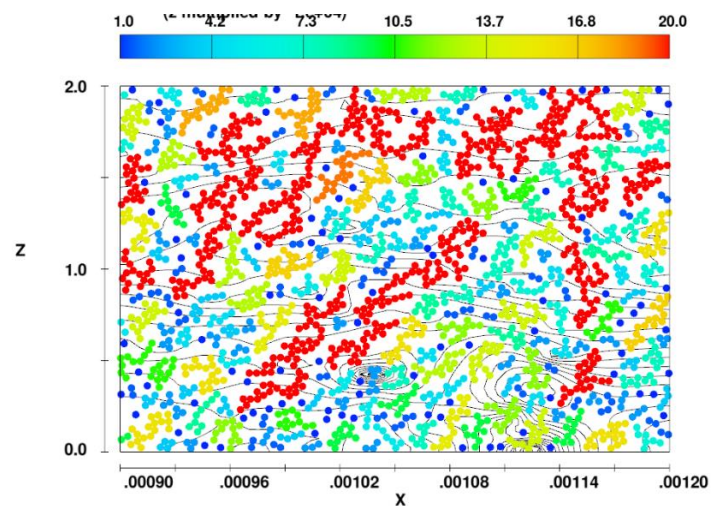


(c) 終盤

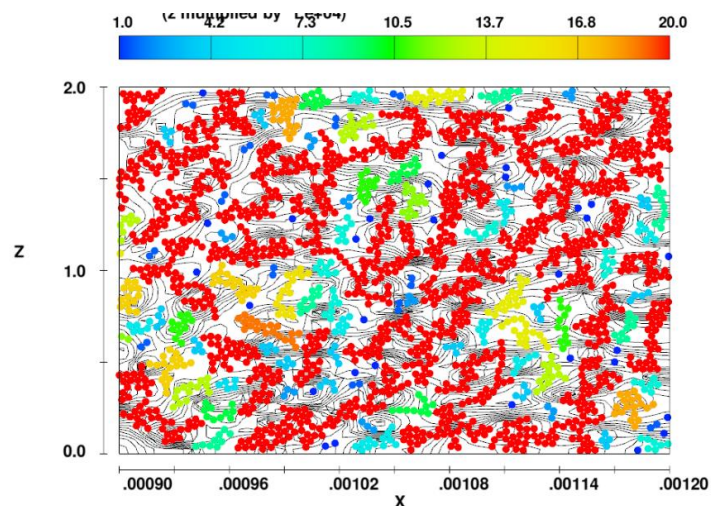
図 3.1.1-17 case C クラスタにおける粒子数カウンター 時間変化



(a) 序盤

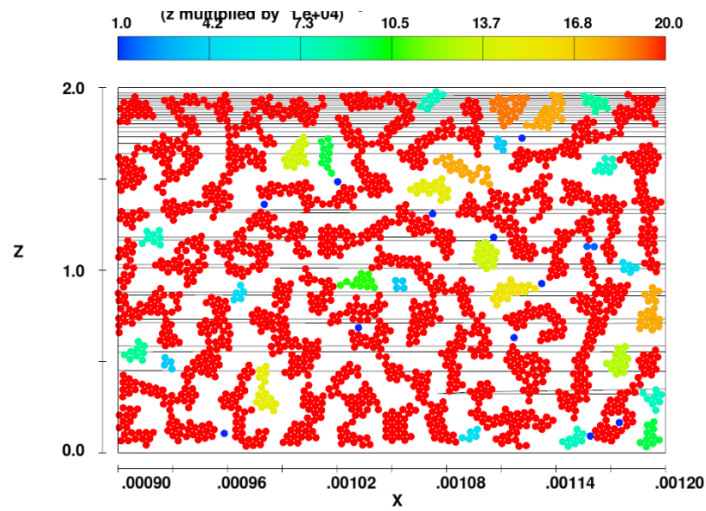


(b) 中盤

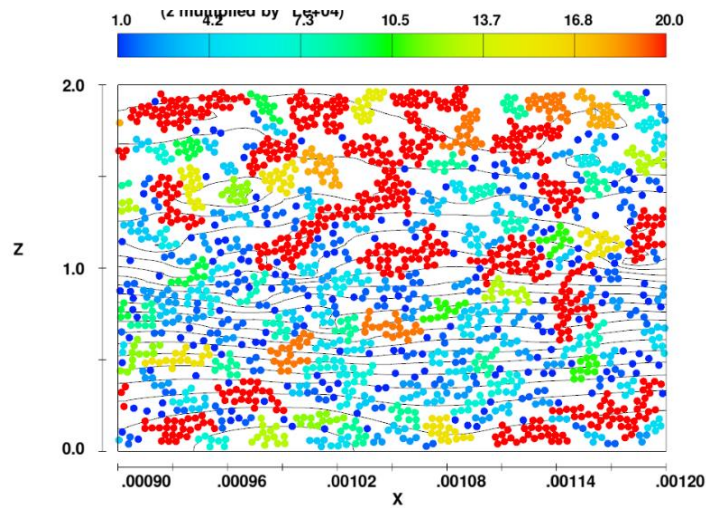


(c) 終盤

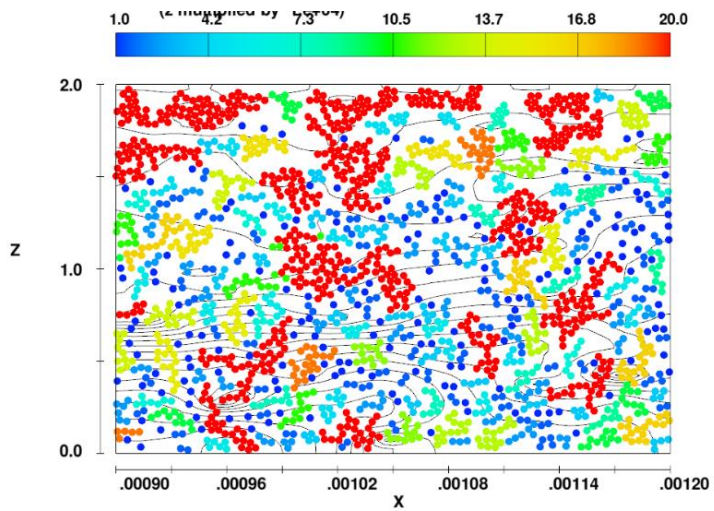
図 3.1.1-18 case D クラスタにおける粒子数カウンター 時間変化



(a) 序盤



(b) 中盤



(c) 終盤

図 3.1.1-19 case E クラスタにおける粒子数コンター 時間変化

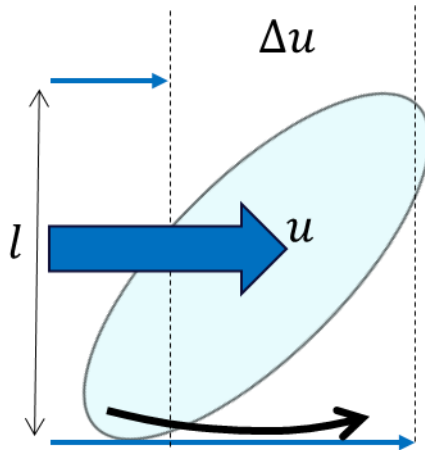


図 3. 1. 1-20 クラスタと周囲流速の模式図

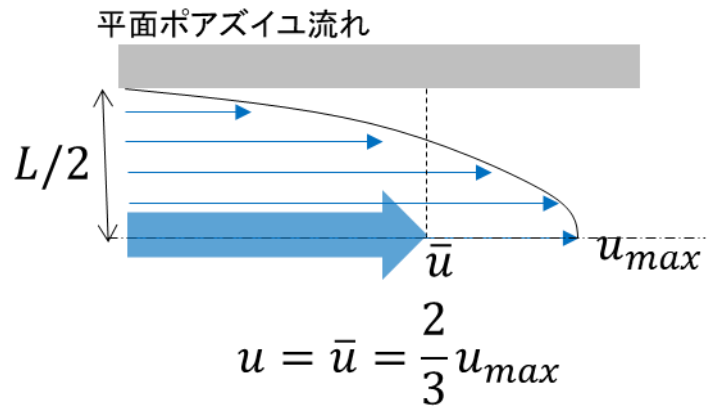


図 3. 1. 1-21 平面ポアズイユ流れにおける最大速度と平均速度の関係

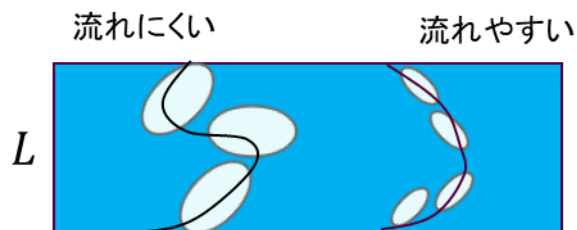
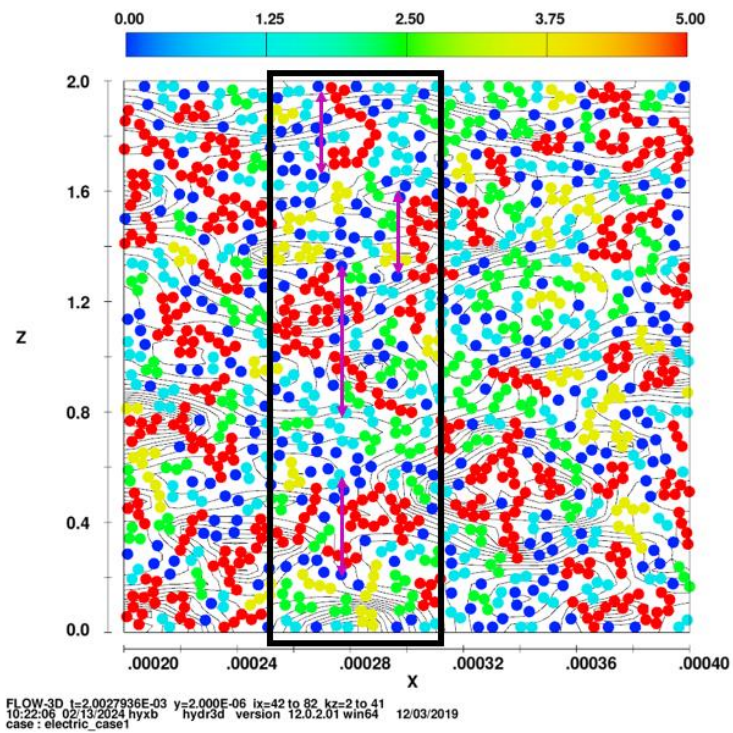
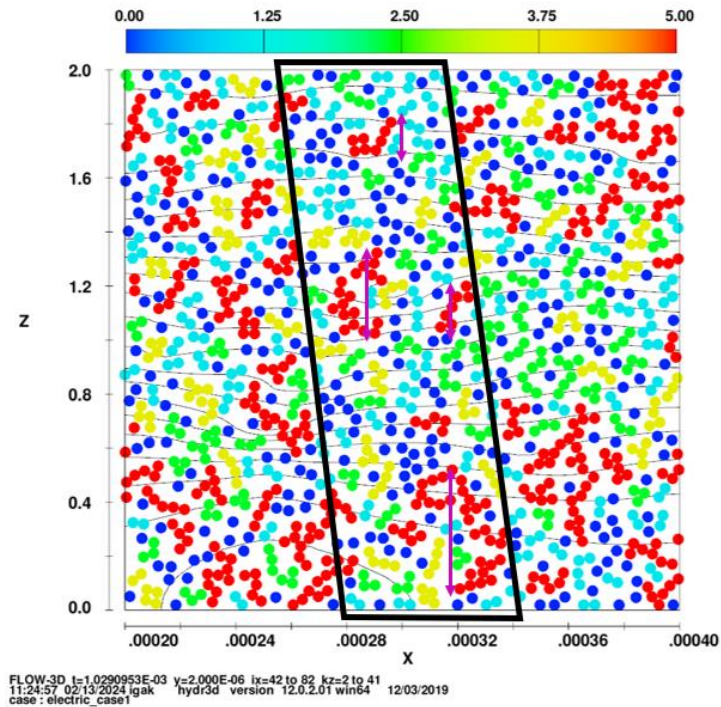


図 3. 1. 1-22 流路幅 L に対するクラスタ周りの流動イメージ



(a) せん断速度 1.0 (1/s)



(b) せん断速度 100.0 (1/s)

図 3. 1. 1-23 クラスタにおける粒子数コンター せん断速度での比較

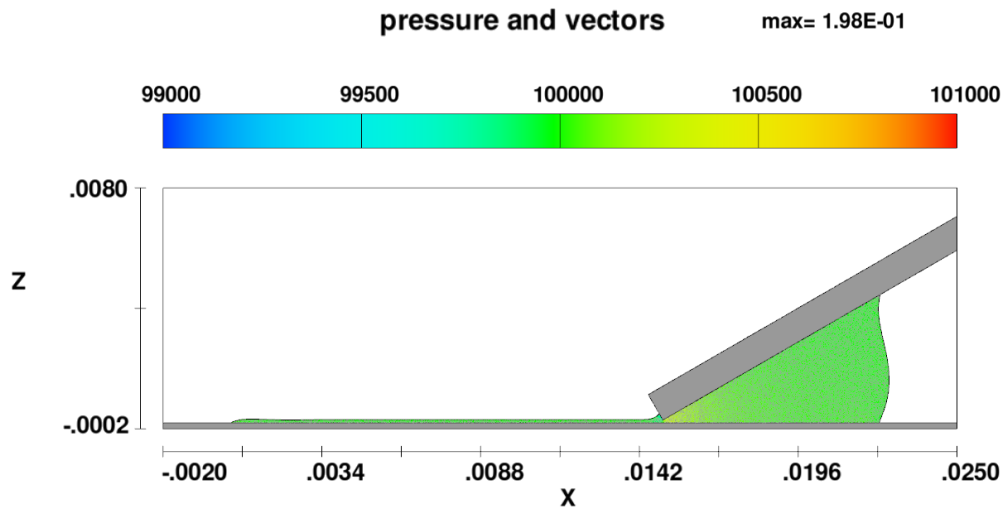


図 3.1.1-24 スキージによるスラリーの敷設解析 (sq A 標準)

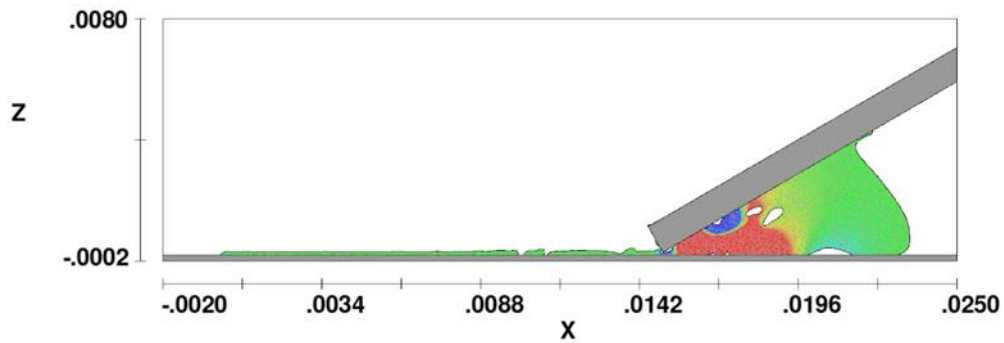


図 3.1.1-25 スキージによるスラリーの敷設解析 (sq B 表面張力 1/100)

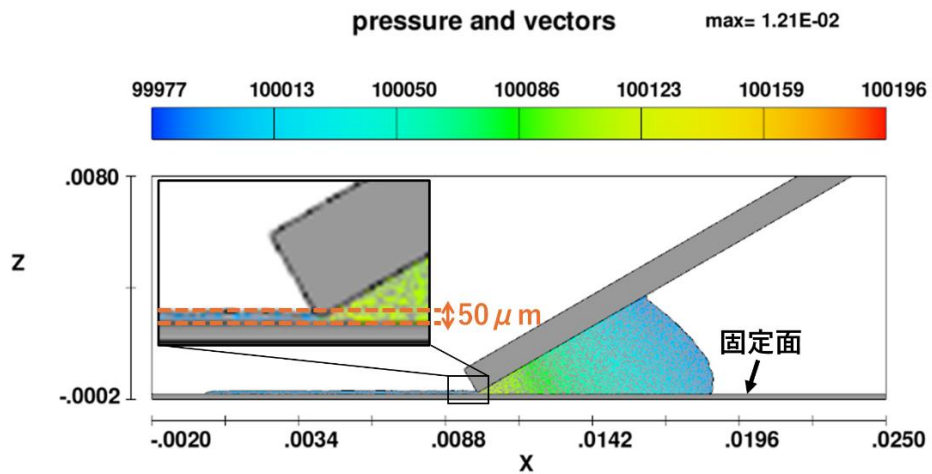


図 3.1.1-26 スキージによるスラリーの敷設解析 敷設面の影響 (sq C 固定面への敷設)

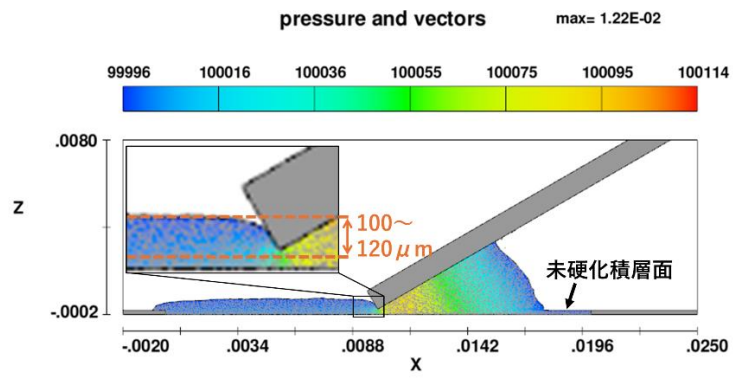


図 3. 1. 1-27 スキージによるスラリーの敷設解析 敷設面の影響 (sq D 未硬化積層面への敷設)

3.1.2 スラリーシミュレーション検証データの取得【R3-R5】

【R3-R4】

スラリー評価においては、静的特性データとして、分散安定性の指標となるゼータ電位と塗布性の予測において重要な粘性を評価した。粘性と塗布性の相関については、既存の黒鉛およびSiC粉末を用いたスラリー調製の事前評価において、良好な塗布性を示す粘度範囲を明らかにしている。

令和3年度は、ゼータ電位、令和4年度は粘性についてのスラリーシミュレーション検証データを取得し、シミュレーションのV&Vに提供した。

【R5】

(1) 目的

スラリーの動的特性データとして、せん断応力のせん断速度の履歴に対する依存性の指標となるチクソトロピー性を測定する。本研究では、チクソトロピー性測定のための回転式レオメータによる実験手法の検討を行った上で、チクソトロピー性等のプロセスシミュレーション検証データを取得する。

令和5年度は、動的特性データとしてチクソトロピー性測定を実施する。まず、令和3年度に整理したチクソトロピー性測定手法について再検討し、検証データ取得の方法として回転式粘度計による測定を選定し、測定を実施する。

(2) チクソトロピー性手法の再検討

流体は、一般溶剤のようにずり変形やずり速度による粘度変化が発生しないニュートン性と、塗料のようなずり速度による粘度変化が発生する非ニュートン性に分かれる。非ニュートン性の流体の特性[3.1.2-1][3.1.2-2]を図3.1.2-1に示す。非ニュートン性の流体は、チクソトロピー性やレオペキシー性と呼ばれる時間依存性を示す。スラリー（懸濁液）等がチクソトロピー性を示す場合、ずり変形が付加されると時間に依存して構造破壊が進行し粘度が減少するが、ずり変形が取り除かれると時間に依存して構造破壊から回復し、一定時間経つと平衡状態となり一定粘度で安定する。レオペキシー性は、チクソトロピー性とは逆にずり変形が付加されると構造生成が助長される。ずり変形によって破壊されたスラリーの構造は、ヒステリシスループや応力緩和曲線を示す一方、特性評価に関しては同一サンプルを同じ条件のもとで長い時間連続的に観測する必要があるため、回転粘度計が最も適していると考えられる。

ヒステリシスループには、図3.1.2-1のヒステリシスループ(a)の例のように測定前後で降伏値が変わらないケースと、ヒステリシスループ(b)のように測定前後で降伏値が異なる2種類のケースがある。チクソトロピー性の評価として、応力緩和法とヒステリシスループ面積法の手法があるが、本研究では、チクソトロピー性を測定する手法として、応力緩和法での有段変速による時間依存測定法を採用することとした。

(3) チクソトロピー性データの評価結果

チクソトロピー性測定のスラリー原料として、図 3.1.2-2 に示す球状 SiC 粉末（株式会社フジミインコーポレーテッド製 DSH546、平均粒子径 4.1 μm ）と非球状 SiC（株式会社高純度化学研究所製、純度 99 %以上、平均粒子径 2-3 μm ）を用いた。光硬化樹脂として、武藤工業株式会社製 MR-UDC（無色透明、密度：1.14 g/cm^3 、硬化 UV 波長 405 nm）を用いた。光硬化樹脂との混合比率として、球状 SiC を 40 vol%、32 vol%、非球状 SiC を 20 vol%にて計量し、公転自転式攪拌脱泡装置（株式会社 EME 製、A-mini350）を用いて混合スラリーを調製した。この際の混合条件は、公転速度 1700 rpm、混合時間 3 分とした。調製したスラリーの粘度は、コーンプレート型粘度計(Brookfield 社製、DV2T)を用いて測定した。コーンスピンドルは CP-41Z を使用し、スピンドル回転速度を調整してせん断速度 0.4 s^{-1} から 1 s^{-1} とし、スラリー温度を 25 ± 1 $^{\circ}\text{C}$ に保持しながら測定を実施した。

有段変速による時間依存測定のため、ずり応力を測定各組成のスラリーを所定のずり速度にて 90 秒間維持し、見掛け粘度の時間変化を測定した。測定結果を図 3.1.2-3 に示す。以下にそれぞれの動的特性測定結果の評価を示す。

- 相対的に最も固形成分の希薄な非球状 SiC 20 vol%スラリーの場合には（図 3.1.2-3(c)）、最初期のずり回転速度 0.4 s^{-1} 以降においては、見掛け粘度に時間依存性は確認されなかった。階段状のずり速度変化に合わせて、即時に見掛け粘度の平衡状態に落ち着いており、チクソトロピー性は確認されなかった。また、階段状のずり速度変化の登りと降りにおいて、同一のずり速度においては、同一の見掛け粘度を示す傾向を確認した。
- 相対的な固形成分が中程度の球状 SiC 32 vol%スラリーの場合には（図 3.1.2-3(b)）、ずり速度変更のごく初期に見掛け粘度の急変化が確認されるものの、一定のずり速度を維持する間においては概ね一定の見掛け粘度を示している。また、階段状のずり速度変化の登りと降りにおいて、同一のずり速度においては、同一の見掛け粘度を示す傾向を確認した。
- 相対的な固形成分が最も大きな球状 SiC 40 vol%の場合には（図 3.1.2-3(a)）、各ずり速度を維持する間に見掛け粘度が顕著に変化しており、ずり速度の階段状の登りにおいてレオペキシー性、降りにおいてチクソトロピー性が確認された。

有段変速式回転粘度計を使用し、簡略法によるヒステリシスループの測定を実施した。簡略法は、一つの回転速度から次の回転速度への切換え時間を一定とした上で回転速度を切り換える手法であり、切り換え直前の指示値の読み取り値を採用する。本方法により、球状 SiC 40 vol%スラリーの各ずり速度における終端ずり応力をプロットしたヒステリシスカーブを図 3.1.2-4 に示す。ヒステリシスカーブは、ループ面積が小さく、回転速度切り替え時間の 90 秒間に構造の回復が十分行われた場合の動的特性測定結果であると考えられる。ヒステリシスカーブは、粘度測定装置やロータの形状、ずり速度等により大きく影響されるため、相対的な値となることに留意する必要がある。しかしながら、簡略法においても条件を同一にすれば、データ相互の比較には十分に有用と考えられる。

(3) まとめ

令和 5 年度には、スラリーの動的特性データとしてチクソトロピー性測定を行った。令和 3 年度試験で用いた株式会社高純度化学研究所製 SiC 粉末に加えて、光硬化特性の改善を図るために令和 4 年度から採用した株式会社フジインコーポレーテッド製球状 SiC の動的特性データを取得した。

これにより、以下の成果を得ることができた。

- 20 vol%、32 vol%の低・中程度粉末体積比率のスラリーにおいては、一定のずり速度を維持する間においては、見掛け粘度および登りと降りのずり応力を比較したヒステリシスカーブは一致し、動的特性は検知できなかった。
- 球状 SiC 体積割合 40 vol%において動的特性を示す結果を得て、登りにおいてレオペキシー性および降りにおいてチクソトロピー性の両方の動的特性を確認した。
- 動的特性を示した球状 SiC 体積割合 40 vol%のヒステリシスカーブは、ループ面積が小さく、回転速度切り替え時間の 90 秒間に構造の回復が十分行われたことが示唆された。

参考文献

- [3.1.2-1] 川崎 種一, 回転粘度計による粘性測定の実際<改訂>, 東機産業株式会社, 2018 年 1 月.
- [3.1.2-2] 小野木 重治, レオロジー要論, 槇書店, 1968 年.

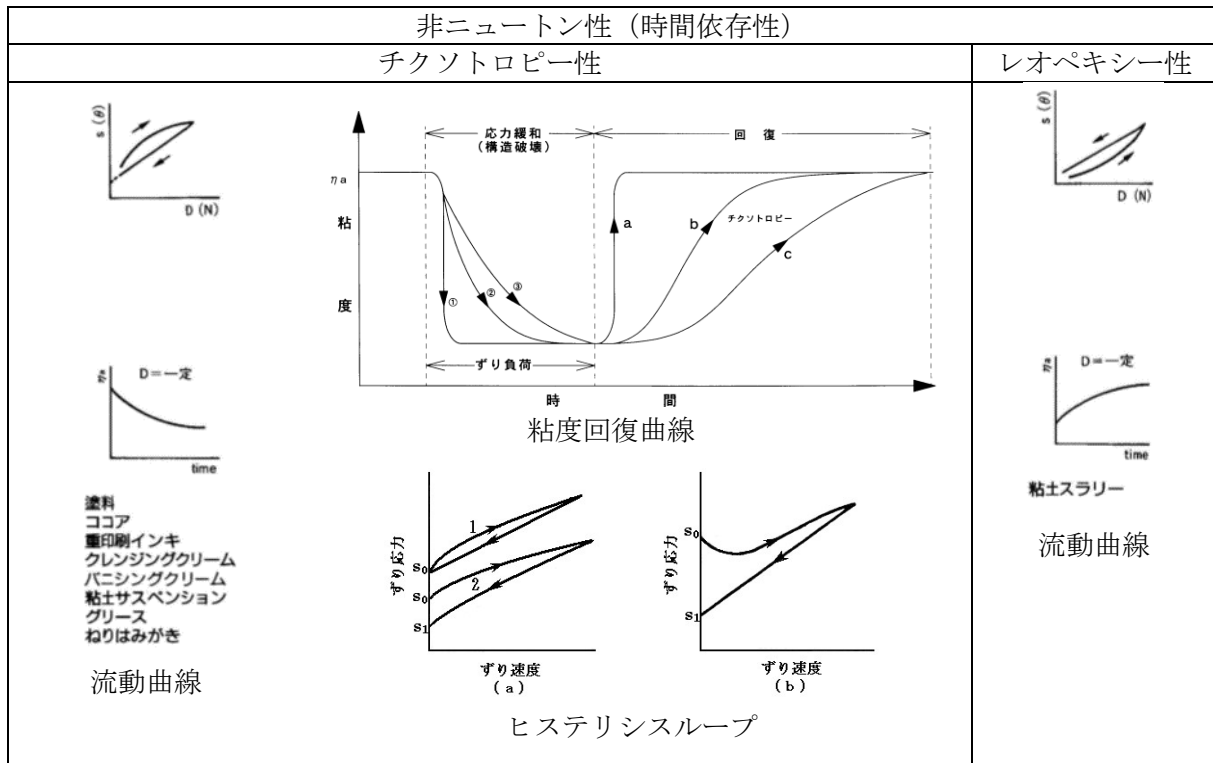
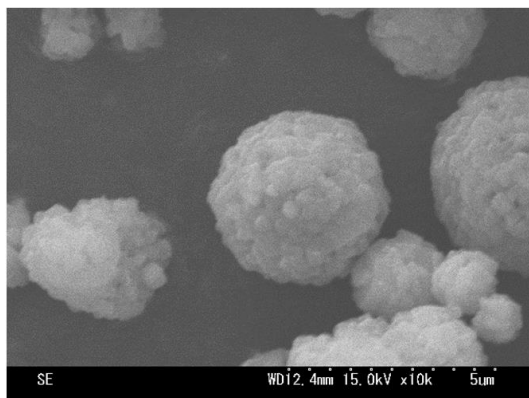
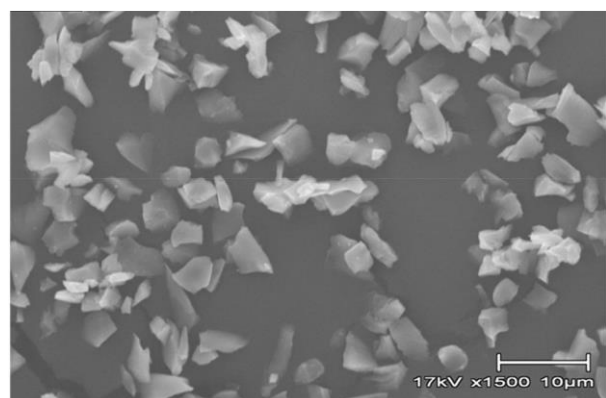


図 3.1.2-1 非ニュートン性流体の特性
(参考文献 [3.1.2-1][3.1.2-2])

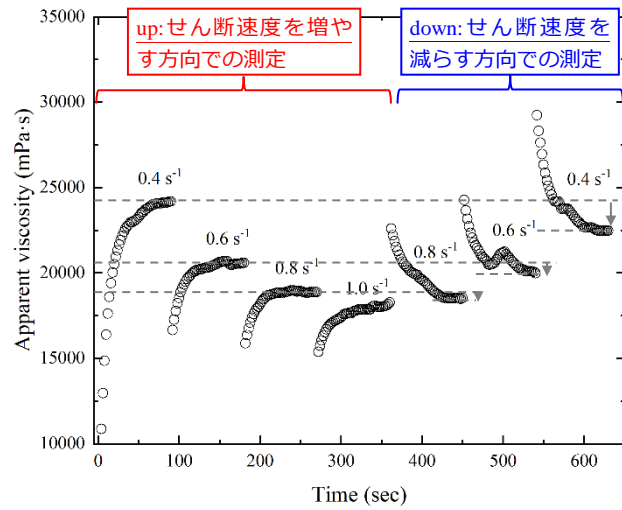


(a) 球状 SiC 粉末

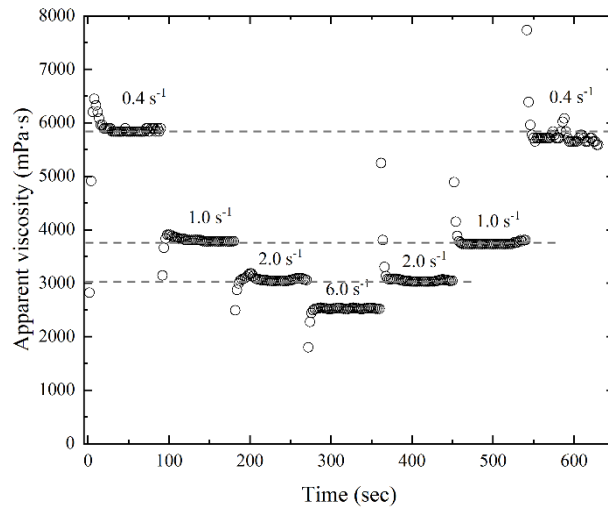


(b) 非球状 SiC 粉末

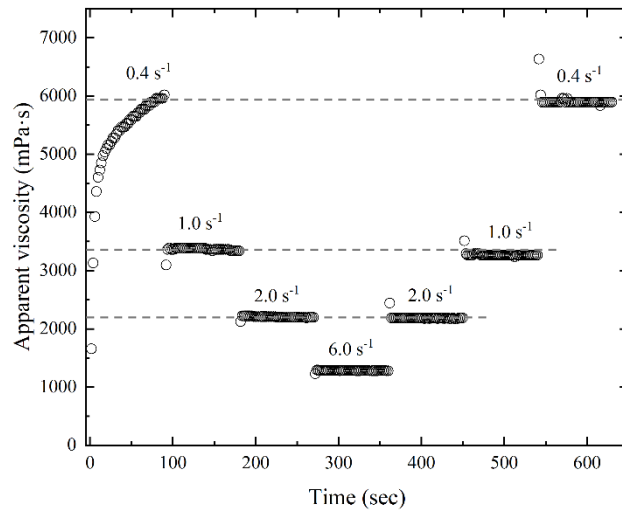
図 3.1.2-2 動的特性測定のための SiC スラリー原料の SEM 画像



(a) 球状 SiC (粒子径 4 μm 、40 vol%) : 顕著な動的特性を確認



(b) 球状 SiC (粒子径 4 μm 、32 vol%) : 動的特性無し



(c) 非球状 SiC (粒子径 2~3 μm 、20 vol%) : 動的特性無し

図 3.1.2-3 有段変速による動的特性測定結果

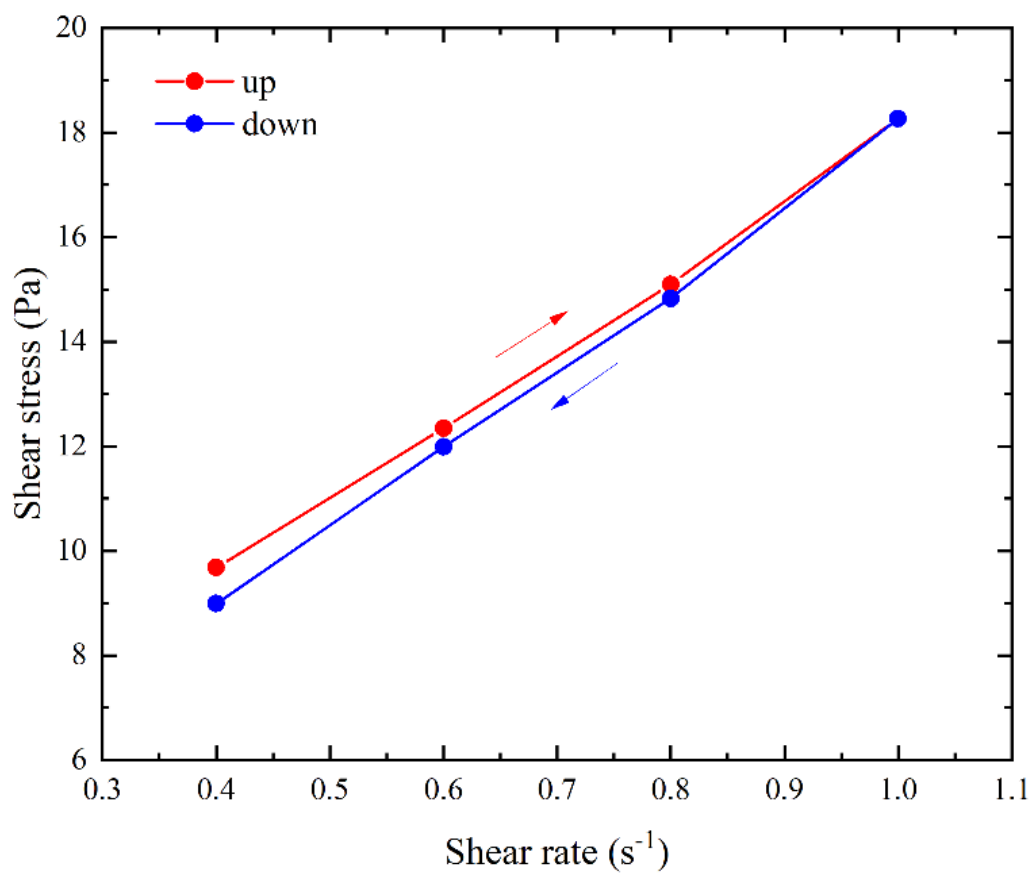


図 3. 1. 2-4 有段変速による動的特性測定を終端ずり応力のヒステリシスカーブ

3.1.3 スラリーシミュレーション技術の評価【R3-R5】

【R3-R4】

スラリーシミュレーション技術の評価として、令和3年度は、DEM-CFDによるスラリー挙動のシミュレーションモデルを実行可能な環境整備を実施した。

令和4年度は、スラリーの静的特性によるDEM-CFDシミュレーションモデルのV&Vを行い、コード検証および解検証により、低扁平率粒子における光硬化深度の予測が可能であることの妥当性確認を行うことができた。

【R5】

(1) 技術評価の目的

本研究で構築するDEM-CFDによる粘性、形状安定性シミュレーションモデルを実行可能なシミュレーション環境を原子力機構に整備し、動的特性データによるV&Vを行う。

令和5年度は、前項3.1.1で改良したスラリーの動的特性によるDEM-CFDシミュレーションモデルのV&Vを行う。

(2) 技術評価実行環境の整備

DEM-CFDによるスラリー挙動のシミュレーションモデル化においては、商用シミュレーションソフトウェアのFLOW-3D、FLOW-3D DEM[®]を用いる。原子力機構に当該のシミュレーションを実行可能な環境を整備する。表3.1.3-1に原子力機構に整備したスラリーシミュレーションの実行環境を示す。

(3) 技術評価の方法および結果

令和5年度は、改良したスラリーの動的特性によるDEM-CFDシミュレーションモデルのV&Vを行う。日本原子力学会標準として、「シミュレーションの信頼性確保に関するガイドライン：2015」[3.1.3-1]が制定されている。本項目では当該標準を参考とし、DEM-CFDシミュレーションモデルのV&Vの考え方を整理した。当該標準に示されるモデルV&Vの4つのエレメントについて以下に示す。

エレメント1:概念モデルの開発

本シミュレーションの対象となるシステムで生じる実現象として、粘性、形状安定性が抽出される。令和5年度のV&Vにおいては形状安定性に関わる特性の一部として、スラリー動的特性を対象に検討する。動的特性に関する初期の利用目的は、本研究で適用性を評価する株式会社エスケーフライン製3DプリンタのSZシリーズで使用できるスラリー粘度特性を満たすスラリー調製に資するシミュレーションを開発することである。図3.1.3-1にアルミナペーストの分散剤種によるチクソトロピー性粘度調整の事例を示す。前項3.1.2で示したように、ヒステリシスカーブは粘度測定の使用機種、ロータ形状、ずり速度等により大きく影響されるので、相対的な値が求められることに注意が必要である。しかしながら、この簡略法でも条件を同一にすれば、データ

相互の比較には十分に有用である。そこで、本研究で開発する DEM-CFD シミュレーションにおいては、ヒステリシスカーブを再現し、相互比較可能な機能を持つことを所定の目的とする。

所期の利用目的:ヒステリシスカーブを再現し、相互比較可能な機能を持つこと

エレメント 2: 数学的モデル化

概念モデルを数学的表現に変換し、さらにデジタル計算機によって解を求めるべく数値モデルとして実装することが要求される。V&V における Verification (検証) が求められる段階である。(2) 技術評価の方法でふれたとおり、本シミュレーションは商用シミュレーションソフトウェアの FLOW-3D, FLOW-3D DEM[®]を用いており、数値モデルの解をデジタル計算機の打ち切り誤差および収束許容値の範囲において導くことのコード検証は、適切な品質管理のもと確認済みのものとする。次に数値モデルに対して離散化、集中定数化等の実体系のモデル化手法の適用に伴う誤差を検討する解検証が必要になる。令和 4 年度までのスラリー挙動評価技術で示したように、充填率に応じた粘度特性の検証として、Krieger-Dougherty 式等の粘度式と比較を行ったところ、解析で得られる見掛け粘度は充填率上昇に伴い急速に過大評価される結果となった。そこで、このモデルの改良として、Ergan 式における排除体積として、相対速度差のある粒子の体積のみをカウントする手法を取り入れた。その結果を図 3.1.3-2 に再掲する。DEM(org)で示した従来の見掛け粘度評価結果に比べて、DEM(rev)で示した改良モデルでは Krieger-Dougherty 式等の粘度式と良好な一致を示しており、本改良の結果が解検証として採用できるものと考えられる。

コード検証: 品質管理された商用ソフトウェアによるデジタル計算

解検証: 排除体積カウント方法の改良による理論式との一致

エレメント 3: 物理的モデル化

本エレメントでは、概念モデルを実験計画に変換して実験データを取得する。前項 3.1.2 に示したように、令和 5 年度は、スラリーの動的特性データとしてチクソトロピー性測定を行った。初期の利用目的「ヒステリシスカーブを再現し、相互比較可能な機能を持つこと」の観点では、有段変速での応力および見掛け粘度の時間依存性データを取得しており、利用目的に資する実験データであると考えられる。

エレメント 4: シミュレーションモデルの予測性能判断

このエレメントでは、V&V における妥当性確認を行う。図 3.1.3-3 に有段変速による動的特性(チクソトロピー性)測定を終端より応力のヒステリシスカーブ、およびシミュレーションにより得られたせん断速度とせん断応力を示す。シミュレーションでは流体の速度を徐々に上げ、後半は同じ勾配で速度を下げることでせん断速度の時間変化を取り扱う。シミュレーションにおいては、粒子間引力を働かせた解析においては、後半の速度下降時にせん断応力が十分下がらない、つまり、レオペキシー性を示す結果となった。そこで、予め初期でまとまりのある大きなクラスタを形成した状態から始め、序盤ではクラスタの影響で全体的にせん断応力が高いが、後半には多くのクラスタが崩れ、見掛け粘度が低くなる。つまり、チクソトロピー性が現れる。これらの結果からクラスタの大きさ、有無が見掛け粘度に及ぼす影響が確認され、時間依存性はクラスタ

の時間変化と明確な相関が示唆された。本シミュレーションを活用して、ヒステリシスカーブを再現し、相互比較可能な機能を持たせるに至った。このことから、初期の利用目的にかなうシミュレーションを構築できたものと判断する。また、シミュレーションにおける重要な発見として、クラスタの粒子数増減と見掛け粘度との相関を見るとクラスタの大きさそのものが見掛け粘度に影響を及ぼしている傾向にあった。クラスタが大きくなると流路内の速度分布は通常の時流時のような分布を保持することが難しく、結果として流体の運動量がクラスタを回転もしくは変形させるのに使われることで見掛け粘度の上昇を引き起こしている可能性が考えられる。今後さらに実験計画にフィードバックして、スラリーの動的特性の妥当性評価を継続していく。

妥当性確認: 初期クラスタ形成した状態でせん断速度の時間変化を与えた結果、チクソトロピー性を示すヒステリシスカーブの再現を可能とした

(4) まとめ

動的測定データを用いて、前項 3.1.1 で改良したスラリーの動的特性による DEM-CFD シミュレーションモデルの V&V を行った。改良したシミュレーションモデルについて、以下の検証と妥当性確認を行うことができた。

所期の利用目的: ヒステリシスカーブを再現し、相互比較可能な機能を持つこと

コード検証: 品質管理された商用ソフトウェアによるデジタル計算

解検証: 排除体積カウント方法の改良による理論式との一致

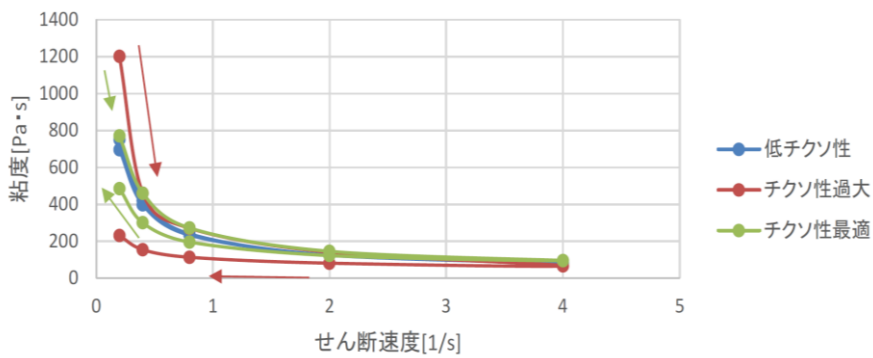
妥当性確認: 初期クラスタ形成した状態でせん断速度の時間変化を与えた結果、チクソトロピー性を示すヒステリシスカーブの再現を可能とした

参考文献

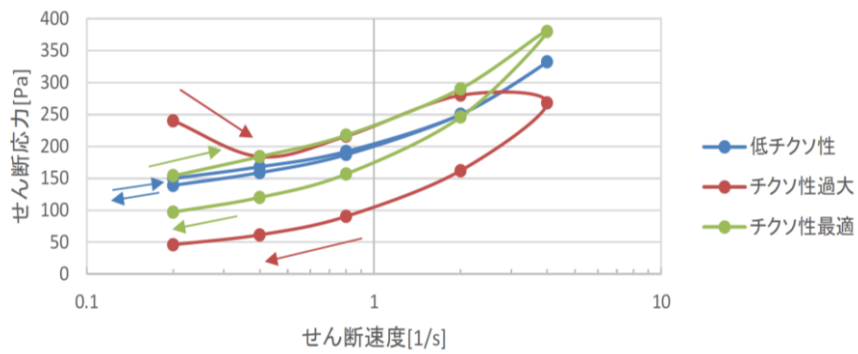
[3.1.3-1] 日本原子力学会標準, シミュレーションの信頼性確保に関するガイドライン: 2015 (AESJ-SC-A008:2015), 2016年7月.

表 3.1.3-1 スラリーシミュレーションの実行環境

計算環境	
OS	Windows 10 Pro
プロセッサ	Intel(R) Core(TM) i9-10980XE CPU @ 3.00GHz 3.00 GHz
FLOW-3D®のバージョン	12.0
FLOW-3D® WELD のバージョン	3.0.0.3.2 (カスタマイズ版)
FLOW-3D® DEM のバージョン	3.0.0.1.2



(a) 粘度特性



(b) チクソトロピー性（ヒステリシスカーブ）

図 3.1.3-1 アルミナペーストの分散剤種によるチクソトロピー性粘度調整の事例

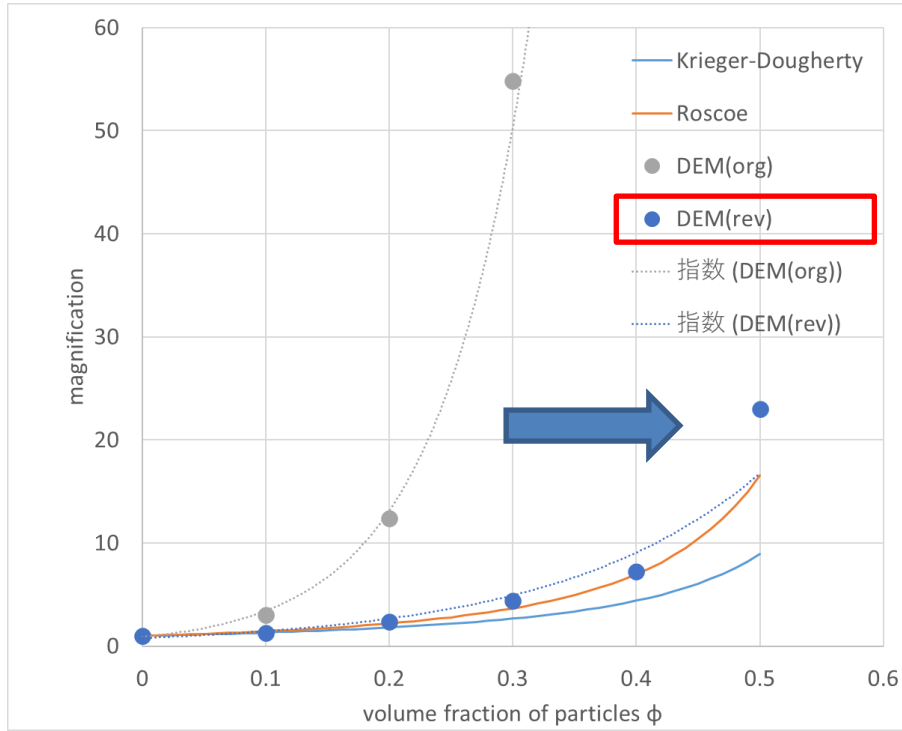
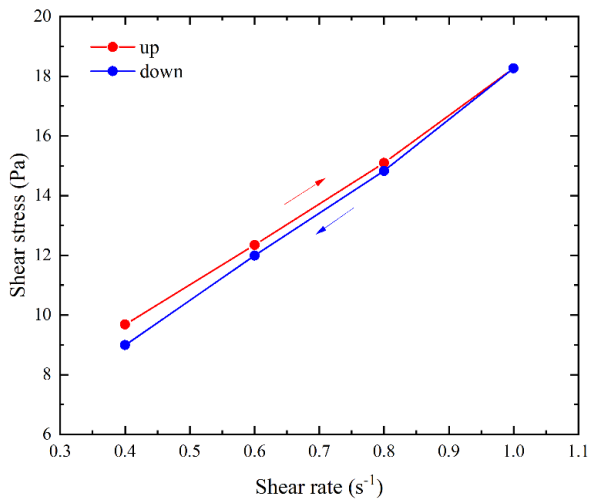
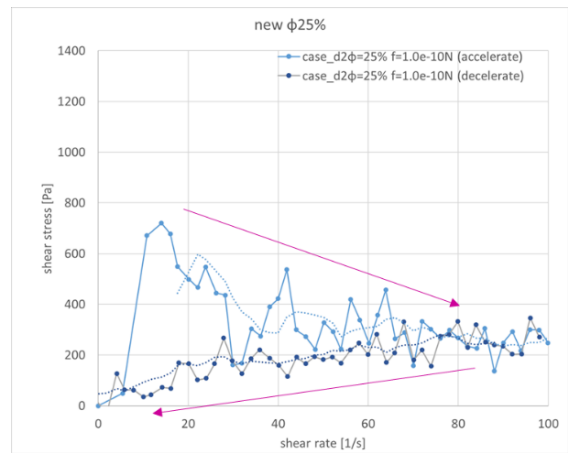


図 3. 1. 3-2 粒子体積率に応じた見掛け粘度 (標準条件 $d=20 \mu\text{m}$, $\mu=0.0589 \text{ Pa}\cdot\text{s}$)



(a) 終端ずり応力のヒステリシスカーブ



(b) セン断速度とせん断応力

図 3. 1. 3-3 有段変速による動的特性測定結果

3.2 積層造形評価技術

3.2.1 DEM-CFD による硬化挙動のシミュレーションモデル開発（再委託先：フローサイエンスジャパン）【R3-R5】

【R3-R4】

令和3年度に構築したシミュレーションのプロセスについての説明を以下に示す。まず工程を二つに分けて解析を実施した。第一に、DEM-CFD コードを使用してスラリーの粒子分布を計算し、粒子分布の形状データの作成を行った。第二に、その形状データに対してレーザーのシミュレーションにより光透過性の評価（エネルギーの評価）を行った。

DEM のシミュレーションに必要な DEM 粒子のモデル化に関しては、バネとダッシュポットを組み合わせたフォークトモデルを採用した。

レーザーのシミュレーションに関しては、FDTD 法による電磁場シミュレーションを用いる案が考えられるが[3.2.1-1]、高い計算負荷が予想される。そこで、本シミュレーションでは、計算負荷の軽減を期待し、幾何光学的にレーザーをモデル化した。概要図を図 3.2.1-1 に示す。レーザーの軌道は光源から照射方向に直進し、粒子表面に入射すれば反射方向に向きを変えて再び直進する仕様とした。レーザーの反射方向は式(3.2.1-1)で計算される。 (\mathbf{X}_i) は入射方向のベクトル、 (\mathbf{n}) は粒子の表面ベクトル、 (\mathbf{X}'_i) は反射方向のベクトルとした。また、反射時のレーザーは、吸収率の分だけエネルギーを失い、残ったエネルギーが反射される。

$$\mathbf{X}'_i = \mathbf{X}_i - 2(\mathbf{X}_i \cdot \mathbf{n})\mathbf{n} \quad (3.2.1-1)$$

令和4年度は、以上のシミュレーションのプロセスを通じて、光透過解析を実施し、スラリーの構成粒子の粒子径および体積比の影響や、粒子形状の影響を調査した。そして、シミュレーションにより以下の傾向が得られた。

- ・大きい粒子径や少ない体積比の方が光透過性を向上させる結果が得られた。
- ・粒子の形状や向きによって光透過性が変化する結果が得られた。

【R5】

(1) 目的

令和5年度は、令和4年度までに構築したシミュレーションモデルの改良（樹脂の吸光によるエネルギーの減衰のモデル化）、および光透過性から硬化深度を推定する方法の確立を通じて、敷設されたスラリーの硬化深度を評価できるシミュレーションプロセスの構築を目的とする。

(2) 令和5年度のシミュレーションモデルの改良点

令和4年度までのシミュレーションモデルの問題点として、樹脂によるレーザー光の吸光を考慮しない理想化したモデル化を行っていた。そのため、光透過性や硬化深度が実験よりも過大に計算される問題がある恐れがあった。そこで、令和5年度では、レーザーのエネルギーについて、反射によるエネルギーの吸収だけではなく、樹脂の吸光によるエネルギーの減衰もモデル化した。

樹脂によるエネルギーの減衰は、式(3.2.1-2)でモデル化した。レーザーが樹脂内部を移動する距離に応じて、指数関数に従いエネルギーが減衰する仕様とした。つまり、ランベルト・ベールの法則に従うとした。

$$\Delta E = \exp(-\beta \Delta l) \quad (3.2.1-2)$$

ここで、 ΔE はエネルギーの変化量、 Δl は樹脂中のレーザーの移動距離、 β は樹脂の吸光係数とした。

(3) 解析条件

スラリーの構成粒子を黒鉛と SiC の球状粒子だと想定して解析を実施し、光透過性および硬化深度を推定した。解析条件は6条件(解析ケース1-1, 1-2, 1-3, 1-4, 1-5, 1-6)の粒子径、体積比、吸収率を持つ粒子分布を設定した。表3.2.1-1に各解析ケースの解析条件、表3.2.1-2にメッシュ情報を示す。一例として、粒子径40 μm かつ体積比50 vol%の粒子分布を図3.2.1-2に示す。なお、本シミュレーションにおいては、レーザー光に対する SiC の吸収率を30%に設定した。この吸収率を設定して、粒子径40 μm 、体積比50 vol%の SiC 粒子を含むスラリーに対してレーザー解析を実施し、拡散吸収率を算出したところ、約70%程度となった。ここで、拡散吸収率を(スラリーに吸収されるエネルギー) / (レーザーの入射エネルギー) $\times 100$ として算出した。一方、実験により得られている SiC の拡散吸収率も約70%程度である。つまり、SiC の吸収率30%は、実験結果の拡散吸収率と概ね整合している。

(4) 解析結果

解析結果として、レーザーの熱流束分布が得られた。図3.2.1-3に黒鉛粒子とレーザーの熱流束分布、図3.2.1-4に SiC 粒子とレーザーの熱流束分布を示す。スラリー内部にレーザーの熱流束分布が形成されていることがわかる。続いて、レーザーのエネルギーの透過比を出力した。図3.2.1-5に黒鉛の透過比のグラフ、図3.2.1-6に SiC の透過比のグラフを示す。ここで、横軸をスラリー表面から深さ方向の距離、縦軸をレーザーのエネルギーの透過比にしてプロットした。これらの解析結果を見ると二つの傾向が見られた。第一に、粒子の体積比が小さい方が、より高い透過深度が得られるという傾向が見られた。第二に、より大きい粒子径の方が、より高い透過深度が得られるという結果も得られた。粒子径の大きい方が粒子間の距離も広がるため、光透過性が向上したと考えられる。なお、定性的な傾向としては、FDTD法による電磁場シミュレーションの研究結果[3.2.1-1]や令和4年度の解析結果とも整合している。さらに、モデルの検証の一環として、幾何学的考察に基づき、式(3.2.1-3)を導出した(後述)。式(3.2.1-3)からも透過比を推定し、本シミュレーション結果の透過比と比較した(図3.2.1-5~図3.2.1-6)。本シミュレーションの傾向を概ね再現できており、DEM+CFD コードにより粒子径分布を形成、その条件を引き継ぐことでスラリー敷設から硬化深度推定まで一貫したコードとして実装することができたと考える。

$$I_{total} = \sum_{n=0}^{\infty} I_0 B R^{2n} \{1 - B\}^n \quad (3.2.1-3)$$

ただし、

$$B = \exp\left(-\left(\frac{\alpha C_1}{d_1} + \frac{\alpha C_2}{d_2} + \beta\right)l\right) \quad (3.2.1-4)$$

ここで、 I はエネルギーの強度、 I_0 はスラリ表面におけるエネルギーの強度、 C は粒子の体積比、 d は粒子の直径、 l はスラリ表面からの距離、 R は反射率、 α はモデルパラメータ、 β は樹脂の吸光係数とした。なお、 $\alpha = 1.5$ とした。他のパラメータは各解析条件に従い設定した。

最後に、式(3.2.1-3)がシミュレーション結果の透過比を十分に近似できているとして、式(3.2.1-3)から換算し、硬化深度を推定した。図3.2.1-7に黒鉛の硬化深度を、図3.2.1-8にSiCの硬化深度を示す。まず黒鉛粒子に関して考察する。粒子径 $8 \mu\text{m}$ および $23 \mu\text{m}$ 、体積比 36 vol%のケースに関しては実験結果の硬化深度を概ね再現したと考える。しかし、全体的に、実験結果よりも過大に硬化深度を推定する傾向が見られた。原因として球状黒鉛の形状が要因の一つとして考えられる。本解析で用いた球状黒鉛の形状は、実験で用いた球状黒鉛よりも、理想的な球形状に近いと考えられる。令和4年度の解析では、粒子形状の違いにより透過性が変化することを示唆する結果が得られていた。特に、扁平な粒子形状の場合、粒子の向きによっては、球形状よりも透過性が低下する場合があることが示唆されていた。この解析においても、同様に、解析の方がより理想的な球形を持つと思われることから、実験結果よりも透過性が高くなったと考えられる。次に、SiCの硬化深度について考察する。 $4 \mu\text{m}$ のSiC粒子の条件に関しては、実験結果を概ね再現できたと考えられる。一方で、 $40 \mu\text{m}$ のSiC粒子の硬化深度は、実験結果と必ずしも一致していない。理由として、解析と実験の粒子分布に差異があり、硬化深度の差異の要因になった可能性があげられる。

(5) 幾何学的考察によるモデル式の導出

幾何学的考察により光透過性に関する式(3.2.1-3)の導出過程を以下に示す。まず厚み d の層を考えた。レーザーのエネルギーが1層を通過する割合は形状、開口面に依存する。ここでは単純に $0 \leq A < 1.0$ の割合で減衰するものとする。1層通過時の強度は以下で表せられる。

$$I_1 = I_0 A \quad (3.2.1-5)$$

複数回繰り返される場合は以下で整理される。

$$I_2 = I_1 A = I_0 A^2 \quad (3.2.1-6)$$

$$I_n = I_0 A^n \quad (3.2.1-7)$$

n 層目はスラリー表面からの距離 l とすると $n = l/d$ の関係があるので幾何的な減衰は以下となる。

$$I = I_0 A^{l/d} \quad (3.2.1-8)$$

底が A の対数を取ると、

$$\log_A \left(\frac{I}{I_0} \right) = \frac{l}{d} \quad (3.2.1-9)$$

底を変換すると、

$$\ln \left(\frac{I}{I_0} \right) = \frac{l}{d} \ln A \quad (3.2.1-10)$$

A は粒子数と粒子形状を含んだ係数と見なすことができる。ここでは単純に $A = 1.0 - C$ (粒子の体積比) とする。体積比が十分に小さいとすれば、 $\ln A = \ln(1.0 - C) \cong -C$ と近似すると、

$$I = I_0 \exp \left(-\alpha \left(\frac{C}{d} \right) l \right) \quad (3.2.1-11)$$

ただし、

$$B = \exp \left(- \left(\frac{\alpha C_1}{d_1} + \frac{\alpha C_2}{d_2} + \beta \right) l \right) \quad (3.2.1-12)$$

とした。 I_0 はスラリー表面におけるエネルギー、 C_1, C_2 は粒子の体積比 (添え字は、粒子の種類に対応)、 d_1, d_2 は粒子の直径、 l はスラリー表面からの距離、 α はモデルパラメータ、 β は樹脂の吸光係数とした。

(6) まとめ

シミュレーションモデルの改良として、スラリーの構成粒子の粒子分布、粒子径、吸収率、樹脂の吸光係数を入力としてレーザ解析を実施し、得られた透過比に基づき硬化深度を推定するシミュレーションのプロセスを構築した。本解析において、DEM+CFD コードにより粒子径分布を形成、その条件を引き継ぐことでスラリー敷設から硬化深度推定まで一貫したコードとして実装することができた。妥当性確認に関しては、実験結果と解析結果の硬化深度の比較により確認した (図 3.2.1-7、図 3.2.1-8)。ただし、一部の解析条件に於いては、実験結果と解析結果の硬化深度に差異が見られた。その原因として、黒鉛粒子の形状や粒子分布の相違等が可能性としてあげられる。

参考文献

[3.2.1-1] 清水 那弥, 桐原 聡秀, 炭化ケイ素セラミック成形体の光造形アディティブ・マニユファクチュアリング, スマートプロセス学会誌, 9 (2020) 185-189.

表 3. 2. 1-1 SiC 粒子の解析ケース

解析ケース	構成粒子	粒子径 (μm)	体積比 (vol%)	吸収率 (%)	樹脂の吸光係数 ($1/\mu\text{m}$)
1-1	SiC 粒子	40	30	30	0.015
1-2		40	50		
1-3		4	30		
1-4	黒鉛粒子	8	15	90	
1-5		23	25		
1-6		8, 23	36		

表 3.2.1-2 解析領域のメッシュ情報

解析ケース	解析領域の範囲(μm)		セルサイズ(μm)	境界条件	
1-1	DEM 解析	X 方向	-200~200	1	壁境界
		Y 方向	-200~200		
		Z 方向	-600~0		
	レーザ解析	X 方向	-200~200		圧力境界
		Y 方向	-200~200		
		Z 方向	-600~10		
1-2	DEM 解析	X 方向	-200~200	1	壁境界
		Y 方向	-200~200		
		Z 方向	-600~0		
	レーザ解析	X 方向	-200~200		圧力境界
		Y 方向	-200~200		
		Z 方向	-600~10		
1-3	DEM 解析	X 方向	-90~90	1	壁境界
		Y 方向	-90~90		
		Z 方向	-250~0		
	レーザ解析	X 方向	-90~90		圧力境界
		Y 方向	-90~90		
		Z 方向	-250~10		
1-4	DEM 解析	X 方向	-90~90	1	壁境界
		Y 方向	-90~90		
		Z 方向	-250~0		
	レーザ解析	X 方向	-90~90		圧力境界
		Y 方向	-90~90		
		Z 方向	-250~10		
1-5	DEM 解析	X 方向	-90~90	1	壁境界
		Y 方向	-90~90		
		Z 方向	-250~0		
	レーザ解析	X 方向	-90~90		圧力境界
		Y 方向	-90~90		
		Z 方向	-250~10		
1-6	DEM 解析	X 方向	-90~90	1	壁境界
		Y 方向	-90~90		
		Z 方向	-250~0		
	レーザ解析	X 方向	-90~90		圧力境界
		Y 方向	-90~90		
		Z 方向	-250~10		

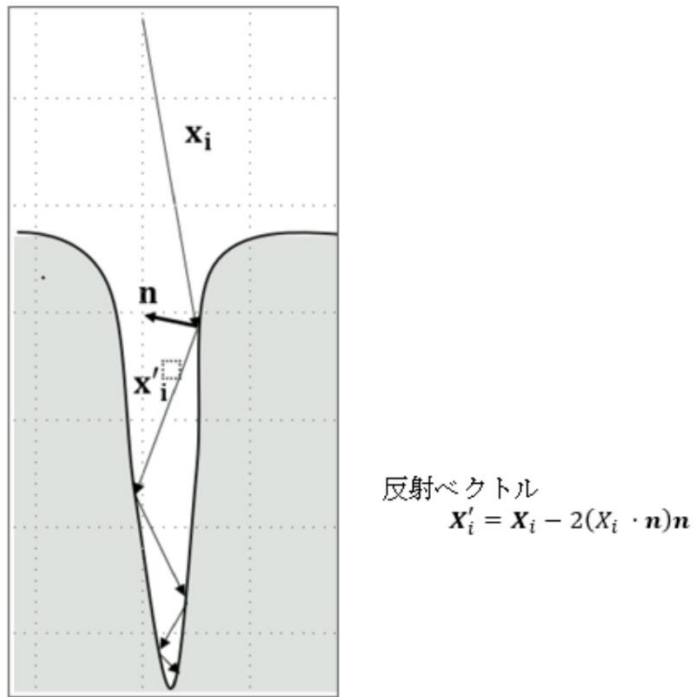


図 3. 2. 1-1 多重反射モデルの概要図

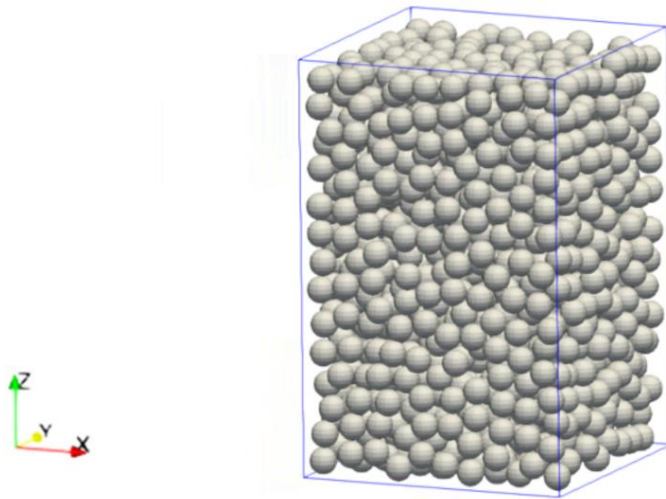


図 3. 2. 1-2 粒子分布の例

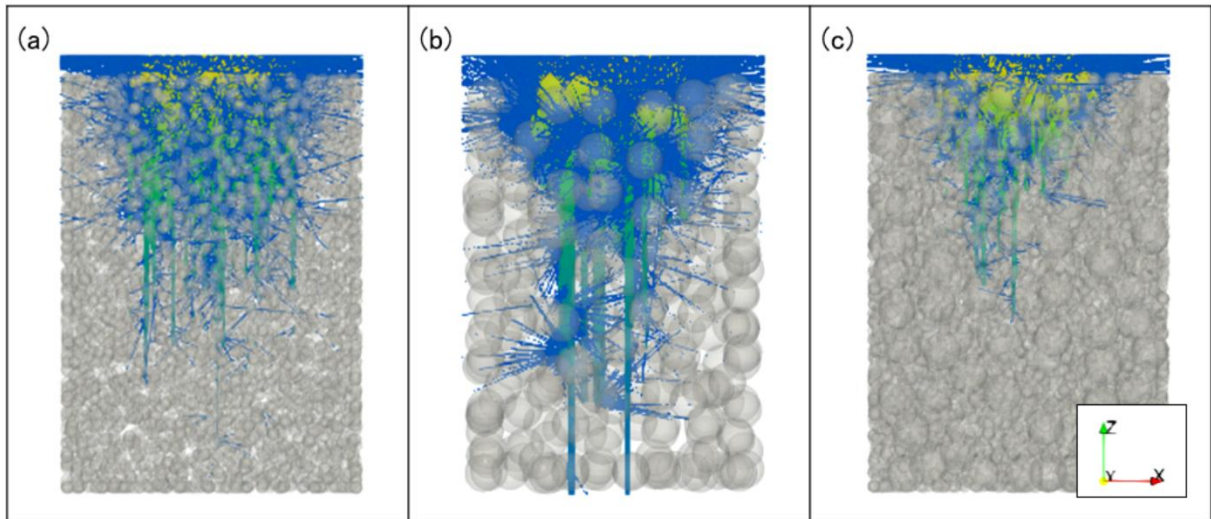


図 3.2.1-3 黒鉛粒子とレーザーの熱流束の分布

(a) 粒子径 $8 \mu\text{m}$ 体積比 15 vol%, (b) 粒子径 $23 \mu\text{m}$ 体積比 25 vol%, (c) 粒子径 $8+23 \mu\text{m}$ 体積比 36 vol%

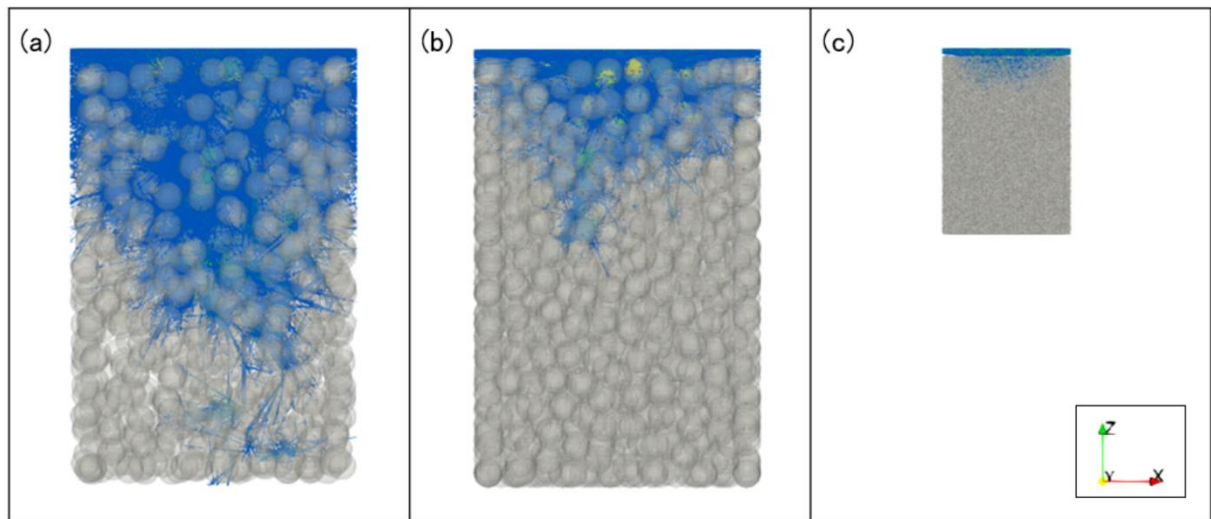


図 3.2.1-4 SiC 粒子とレーザーの熱流束の分布

(a) 粒子径 $40 \mu\text{m}$ 体積比 30 vol%, (b) 粒子径 $40 \mu\text{m}$ 体積比 50 vol%, (c) 粒子径 $4 \mu\text{m}$ 体積比 30 vol%

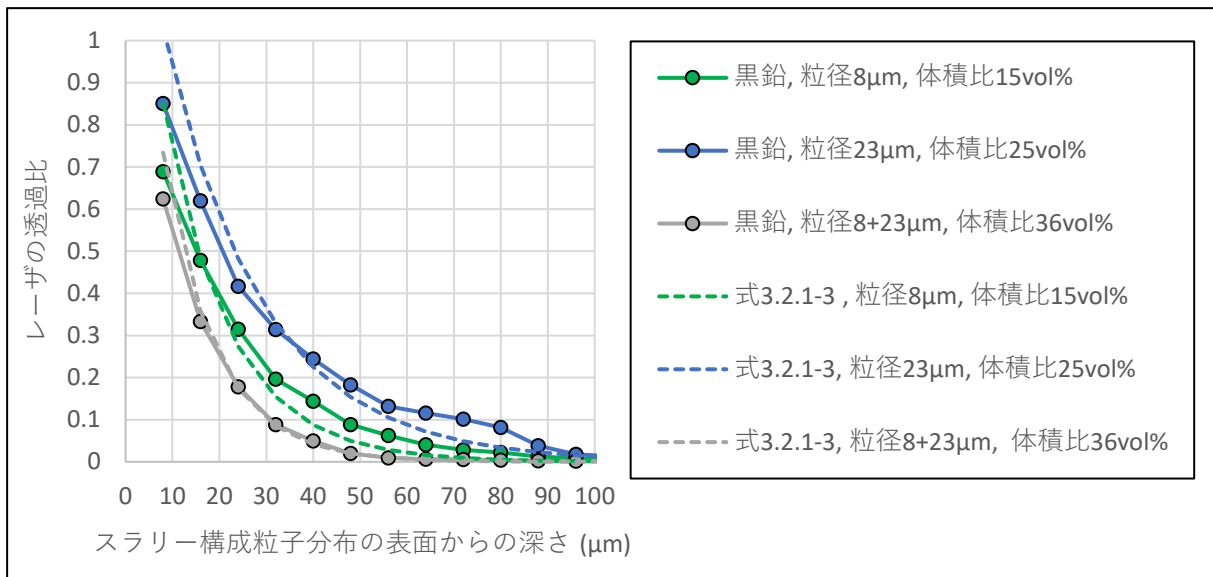


図 3.2.1-5 黒鉛の光透過性

(実線：解析結果，点線：式(3.2.1-3))

(緑： 粒子径 8 μm 体積比 15 vol%， 青： 粒子径 23 μm 体積比 25 vol%， 灰色： 粒子径 8+23 μm 体積比 36 vol%)

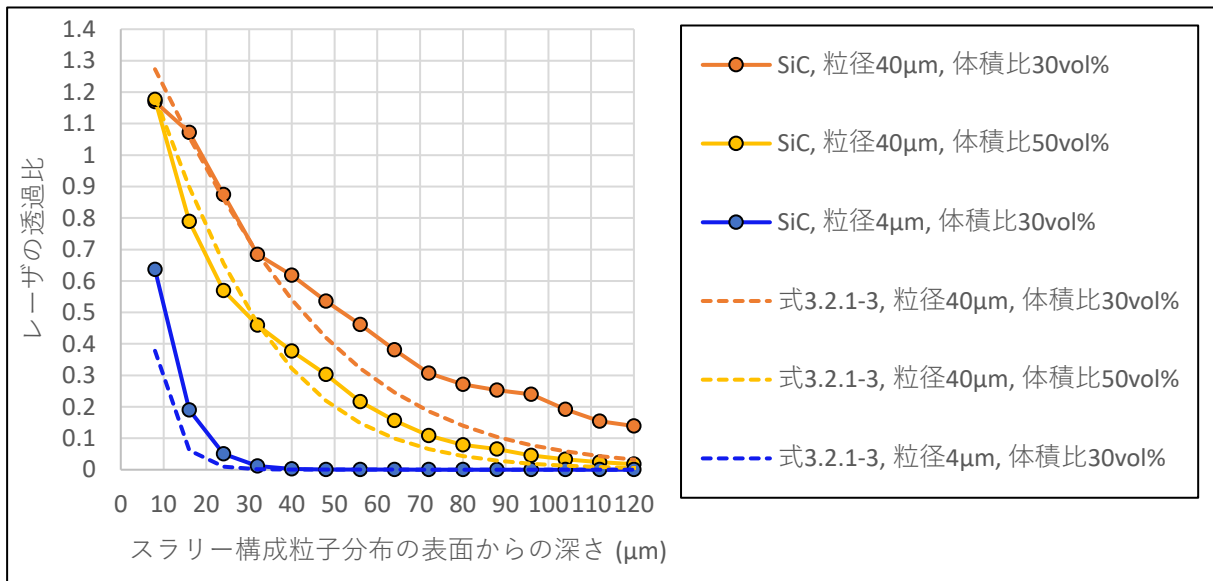


図 3.2.1-6 SiC の光透過性

(実線：解析結果，点線：式(3.2.1-3))

(橙： 粒子径 40 μm 体積比 30 vol%， 黄： 粒子径 40 μm 体積比 50 vol%， 青： 粒子径 4 μm 体積比 30 vol%)

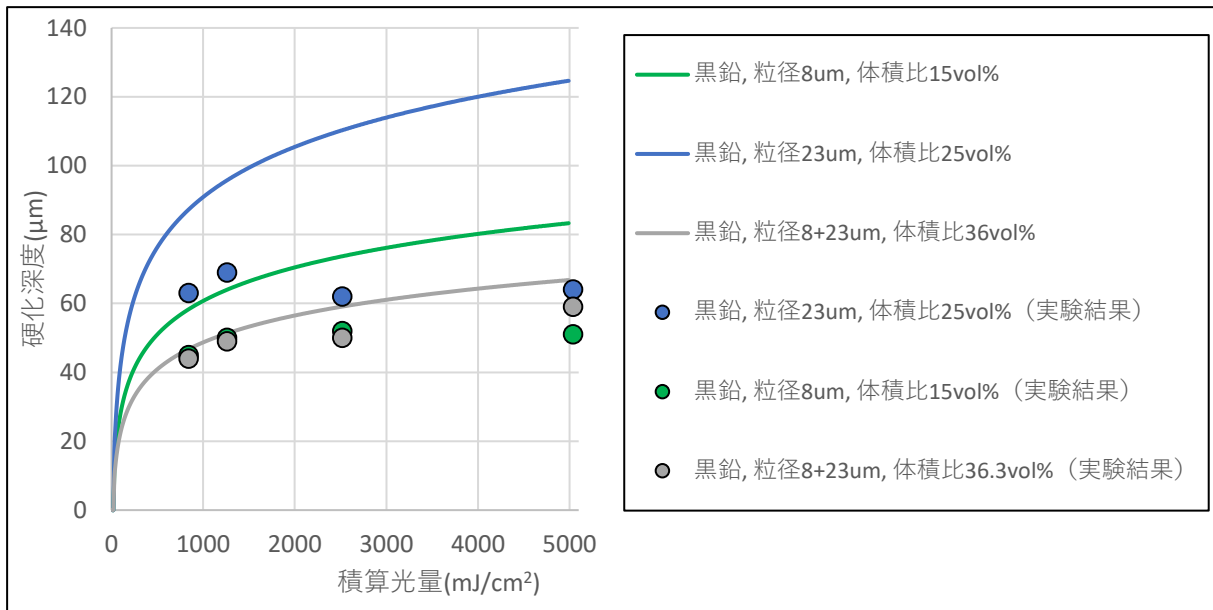


図 3. 2. 1-7 黒鉛の硬化深度
(実線: 解析結果, 点: 実験結果)

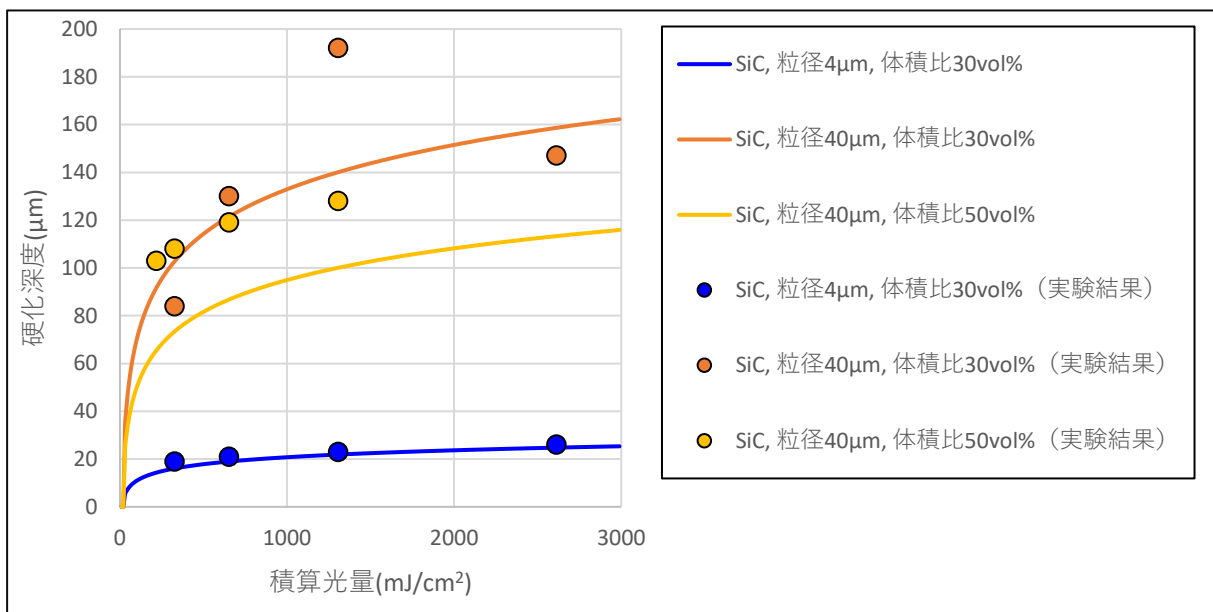


図 3. 2. 1-8 SiC の硬化深度
(実線: 解析結果, 点: 実験結果)

3.2.2 積層造形シミュレーション検証データの取得【R3-R5】

【R3-R4】

令和3年度は、原子力機構が保有する光硬化型3Dプリンター（武藤工業株式会社製 ML-100）やその他の汎用的な光硬化型3Dプリンターにおいて使用可能な紫外線積算光量計を整備した。

令和4年度は、各種 SiC 粉末スラリーの光透過性に係る光硬化深度データを取得した。本データを光硬化シミュレーションの検証データとして活用するため、光硬化感度および臨界照射エネルギーを算出した。

【R5】

(1) 目的

令和5年度は、積層造形シミュレーション検証用データとして、3D造形における硬化挙動に関するデータを取得する。

(2) 試験評価設備

・材料作成装置

装置名 : 公転自転攪拌脱泡装置 SK-350TV (図 3.2.2-1 参照)

・光造形装置

装置名 : セラミック用高精細光造形装置 SZ-1100 (図 3.2.2-2 参照)

レーザ波長 : 355 nm

・検査装置

装置名 : デジタルマイクロスコープ VHX-6000

電子顕微鏡 VHX-D510

(3) 3D造形における光量および透過性に関するデータの取得方法および結果

① 使用材料

検討評価に用いた粉体および材料混合の際の調合量算出等に必要となる各材料の真比重は、以下のとおりとした。本試験においては、光造形の材料に加え、SZ-1100 で使用する光ラジカル重合(アクリレート)SKFR-01 を UV 硬化性樹脂として使用した。使用した樹脂の組成および成分情報を表 3.2.2-1 に示す。

- ・使用粉体 : SiC 粉末①(球状 4 μ m、株式会社フジミインコーポレーテッド製)、
SiC 粉末②(球状 40 μ m、株式会社フジミインコーポレーテッド製)
- ・使用樹脂 : 光ラジカル重合樹脂(アクリレート)、SKFR-01(株式会社エスケーフアイン製)
増粘剤 A : セルロースナノファイバー
- ・材料の真比重値 : SiC 3.16 g/cm³
UV 硬化性樹脂 1.1 g/cm³
増粘剤 1.1 g/cm³

分散剤	1.0 g/cm ³
アクリルビーズ	1.19 g/cm ³

② スラリー作製

本試験において、粒子径の異なる 2 種の SiC を混合して、高充填と高深度を目指して混合条件を決定した。解析結果より、粒子の粒子径が小さいほど、硬化深度が低下することが明らかになっているため、硬化深度が十分確保できる低濃度の微粒子配合樹脂を作製した。そこに、硬化深度が十分確保できる大粒子を混合して大小粒子混合スラリーを作製した(図 3.2.2-3)。SiC は、大粒子で十分な硬化深度が得られるため、より高濃度化して作製した。

大小粒子混合では、SiC の大粒子の特性を評価後、硬化深度の近い小粒子の低濃度分散液濃度を作製し (SiC:10 vol%, 5 vol%)、低濃度分散液に大粒子を所定濃度になるよう添加した。大粒子隙間の光導波空間の小粒子の濃度は、低濃度分散液と同じであるが、大粒子を追加した分全体としての小粒子の濃度は低下している。

スラリー作製方法として、まず、手混合で分散剤添加樹脂を準備した後、小粒子やビーズを加えて軽く振って簡易的に分散した低濃度分散液を作製し、高濃度となる大粒子を加えて、攪拌機による混練、脱気処理を実施した。攪拌条件を表 3.2.2-2 に示す。また、配合条件を表 3.2.2-3、表 3.2.2-4 に示す。

③ 塗布評価

前工程で作製したスラリーに対し、セラミック用高精細光造形装置 (SZ-1100) を使用して塗布と硬化検証を実施した。硬化膜は、四角形状 10 mm×10 mm のモデルデータを使用し、0.2 mm のブレードギャップでスラリーを 2 mm/s の速度で塗布後、レーザ条件を変えて 4 種の評価物を作製した。なお、硬化膜の洗浄は IPA スプレーにて行った。

SiC スラリーの塗布状態を図 3.2.2-4 に示す。大小粒子混合でも、従来の塗布性と比べると良好であった。

④ 硬化深度測定

上記で作製した硬化膜の硬化深度評価を実施した。検証に用いたレーザ条件を表 3.2.2-5 に示す。硬化深度値は、レーザ照射に得られた硬化膜に対するデジタルマイクロスコープを用いた膜厚(硬化深度)計測値である。

レーザ条件 SiC A~E、黒鉛 A~D において薄膜の硬化体を得ることができた。積算光量と得られた硬化深度値を表 3.2.2-6 に示す。また、SiC スラリーの積算光量に対する硬化深度比較を図 3.2.2-5 に示す。なお、図に示す破線は guide to eye として示した。

SiC では、10 vol%の微粒子に大粒子を加えることにより、微粒子のみの場合と硬化深度をほとんど変えることなく、固形分濃度を 55 vol%まで増加させることが可能であった。ただし、混合スラリーの微粒子の比率は、全体の 5 vol%と低い。また、高硬化深度の 5 vol%微粒子をベースにした 52.5 vol%混合材料の場合、若干性能が向上しただけに留まった。大粒子のみの 50 vol%の場合と比較し、少量とはいえ、小粒子による阻害要因が増えたことにより、硬化深度が大粒子

1 層分低下する結果となったと考えられる。大小粒子径差が大きく、小粒子による高充填化の要素も少ないため、少量の阻害要因が大きく硬化深度に影響する結果となった。

(4) SiC 積層造形体の作製

SiC 大小粒子混合 (52.5 vol%、硬化深度 113 μm (大小粒子比 20:1)) の材料条件を使用して積層造形体の作製を実施した。積層造形時の造形安定化のため、サポート造形を追加した。

作製した SiC 積層造形体の外観を図 3.2.2-6、寸法測定結果を図 3.2.2-7 に示す。形状は、直径 15 mm、高さ 11 mm の円柱状であり、健全な積層造形体であることを確認した。

(5) 硬化膜評価

硬化膜断面観察により、固液分離等は見られず、膜化していることが確認できた。SiC の大小粒子混合では、全体的な固形分濃度の上昇により、小粒子の分散性も改善している。低濃度の大小粒子混合では、小粒子が凝集して大粒子の隙間に散発的に存在していた。高濃度では大粒子に纏わりつくように小粒子が付着している(図 3.2.2-8 参照)。SiC に関しては、元々粒子に散乱性があり、ビーズ無しでも粒子裏面まで硬化していたことからその部分では大きな変化は見られなかった。

(6) 評価検討

SiC 粉末は、大粒子で高充填できたこともあり、大小粒子混合の効果は限定的であったものの、大粒子が 40 μm と大きくスラリーも十分高充填で高光硬化深度であった。今後、焼結性等をもとに、充填率や大小粒子の比率を検討する必要がある。また、SiC は完全球状形状による結着性低下が見られる。

- SiC 大小粒子混合 : 55 vol% 硬化深度 94 μm (大小粒子比 10:1)
52.5 vol% 硬化深度 113 μm (大小粒子比 20:1)
- SiC+ビーズ添加 : 50 vol% 硬化深度 152 μm (ビーズ:7.7 vol%)

(7) まとめ

本試験において、3D 造形における硬化挙動に関するデータを取得し、高充填かつ高硬化深度となる材料を作製できた。また、直径 15 mm、高さ 11 mm の円柱状の SiC 積層造形体を作製できた。

大粒子で高深度化するとともに、小粒子を加えることで高充填化できる。高充填化することにより、高粘度化するため、比重の重い粉体でも固液分離特性も抑えられる。また、固形分が上がって成形かさ密度が大きくなるため、焼結収縮に対応した割掛率を小さくすることができる。造形する成形体サイズがより小さく済み、焼結収縮による影響もより小さくなる。さらに、高深度化により 1 層あたりの積層厚を厚くできるため、積層造形において積層回数が減少し造形速度が飛躍的に向上する。その他、積層厚が厚いと塗布ムラ等の膜厚が不安定する影響を吸収できる余裕があるため、積層数の多い大物造形での造形安定性も期待できる。固形分が上がると、相対的に樹脂成分が減るため、硬化収縮による応力が減少し、造形物の反り改善効果も期待できる。

光造形における光導波の観点から、硬化できる粒子層数がある 2~4 粒子分と決まっている材料の場合、粒子径が大きい程、硬化深度が増す。その厚みに相当する硬化深度の小粒子を配合するのが最適解である。その配合する大小粒子径の比率により、大小粒子の配合比率も相対的に変動する。今後、焼結性等も含めて、充填率や大小粒子比率、粒子径等を検討する必要がある。

表 3.2.2-1 UV 硬化性樹脂の組成および成分情報

化学名または一般名	濃度または濃度範囲 (wt%)
アクリルモノマー	70~96
ウレタンアクリレート	2~15
その他	1~10
トルエン	<0.5

表 3.2.2-2 攪拌条件

No.	項目	用途	攪拌機設定(公転 - 自転)			
			回転比	時間(s)	圧力(kPa)	回転数(rpm)
1	一次攪拌	分散混合	3 - 9	180	大気	540 - 540
2	二次攪拌	攪拌	6 - 9	180	大気	940 - 940
3	真空脱気	脱気	0 - 0	30	13.0	0 - 0
4	真空粉碎	凝集粉碎	9 - 7	30	13.0	1340 - 1041
5	真空脱気	脱気	0 - 0	10	13.0	0 - 0
6	大気冷却	冷却	9 - 1	30	大気	1340 - 149
7	真空攪拌	攪拌	7 - 5	90	13.0	1060 - 588

表 3.2.2-3 SiC スラリー剤の配合条件-1

	体積比 (vol%)			
	SiC(小) 増粘剤 30 %	SiC(大) 増粘剤 30 %	SiC(小) 40 %	SiC(大) 50 %
SiC① (4 μm)	30	0	0	0
SiC② (40 μm)	0	30	40	50
UV 硬化樹脂	58.1	58.1	53.7	44.7
増粘剤	7.1	7.1	0	0
分散剤	4.8	4.8	6.3	5.3
アクリルビーズ	0	0	0	0
固形分比	30	40	40	50

表 3.2.2-4 SiC スラリー剤の配合条件-2

	体積比 (vol%)				
	SiC(大小) 混合 1	SiC(大) +ビーズ	SiC(小) 10 %	SiC(小) 5 %	SiC(大小) 混合 2
SiC① (4 μm)	5	0	10	5	2.5
SiC② (40 μm)	50	50	0	0	50
UV 硬化樹脂	37.9	34.4	88.4	93.4	40.4
増粘剤	0	0	0	0	0
分散剤	7.1	7.9	1.6	1.6	7.1
アクリルビーズ	0	7.7	0	0	0
固形分比	55	50	10	5	52.5

表 3.2.2-5 SiC スラリーに対する硬化反応評価レーザー条件

レーザー条件	SiC_A	SiC_B	SiC_C	SiC_D	SiC_E
スポット径 (μm)	15	15	15	15	15
レーザー出力 (mW)	49	49	49	49	49
走査速度 (mm/s)	1500	1000	500	250	125
スキャン間隔 (μm)	15	15	15	15	15
積算光量 (mJ/cm^2)	218	327	653	1306	2612

表 3.2.2-6 SiC スラリーの積算光量に対する硬化深度(μm)

	積算光量 (mJ/cm^2)				
	218	327	653	1306	2612
SiC 4 μm (30 vol%)	-	19	21	23	26
SiC 40 μm (30 vol%)	-	84	130	192	147
SiC 40 μm (40 vol%)	-	119	187	153	148
SiC 40 μm (50 vol%)	103	108	119	128	154
SiC 4+40 μm (55 vol%)	72	68	83	94	88

SiC 40 μm (50 vol%) + ビーズ	63	89	103	152	136
SiC 4 μm (10 vol%)	77	87	88	95	131
SiC 4 μm (5 vol%)	175	175	200	223	229
SiC 4+40 μm (52.5 vol%)	95	91	85	93	113



図 3.2.2-1 攪拌機 (SK-350TV)



図 3.2.2-2 光造形装置 (SZ-1100)

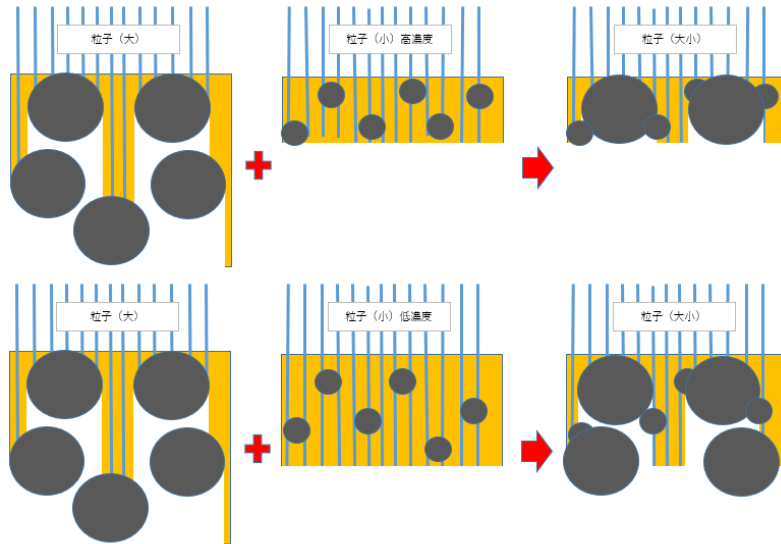


図 3.2.2-3 大小粒子の混合条件

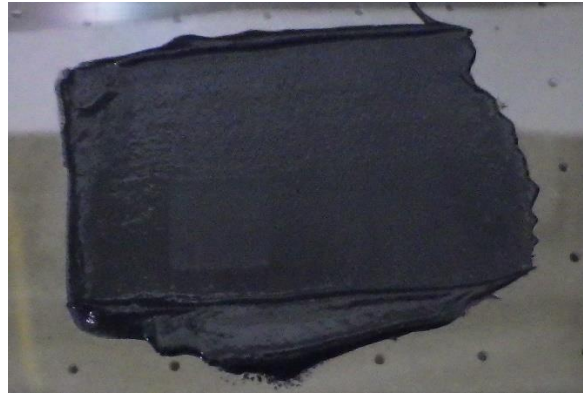


図 3.2.2-4 SiC スラリーでの塗布状態写真 (SiC 大小混合 55 vol%)

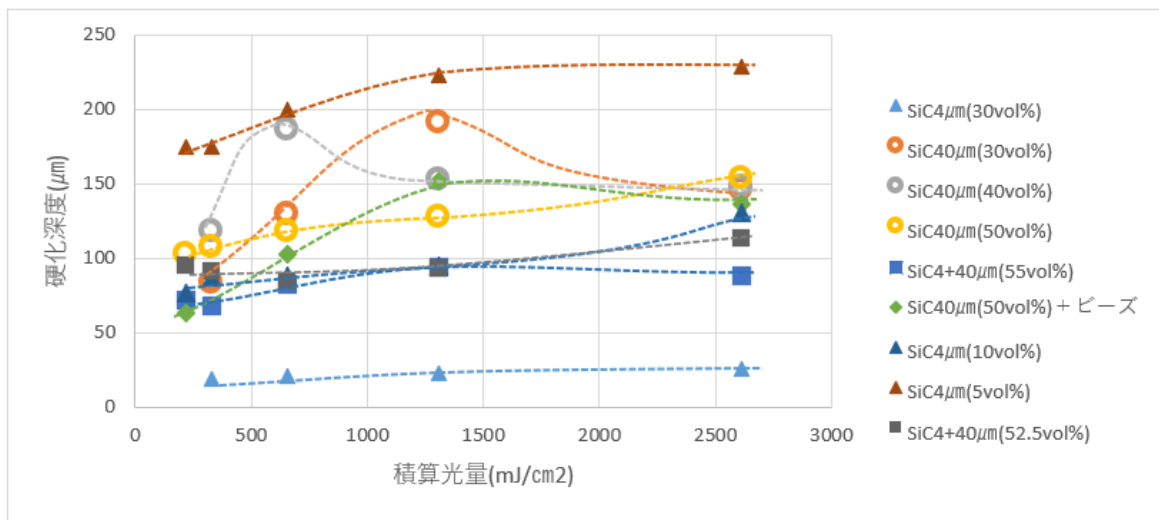
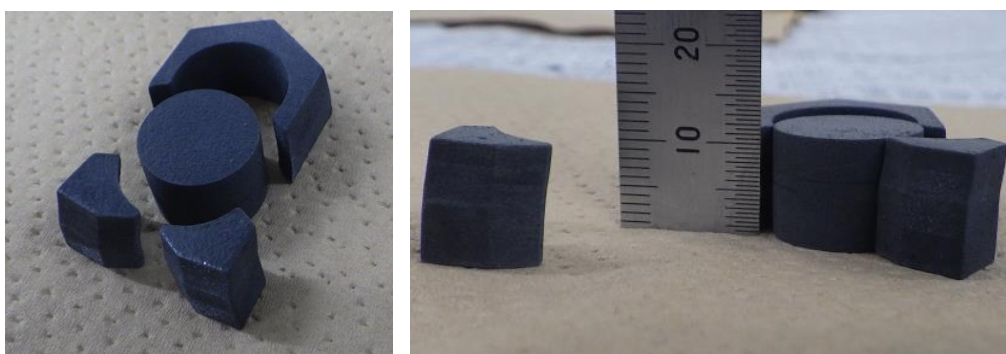


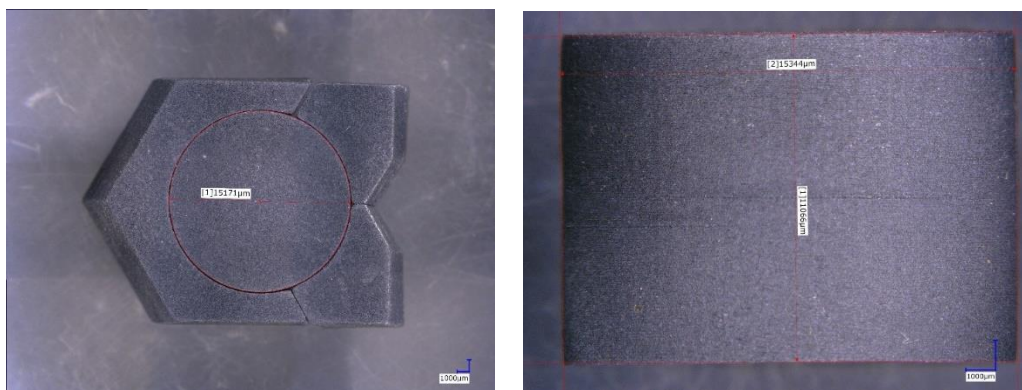
図 3.2.2-5 SiC スラリーの積算光量に対する硬化深度比較



(a) 全体上部

(b) 円柱側面

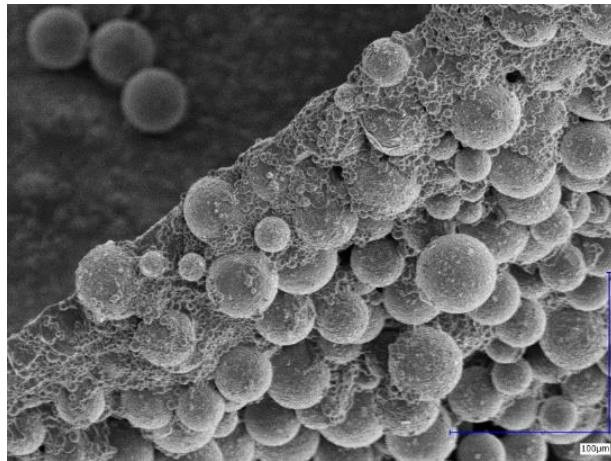
図 3. 2. 2-6 SiC 積層造形体の外観



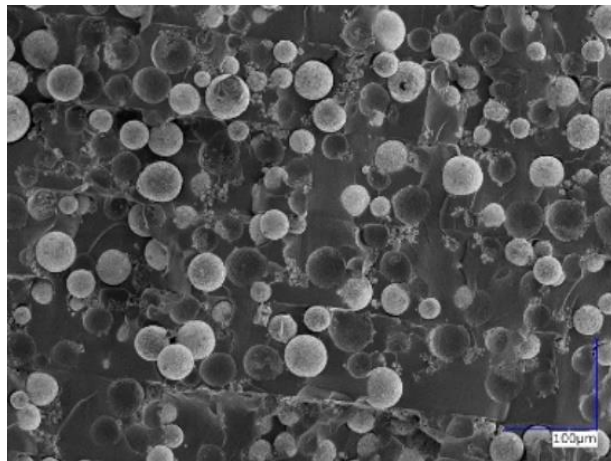
(a) 全体上部

(b) 円柱側面

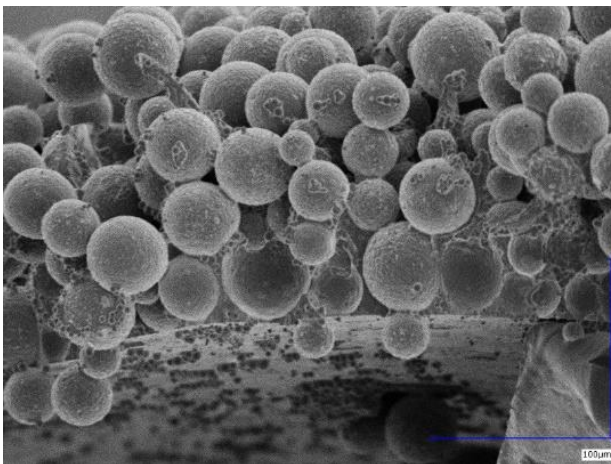
図 3. 2. 2-7 SiC 積層造形体の測定結果



(a) 大粒子 50 vol%+小粒子 5 vol%



(b) 大粒子 27 vol%+小粒子 3 vol%



(c) 大粒子 50 vol%+ビーズ 7.7 vol%

図 3.2.2-8 SiC の硬化膜断面

3.2.3 積層造形シミュレーション技術の評価【R3-R5】

【R3-R4】

硬化シミュレーション技術の評価として、令和3年度は、本研究で構築するDEM-CFDによる硬化挙動のシミュレーションモデルを実行可能なシミュレーション環境を原子力機構に整備した。令和4年度は、光量および透過性データを用いて、DEM-CFDシミュレーションモデルのV&Vを行った。

【R5】

(1) 技術評価の目的

本研究で構築するDEM-CFDによる硬化挙動のシミュレーションモデルを実行可能なシミュレーション環境を原子力機構に整備し、光量、透過性、硬化挙動データによる検証と妥当性確認(V&V)を行う。令和5年度は、硬化挙動データを用いて、前項3.2.1で改良したDEM-CFDシミュレーションモデルのV&Vを行う。

(2) 技術評価の方法

DEM-CFDによるスラリー挙動のシミュレーションモデル化においては、商用シミュレーションソフトウェアのFLOW-3D、FLOW-3D DEM[®]を用いる。原子力機構に当該のシミュレーションを実行可能な環境を整備する。表3.2.3-1に原子力機構に整備したスラリーシミュレーションの実行環境を示す。

(3) 技術評価の方法および結果

令和5年度は、硬化挙動データを用いて、改良したDEM-CFDシミュレーションモデルのV&Vを行う。日本原子力学会標準として、「シミュレーションの信頼性確認に関するガイドライン：2015」[3.2.3-1]が制定されている。本項目では当該標準を参考とし、DEM-CFDシミュレーションモデルのV&Vの考え方を整理した。当該標準に示されるモデルV&Vの4つのエレメントについて以下に示す。

エレメント1:概念モデルの開発

本シミュレーションの対象となるシステムで生じる実現象として、スラリーの光透過性が抽出される。令和5年度のV&Vにおいては令和4年度と同様に光透過性を対象に検討する。光透過性に関する初期の利用目的は、Zakeriら[3.2.3-2]が提示した光硬化深度の推奨値 $\geq 200 \mu\text{m}$ を満たすスラリー調製および光量調整に資するシミュレーションを開発することである。

所期の利用目的:光硬化深度の推奨値 $\geq 200 \mu\text{m}$ を満たすスラリー調製および光量調整に資する

エレメント2:数学的モデル化

概念モデルを数学的表現に変換し、さらにデジタル計算機によって解を求めるべく数値モデルとして実装することが要求される。V&VにおけるVerification(検証)が求められる段階である。

(2) 技術評価の方法でふれたとおり、本シミュレーションは商用シミュレーションソフトウェアの FLOW-3D, FLOW-3D DEM®を用いており、数値モデルの解をデジタル計算機の打ち切り誤差および収束許容値の範囲において導くことのコード検証は、適切な品質管理のもと確認済みのものとする。次に数値モデルに対して離散化、集中定数化等の実体系のモデル化手法の適用に伴う誤差を検討する解検証が必要になる。解検証に当たっては、セラミックスラリーの光硬化深度の光量依存性の整理[3.1.3-2]に用いられる Jacob の Lamver-Baar 則(3.2.3-1)を用いる。 I_0 はスラリー表面におけるエネルギー、 l はスラリー表面からの距離、 α は吸光係数である。

$$I = I_0 \exp(-\beta l) \quad (3.2.3-1)$$

ここで、前項 3.2.1 で導出した光透過に係るモデル式を再掲する。 I_0 はスラリー表面におけるエネルギー、 C は粒子の体積比、 d は粒子の直径、 l はスラリー表面からの距離、 α はモデルパラメータとした。

$$I = I_0 \exp\left(-\alpha \left(\frac{C}{d}\right) l\right) \quad (3.2.3-2)$$

本モデル式は光透過性の粒子径依存性を予測するために立式したものであるが、図 3.2.3-1 に再掲したように、検証の対象とするシミュレーション結果をよく再現する。式(3.2.3-1)と式(3.2.3-2)は、以下の式(3.2.3-3)を仮定することで、スラリー表面からの距離に対する光エネルギーの依存性の観点で同一の式となり、シミュレーションモデルの理論式 (Jacob の Lamver-Baar 則(3.2.3-1)) に対する解検証ができたものとみなせる。

$$\beta = \alpha \left(\frac{C}{d}\right) \quad (3.2.3-3)$$

コード検証: 品質管理された商用ソフトウェアによるデジタル計算

解検証: モデル式との比較推定を通じた理論式との一致

エレメント 3: 物理的モデル化

本エレメントでは、概念モデルを実験計画に変換して実験データを取得する。前項 3.2.2 に示したように、令和 5 年度は、3D 造形における光硬化挙動に関するデータを取得した。初期の利用目的「光硬化深度の推奨値 $\geq 200 \mu\text{m}$ を満たすスラリー調製および光量調整に資する」の観点では、光硬化樹脂単体の硬化深度として $600 \mu\text{m}$ 弱までのデータを取得しており、利用目的に資する実験データを取得できる実験環境を構築している。

エレメント 4: シミュレーションモデルの予測性能判断

このエレメントでは、V&V における妥当性確認を行う。図 3.2.3-2 に再掲したように、光硬化挙動データとして、光硬化深度の粒子径依存性が極めて大きなことを確認している。シミュレーション結果と実験データに比較を図 3.2.3-3 に示す。大粒子 ($40 \mu\text{m}$) における外れ値等に対する予測性に課題があるものの、粒子径による光硬化深度の差異を良好に予測できている。このこ

とから、実験データによる妥当性確認ができたものとみなせる。本シミュレーションを活用して、光硬化深度の推奨値 $\geq 200 \mu\text{m}$ を満たすスラリー調製および光量調整に資する粉末形状を提案することが可能になる。このことから、初期の利用目的にかなうシミュレーションを構築できたものと判断する。

妥当性確認: 粒子径分布の依存性に応じて光硬化深度の予測を可能にした

(4) まとめ

前項 3.2.2 で取得した光量および透過性データを用いて、前項 3.2.1 で改良した DEM-CFD シミュレーションモデルの V&V を行った。改良したシミュレーションモデルについて、以下の検証と妥当性確認を行うことができた。

所期の利用目的: 光硬化深度の推奨値 $\geq 200 \mu\text{m}$ を満たすスラリー調製および光量調整に資する

コード検証: 品質管理された商用ソフトウェアによるデジタル計算

解検証: モデル式との比較推定を通じた理論式との一致

妥当性確認: 粒子径分布の依存性に応じて光硬化深度の予測を可能にした

参考文献

- [3.2.3-1] 日本原子力学会標準, シミュレーションの信頼性確保に関するガイドライン: 2015 (AESJ-SC-A008:2015), 2016年7月.
- [3.2.3-2] S. Zakeri, M. Vippola, E. Levänen, A comprehensive review of the photopolymerization of ceramic resins used in stereolithography, Additive Manufacturing, 35 (2020) 101177.

表 3.2.3-1 硬化挙動シミュレーションの実行環境

計算環境	
OS	Windows 10 Pro
プロセッサ	Intel(R) Core(TM) i9-10980XE CPU @ 3.00GHz 3.00 GHz
FLOW-3D®のバージョン	12.0
FLOW-3D® WELD のバージョン	3.0.0.3.2 (カスタマイズ版)
FLOW-3D® DEM のバージョン	3.0.0.1.2

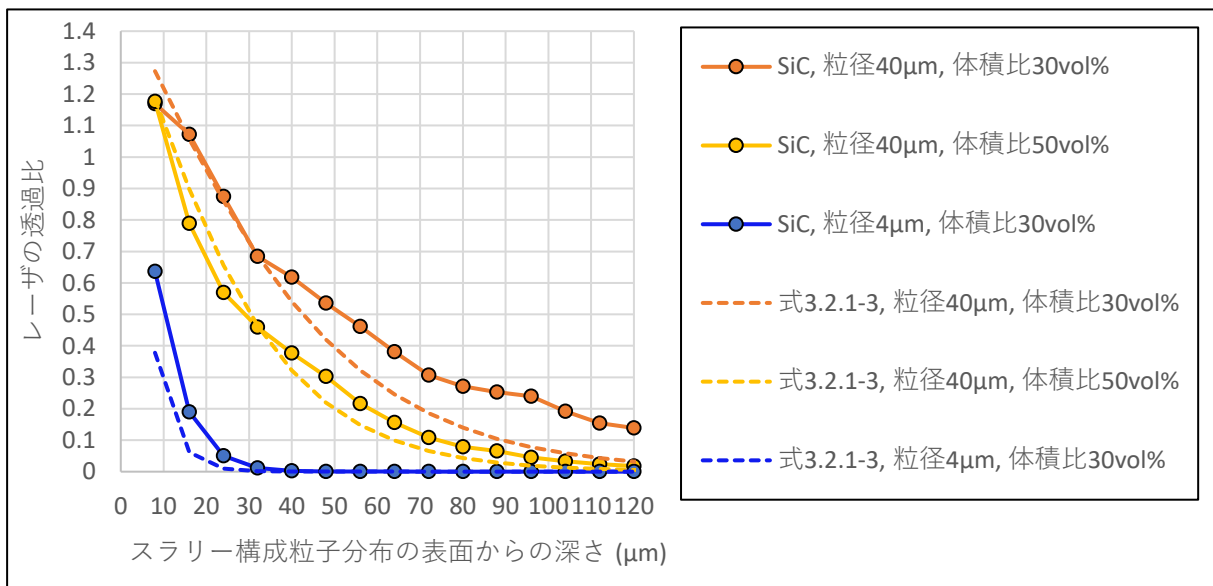


図 3.2.3-1 SiC の光透過性
(実線：解析結果，点線：式(3.2.1-3))

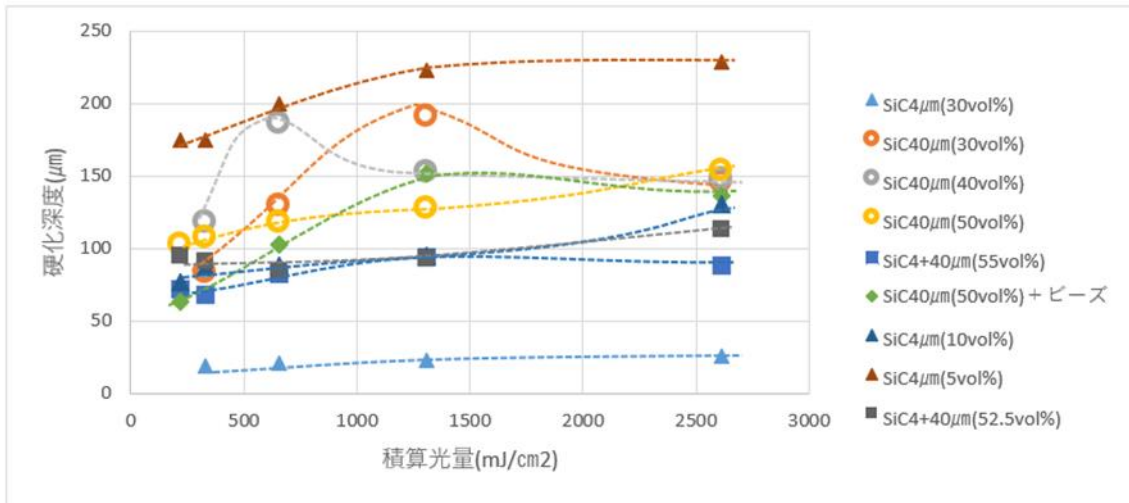


図 3.2.3-2 光硬化深度測定結果

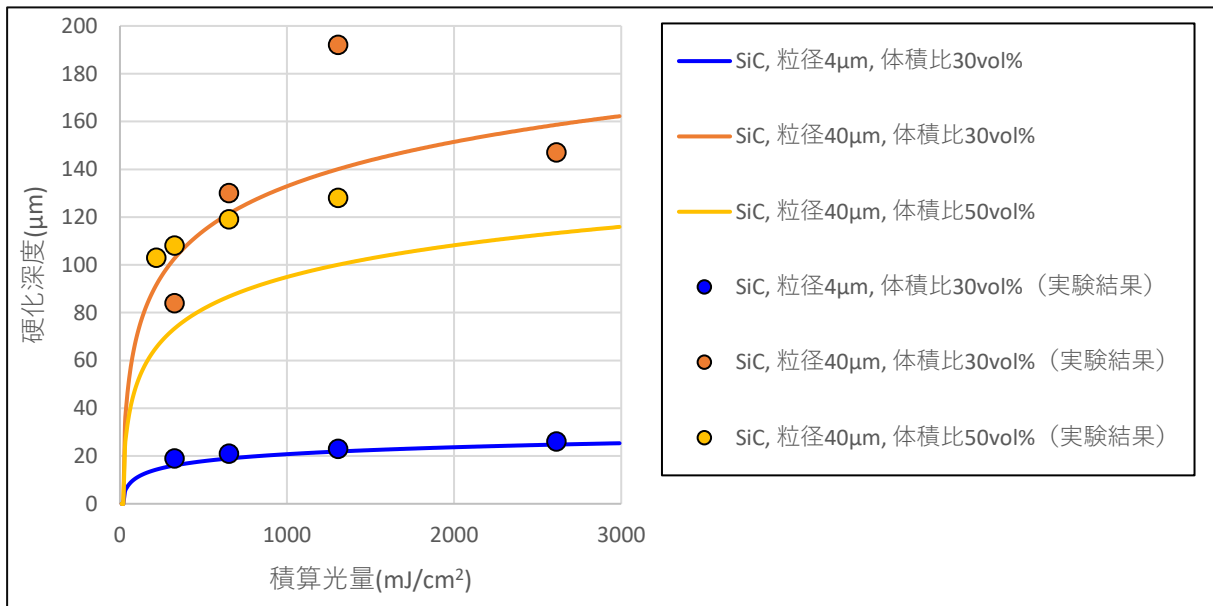


図 3.2.3-3 SiC の硬化深度
(実線: 解析結果, 点: 実験結果)

3.3 スパークプラズマ焼結評価技術

3.3.1 FEMによるSPS温度分布評価（再委託先：佐賀大学）【R3-R5】

【R3-R4】

令和3年度は、通電焼結のFEMモデルを構築し、解析を行った。SPS温度分布解析により、パンチ上下やダイとの接触部分が最も高温となること、また、グラファイトフェルトにより、内部温度の均一化が図れることを確認した。さらに、大型モデルの構築を進め、試料内部の温度分布解析を行った。また、試料内部電流の非接触での実測・評価を行うための手法を構築し、グラファイト同士の境界面での導電率について実効的な値を得ることができた。

令和4年度は、大型ギャップモデル、大型標準モデルを用いた、グラファイト材料およびSiC材料を想定したFEMによる温度解析を行った。SiC材料を用いた場合の大型標準モデルの解析を行い、サンプルの径方向に対して均一な温度分布を形成し、より均一な焼結を可能とする焼結モデルの改良を行った。材料の導電率等の物性に合ったモデルを採用および改良することにより、温度の均一性が制御可能となることを確認した。また、試料内部電流の非接触での実測・評価のため、ノイズ等を軽減、抑制したシステムの設計、構築を進め、簡易的な電流計測を行い、試料物性の電気的特性の計測と合わせて、FEMへのフィードバックを行った。

【R5】

(1) 目的

本研究では、令和3年度に構築したCOMSOL Multiphysicsを用いた通電焼結の有限要素法（以下「FEM」という。）モデルについて、FEMによる収縮曲線データによるモデルの改良を行うとともに、焼結工程における技術課題の検討を行う。

(2) 収縮曲線データによるFEM解析モデルの改良

SPS 焼結挙動評価のため、マルチフィジックス有限要素法解析ソフトウェアである COMSOL Multiphysics 6.2 を用い、収縮曲線データによる令和3年度に構築した FEM 解析モデルの改良を行った。モデルの改良に際しては、原子力機構が取得し校正した収縮曲線データを使用した。収縮曲線データの校正について、SPS 装置から出力される寸法変化の生データには、焼結用治具（黒鉛製スパーサ、パンチ等）の熱膨張に由来する寸法変化も含まれるため、試料の真の収縮挙動を得るためには、この熱膨張項をデータから除去する必要がある。そこで、Balice らが報告している熱膨張補正手法[3.3.1-1]を参考に、SPS の収縮曲線データを補正することとした。

焼結温度から室温までの冷却中に焼結が生じないと仮定して、冷却曲線を線形化する。これが試料以外の熱膨張項となる。変位曲線全体から上記にて求めた熱膨張項を差し引く。

原子力機構が新たに取得した SiC 粉末の SPS 焼結時の寸法変化データに対して本手法を適用した結果を図 3.3.1-1 に示す。図 3.3.1-1 の校正後のデータは試料の真の収縮挙動を示していると考えられ、本研究における SiC 試料の SPS 収縮曲線データとして位置付ける。さらに、以下のよう収縮曲線データの特性を整理した。

- ① 高さ 5.81 mm の圧粉体から高さ 3.91 mm の焼結体が得られ、SiC 試料の 33 %の体積が収縮する。
- ② 1300 °C付近から試料の収縮が開始する。

収縮特性を再現することを目標に、FEM 解析モデルの改良を実施した。改良後のモデルを図 3.3.1-2 に示す。モデルの改良点を以下に示す。

- Mechighel らが報告している COMSOL を用いた回転座標系の 2 次元平面による解析手法 [3.3.1-2]を参考に、従来の FEM 解析モデルの改良を実施した。
- 特性①の体積収縮を再現するため、従来の FEM 解析モデルにおいて剛体を仮定していた試料の特性について、塑性変形を許容するモデルに変更し、変形解析を実施できるモデルとした。従来の FEM モデルにおける、電気伝導解析、伝熱解析に加えて、改良後の FEM モデルには変形解析が必要なため、COMSOL の電流モジュール (ec) 、固体の伝熱モジュール(ht)とともに、新たに固体力学モジュール(solid)を追加して解析を行った。

電気伝導解析における支配方程式は、以下に示す式(3.3.1-1)、式(3.3.1-2)、式(3.3.1-3)であり、それぞれ、電荷保存、オーム則、電界電位則を表す。

$$\nabla \cdot \mathbf{J} = Q_{j,v} \quad (3.3.1-1)$$

$$\mathbf{J} = \sigma \mathbf{E} + \mathbf{J}_e \quad (3.3.1-2)$$

$$\mathbf{E} = -\nabla V \quad (3.3.1-3)$$

ここで、 \mathbf{J} は電界密度、 $Q_{j,v}$ は電荷の時間変化、 σ は導電率、 \mathbf{E} は電界、 \mathbf{J}_e は外部発生電流(ここでは 0) 、 V は電位を表す。なお、定常状態においては、 $Q_{j,v} = 0$ であり、3 式をまとめると以下のように支配方程式を表現することができる。

$$\nabla \cdot \mathbf{J} = \nabla \cdot \sigma \mathbf{E} = \nabla \cdot (-\sigma \nabla V) \quad (3.3.1-4)$$

回転座標系においては、電位は、 θ 方向において一定であるので、電界は r-z 平面分布のみを考慮すればよい。

伝熱解析は、軸対称系モデルとして、以下に示す式(3.3.1-5)、式(3.3.1-6)の支配方程式を用いて計算を行った。

$$\rho C_p \mathbf{u} \cdot \nabla T + \nabla \cdot \mathbf{q} = Q + Q_{ted} \quad (3.3.1-5)$$

$$\mathbf{q} = -k \nabla T \quad (3.3.1-6)$$

ここで、 ρ は密度、 C_p は比熱容量、 \mathbf{u} は流速、 T は温度、 k は熱伝導率、 Q は熱源またはヒートシンク、 Q_{ted} は熱弾性減衰(ここでは 0) 、 \mathbf{q} は熱流束を示す。

変形解析は、線形弾性材料機能における塑性変形モデルによる解析を実施することとし、下記の式(3.3.1-7)、式(3.3.1-8)の支配方程式を用いて計算を行った。

$$0 = \nabla \cdot \mathbf{S} + \mathbf{F}_v \quad (3.3.1-7)$$

$$\mathbf{u}(R, \Phi, Z) \rightarrow (\mathbf{u}, 0, \mathbf{w})^T \quad (3.3.1-8)$$

ここで、 \mathbf{S} は材料のフォンミーゼス応力、 \mathbf{F} は荷重、 Φ は変形角度であり、式(3.3.1-8)は回転座標系における回転方向の変形角度 Φ をゼロに拘束する条件である。

FEM 解析に用いた各材料の物性を表 3.3.1-1～表 3.3.1-7 に示す。また、FEM 解析を実施するにあたり、図 3.3.1-1 に示した収縮曲線データを得た際の SPS 装置の各寸法概要を図 3.3.1-2 に示す。本寸法概要をもとに、従来のモデルを改良し、図 3.3.1-3 に示す COMSOL モデルを構築した。解析メッシュについては、既定の三角メッシュでは解析が不安定となることが判明したため、解析の安定性向上を目的とし、図 3.3.1-4 に示す四辺形メッシュを作成した。ジュール熱による焼結材の膨張過程と収縮過程を計算するため、以下のように解析ステップを定義し、計算ステップごとに境界条件を設定した。

ステップ 1：ジュール熱による焼結材の膨張過程

ステップ 2：冷却後の収縮過程

表 3.3.1-8 に収縮シミュレーションにおける各計算ステップの詳細を示す。ステップ 1 では、ジュール熱による焼結材の膨張過程の解析を行うため、上記の支配方程式による電気伝導解析、伝熱解析、変形解析を連成させたマルチフィジクス解析を行い、電流分布、温度分布、ジュール発熱による熱変形を求めた。ステップ 1 の計算条件として、図 3.3.1-5 に示すパラメータ境界条件を設定し定常解析を実施した。このパラメータ境界条件に加えて、解析で考慮したマルチフィジクス機能の詳細について、以下に条件内容を箇条書きにて示す。

(1) 電気伝導解析

通電焼結を行う SPS を模擬するため、パンチ上端に電流を所定の電流密度にて投入し、パンチ下端を接地して、定常状態における電気伝導解析を実施した。計算の収束性を確認するため、本解析では 800(ケース①)、900(ケース②)、1000(ケース③) A/m² の 3 ケースを実施した。

(2) 熱伝導解析

SPS 装置においては、装置保護のため、パンチ上下の電極部を水冷して運転する。これを模擬するため、パンチ上下端を 293 K にて固定し、熱伝導解析を行った。また、SPS 装置においてパンチおよびダイはカーボンフェルト等を巻き付け、放射等による焼結部の温度低下を可能な限り低減している。本解析では、計算収束を優先し、パンチおよびダイ外面を断熱条件として解析を実施した。

(3) 変形解析

焼結材の収縮を模擬するため、弾塑性材料として図 3.3.1-6 に示す歪応力曲線の特徴とするフォン・ミーゼスモデルを用いた。本モデルは、金属材料の弾塑性を模擬することを念頭に COMSOL に設定されているモデルであるが、塑性変形による材料収縮を材料の熱膨張とは独立した物理現象として模擬でき、Mechighel ら[3.3.1-2]もセラミックスの収縮モデルとして採用している。本解析では、収縮現象の確認のため、暫定的な値として、初期応力降伏応力として、3.0 MPa、接線係数として 0.1 MPa を与えた。

(4) 熱膨張解析 (マルチフィジクス)

(2) 熱伝導解析と (3) 変形解析の連成解析を実施するための、COMSOL のマルチフィジクス解析機能である。熱伝導解析による熱分布から熱膨張とそれによる変形を解析する。

(5) 電磁加熱解析 (マルチフィジクス)

(1) 電気伝導解析と (2) 熱伝導解析の連成解析を実施するための、COMSOL のマルチフィジクス解析機能である。ジュール発熱により発生した熱とその熱の伝わりを解析する。

ステップ 2 では、冷却後の収縮過程を求めるため、(3) 変形解析のみを実施した。(1) 電気伝導解析、(2) 熱伝導解析を行わないため、それらの連成である (4) 熱膨張解析、(5) 電磁加熱解析も行わない。ここでは、ステップ 1 の変形解析結果を初期値として、除荷 (熱膨張による変形を緩和) の過程の解析を行った。ステップ 2 の計算条件として、図 3.3.1-7 に示すパラメータ境界条件を設定し、定常解析を実施した。除荷により塑性変形によるひずみが焼結材に残留することが想定される。

(3) 収縮曲線データにより改良した FEM モデルの解析結果

ケース①の電流密度 800 A/m^2 解析結果について、電気伝導解析結果として、図 3.3.1-8 に電位分布 (ステップ 1)、図 3.3.1-9 に電流ノルム (ステップ 1)、図 3.3.1-10 に電場ノルムを示す。マルチフィジクス解析として、電位分布を与えた結果、電気伝導率の相対的に高いグラファイト製のパンチ・ダイに沿って電流密度および電場ノルムが分布し、SiC で構成される電気伝導率の相対的に低い焼結材では各ノルムが相対的に低くなる傾向を確認することができた。ケース① (800 A/m^2) の熱伝導解析結果について、図 3.3.1-11 に温度分布 (ステップ 1) を示す。実験系の冷却水を模擬してパンチ上限端を 2931.5 K に温度固定したことで、電気伝導解析により発生したジュール熱が焼結材、ダイ、パンチ伝熱により温度固定端に除去され、焼結材周辺の定常温度として 530 K 程度に到達したことを確認できる。ケース① (800 A/m^2) の変位解析結果について、図 3.3.1-12 に変位分布 (ステップ 1)、図 3.3.1-13 に R (動径) 方向変位 (ステップ 1)、図 3.3.1-14 に Z 方向変位 (ステップ 1)、図 3.3.1-15 にミーゼス応力 (ステップ 1)、図 3.3.1-16 に変位分布 (ステップ 2)、図 3.3.1-17 に R (動径) 方向変位 (ステップ 2)、図 3.3.1-18 に Z 方向変位 (ステップ 2)、図 3.3.1-19 にミーゼス応力 (ステップ 2) を示す。焼結材の収縮に関するパラメータとして、ミーゼス応力の定義式を以下に示す。

$$\sigma_{\text{eqv}} = \sqrt{\frac{1}{2} \left\{ (\sigma_{xx} - \sigma_{yy})^2 + (\sigma_{yy} - \sigma_{zz})^2 + (\sigma_{zz} - \sigma_{xx})^2 + 6(\sigma_{xy}^2 + \sigma_{yz}^2 + \sigma_{xz}^2) \right\}} \quad (3.3.1-9)$$

ここで、 σ_{eqv} はミーゼス応力、 σ_{xx} , σ_{yy} , σ_{zz} は x, y, z 方向の垂直応力、 σ_{xy} , σ_{yz} , σ_{xz} は xy, yz, xz 方向のせん断応力である。ミーゼス応力は、延性材料の単軸降伏応力と等価に比較で

きる。そのため、図 3.3.1-6 のフォン・ミーゼスモデルの歪応力曲線における応力値としてミーゼス応力を参照することで、材料の歪みを計算し、焼結材の収縮量を予測できる。

ステップ 1 におけるミーゼス応力を示した図 3.3.1-15 より、焼結材のミーゼス応力が 3×10^6 N/m² (3 MPa) となっており、降伏応力の設定値に達して塑性変形していることが確認できる。

次に、除荷後のステップ 2 の結果については、焼結材は弾塑性材として扱っているため、図 3.3.1-16 の変位分布において、除荷後も変形（塑性変形）が残っていることが確認できる。一方、パンチ・ダイは、弾性材として設定しているため、変形はゼロとなっている。図 3.3.1-18 の Z 方向分布においては、ステップ 1 の材料全体の熱膨張に伴って Z 方向に印可された 1 軸圧縮により焼結材が収縮し、ステップ 2 の除荷後も塑性変形として残留する焼結材の Z 方向（ペレット高さ方向）の変位量を確認できる。初期焼結材高さ 5.81 mm に対して、 12×10^{-7} m = 0.0012 mm = 1.2 μm の収縮を再現できたものと評価できる。図 3.3.1-19 のミーゼス応力からは、除荷をすると、塑性変形した焼結材とその周辺はミーゼス応力が降伏応力相当の 3×10^6 N/m² (3 MPa) となっており、それ以外の場所はゼロとなっている。ここから、ステップ 2 の除荷の解析が正常に行えていることがわかる。

ケース②の電流密度 900 A/m² 解析結果について、ケース① (800 A/m²) と同様に、電気伝導解析結果として、図 3.3.1-20 に電位分布(ステップ 1)、図 3.3.1-21 に電流ノルム(ステップ 1)、図 3.3.1-22 に電場ノルム、熱伝導解析結果として、図 3.3.1-23 に温度分布 (ステップ 1)、変位解析結果について、図 3.3.1-24 に変位分布 (ステップ 1)、図 3.3.1-25 に R (動径) 方向変位 (ステップ 1)、図 3.3.1-26 に Z 方向変位 (ステップ 1)、図 3.3.1-27 にミーゼス応力 (ステップ 1)、図 3.3.1-28 に変位分布 (ステップ 2)、図 3.3.1-29 に R (動径) 方向変位 (ステップ 2)、図 3.3.1-30 に Z 方向変位 (ステップ 2)、図 3.3.1-31 にミーゼス応力 (ステップ 2) を示す。ケース② (900 A/m²) の解析結果は、ケース① (800 A/m²) とほぼ同様の傾向を示し、塑性変形に伴う焼結材の収縮が模擬できている。電流印可量を増加させた効果としては、図 3.3.1-23 の温度分布において焼結材周辺領域で 630 K 程度の定常状態となり、ケース①における 530 K 程度と比較して 100 K 程度高温化している。また、図 3.3.1-30 の除荷後の Z 方向分布 (ステップ 2) において、焼結材ペレット高さ方向に、 2.5×10^{-6} m = 0.0025 mm = 2.5 μm の収縮が残余しており、ケース① (800 A/m²) における収縮量 1.2 μm の約 2 倍程度の変位量となっている。

ケース③の電流密度 1000 A/m² 解析については、計算が完了せずエラーメッセージが出力された。主要なエラーメッセージとして、弾性-可塑性歪変数を探す反復処理が収束しないとの表示がされた。本解析では、歪み変数とマルチフィジクス解析における熱膨張による変位量を連成させて求解することから、マルチフィジクス解析における熱膨張解析の連成を解除して解析したところ、計算自体は完了するものの、焼結材、ダイ、パンチの全域で温度解析結果が 400 K となり、明らかに計算エラーと思われる結果が出力された。そのため、熱膨張解析の連成が、焼結シミュレーションを困難にしている原因と推察し、新たに焼結材の収縮のみを解析するための検証モデルを作成した。

焼結材の収縮のみを解析するための検証モデルをケース④およびケース⑤とし、図 3.3.1-32 のような境界条件にて解析を実施した。ケース①～③の SPS 装置全体の解析と比較すると、焼結材のみを抜き出して直接電流を印可し、焼結材側面および上限端に 1500 K の伝熱境界および上

下端に収縮データを得た実験条件と同じピストン圧力 30 MPa の境界荷重を設定した上で、側面を固定端として動径 (R) 方向への変形を抑制したモデルとしている。熱膨張解析の連成が計算の収束性に与える影響を確認するため、以下のようにケース④およびケース⑤の解析条件を設定した。

- ケース④： (1) 電気伝導解析：有効、 (2) 熱伝熱解析：有効、 (3) 変形解析：有効
(4) 熱膨張解析：無効、 (5) 電磁加熱解析：有効
ケース⑤： (1) 電気伝導解析：有効、 (2) 熱伝熱解析：有効、 (3) 変形解析：有効
(4) 熱膨張解析：有効、 (5) 電磁加熱解析：有効

ケース④の電気伝導解析結果として、図 3.3.1-33 に電位分布、図 3.3.1-34 に電流ノルム、図 3.3.1-35 に電場ノルム、熱伝導解析結果として、図 3.3.1-36 に温度分布、変位解析結果について、図 3.3.1-37 に変位分布、図 3.3.1-38 に R (動径) 方向変位、図 3.3.1-39 に Z 方向変位、図 3.3.1-40 にミーゼス応力を示す。図 3.3.1-36 の温度分布より、解析領域全体が 1500 K の定常状態となり、ケース①および②より相対的に高温状態を達成できている。図 3.3.1-37 の変位分布についても、焼結材の上下端が境界荷重により塑性変形し、高さ 5.81 mm の焼結前寸法に対して、約 1 mm 程度の収縮が模擬できている。ただし、マルチフィジクス解析による (4) 熱膨張解析を無効としているため、材料の熱伸長の効果は考慮できていない。

他方で、マルチフィジクス解析による (4) 熱膨張解析を有効としたケース⑤では、ケース③と同様のエラーメッセージと共に、計算が完了しない結果となった。

そのため、COMSOL マルチフィジクスによる有限要素法解析では、1 mm オーダーでの収縮は、熱膨張解析を連成して再現することは困難と判断し、後項 3.3.2 に示す FLOW-3D による圧縮性流体による収縮シミュレーションを代替方法として提案し、後項 3.3.4 に示す収縮シミュレーションの妥当性確認を行うこととした。

(4) 焼結工程における技術課題の検討

SPS 法とは異なる陶器製品の焼結プロセスは、乾燥と焼成から構成され、前者では製品内部の水分が蒸発することにより約 3 %の収縮が生じ、後者では加熱による緻密化によって約 10 %の収縮が生じる。このような収縮変形による焼結前後の製品形状の正確な予測は現状では難しいことが報告されている[3.3.1-1]。

本研究で対象としている積層造形体の SPS では陶器製品焼成に用いられる常圧焼結法とは異なり、一軸加圧下での極めて短時間の焼結プロセスのため、収縮変形も大きく、焼結前後あるいは焼結中の変形予測は、前述の陶器の焼成プロセスよりも困難であると考えられる。

FEM シミュレーション中で収縮変形を取り扱う場合、SPS 焼結においては試料の収縮率が 10 %以上となることから、大規模な変形解析を考慮する必要がある。このような取扱いが可能な手法として、粘塑性 FEM がある。本研究においても、SPS プロセスを粘塑性 FEM で取り扱った Mechighel らの手法[3.3.1-3]を参考にマルチフィジクス解析を実施したものの、熱膨張解析に由来すると思われる解の収束性の問題で、SiC の焼結域である 2000 °Cまでの収縮解析を行うこと

はできなかった。Mechighelらはアルミナや銅を焼結材とし、解析の最高温度も646℃と相対的に低いため、上記の収束性の課題に直面せず解析を実行できた可能性がある。この点で、本研究で取り扱うSiCや黒鉛などの高温焼結材の粘塑性FEMによる取り扱いには、熱膨張解析に起因する収束性を改善するための取組が必要になると考えられる。また粘塑性FEMは、金属の塑性加工シミュレーション手法として発展してきたが、体積収縮を取り扱うことができるため、焼結のシミュレーションに適用できることが報告されている[3.3.1-3]。例えば、チタン酸バリウム焼結体の変形シミュレーションについては、実験で導出した降伏式、構成式および変形抵抗係数を用いることにより、実際の焼結挙動を模擬できることが報告されている[3.3.1-4]。しかしながら、金属とセラミックスの共焼結に代表されるような系や液相焼結を含む焼結挙動への応用については課題が残されている。特に後者については、液相生成温度では液相潤滑により変形抵抗係数が必ずしも連続的に変化しないと考えられる。本研究のSiCのSPS焼結において液相焼結機構を採用していることもあり、粘塑性FEMを採用する場合の課題といえる。

(5) まとめ

SiC試料の収縮曲線データによるCOMSOL Multiphysics 6.2を用いて電気伝導解析、熱伝導解析、変形解析を連成したマルチフィジクスFEM解析を実施した。検証モデルにおいて熱膨張解析の連成を行わない場合、収縮曲線データと同様の1mmオーダーでの収縮を再現できた一方、連成した場合は、計算が収束せず、解析が完了しなかったことから、高温での熱膨張解析の連成に有限要素法による焼結収縮シミュレーションの課題がある。今後、検証が必要と考えられる。

また、収縮曲線データは、SPS焼結後に33%の体積が収縮する結果となっており、FEMで再現するには非常に大きな収縮率であり、現行のFEMモデルでは評価が困難であることが明らかになった。そのため、収縮曲線データを用いた評価は、後項3.3.2において、CFD上で圧縮性流体を取り扱うことが可能なFLOW-3Dを用いて実施することとした。

さらに、焼結工程における技術課題として、収縮変形の解析手法として粘塑性FEM等について検討を行った。

参考文献

- [3.3.1-1] 松原 成志朗, 齊藤 俊幸, 生出 佳, 進 博人, 梅田 学, 勝田 泰広, 三原 康子, 小林 卓哉, 寺田 賢二郎, 焼成過程における陶器材料の構成方程式とその関数形の決定方法の提案, 日本機械学会論文集, 82 (2016) 16-00266.
- [3.3.1-2] F. Mechighel, B. Pateyron, M. El Ganaoui, M. Kadja, Study of thermo-electrical and mechanical coupling during densification of a polycrystalline material using COMSOL, Proceedings of the COMSOL Conference 2008 Hannover, (2008).
- [3.3.1-3] K. Mori, H. Matsubara, N. Noguchi, M. Shimizu, H. Nomura, Micro-Macro simulation of sintering process by combining Monte Carlo and finite element methods, Journal of the Ceramic Society of Japan, 111 (2003) 516-520.

- [3.3.1-4] 田中 裕幸, 松原 秀彰, 横田 英明, 井口 俊宏, 高城 有子, 野村 浩, 寺坂 宗太, 伊岐見 大輔, チタン酸バリウム焼結体の高温圧縮変形解析とFEMシミュレーション, 粉体および粉末冶金, (2024) 23-00087. (in press).
- [3.3.1-5] MatWeb, <https://www.matweb.com/>, (参照 2024-03-31).
- [3.3.1-6] 東洋炭素, https://www.toyotanso.co.jp/Products/Special_graphite/data.html, (参照 2024-03-31).
- [3.3.1-7] 金順一, 炭素の機械的性質, 炭素, 1971(66) (1971) 99-106.
- [3.3.1-8] COMSOL Multiphysics, 材料ライブラリ.
- [3.3.1-9] Y. Taki, M. Kitiwan, H. Katsui, T. Goto, Electrical and thermal properties of off-stoichiometric SiC prepared by spark plasma sintering, Journal of Asian Ceramic Societies, 6 (2018) 95-101.
- [3.3.1-10] R. A. Verrall, M. D. Vljajic, V. D. Krstic, Silicon carbide as an inert-matrix for a thermal reactor fuel, Journal of Nuclear Materials, 274 (1999) 54-60.
- [3.3.1-11] Z. Li, R. C. Bradt, Thermal expansion of the hexagonal (6H) polytype of silicon carbide, Journal of the American Ceramic Society, 69 (1986) 863-866.
- [3.3.1-12] 産業技術総合研究所, NMIJ RM 1201-a 018, (参照 2024-03-31).
- [3.3.1-13] 日本熱物性学会, 新編熱物性ハンドブック, 養賢堂, (2008).
- [3.3.1-14] D. K. L. Tsang, B. J. Marsden, S. L. Fok, G. Hall, Graphite thermal expansion relationship for different temperature ranges, Carbon, 43 (2005) 2902-2906.

表 3.3.1-1 材料と物性 [3.3.1-5][3.3.1-6][3.3.1-7][3.3.1-8][3.3.1-9]

	ヤング率 (MPa)	ポアソン比	密度 (kg/m ³)	導電率 (S/m)	熱伝導率 (W/m・K)/ 熱拡散率 (m ² /s)	比熱 (J/kg・K)	熱膨張係数 (1/K)
焼結材 (SiC)	4.1×10 ⁵	0.14	3298	140	表 3.3.1-2 参照	表 3.3.1-3 参照	表 3.3.1-4 参照
ダイ (黒鉛)	9800	0.1	2260	3000	表 3.3.1-5 参照	表 3.3.1-6 参照	表 3.3.1-7 参照
パンチ (黒鉛)	9800	0.1	2260	3000			

表 3.3.1-2 SiC の熱伝導率 [3.3.1-10]

温度 (K)	熱伝導率 (W/m・K)
770	35
300	48
380	47
480	46
580	42
880	32
970	29
1070	27
1180	25
1270	24
1370	22
680	39
1470	21
1570	20
1680	19
1770	17

表 3.3.1-3 SiC の比熱 [3.3.1-10]

温度 (K)	比熱 (J/kg·K)
1.18×10^3	1.10×10^3
1.22×10^3	1.11×10^3
1.27×10^3	1.12×10^3
4.20×10^2	8.20×10^2
4.70×10^2	8.70×10^2
5.70×10^2	9.60×10^2
6.00×10^2	9.70×10^2
6.20×10^2	9.90×10^2
6.50×10^2	1.00×10^3
6.70×10^2	1.01×10^3
7.20×10^2	1.03×10^3
7.70×10^2	1.04×10^3
8.20×10^2	1.05×10^3
8.70×10^2	1.06×10^3
9.20×10^2	1.07×10^3
9.70×10^2	1.09×10^3
1.02×10^3	1.09×10^3
1.07×10^3	1.09×10^3
1.12×10^3	1.09×10^3

表 3.3.1-4 6H-SiC の熱膨張係数 [3.3.1-11]

	熱膨張係数 (1/K)
a 軸方向	$\alpha_{11} = 3.27 \times 10^{-6} + 3.25 \times 10^{-9}T - 1.36 \times 10^{-12}T^{-2}$
c 軸方向	$\alpha_{33} = 3.18 \times 10^{-6} + 2.48 \times 10^{-9}T - 8.51 \times 10^{-13}T^{-2}$

表 3.3.1-5 黒鉛の熱拡散率 [3.3.1-12]

適用温度範囲 (K)	熱拡散率 (m ² /s)
300~1500	$\alpha(T) = -3.692 \times 10^{-5} + 3.964 \times 10^{-5} \cdot \exp\left(\frac{3.719 \times 10^{-2}}{T}\right)$

表 3.3.1-6 黒鉛の比熱 [3.3.1-13]

温度 (K)	比熱 (J/kg·K)	温度 (K)	比熱 (J/kg·K)
0	0.622 × 10 ³	1027	1.924 × 10 ³
27	0.710 × 10 ³	1100	1.950 × 10 ³
100	0.933 × 10 ³	1127	1.959 × 10 ³
127	1.006 × 10 ³	1200	1.981 × 10 ³
200	1.177 × 10 ³	1227	1.989 × 10 ³
227	1.232 × 10 ³	1300	2.009 × 10 ³
300	1.361 × 10 ³	1327	2.015 × 10 ³
327	1.402 × 10 ³	1400	2.033 × 10 ³
400	1.500 × 10 ³	1427	2.039 × 10 ³
427	1.532 × 10 ³	1500	2.055 × 10 ³
500	1.608 × 10 ³	1527	2.060 × 10 ³
527	1.634 × 10 ³	1600	2.074 × 10 ³
600	1.695 × 10 ³	1627	2.079 × 10 ³
627	1.715 × 10 ³	1700	2.091 × 10 ³
700	1.765 × 10 ³	1727	2.096 × 10 ³
727	1.782 × 10 ³	1800	2.107 × 10 ³
800	1.823 × 10 ³	1827	2.111 × 10 ³
827	1.837 × 10 ³	1900	2.122 × 10 ³
900	1.872 × 10 ³	1927	2.125 × 10 ³
927	1.884 × 10 ³	2000	2.135 × 10 ³
1000	1.914 × 10 ³		

表 3.3.1-7 黒鉛の熱膨張係数 [3.3.1-14]

適用温度範囲 (K)	熱膨張係数 (1/K)
373~1773	$\alpha = 4.06 \times 10^{-6} \cdot (0.8531157 + 4.26564 \times 10^{-4}T - 1.42849 \times 10^{-7}T^{-2})$

表 3.3.1-8 収縮シミュレーションにおける各計算ステップの詳細

計算ステップ	解析内容	電気伝導解析	熱伝熱解析	変形解析
1 ステップ目	ジュール熱による焼結材の膨張過程の解析のため、電気伝導解析、伝熱解析、変形解析を連成させたマルチフィジックス解析を行い、電流分布、温度分布、ジュール発熱による熱変形を求めた。	○	○	○
2 ステップ目	冷却後の収縮過程を求めるため、変形解析のみ実施した。 電気伝導解析、伝熱解析は行わず、1 ステップ目の変形解析結果を初期値とし、除荷（熱膨張による変形を緩和）の過程を解析した。	/	/	○

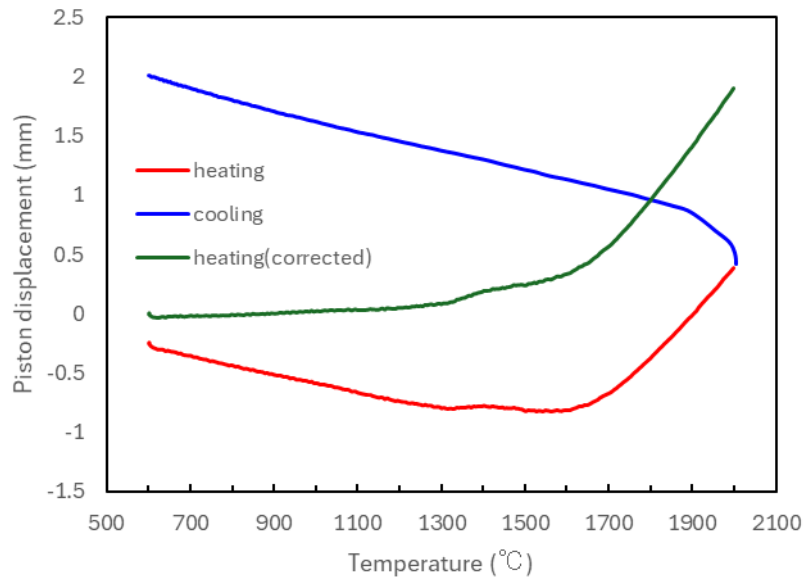


図 3.3.1-1 SiC 粉末の収縮曲線試験データ

縦軸において正は収縮、負は膨張を示す

赤：昇温時の生データ、青：降温時の生データ、緑：補正した昇温曲線

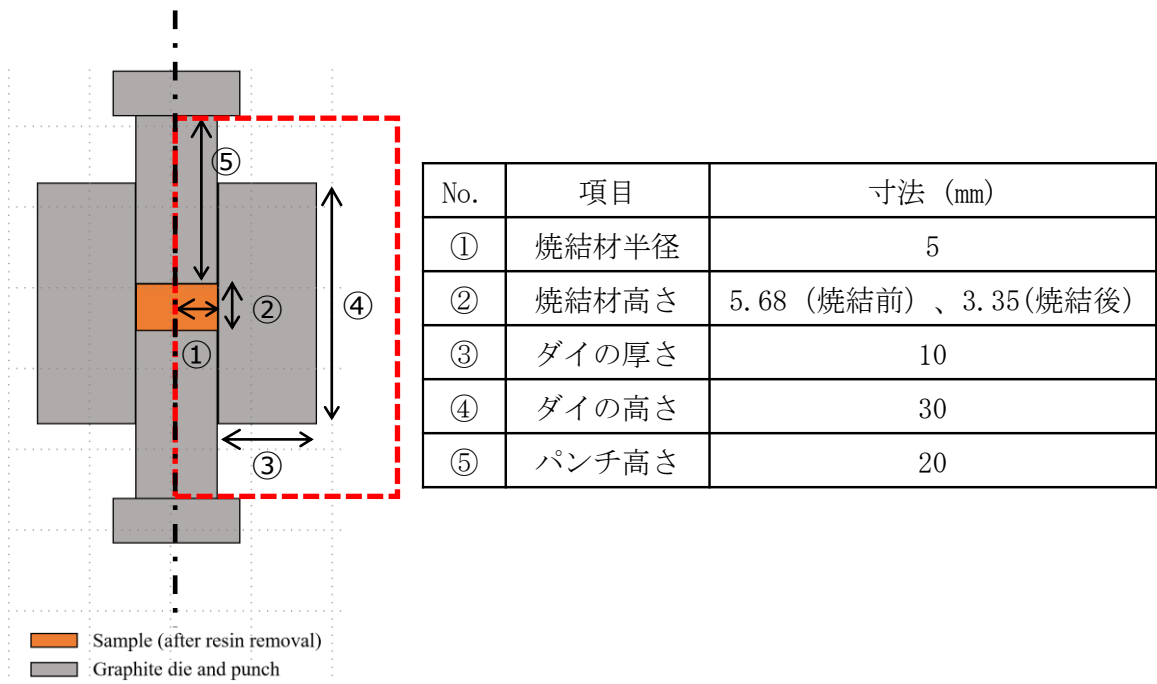


図 3.3.1-2 FEM 解析に用いた SPS 寸法概要

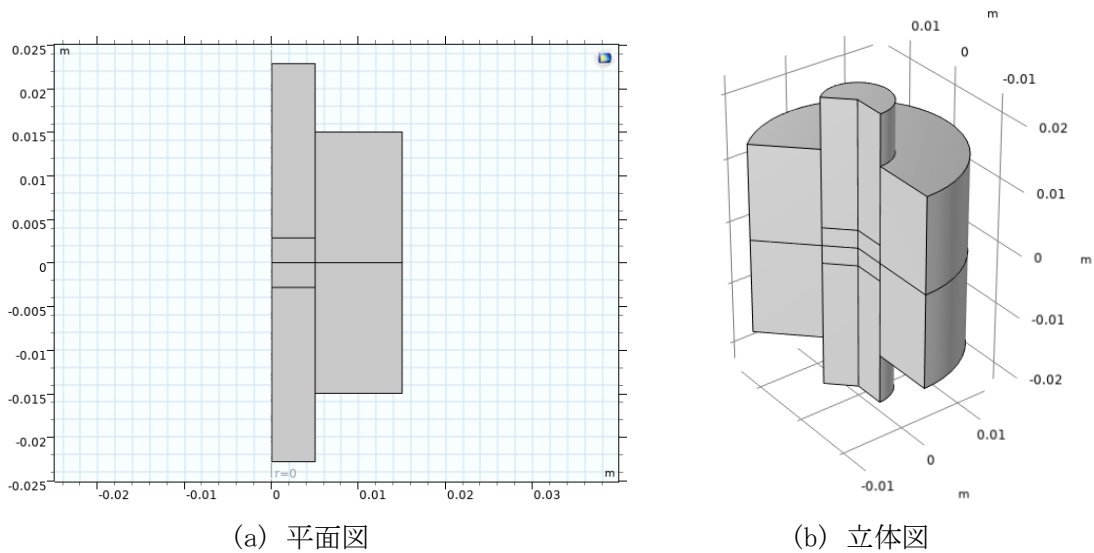


図 3.3.1-3 収縮解析モデル

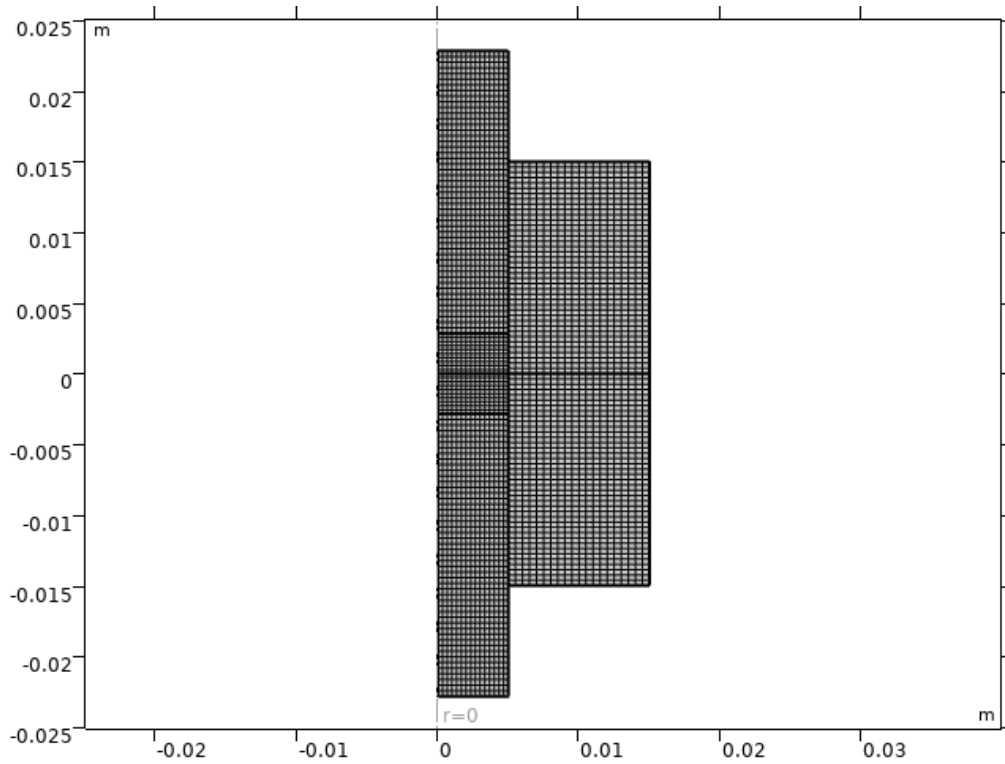
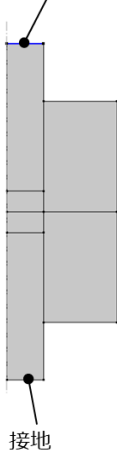


図 3.3.1-4 解析メッシュ

(1)電気伝導解析

電流密度
825, 925, 1025A/m²



解析が発散せず収束し、結果が得られる電流密度をサーベイするため、上記の3条件を設定した。

(2)熱伝導解析

温度固定293.15[K]

断熱条件(赤線部)

温度固定293.15[K]



(3)変形解析

Z(高さ)方向
固定変位(赤線部)

接触面(青線部)

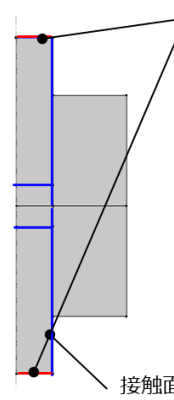


図 3.3.1-5 1ステップ目における境界条件

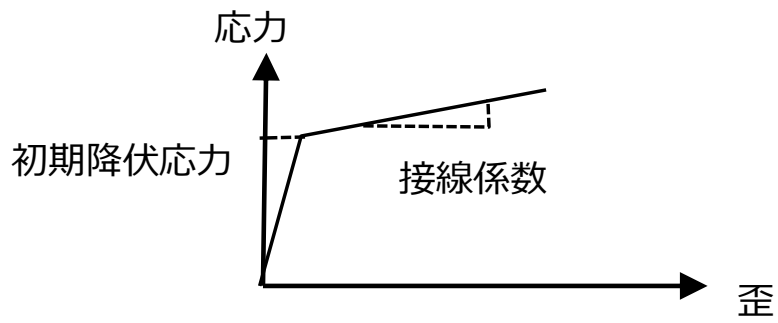


図 3.3.1-6 フォン・ミーゼスモデルの歪応力曲線

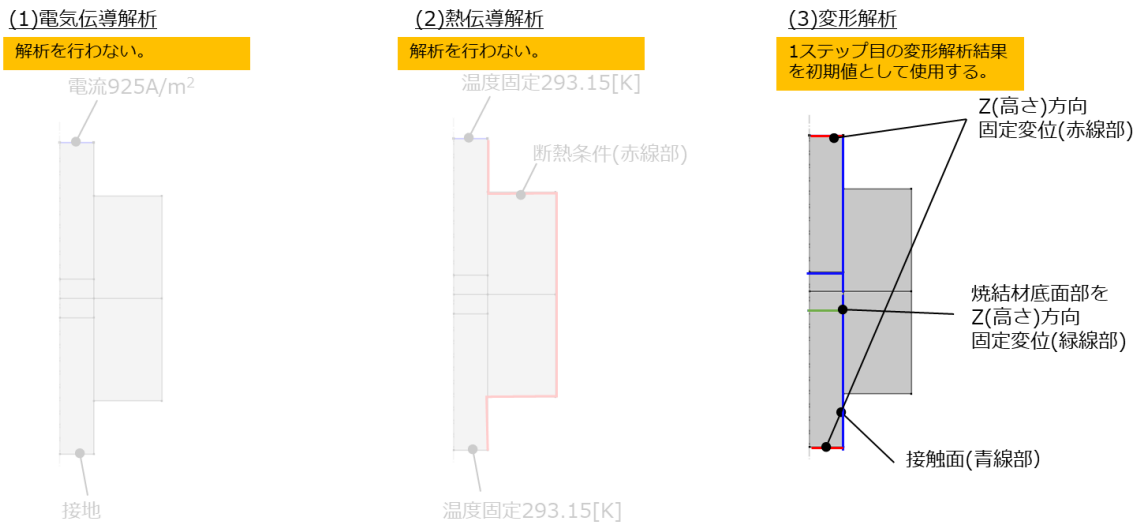


図 3.3.1-7 2ステップ目における境界条件

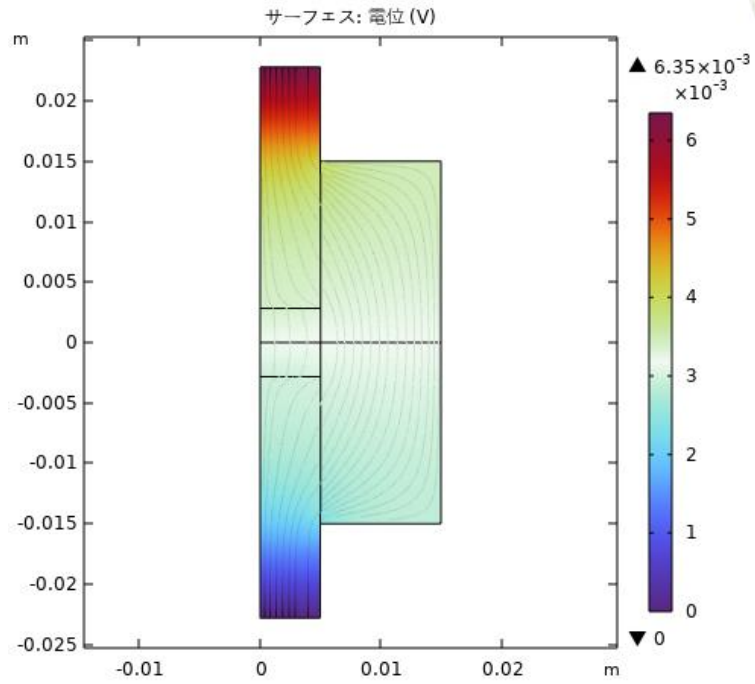


図 3.3.1-8 ケース① (800 A/m²) の電位分布 (ステップ 1)

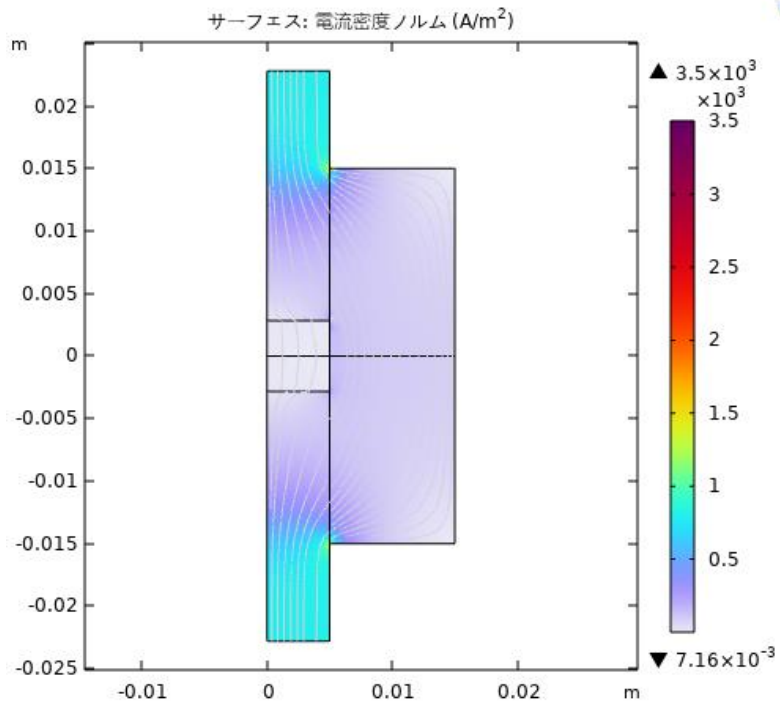


図 3.3.1-9 ケース① (800 A/m²) の電流ノルム (ステップ 1)

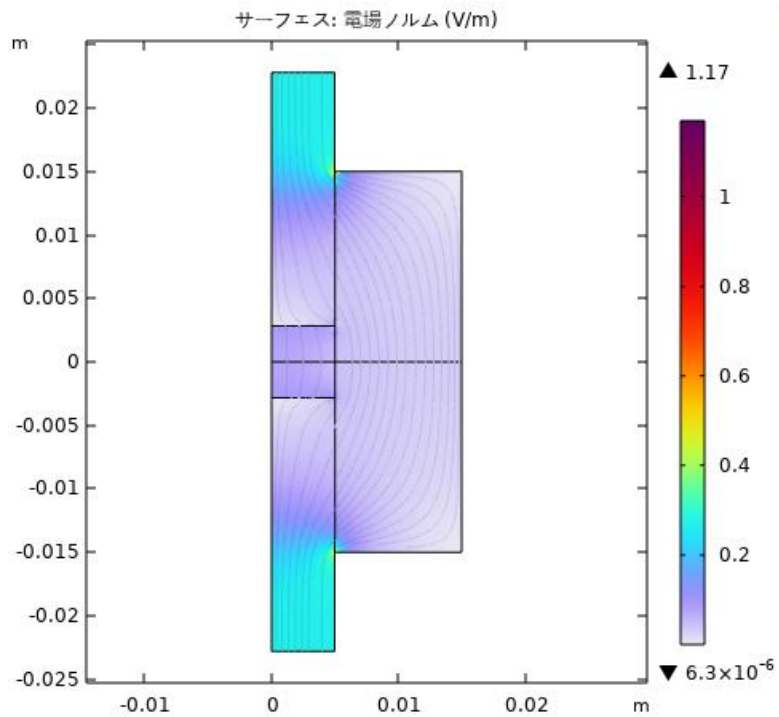


図 3.3.1-10 ケース① (800 A/m^2) の電場ノルム (ステップ 1)

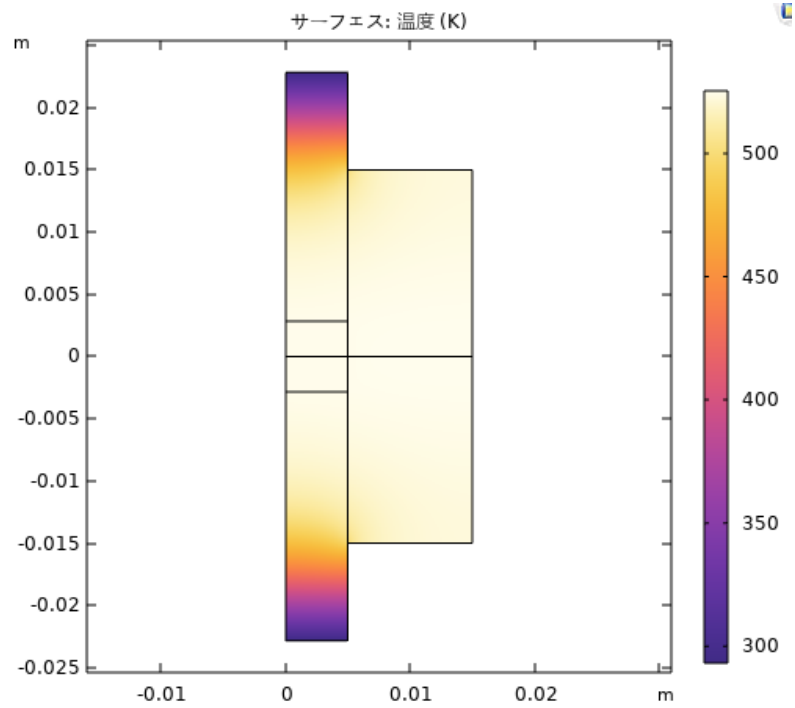


図 3.3.1-11 ケース① (800 A/m^2) の温度分布 (ステップ 1)

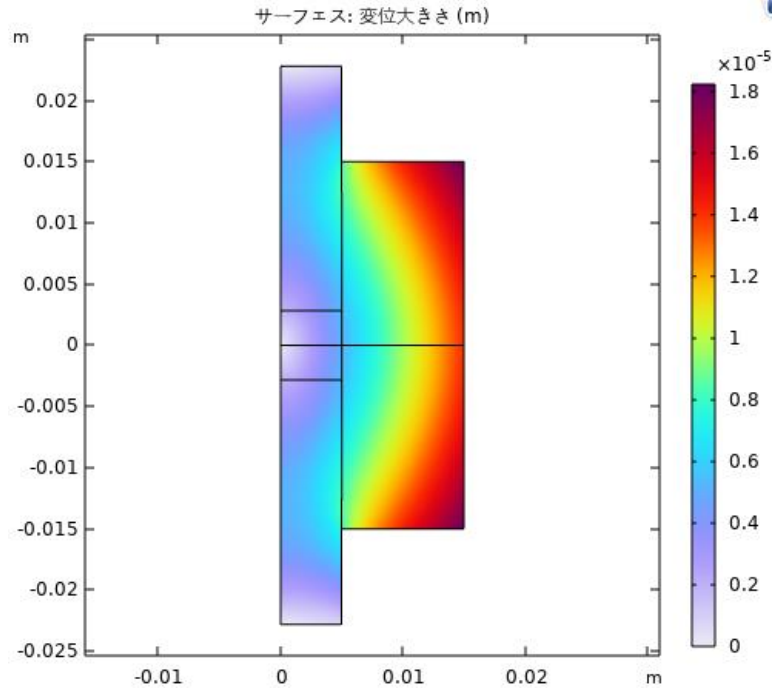


図 3. 3. 1-12 ケース① (800 A/m²) の変位分布 (ステップ 1)

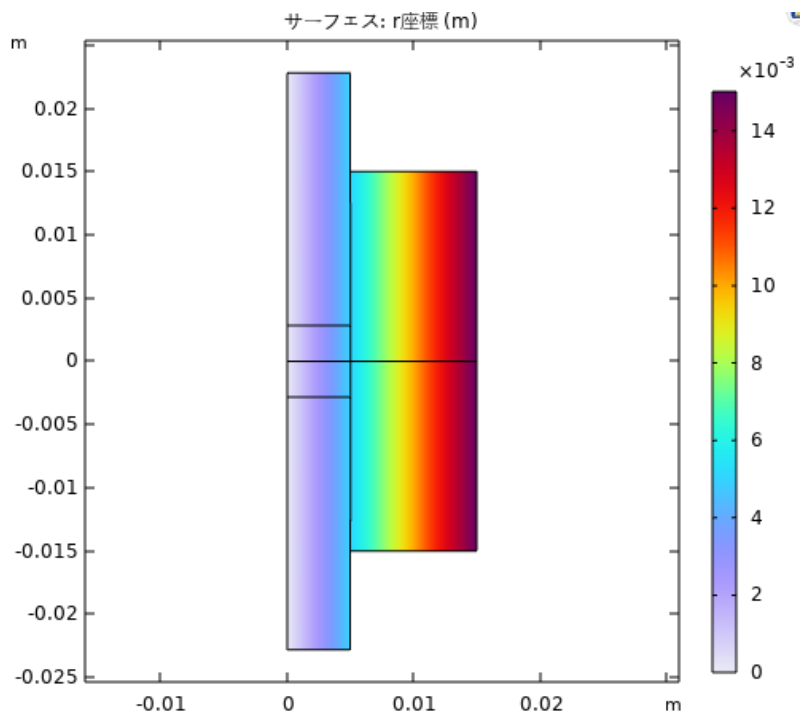


図 3. 3. 1-13 ケース① (800 A/m²) の R (動径) 方向変位 (ステップ 1)

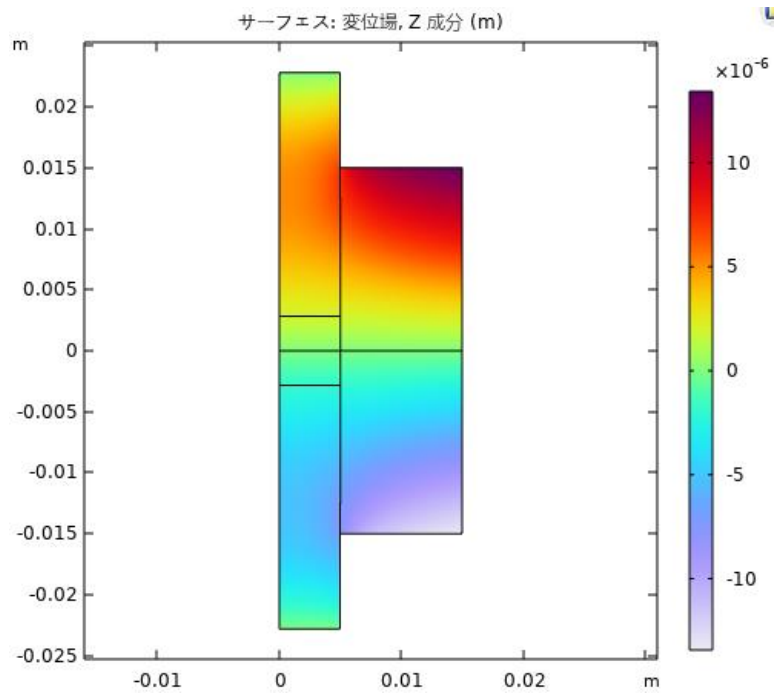


図 3. 3. 1-14 ケース① (800 A/m²) の Z 方向変位 (ステップ 1)

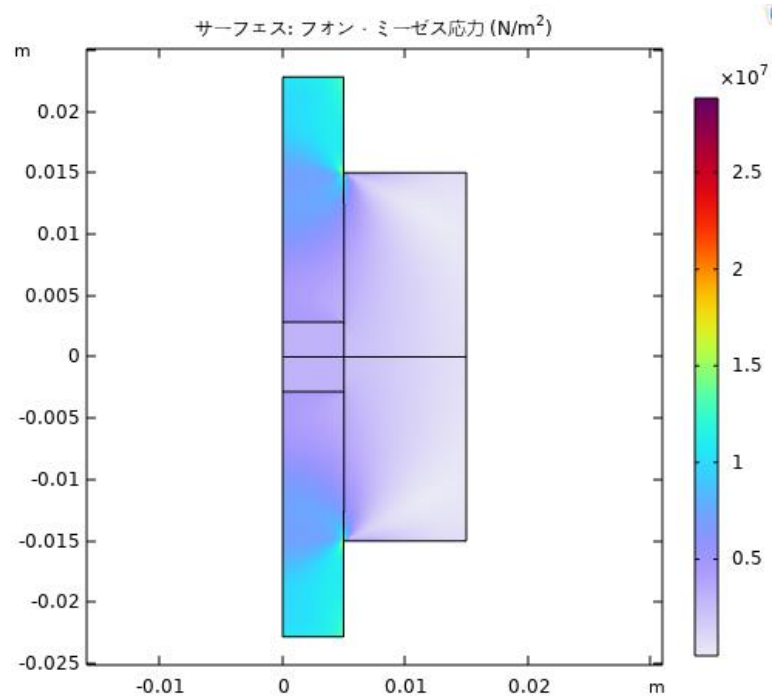


図 3. 3. 1-15 ケース① (800 A/m²) のミーゼス応力 (ステップ 1)

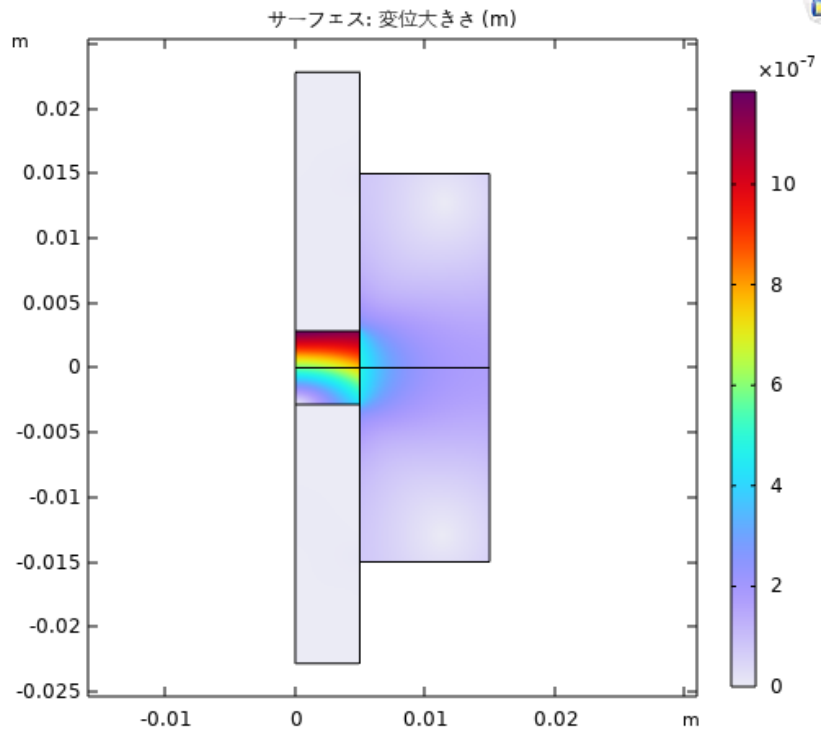


図 3. 3. 1-16 ケース① (800 A/m²) の変位分布 (ステップ 2)

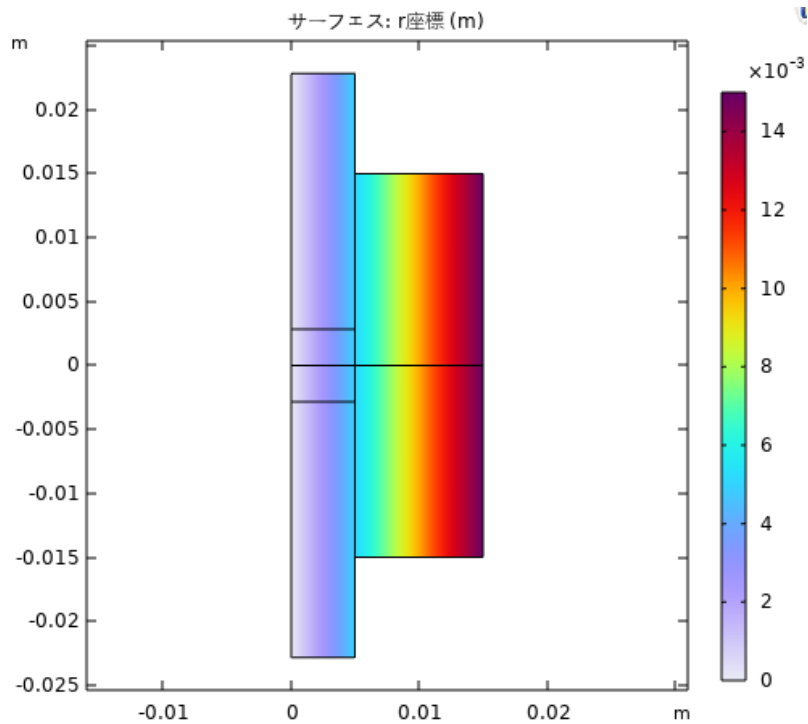


図 3. 3. 1-17 ケース① (800 A/m²) の R (動径) 方向変位 (ステップ 2)

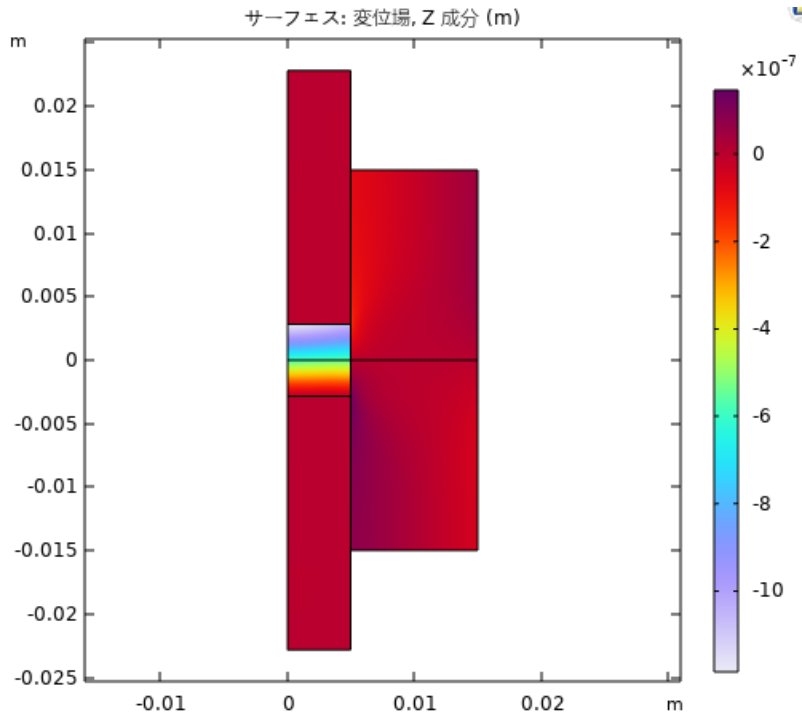


図 3. 3. 1-18 ケース① (800 A/m²) の Z 方向変位 (ステップ 2)

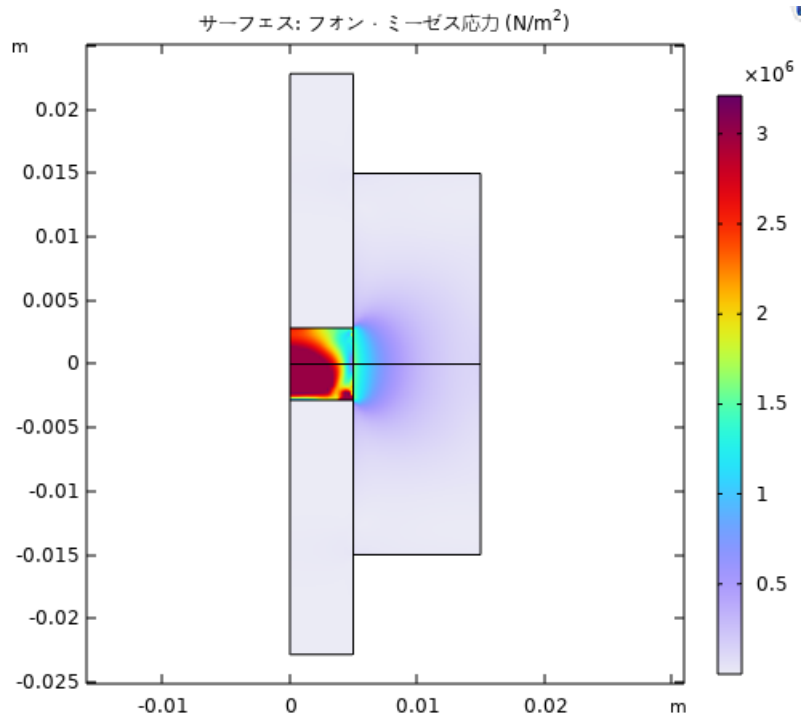


図 3. 3. 1-19 ケース① (800 A/m²) のミーゼス応力 (ステップ 2)

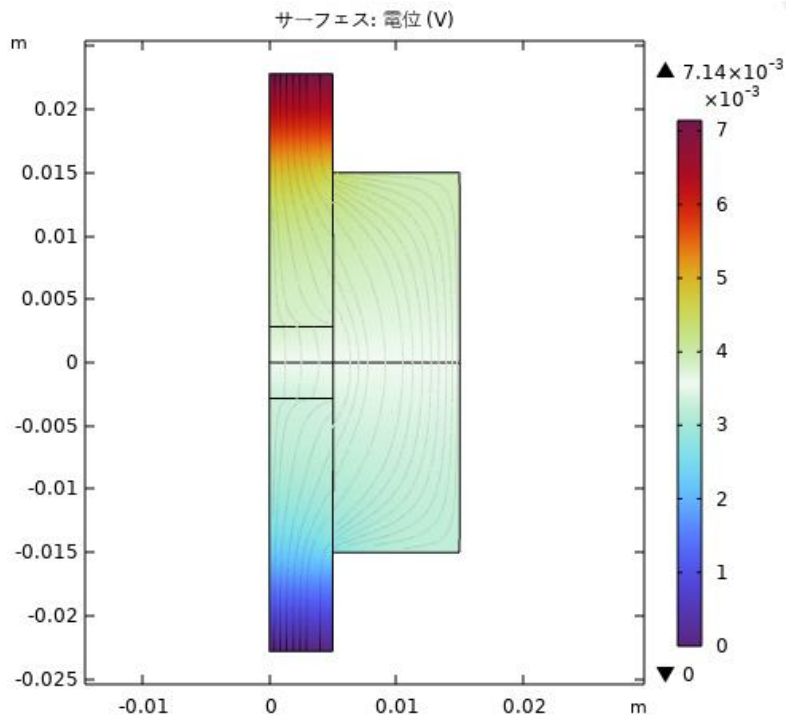


図 3. 3. 1-20 ケース② (900 A/m^2) の電位分布 (ステップ 1)

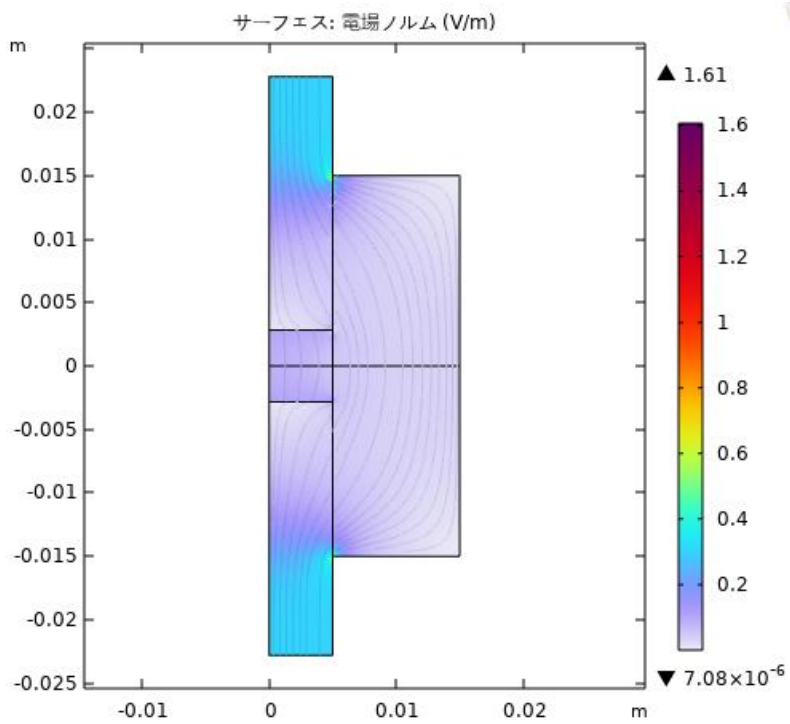


図 3. 3. 1-21 ケース② (900 A/m^2) の電流ノルム分布 (ステップ 1)

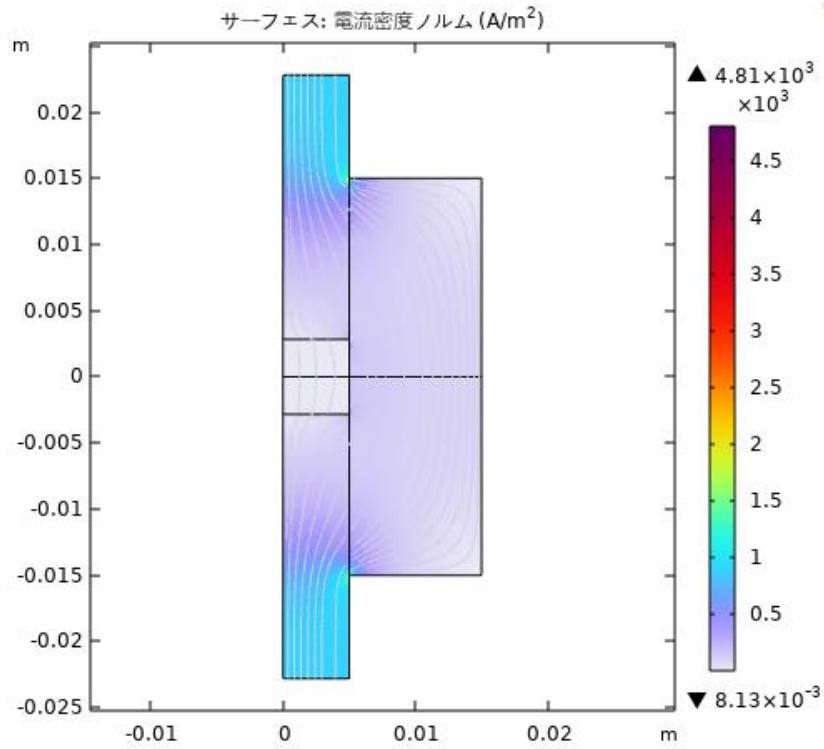


図 3. 3. 1-22 ケース② (900 A/m²) の電場ノルム分布 (ステップ 1)

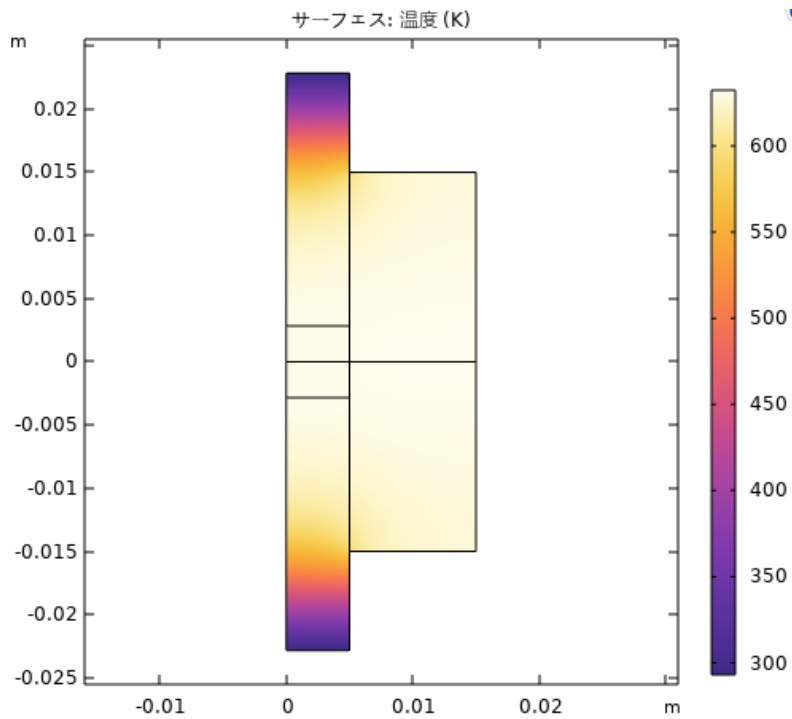


図 3. 3. 1-23 ケース② (900 A/m²) の温度分布 (ステップ 1)

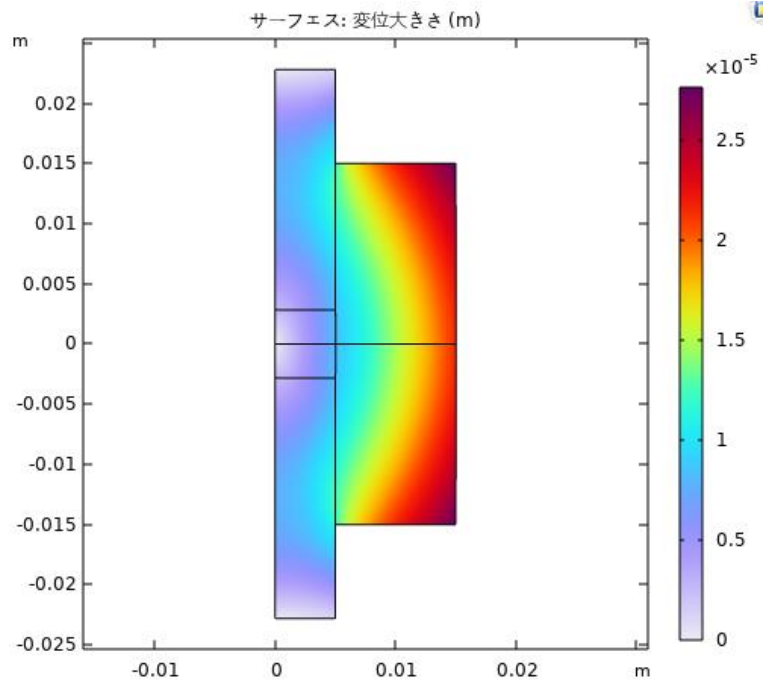


図 3. 3. 1-24 ケース② (900 A/m²) の変位分布 (ステップ 1)

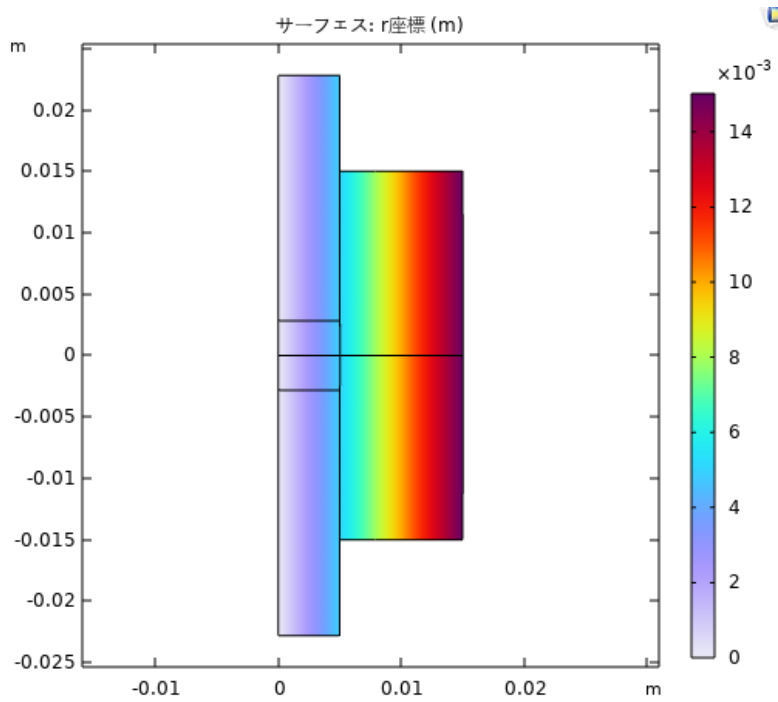


図 3. 3. 1-25 ケース② (900 A/m²) の R (動径) 方向変位 (ステップ 1)

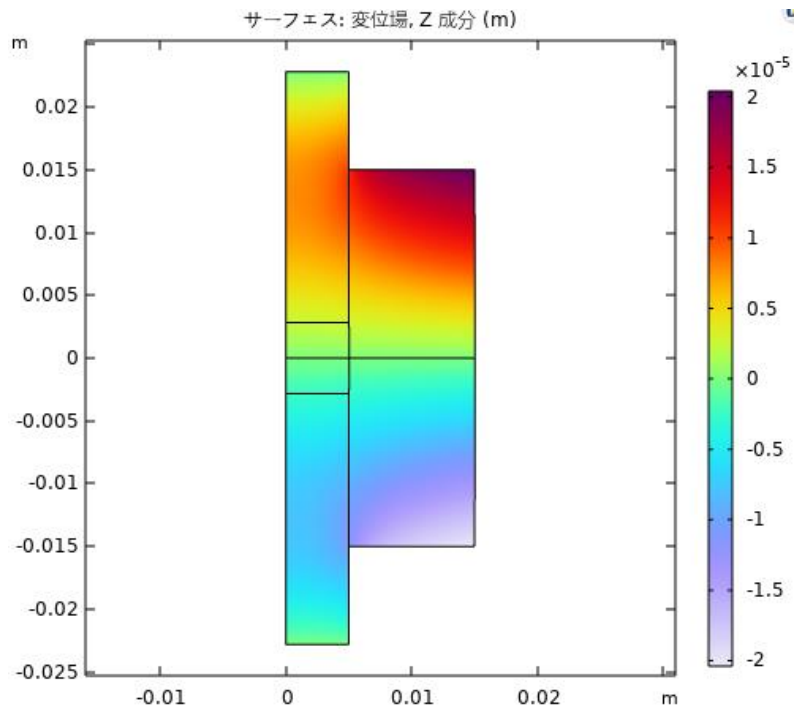


図 3. 3. 1-26 ケース② (900 A/m²) の Z 方向変位 (ステップ 1)

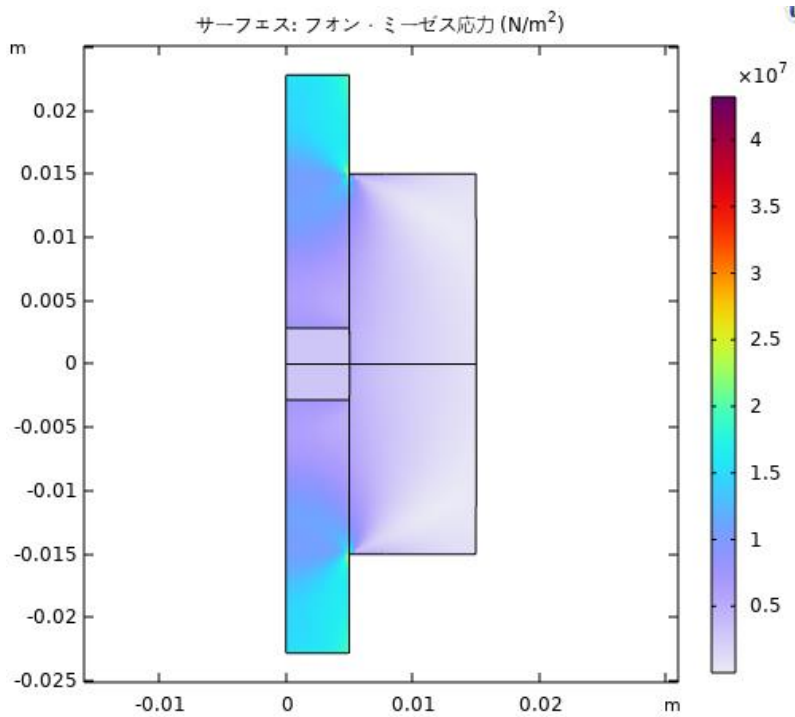


図 3. 3. 1-27 ケース② (900 A/m²) のミーゼス応力 (ステップ 1)

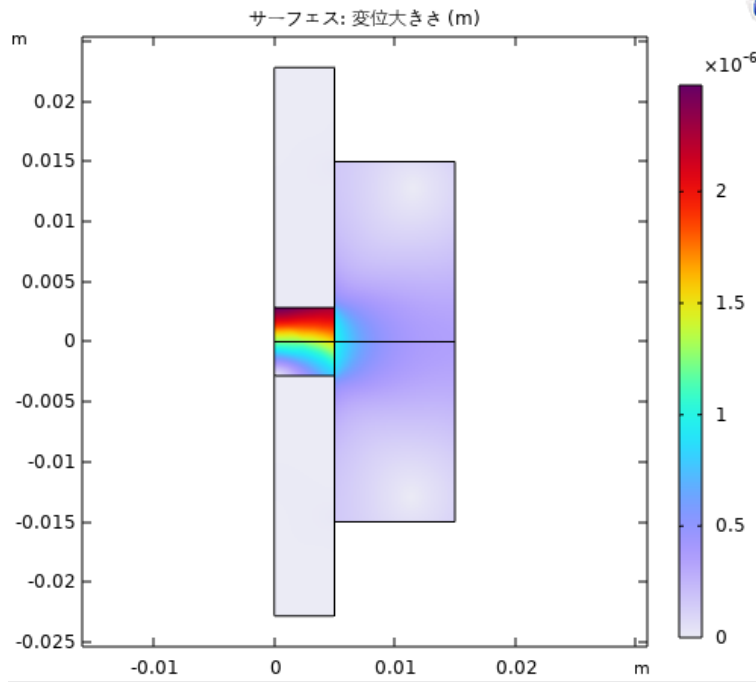


図 3. 3. 1-28 ケース② (900 A/m²) の変位分布 (ステップ 2)

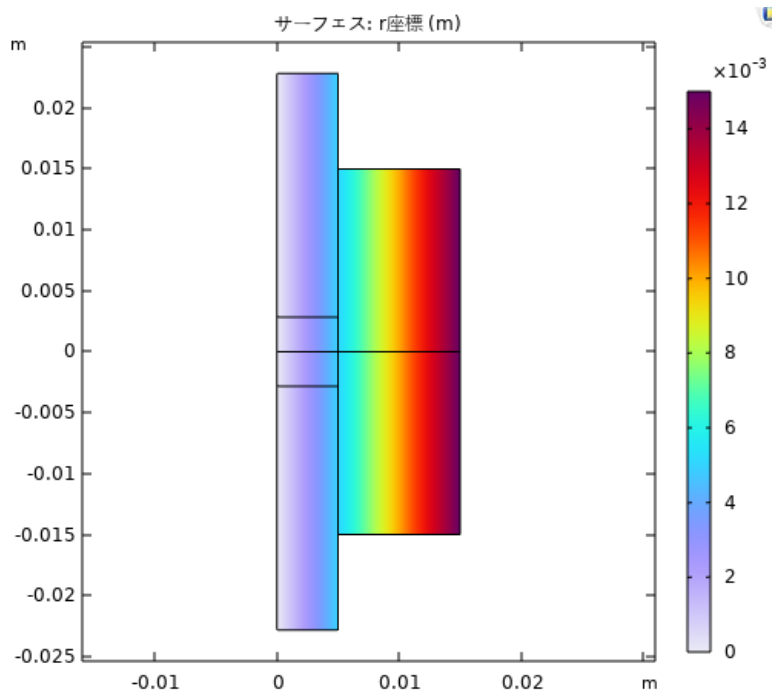


図 3. 3. 1-29 ケース② (900 A/m²) の R (動径) 方向変位 (ステップ 2)

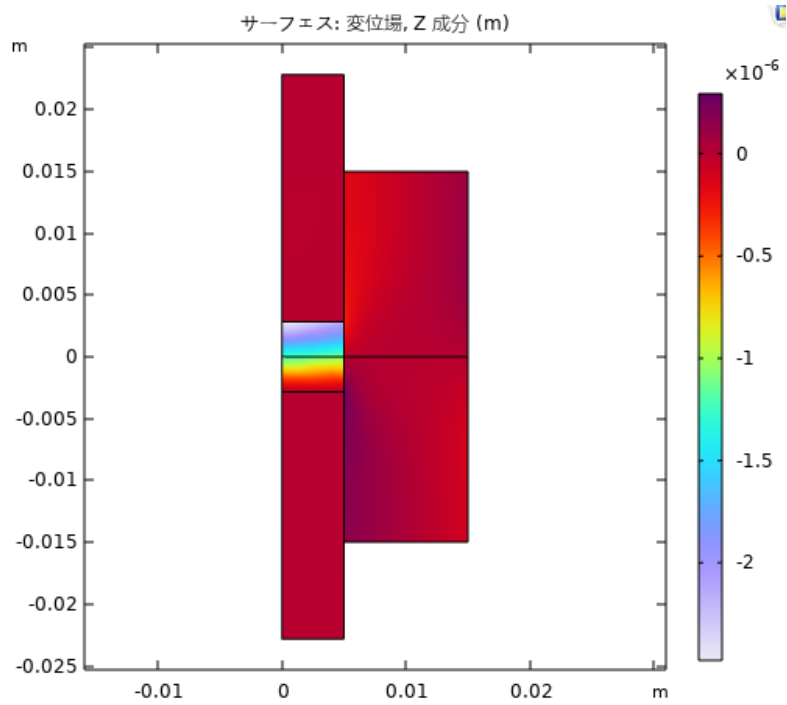


図 3. 3. 1-30 ケース② (900 A/m²) の Z 方向変位 (ステップ 2)

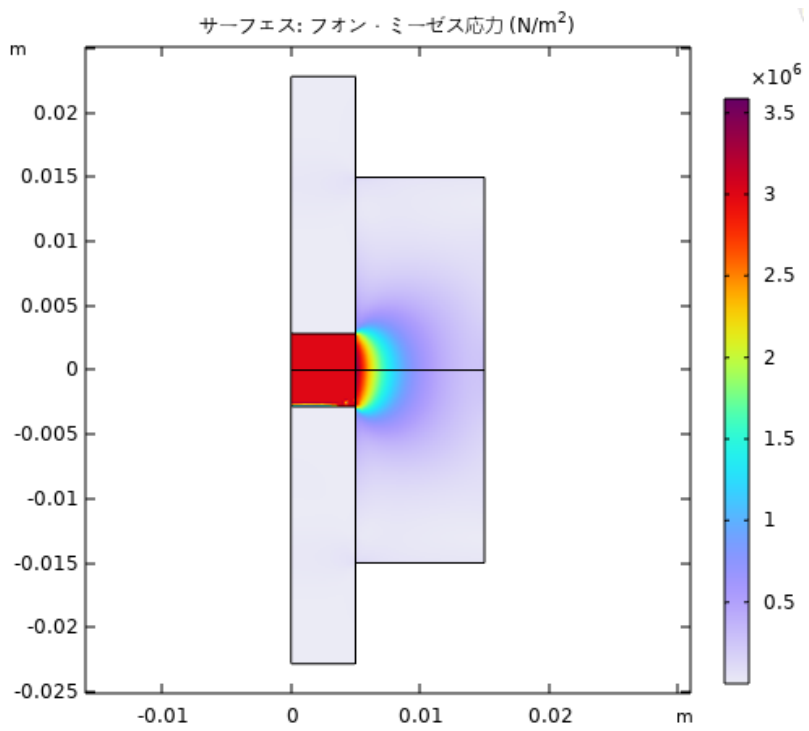
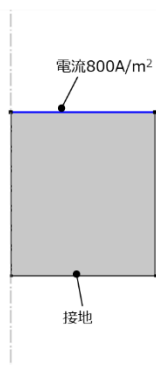
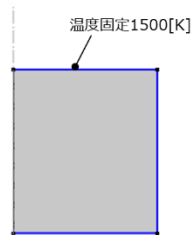


図 3. 3. 1-31 ケース② (900 A/m²) のミーゼス応力 (ステップ 2)

(1)電気伝導解析



(2)熱伝導解析



周囲から熱がかかっていると仮定

(3)変形解析

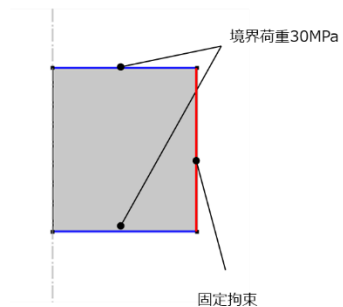


図 3. 3. 1-32 ケース④および⑤における境界条件

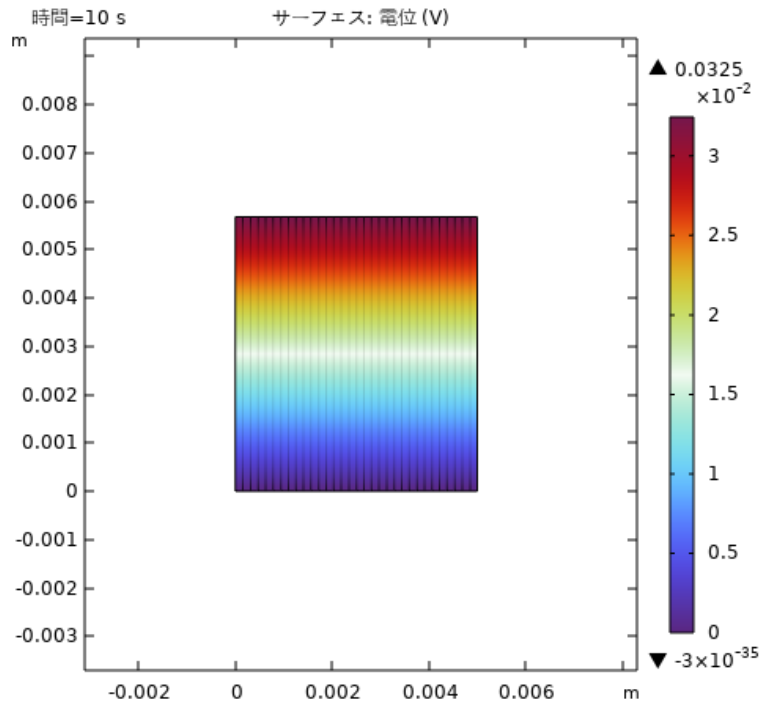


図 3. 3. 1-33 ケース④の電位分布

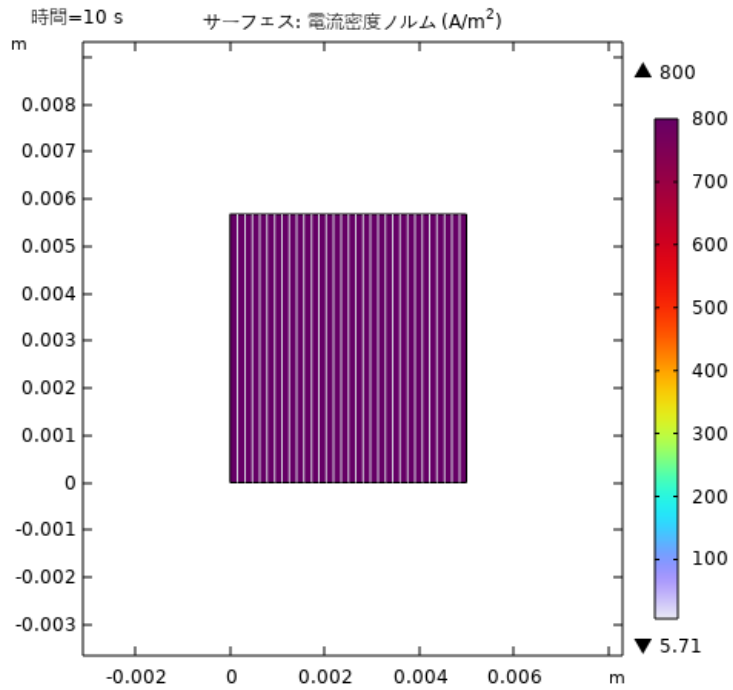


図 3. 3. 1-34 ケース④の電流ノルム分布

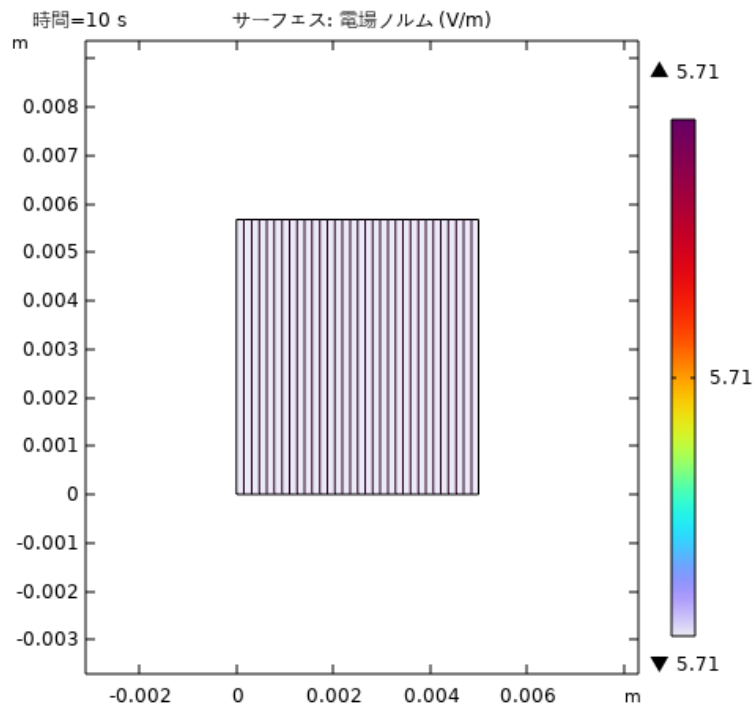


図 3. 3. 1-35 ケース④の電場ノルム分布

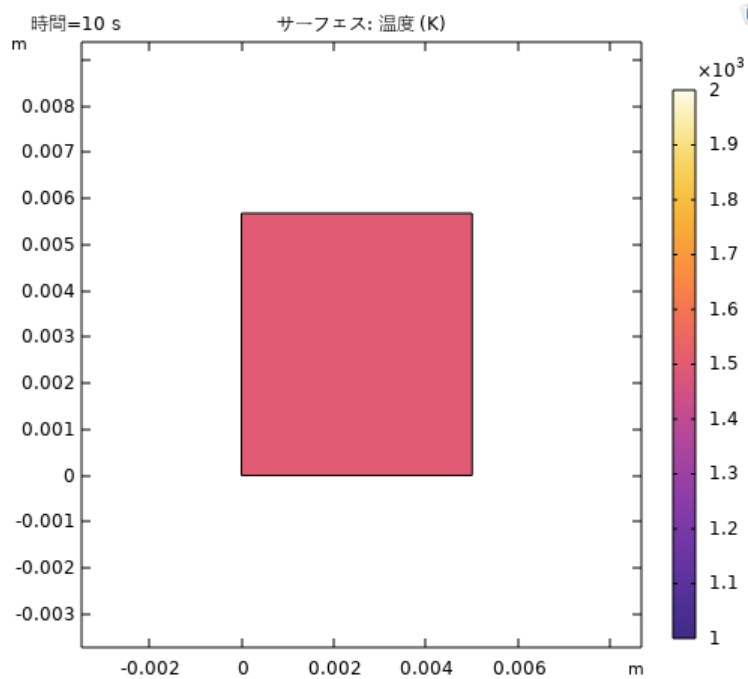


図 3. 3. 1-36 ケース④の温度分布

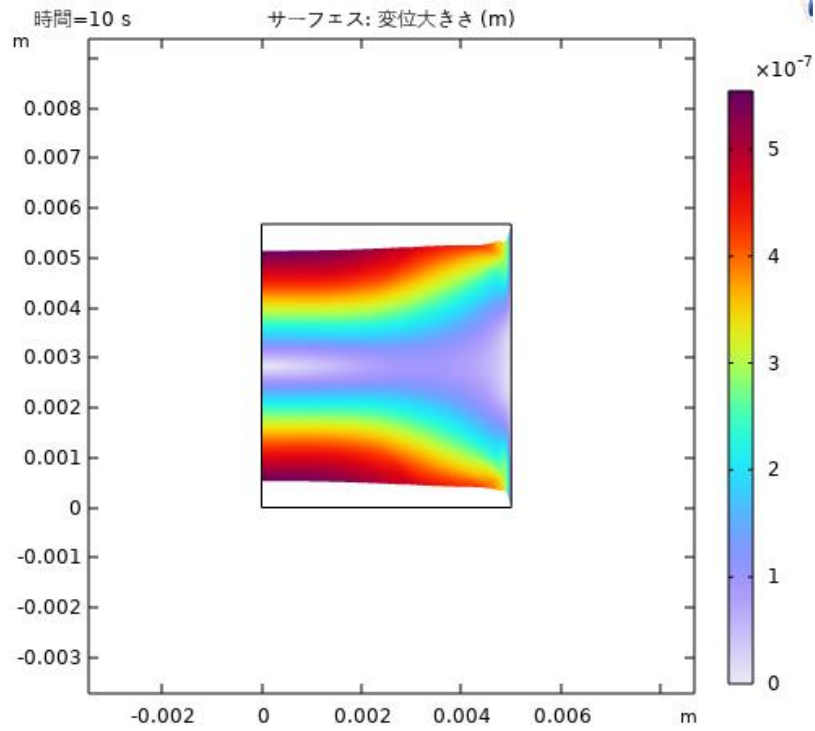


図 3. 3. 1-37 ケース④の変位分布

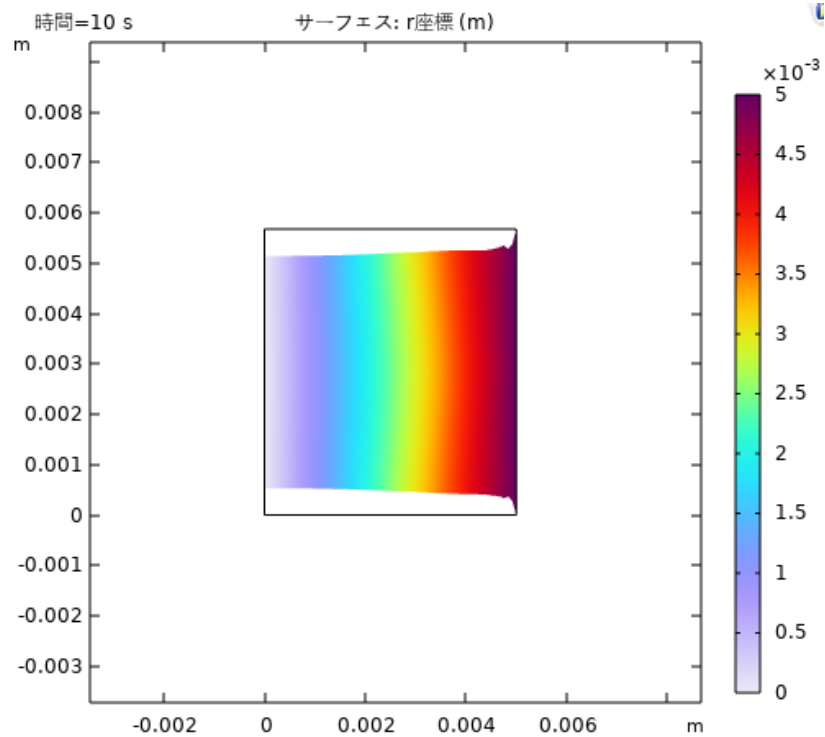


図 3. 3. 1-38 ケース④の R (動径) 方向変位

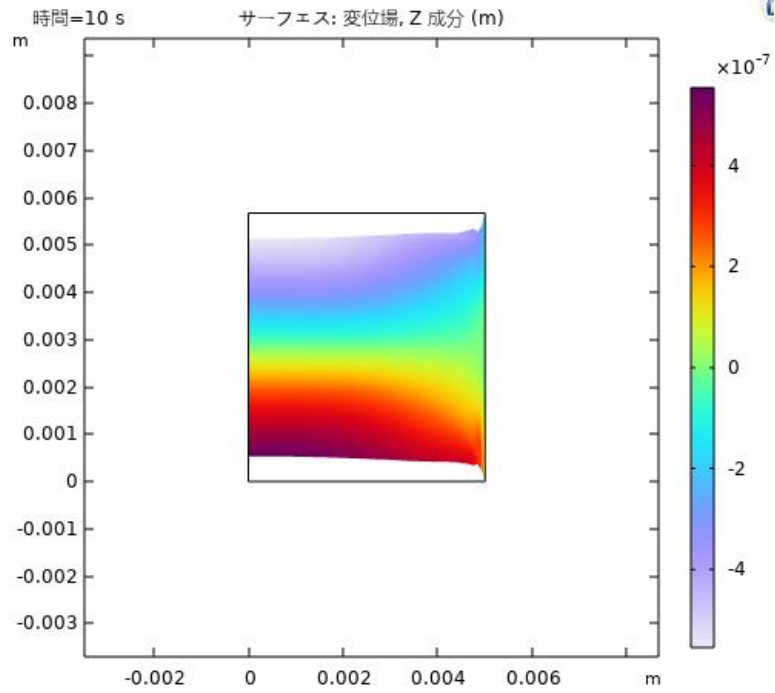


図 3. 3. 1-39 ケース④の Z 方向変位

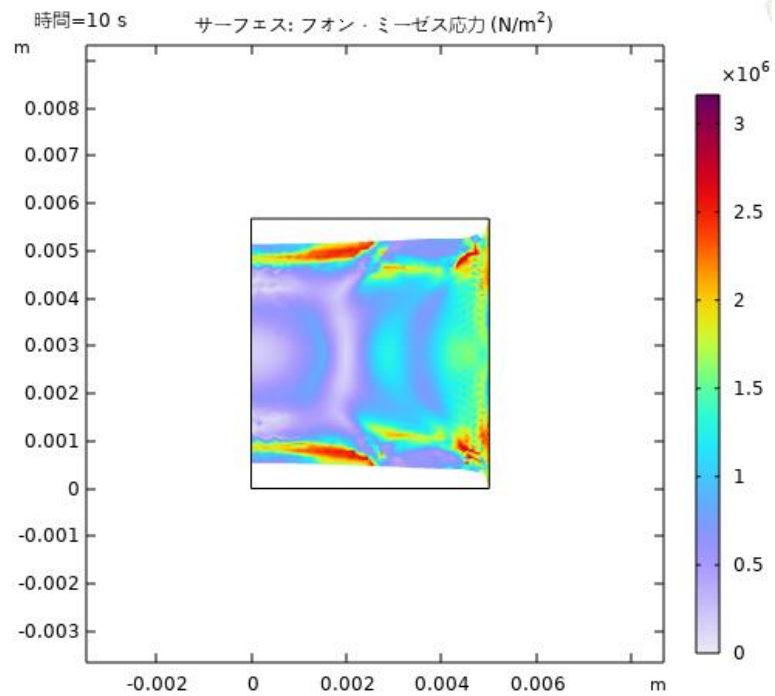


図 3. 3. 1-40 ケース④のミーゼス応力

3.3.2 スパークプラズマ挙動シミュレーション（再委託先：フローサイエンスジャパン）【R3-R5】

【R3-R4】

令和3年度においては、本項目にて焼結時のマイクロなプラズマ挙動について高温プラズマ現象向けの解析手法を援用して模擬を試み、マイクロな系における電流値と印加電圧から焼結体における導電率の推定を目指した。事前に実施された焼結実験にて印加される電圧に対しては不釣り合いに大きな電場を与えなければ高温プラズマを維持できないと推定される解析結果を得た。

令和4年度は、令和3年度の解析結果を受けて、粒子の偏在による見掛けの導電率の推定手法の整理ならびに粒界や材料の混合による導電率の変化のモデル化を行った。

【R5】

(1) 目的

混合状態等の導電率を推定する背景は以下のようなものである。SPS 焼結過程において温度のコントロールが必要となる。シミュレーションにおいては、試料の温度変化を予測することで、適切な印加電圧、電流の調整、冷却条件に利用できると見込まれる。本研究における焼結過程における焼結体および治具等の温度の分布や時間経過のシミュレーションにおいて、ジュール熱の評価のために物性としての導電率が必要となる。一般に文献等にて公開されている導電率等の物性は、均質で密なバルクの状態で値が測定されているが、焼結体は、脱脂した状態での比較的空隙の多い状態かつ、材料として黒鉛と SiC が混合されている状態であり、焼結の進行時に加圧によって空隙が減少し、さらに、試料自体も焼結中に膨張および収縮する等、状態が途中で変化する。

以上の背景から、令和5年度は、SPS ミクロシミュレーションモデルについて、粒子同士が接触して発生するジュール熱が SPS 温度分布に与える影響を考慮したモデルを構築するため、マイクロな領域での電流計算を行い、密度の異なる状態での試料の導電率を予測する。

(2) CFD における電場計算

本研究において使用する CFD ツールの FLOW-3D における電磁場の評価方法を説明する。

場にある電荷密度、比誘電率、電位ポテンシャルが指定されると仮定し、その状況下での電場の分布を下記の等式を用いて計算を行った。

$$\nabla \cdot (K \nabla \phi) = -\frac{\rho_e}{\epsilon_0} \quad (3.3.2-1)$$

$$\mathbf{E} = -\nabla \phi \quad (3.3.2-2)$$

ここで、 ρ_e は単位体積あたりの電荷密度、 ϵ_0 は真空の誘電率、 K は各場所の比誘電率、 ϕ は電位ポテンシャル、 \mathbf{E} は電場である。すなわち、指定された電位を境界条件として、分布する電荷密度ならびに比誘電率をもとに電位ポテンシャルを計算し、その勾配としての電場を計算した。

また、電流によるジュール発熱 Q_{Joule} は次の式にて評価される。

$$Q_{Joule} = \int \sigma |\mathbf{E}|^2 dV \quad (3.3.2-3)$$

ここで、 σ は局所的な導電率、 dV は微小な体積を表している。なお、電流密度は下記のように評価される。

$$\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E} \quad (3.3.2-4)$$

これらの機能を基礎として、電磁場を評価する場合は以下のマクスウェル方程式を基本とする。

$$\nabla \times \mathbf{E} + \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = 0 \quad (3.3.2-5)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} - \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} = \mathbf{j} \quad (3.3.2-6)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho_e \quad (3.3.2-7)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (3.3.2-8)$$

$$\mathbf{D} = \varepsilon \mathbf{E} \quad (3.3.2-9)$$

$$\mathbf{B} = \mu_m \mathbf{H} \quad (3.3.2-10)$$

ここで、 \mathbf{E} は電場[V/m]、 \mathbf{B} は磁束密度[T]、 \mathbf{j} は電流密度[A/m²]、 ρ_e は電荷密度[C/m³]、 ε は誘電率、 μ_m は透磁率、 \mathbf{D} は電束密度[C/m²]、 \mathbf{H} は磁場強さ[A/m]である。

このうち、電場ならびに電流は式(3.3.2-7)、式(3.3.2-9)の書き換えである式(3.3.2-1)、式(3.3.2-2)に基づき計算する。計算された電流密度を利用して磁場については、ベクトルポテンシャル \mathbf{A} を評価し、以下の式を直交のスタaggerド格子により計算した。

$$\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A} \quad (3.3.2-11)$$

$$\nabla^2 \mathbf{A} = -\mu_m \mathbf{j} \quad (3.3.2-12)$$

(3) 計算に利用する物性

CFD 数値計算に用いる物性を整理する。黒鉛、SiC とともに単体としての導電率は、測定条件や、結晶構造、相の状態により大きく異なる。この節では、導電率については、吉本らの文献[3.3.2-1]を参考に、常温にて 7.36×10^4 S/mとし、温度依存性を考慮する場合は、図3.3.2-1のような値を用いる。また、SiCについてはAnwar[3.3.2-2]の報告による β 相での導電率10 S/mを用いることとする。SiCの導電率として報告されている値[3.3.2-2][3.3.2-3][3.3.2-4]としては比較的大きな導電率であるが、黒鉛と比較すると数千倍程度小さな値である。いずれの場合においても黒鉛の導電率に比べてSiCの導電率が非常に小さいことが文献調査から確認された。真空の導電率については0 S/mを仮定する。その他の熱物性等については表3.3.2-1の値を用いる。

(4) 混合物の導電率の推定手順

令和4年度は導電率の異なる材料が混合された状態での巨視的な導電率を、数十 μ メートルスケールの計算から推定する手順を示し、その検証を行った。令和5年度はその手法を流用し、真空中に低い稠密度にて材料がある場合や、材料の混合が乱雑である場合の平均の導電率を求める。以降に令和4年度に使用したものと同様の計算手順を述べる。

手順の説明のため図3.3.2-2に示した簡略化した2次元モデルでの説明を行う。対象試料の解析領域全体の寸法として、幅 w 、高さ h 、紙面方向の厚み t とし、紙面方向の変化を無視した2次元の解析を想定する。系全体の体積 $V_{system} = wth$ 、横断面の断面積 $S_s = wt$ である。この際、高さ h に対して電位差 \bar{V} を与え、平均電場 $|\bar{E}| = \bar{V}/h$ とした。

系全体の抵抗 R とすると、系の電流 $I = \bar{V}/R$ となる。一方、局所的な電流密度 $\mathbf{j} = \sigma\mathbf{E}$ であるが、平均的には $\bar{j} = \bar{\sigma}|\bar{E}| = \bar{\sigma}\bar{V}/h$ ということになる。抵抗率 ρ や導電率 σ を使うと、系の平均的な抵抗 $\bar{R} = \rho \cdot h/S_s = h/(\bar{\sigma}S_s) = h^2/(\bar{\sigma}V_{system})$ となる。ここで、 $\bar{\sigma}$ は系全体を見た時の平均的な、マクロの導電率を指す。これを使うと、系の電流 $I = \bar{V}/\bar{R} = (\bar{V}\bar{\sigma}V_{system})/h^2$ の関係が得られる。

あるサンプリングボリューム(検査体積) V_s (その断面積 S_s)を仮定し、その中での電流と電流密度の関係は $I = \int_{S_s} \mathbf{j}dS$ が基本であるが、体積とその高さ $h_s = V_s/S_s$ を利用すると、 $I = \int_{S_s} \mathbf{j}dS =$

$[\int_{V_s} \mathbf{j}dV]/h_s = M_i/h_s$ に変換できる。式中の $M_i = \int_{V_s} \mathbf{j}dV$ は、サンプリングボリューム内の電流密度 \mathbf{j} の体積積分としてFLOW-3Dにおいて直接出力可能な変数である。

系の電流に関する二つの式から、系の平均的な電流密度は $\bar{\sigma} = (h^2M_i)/(\bar{V}V_{system}h_s)$ として評価できることになる。さらに、サンプリングボリュームを計算している系の大きさに拡大すると、 $h_s = h$ であり、 $V_s = V_{system}$ となるので、 $\bar{\sigma} = hM_i/\bar{V}V_{system}$ として評価できる。

まとめると、平均電流密度の理論解 \bar{j} 、局所的な電流 I 、解析結果から求まる平均的な導電率 $\bar{\sigma}$ は以下の式から評価できる。

$$\bar{j} = \bar{\sigma}|\bar{E}| = \bar{\sigma}\bar{V}/h \quad (3.3.2-13)$$

$$I = \int_{S_s} \mathbf{j}dS = [\int_{V_s} \mathbf{j}dV]/h_s = M_i/h_s \quad (3.3.2-14)$$

$$\bar{\sigma} = (h^2M_i)/(\bar{V}V_{system}h_s) \quad (\text{または、} \bar{\sigma} = hM_i/\bar{V}V_{system}) \quad (3.3.2-15)$$

この計算手法を用い、幅40 μ m、高さ48 μ m、電位差0.01Vの場合において、CFDで指定する物性としての導電率を均一に黒鉛の76756.1S/mとした場合と、均一にSiCの10S/mとして、この範囲の電流ならびに平均的な導電率を数値計算した。結果として、上記の計算式通りの電流値が得られ、そこから平均的な導電率を求めると、指定した物性値としての導電率に帰着した。

(5) 真空中に黒鉛がある場合の密度に応じた導電率の評価

真空中に黒鉛がまばらに存在する状態での、ある程度の空間平均での導電率を評価する。令和4年度の解析において、数十 μ mの範囲でのシミュレーションにより、材料が混合した状態での

平均の導電率を、設定した電圧と計算される電流値によって、評価できることを示した。本手法により、導電率を稠密度に応じて導出することを目指す。真空中に黒鉛がまばらにある状態の設定には DEM シミュレーションを利用した。限られた空間内に粒子を分散して配置し、時間の経過とともに粒子の数を増加させた。具体的には、直径 $4 \mu\text{m}$ の粒子を $200 \mu\text{m} \times 200 \mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$ の空間に、粒子同士の接触を考慮しながら充填した。DEM シミュレーションの計算範囲の上面図ならびに鳥観図を図 3.3.2-3 に示す。粒子の発生源の位置を黄色い点の集合として描画している。

粒子の発生数は 1 秒あたり約 8400 個とし、1 秒間分の計算を行った。この DEM シミュレーションを行った際の時刻 0.01 秒、0.15 秒、0.30 秒、0.50 秒での様子を図 3.3.2-4 に例示する。粒子の発生数は、時刻ごとに異なるため、各時刻における粒子の分布状態を出力することにより、複数の稠密度で球状粒子が分布している状態を作り出すことができる。得られた稠密度の分布を真空中の黒鉛の分布として使用する。この手法により作成した粒子の分布を、図 3.3.2-5 のように一部分切り取る。切り取りの寸法は、ここでは、 $40 \mu\text{m} \times 40 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ とし、紙面方向には、CFD 解析の分割を一つだけとして二次元での計算とした。図 3.3.2-6 ではこの時の粒子のある場所を赤、粒子のない場所を青で描画している。この時の粒子の存在する場所に黒鉛の物性、存在しない場所に真空の物性を与える。図 3.3.2-6 の場合は黒鉛の充填率は約 19 % である。

同様の手順にて黒鉛充填率の異なる複数の分布を作成する。黒鉛の体積分率 28.7 %、59.8 %、70.6 % の各場合において、印加する電圧を 0.01 V とし解析を行った時の電場の様子を図 3.3.2-7 に、電流密度の様子を図 3.3.2-8 に例示する。なお印加する電圧は底面を基準電圧 0 V、上面を印加電圧 0.01 V としており、また、電流密度の図は上向きの電流を正として z 方向の電流密度を描画しているため、青いほど大きな電流密度を示している。黒鉛の体積分率と、計算された導電率の関係を図 3.3.2-9 にグラフとして示す。

(6) 黒鉛と SiC が混合している場合の導電率の見積もり

前節(5)の手法と同様の手順にて、黒鉛で満たされた中に SiC が混合している場合の、SiC の体積分率と平均導電率の関係を考察する。

前節(5)の DEM シミュレーションにより作成したまばらな粒子の分布を使用し、粒子の存在する箇所を SiC、存在しない箇所を黒鉛と仮定して物性を与え、0.01 V を印加した場合の電流密度を解析し、平均の導電率を計算した。

SiC が体積分率 19.1 %、36.1 %、54.0 %、67.1 % の場合の電場強度分布を図 3.3.2-10 に、電流密度分布を図 3.3.2-11 に例示する。なお電流密度分布は、前節と同様に青色ほど絶対値が大きくなるように描画している。電流密度の分布から、SiC の導電率 10 S/m を設定した箇所は、黒鉛の導電率 $7.36 \times 10^4 \text{ S/m}$ を設定した箇所に比べて、顕著に電流が通らなくなっていることがわかる。

これらの計算をもとに、黒鉛中の SiC 体積分率に応じた巨視的導電率の関係を図 3.3.2-12 にグラフとして示す。なお、関係を明確にするために、導電率を対数尺とした片対数グラフとして示す。今回の計算では 70 % 以上の SiC 体積分率での状況も確認するため、大きな体積分率の範囲では、複数の粒子の分布形状を重ね合わせる等の工夫により、確認ケースを増やしている。

図 3.3.2-12 をみると、SiC 体積分率 0 % から約 80 % までは直線的になっており、体積分率と導電

率は指数関数の関係にあることがわかる。また、80 %を超えて SiC が占有した場合は急激に導電率が減少している。導電率の大きく異なる材料の混合状況であるため、指数関数的に導電率が変化する点はパーコレーション理論に一致している [3.3.2-5]。また、SiC が空間をほとんど占有した場合に急激に電流が小さくなる点は、同様の理由から、黒鉛の連なった経路がなくなり、全体の電流が小さくなったためであるとみられる。

前節(5)のグラフに対して、本節(6)にて計算した、SiC と黒鉛が混合した状態の平均導電率を、横軸を黒鉛の体積分率に統一して重ねたグラフを、図 3.3.2-13 に示す。真空中の導電率に対して物性導電率を 0 S/m を仮定して解析を行ったため、前節の導電率の方が小さく出ている傾向がわかる。一方でグラフの定性的傾向は同一であると推定できる。このことからほぼパーコレーション理論によって説明できる関数となり、いずれの場合も導電率は黒鉛の体積分率にのみ依存した関係になると推定できる。

令和 5 年度は、真空と黒鉛の二元系ならびに SiC と黒鉛の二元系にて平均の導電率を推定したが、実験においては、SiC と黒鉛が混合しつつ、場所によっては真空も同居する三元系と考えられる。本項目については、厳密には三元系での平均導電率の推定も要求されるので、今後の課題である。ただし、本項にて利用した SiC の導電率は、複数種類ある文献値のうち比較的大きいものを利用したが、ほとんどの場合はより小さい導電率を有する。その状態であれば、平均の導電率は真空中に黒鉛がある体積分率で存在する場合の導電率に近づくともみられるため、真空中の値を仮に利用することも可能と言える。

(7) 焼結時の試料および治具の温度分布解析

前節(6) までに計算された焼結部材の巨視的導電率の妥当性確認のため、焼結実験時の温度の時刻歴を比較対象として、試料および治具におけるジュール発熱および熱伝導の解析を、軸対称二次元の領域にてシミュレーションするモデルを作成する。このモデル化は、推定した導電率をすみやかに CFD ソフト上で確認する目的で利用する。

モデル化においては、熱伝導解析の正確性を確保するため簡素なモデルとし、試料は密な状態の黒鉛を仮定して実施し、導電率以外の箇所の調整と検証に重点を置いた。シンターランドが実施した直径 105 mm、厚み 10 mm の黒鉛試料に対する焼結実験を比較対象とする。実験の時刻歴から読み取った電圧の時刻歴のグラフを図 3.3.2-14 に、温度の履歴を表 3.3.2-2 に示す。計算モデルの概要を図 3.3.2-15 に示す。軸対称座標系の二次元格子を仮定し、XZ 面内は直交に格子分割する。ジュール発熱は前節(2)にて示した式により評価し、熱伝導は差分法により計算する。図 3.3.2-15 の水色の円筒が試料、黄色の部分がダイ、パンチおよび治具、赤色は底面の電極を仮定し基準 0 V 電位、青色は電極で図 3.3.2-14 のグラフに基づき電圧を印加する。

モデル化に際しては、試料とダイ・パンチの間、治具・パンチと実験室大気との間、電極や冷却部との間等での熱伝達率を仮定する必要がある。今回はこれらを調整対象のパラメータとして、試料については稠密な黒鉛を仮定して計算を行った。

試料とダイ・パンチ・治具との間は完全熱伝達、治具等と大気との間の熱伝達率を $35 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ 、治具と電極との間の熱伝達率を $35 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ 、初期温度を 293 K、外気および電極を温度 293

Kで固定と仮定して行った熱伝導解析結果を図 3.3.2-16 に時系列グラフとして示す。また、時刻 90 分における焼結体および治具での温度の分布を図 3.3.2-17 に示す。

温度履歴の曲線の傾向は定性的には実験結果を再現した。一方で温度分布については、実験で測定された温度はパンチ・治具の焼結体試料の近傍と離れたダイの箇所では 200 °C 程度の温度差があったものの、解析では温度差は大きくならなかった。他のパラメータへ変更した場合の温度分布は確認していないものの、より厳密に実験器具の部品分けを想定し、互いの熱伝達や熱抵抗の考慮が必要であるとみられる。

(8) 焼結時の収縮挙動のモデル化

原子力機構およびシンターランドが実施した SPS 焼結実験において取得し校正した収縮曲線データを参考に、CFD を利用し SPS 焼結進行時のピストン変位をモデル化した。実験では、1600 °C 以下では焼結体自体の収縮はほぼ進行せず、それより高温に加熱する過程において収縮が進行したと評価できる。

図 3.3.2-18 に CFD モデルの概要を示す。FLOW-3D において仮に二次元の領域を設定した。領域は初期寸法として幅 10 mm、高さ 57 mm を仮定し、幅および高さ方向に 0.1 mm の直行格子を設定した。奥行きは 1 mm を考慮し、その方向の格子は一つのみとした。領域には DEM を活用して球状粒子を敷き詰めた状態を作成した。この粒子を初期の焼結体とし、焼結体には粘弾塑性流体を仮定した。粘弾塑性流体はビンガム流体を表現するモデル化の一つで、降伏応力と呼ばれる大きさの応力までは、変形に応じて弾性応力が生じ、変形に抗う。降伏応力を超えた弾性応力は作用を考慮されず、その他の外力との差に従って流動する。流動に際してはニュートン流体と同様の速度に応じた粘性抵抗を考慮する。領域を固定壁および移動物体を使用してパンチ治具を模擬する。この際降伏応力は温度による依存性を仮定し、高温において降伏応力の減少を設定した。移動物体側のパンチ治具はある大きさの力を加圧駆動力として仮定した。また、温度を考慮し、高温に維持されたパンチ治具から、初期に常温の焼結体に熱伝達し、徐々に焼結体の温度が上がるように設定した。

図 3.3.2-19 に焼結体に仮定した、温度に依存した降伏応力を示す。補正された焼結実験の変位量を参考に 1600 °C 以下ではやや大きな応力まで耐えると仮定し、それより高温では耐える応力を小さく仮定した。

図 3.3.2-20 に移動物体への荷重を約 0.117 mN とした場合における時刻約 100、400、700 秒、での温度分布を示す。また、図 3.3.2-21 にグラフとして各時刻の焼結体平均温度、反発力、移動パンチ治具の重心座標を示し、図 3.3.2-22 にその関係を横軸温度、縦軸移動量に割り当てたグラフを示す。加圧開始より治具は移動を始めるが、その距離は限定的であった。その後温度がおよそ 1600 °C を超えた時刻より治具の移動が再開したが、再び特定の距離移動が限界となり止った。この時点で加圧と高温時の弾性応力が釣り合ったことによると評価できる。この際のシミュレーション全体の移動量は約 2 mm であり、実験において測定された収缩量ならびに、温度と移動量の対応が再現されている。

以上のような形で SPS 焼結時の収縮挙動をモデル化できた。今回は短時間にて多数の条件を処理可能なモデル化を行い、1 ケースあたり十数分で完了した。このモデル化についてはより正確

な物性値や粒子径・粒子分布の適用と、モデル分解能の精細化により、より再現性の高い計算結果を得られると期待できる。今回は黒鉛材料を題材として扱ったが、SiC 等の材料へ置換えた場合の収縮予測の一助となり得る。

(9) まとめ

令和 5 年度は黒鉛に空隙がある状態や、SiC が混合している状態での部分平均としての導電率を計算した。体積分率を変数として数種類計算したところ、導電率は概ね体積分率に指数関数的に影響を受けるとみられる結果を得た。また、計算により導いた導電率の検証のための、焼結時の治具等を含めた熱伝導解析のモデル化を行った。時間的な温度変化について概ね傾向をとらえた解析ができた。温度コントロールのためのシミュレーションをより精緻に実施するためには、部品間の熱抵抗の適切な考慮が必要であると示され、この点は導電率の検証手法としての課題である。SPS 焼結時の収縮挙動についてもモデル化できた。本モデル化の再現性等の検証は今後の課題である。

参考文献

- [3.3.2-1] 吉本 修, 岡田 雅樹, 太田 直人, 直接通電による黒鉛材料の高温低効率変化率測定装置, 炭素, 268 (2015) 166-170.
- [3.3.2-2] Muhammad Shoaib Anwar, Syed Zaighum Abbas Bukhari, Jang-Hoon Ha, Jongman Lee, In-Hyuck Song, Young-Wook Kim, Controlling the electrical resistivity of porous silicon carbide ceramics and their applications: A review, International Journal of the Applied Ceramic Technology, 19 (2022) 1814-1840.
- [3.3.2-3] 井上 幸司, 森 悟史, 山口 明良, パルス通電焼結法で作製した Al_4SiC_4 -SiC 系焼結体の熱伝導率と電気抵抗率の温度依存性, Journal of the Ceramic Society of Japan, 111 (2003) 466-470.
- [3.3.2-4] 竹田 幸男, 中村 浩介, 前田 邦裕, 松下 安男, SiC 焼結体の熱伝導率および電気抵抗率に及ぼす焼結助剤の影響, 窯業協会誌, 95 (1987) 860-863.
- [3.3.2-5] 小長谷 重次, 他, 導電性材料の設計, 導電性制御および最新応用展開, 株式会社技術情報協会, 2021 年 12 月.

表 3.3.2-1 CFD において使用する物性

	黒鉛	SiC
導電率	7.36×10^4 S/m	10 S/m
比誘電率	12	6.51
密度	2250 kg/m ³	2900 kg/m ³
比熱	707.1 J/kg·K	670 J/kg·K
熱伝導率	24 W/m·K	77.5 W/m·K

表 3.3.2-2 焼結実験における測定温度履歴

測定時間 (分)	実験 (°C)	換算 (秒)	実験 (K)
30	380	1800	653
60	750	3600	1023
90	1150	5400	1423
120	1480	7200	1753
150	1650	9000	1923

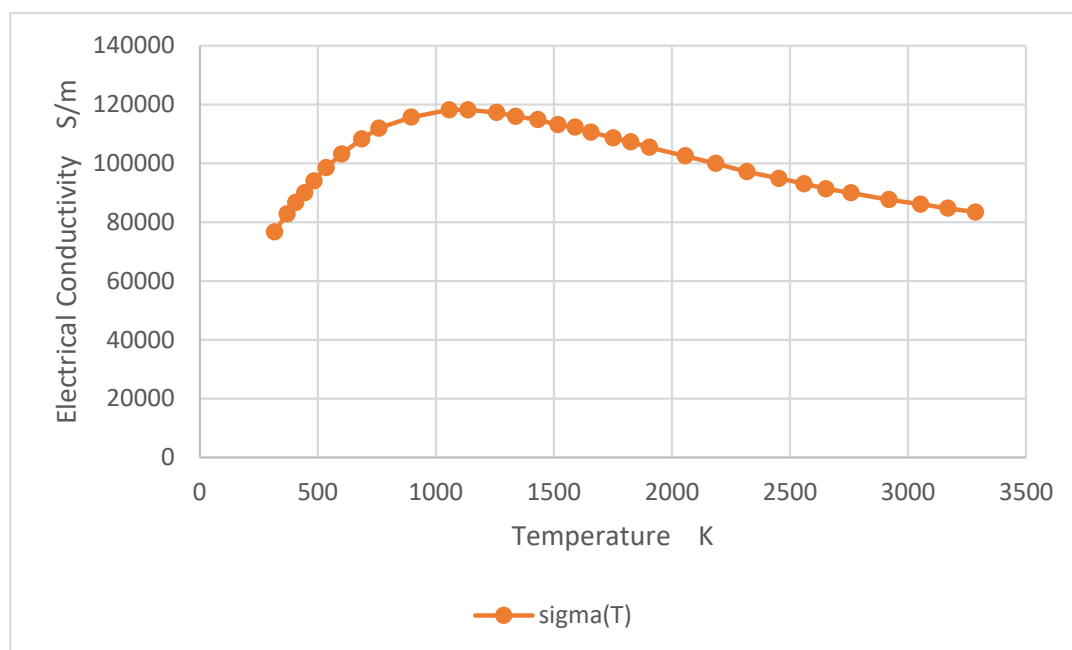


図 3.3.2-1 黒鉛の導電率における温度依存性

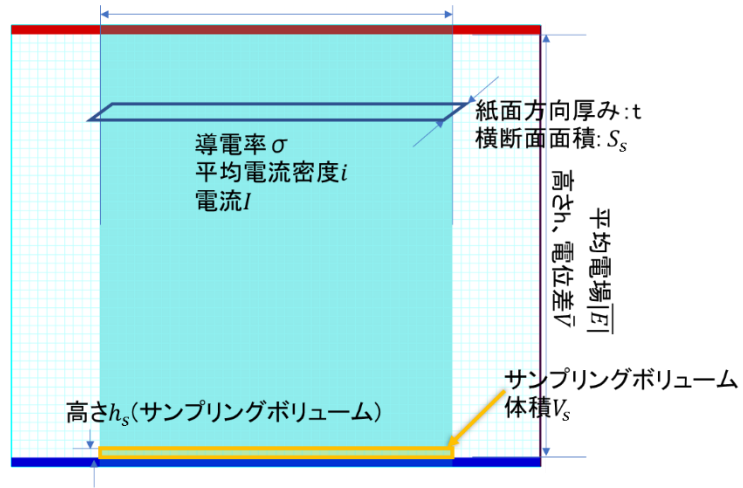


図 3. 3. 2-2 導電率計算モデル

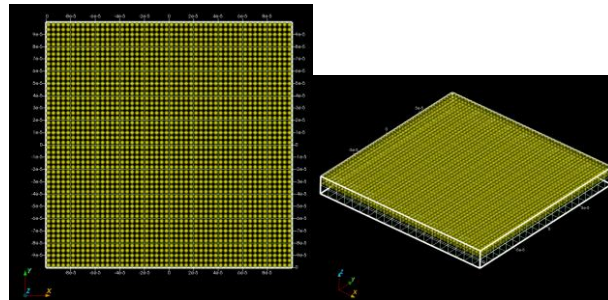


図 3. 3. 2-3 粒子分布作成のための DEM モデル

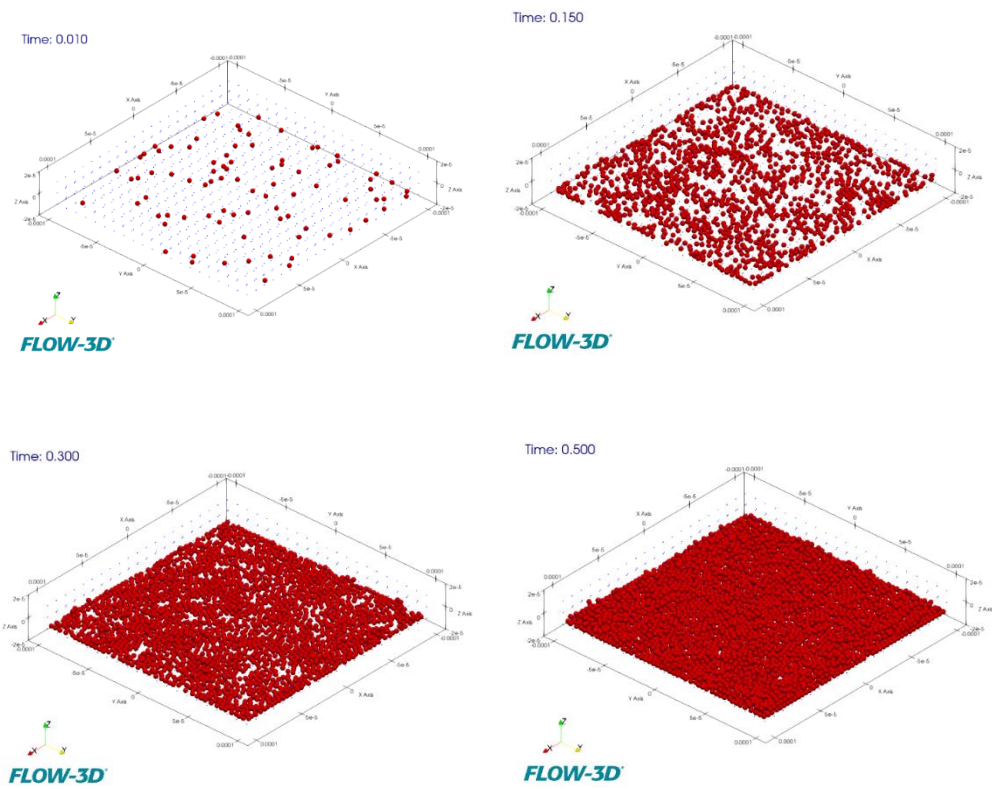


図 3. 3. 2-4 粒子分布作成の様子

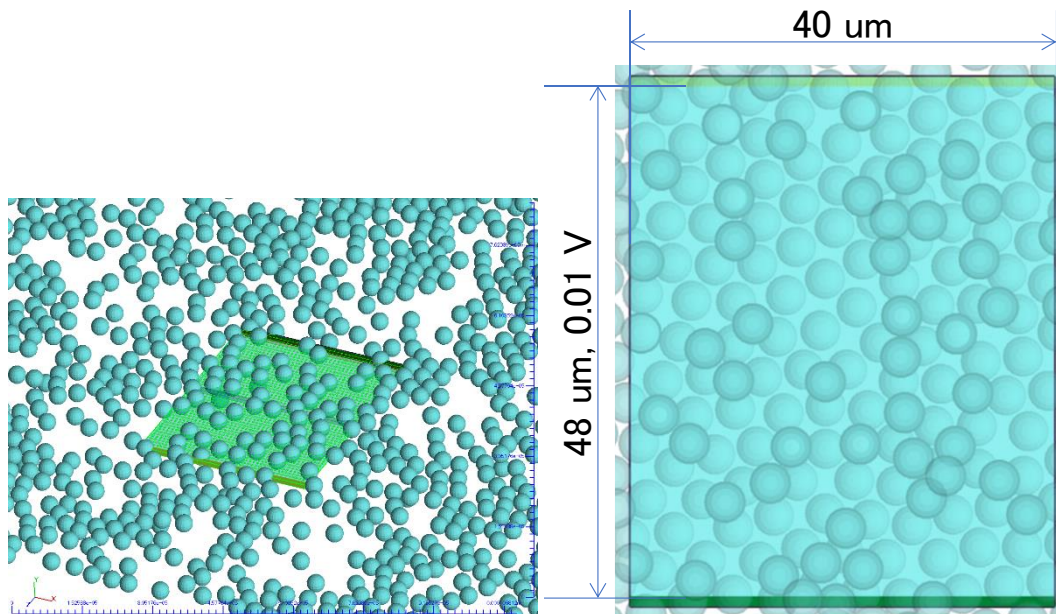


図 3. 3. 2-5 導電率計算の粒子分布切り取り

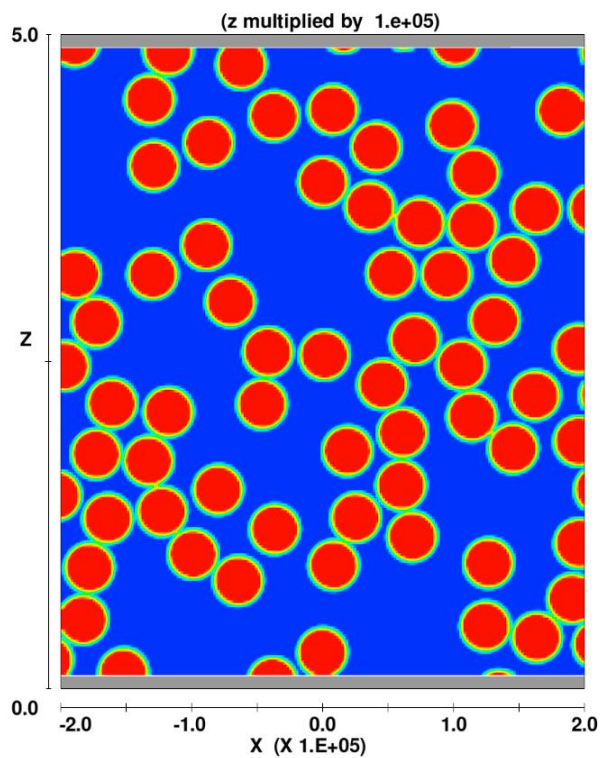
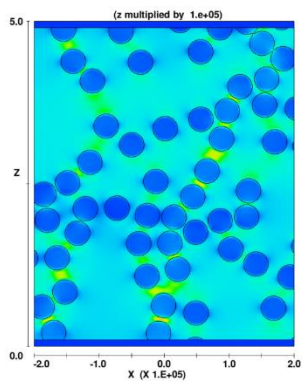
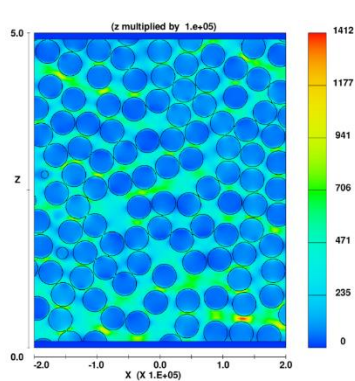


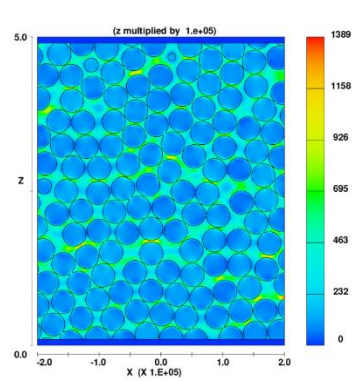
図 3. 3. 2-6 CFD における粒子分布の認識状態



(a) 黒鉛体積分率 28.7 %

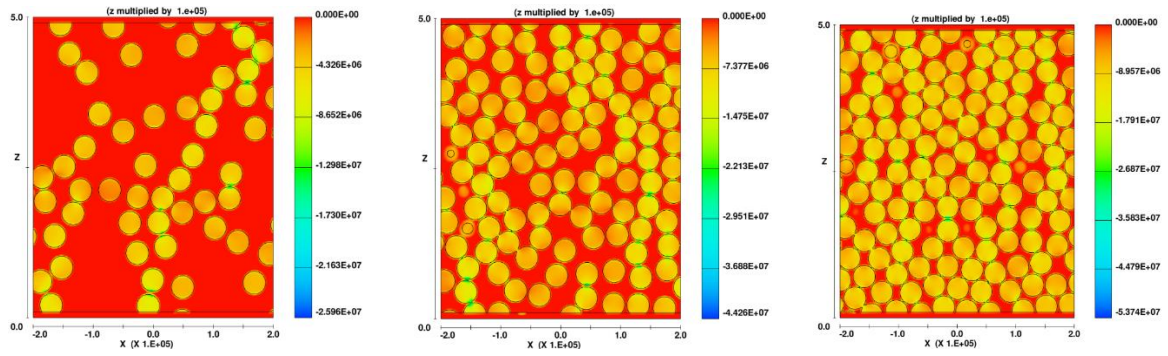


(b) 黒鉛の体積分率 59.8 %



(c) 黒鉛の体積分率 70.6 %

図 3. 3. 2-7 電場強度分布 (真空中黒鉛)



(a) 黒鉛体積分率 28.7 % (b) 黒鉛の体積分率 59.8 % (c) 黒鉛の体積分率 70.6 %

図 3.3.2-8 電流密度分布 (真空中黒鉛)

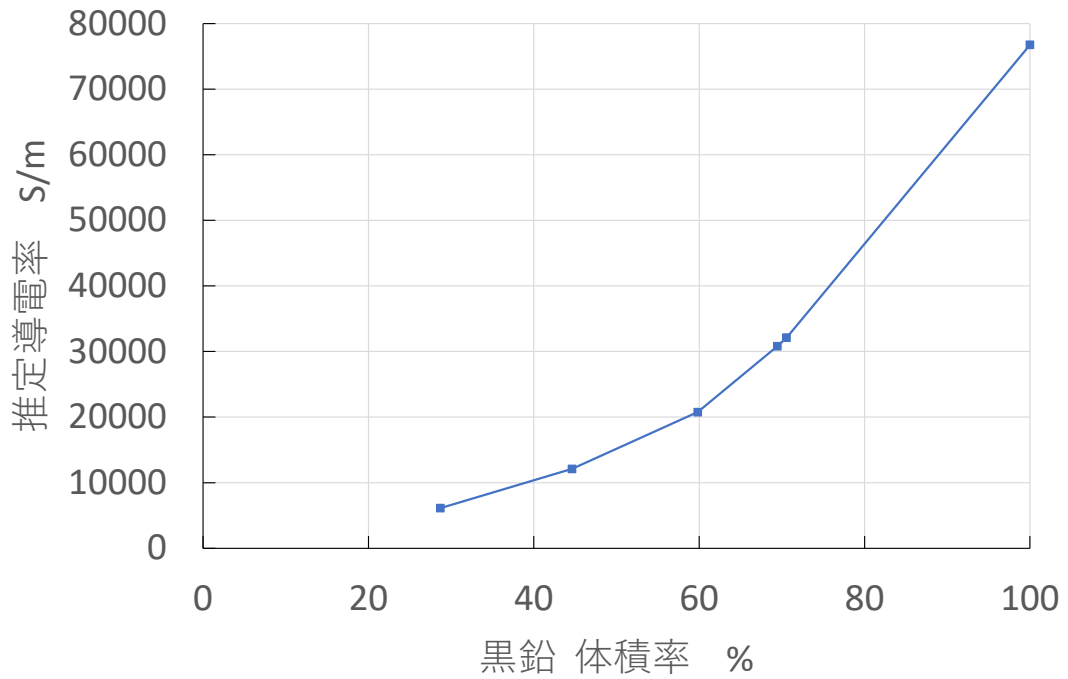
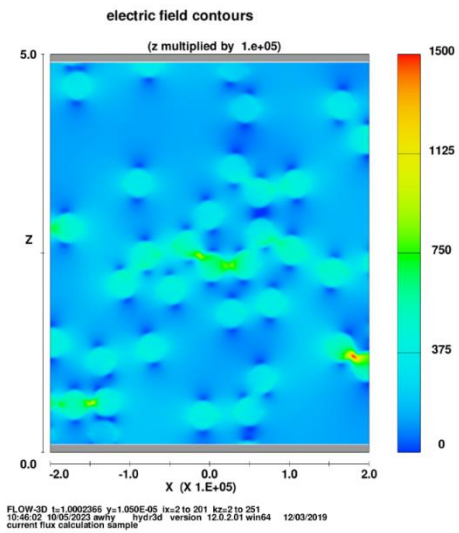
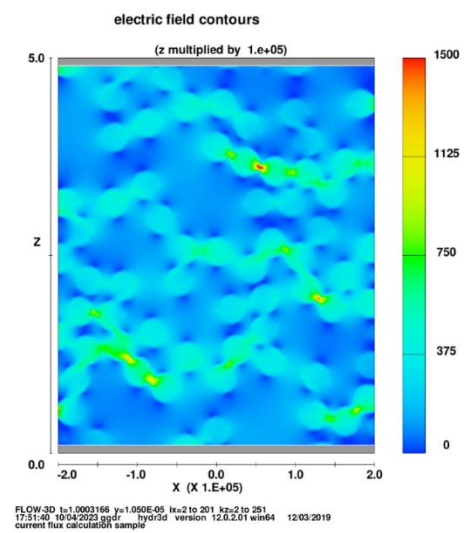


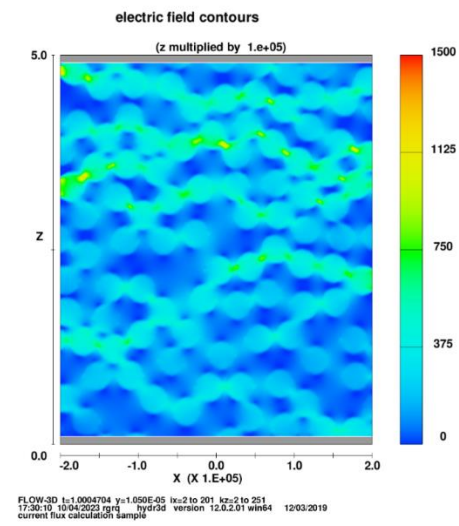
図 3.3.2-9 導電率の充填率依存性 (真空中黒鉛)



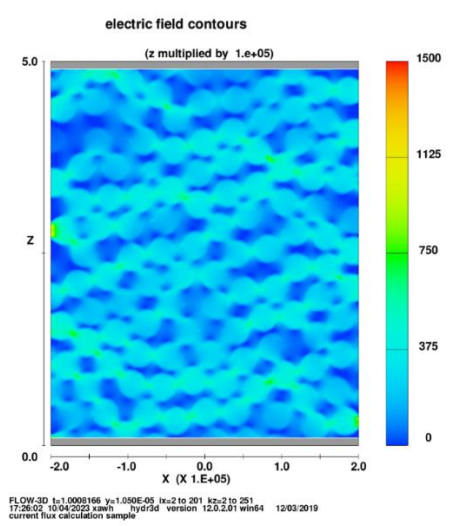
(a) SiC 体積分率 19.1 %



(b) SiC 体積分率 36.1 %

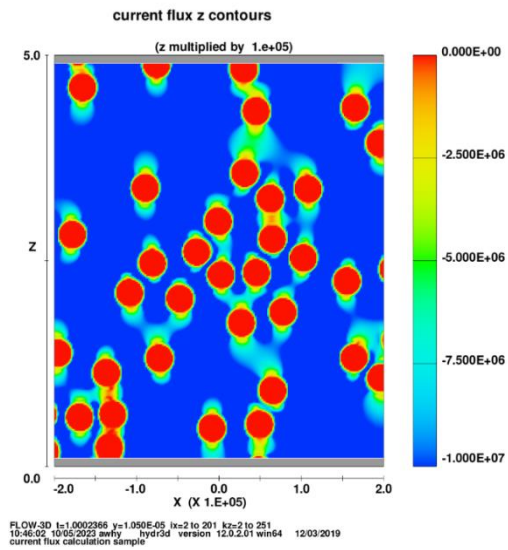


(c) SiC 体積分率 54.0 %

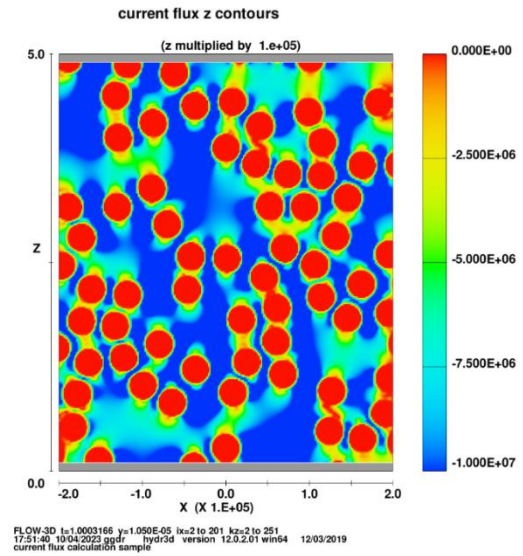


(d) SiC 体積分率 67.1 %

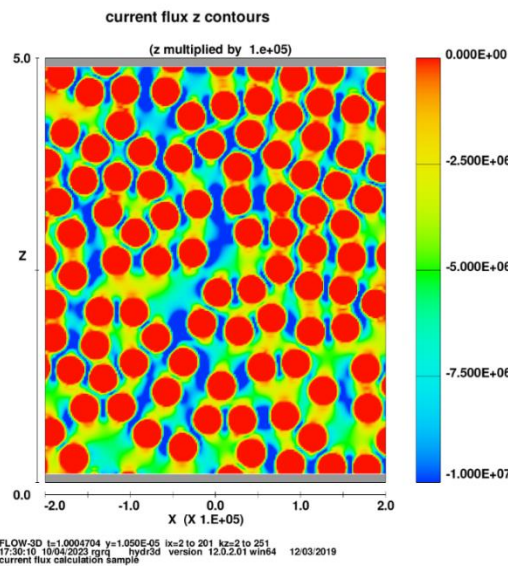
図 3. 3. 2-10 電場強度分布 (黒鉛中 SiC)



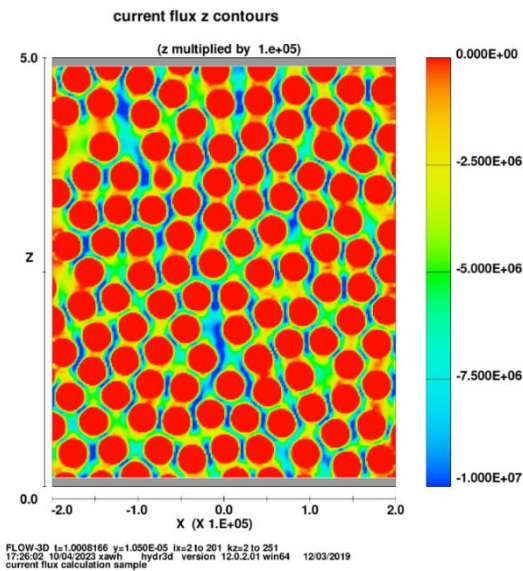
(a) SiC 体積分率 19.1 %



(b) SiC 体積分率 36.1 %



(c) SiC 体積分率 54.0 %



(d) SiC 体積分率 67.1 %

図 3.3.2-11 電流密度分布 (黒鉛中 SiC)

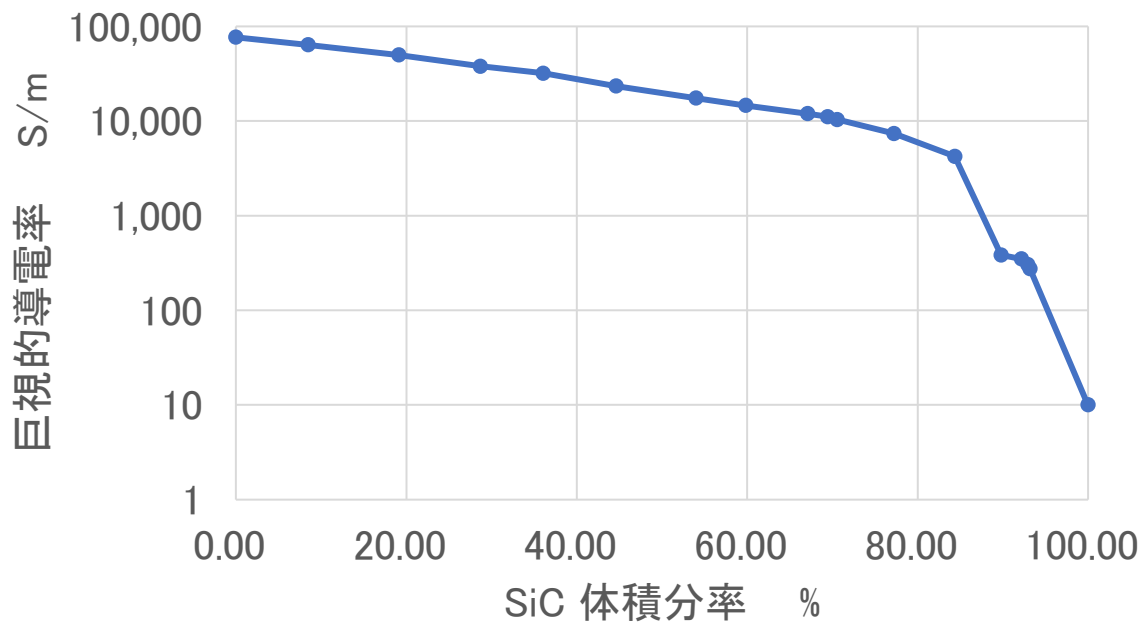


図 3. 3. 2-12 導電率の充填率依存性 (黒鉛中 SiC)

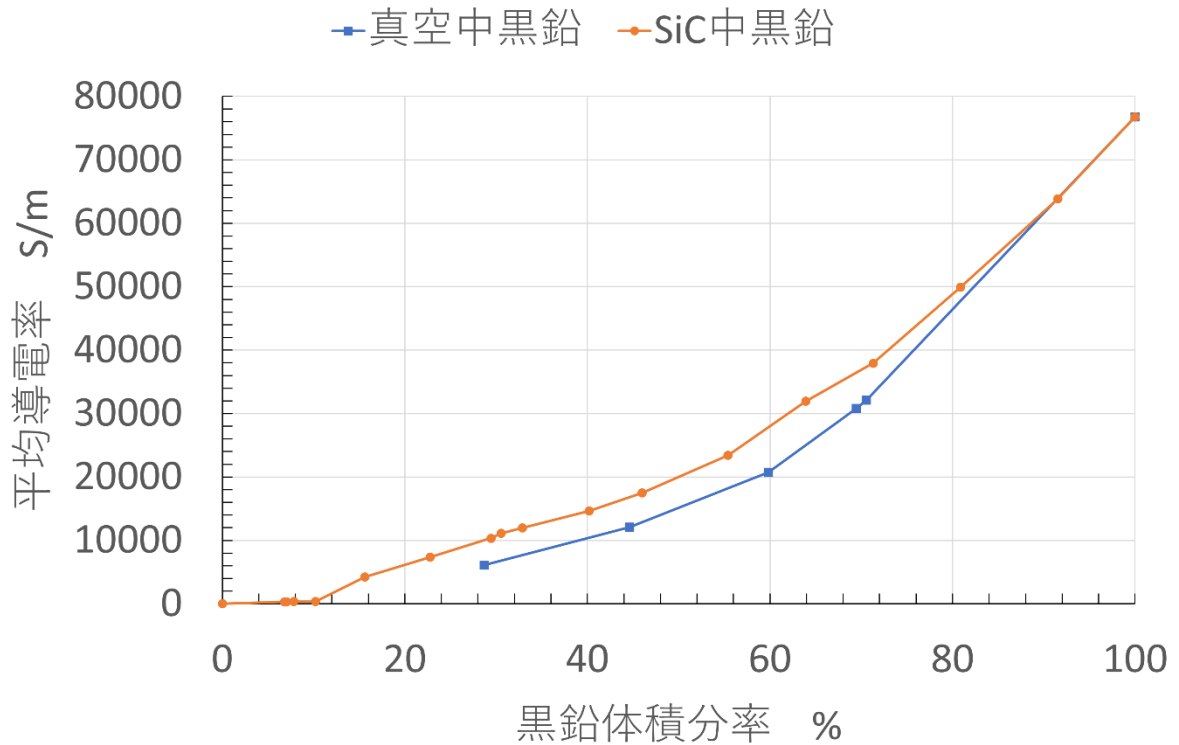


図 3. 3. 2-13 導電率の充填率依存性

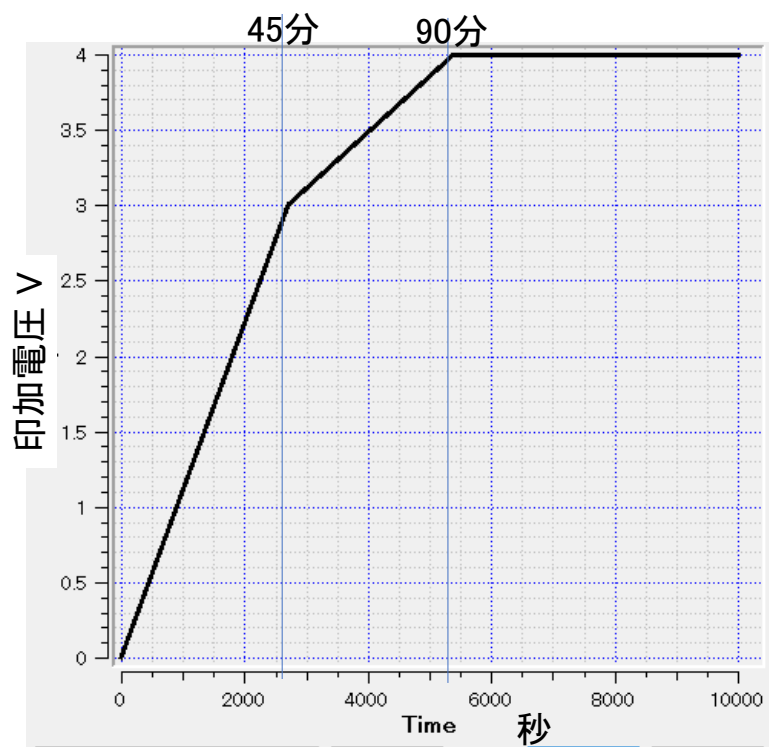


図 3. 3. 2-14 焼結実験における印加電圧の時間変化

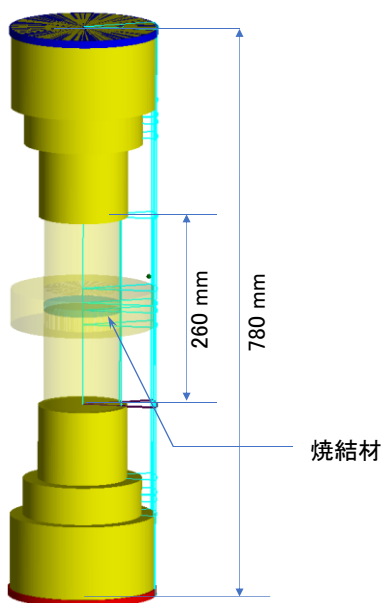


図 3. 3. 2-15 計算モデルの概要

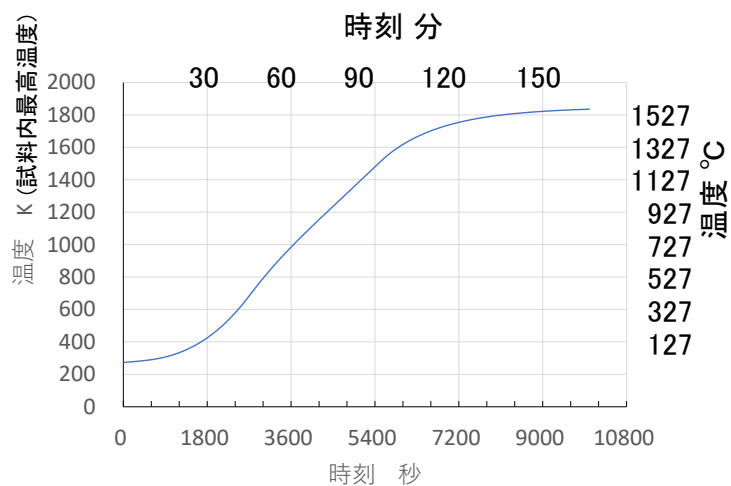


図 3.3.2-16 シミュレーション結果としての焼結体最高温度履歴

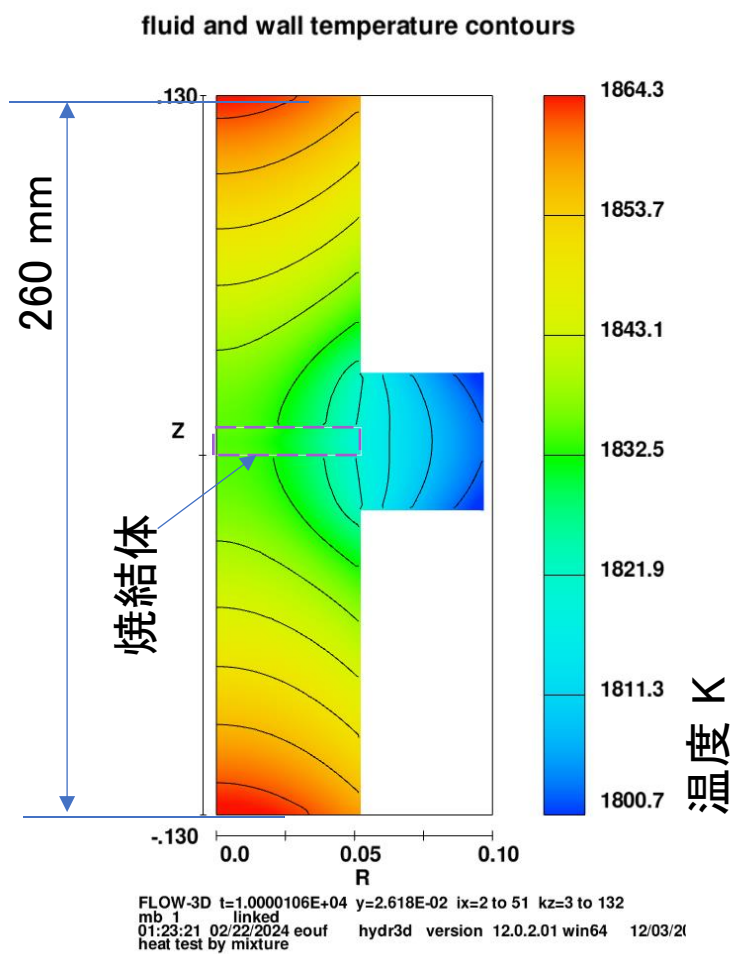


図 3.3.2-17 時刻 90 分における温度分布

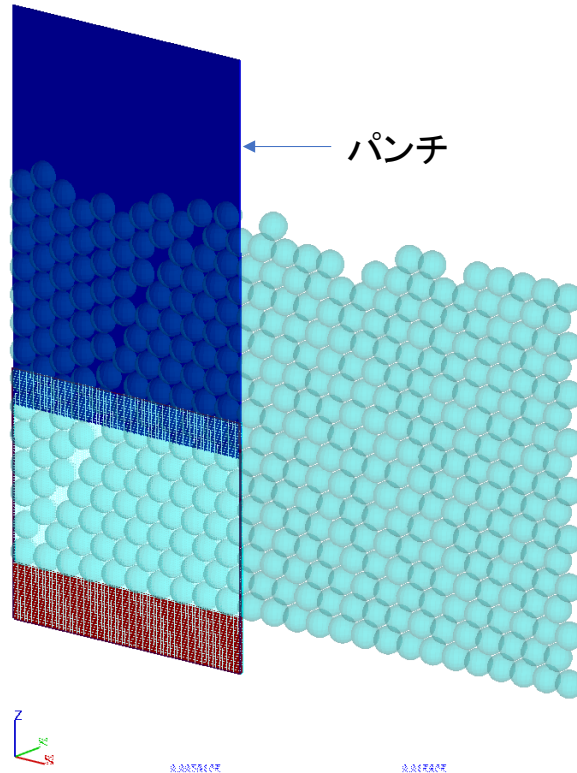


図 3. 3. 2-18 焼結時の収縮挙動解析モデル

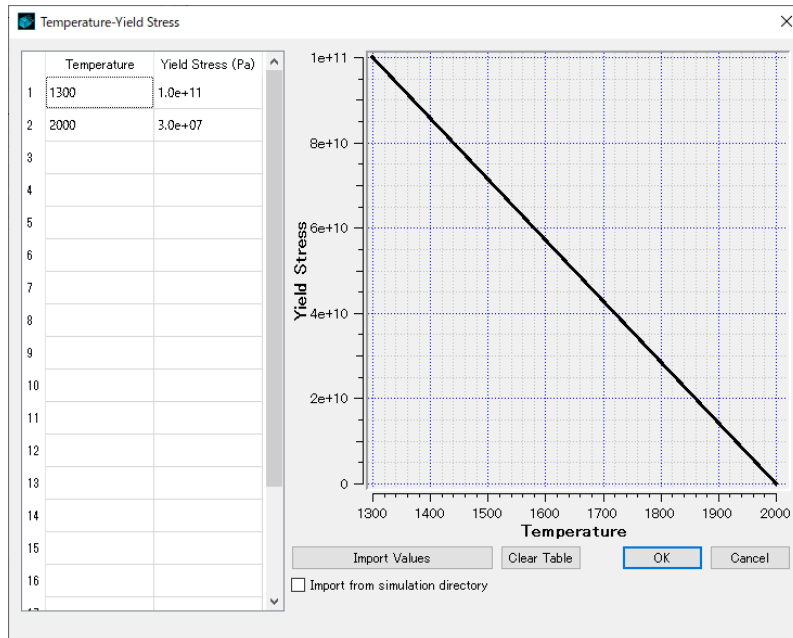
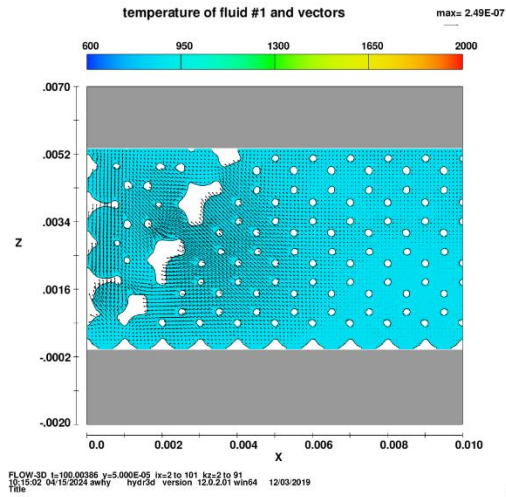
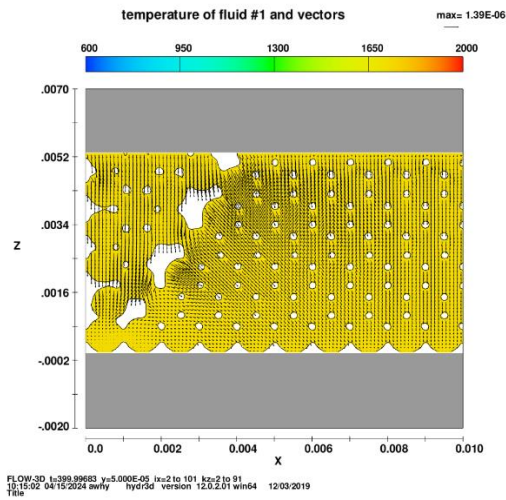


図 3. 3. 2-19 焼結体の降伏応力の仮定値



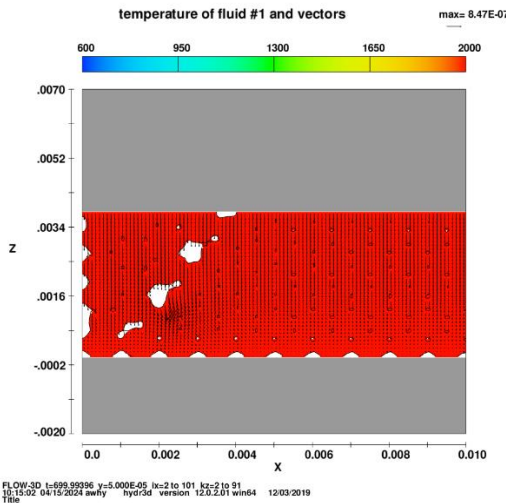
2

(a) 時刻約 100 秒



5

(b) 時刻約 400 秒



8

(c) 時刻約 700 秒

図 3.3.2-20 温度分布

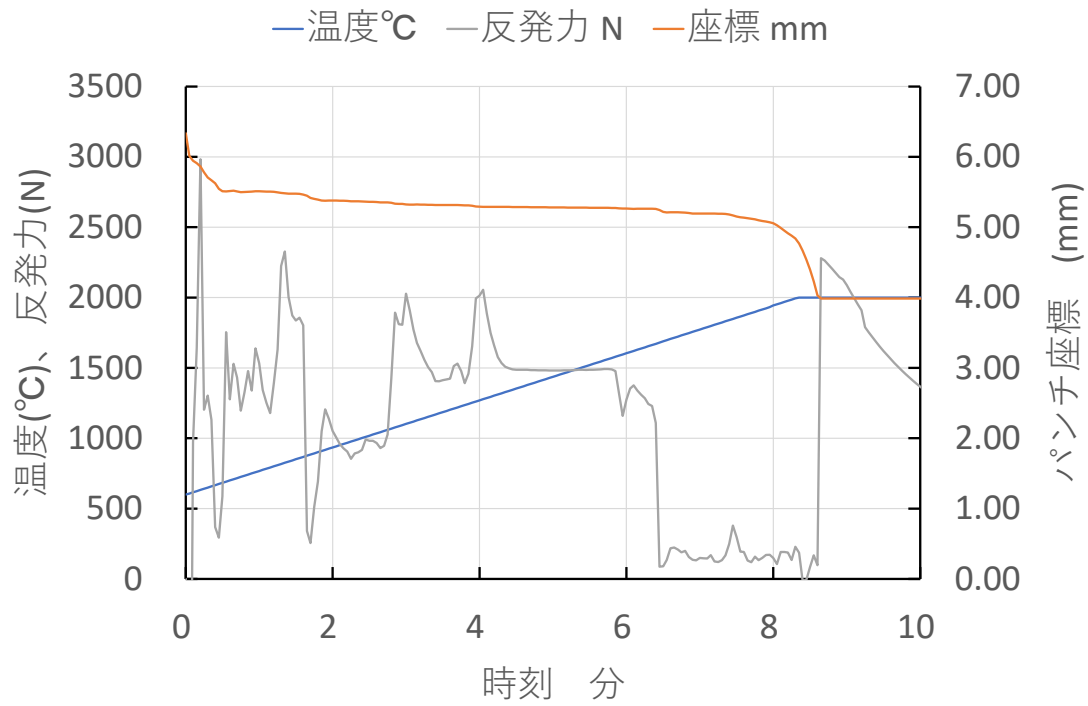


図 3.3.2-21 平均温度、反発力、圧縮変位量の時間変化

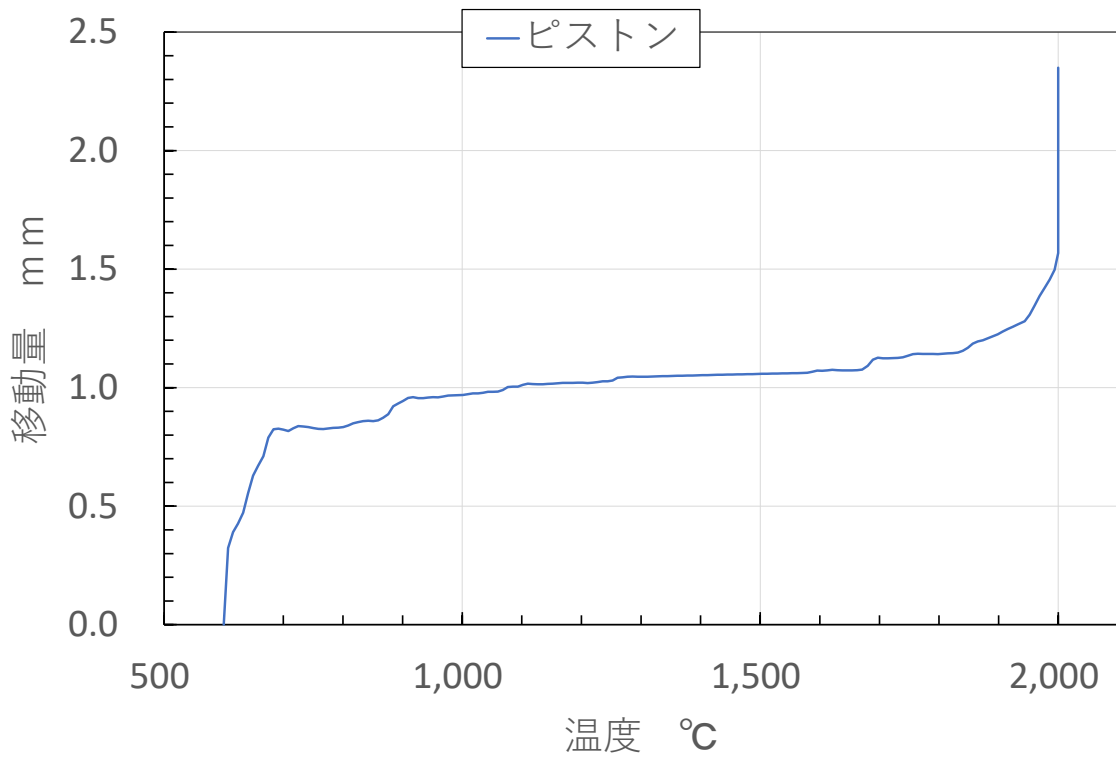


図 3.3.2-22 ピストンの移動量

3.3.3 SPS 検証データの取得（原子力機構、再委託先：シンターランド）【R3-R5】

【R3-R4】

令和3年度は、温度測定技術開発として、熱電対測温孔、観測窓等を設けたダイセットを用いて温度校正を実施した。また、温度校正したダイセットを用いて SPS 試験を実施した。赤外線サーモグラフィを用いてダイセットの測温を実施し、ダイセット温度が SPS 測温機器検出温度とほぼ同じ測温値であることを確認した。これらの試験で温度データや界面電気抵抗を収集することで解析データの校正や検証が可能となった。また、温度校正ダイセットを用いた SPS 試験結果から、放射温度計による温度制御よりも熱電対による温度制御が、設定条件に近い温度で焼結を行うために適していることがわかった。

令和4年度は、令和3年度に改造した SPS 装置および異なる直径の焼結型を用いて SiC の SPS を実施し、その際の温度を放射温度計および熱電対で同時に測定した。その結果、放射温度計と熱電対には顕著な温度差が確認され、小径試料の温度差は 100-150 °C、大径試料の温度は 70 °C 程度と判明した。焼結条件が安定し同一条件での繰り返し試験を実施する場合には、放射温度計のみを用いた測温制御が有利であり、本試験で得た温度差を校正值として使用することができることがわかった。また、赤外線サーモグラフィ計測による焼結型の温度分布測定の結果から、小径試料および大径試料の軸方向には数十°C以上の温度差があることがわかった。大径試料の試作に必要な SPS 装置の仕様は、焼結加圧力 400-500 kN、焼結電源 8000-10000 A と確認された。これにより、装置大型化を図る場合においても装置仕様の想定が可能となった。

【R5】

(1) 目的

令和5年度は、SPS プロセスの設計を可能とするシミュレーション手法の開発において、当該シミュレーション手法の V&V のためには、焼結体の収縮曲線データを取得する必要がある。本項目では、上記の目的を達成するため、SPS 装置を用いて SiC および黒鉛の焼結中の収縮データを取得するとともに、試料のみの収縮曲線を得るためにデータの校正を行った結果を報告する。また、直径 15 mm、高さ 11 mm の円柱状の SiC 積層造形体に対して SPS 法を適用した結果も併せて報告する。

(2) 収縮曲線データの取得と校正

SPS で取得するデータを解析するためには、焼結中のグリーン体の相対密度変化（加圧方向の寸法変化）を取得する必要がある。SPS 装置から出力される寸法変化の生データには焼結用治具（黒鉛製スパーサおよびパンチ）の熱膨張に由来する寸法変化も含まれるため、焼結試料の真の収縮挙動を得るためには、この熱膨張項を生データから除去しなければならない。そこで、Balice らが報告している熱膨張補正手法[3.3.3-1]をベースにして、本試験で得られた SPS の収縮曲線データを補正することとした。具体的には、焼結温度から室温までの冷却中に焼結が生じないと仮定して、冷却曲線を線形化して熱膨張項とし、試料の変位曲線全体からこの熱膨張項を差し引くことで試料の変位のみを得る、という手順とした。図 3.3.3-1 に SiC 粉末の昇温・降温

における無補正の変位データ（赤線および青線）を示すが、上記手法を用いて生データを補正し、熱膨張項を除去することで、1300 °C付近から収縮が始まり、1600 °C以上で急激な収縮が生じることが明確になった。

① SiCの収縮曲線データ

令和4年度の試験において積層造形時の硬化深度改善のために使用した球状SiCについて、SPS時の収縮曲線データを取得した。データを取得した球状SiC粉末は株式会社フジミインコーポレーテッド製のメジアン径4 μmおよび44 μmの2種とした。なお、当該粉末は焼結助剤を含むものである。この粉末を内径10.4 mmの黒鉛製ダイに充填した後、一軸加圧下（50 MPa）、真空中100 °C/minで2000 °Cまで昇温し寸法変化データを取得した。その後、取得したデータに対して上述した手法で補正を行った。図 3.3.3-2 に補正したデータを用いて計算した焼結時の試料の相対密度変化を示す。どちらの粉末も1600 °C付近から急激な密度増加（試料の収縮）が見られたが、44 μmの粉末については、1700 °C以上で密度の増加率に減少が見られた。

② 黒鉛の収縮曲線データ

黒鉛については、富士黒鉛工業株式会社製の球状黒鉛（メジアン径23 μm）および株式会社中越黒鉛工業所製の非球状黒鉛（鱗状黒鉛、メジアン径23 μm）の2種に対してSPSを実施した。当該粉末を内径10.4 mmの黒鉛製ダイに充填した後、一軸加圧下（30 MPa）、真空中100 °C/minで1800 °Cまで昇温し寸法変化データを取得した、その他、取得したデータに対して上述の手法で補正を行った。図 3.3.3-3 に補正したデータを用いて計算した焼結時の試料の相対密度変化を示す。どちらの粉末も温度が高くなるにつれて密度低下（試料の膨張）が見られた。球状黒鉛については、非球状黒鉛と比較して密度低下が緩やかであることがわかった。

③ 大型モデル（直径105 mm）SiCの収縮曲線データ

解析用校正データの取得のため、直径105 mmサイズの黒鉛製ダイを用いてSiCのSPSを実施したが（後述）、その際に取得した試料の寸法変化データについても補正を行った。使用したSiC粉末は株式会社高純度化学研究所製（非球状）であり、これに焼結助剤としてAl₂O₃とY₂O₃を10 wt%添加した。当該粉末を内径105 mmの黒鉛製ダイに充填し、一軸加圧下（50-60 MPa）、真空中で1620 °Cをベース温度（焼結中の真空度や変位量の状況により判断）として焼結を実施した。SPS試験は同一の試料で2回実施し、1回目の試験（試料No. SL230904-1）は50 MPa、1620 °Cで43 min保持、2回目の試験（試料No. SL230904-2）は60 MPa、1575 °Cで30 minの保持とした。図 3.3.3-4 に補正したデータを用いて計算した焼結時の試料の相対密度変化を示す。どちらの試料も1300 °C付近から急激な密度増加（収縮）が見られた。

(3) 大型モデル（直径105 mm）SiCのSPS結果

解析用校正データ取得のため、直径105 mmの大型サイズでのSiC焼結試験を実施した。使用した粉末および焼結条件は前節(2)③で既に記載したとおりとした。また、図 3.3.3-5 に示す治具の構成と測温位置にて焼結時の温度データを収集した。試験の結果、図 3.3.3-6 に示すとおり、

下部水冷盤温度、下部スパーサー温度、下部水冷盤水温等の焼結中の装置各部位の計測値を収集することができた。計測結果から下パンチに挿入した W-Re 熱電対値から試料面内に大幅な温度分布がないことがわかった。また、焼結保持温度のダイ側面中央測温値 1600 °C よりも試料近傍温度が 200 °C 以上高温になることを確認した。試料面内の温度分布確認のため、焼結体の密度測定（アルキメデス法）および外観・微細組織観察（目視および SEM）を行った。焼結後試料の外観と SEM を用いた破面観察結果を図 3.3.3-7 および図 3.3.3-8 にそれぞれ示す。試料の密度測定結果は表 3.3.3-1 に示す。密度および微細組織は面内で大きな差異が見られなかったことから、焼結体面内方向には大幅な温度分布がなかったと考えられる。

(4) SiC 積層造形体の SPS 試験結果

前章で述べたように 52.5 vol% の球状 SiC スラリーを用いて、直径 15 mm、高さ 11 mm の円柱状積層造形体の作製に成功した。本試験では、スラリー調製から SPS までの一連のプロセスの成立性を確認するため、当該造形体の SPS を実施した。SiC 積層造形体には多量の光硬化樹脂が含まれているため、そのまま SPS を行うと樹脂が熱分解し、真空度が大幅に低下するとともに、ダイや炉内を汚してしまう可能性があった。そのため、SPS 前に脱脂処理を行うこととした。脱脂条件は図 3.3.3-9 に示す光硬化樹脂の熱分解挙動をもとに以下のとおりとした。

- (i) 5 °C/min、210 °C（保持無し）、Ar ガスフロー（1 L/min）
- (ii) 1.1 °C/min、420 °C × 90 min、Ar ガスフロー（1 L/min）

脱脂後の造形体は、内径 20 mm の黒鉛製ダイに挿入し、ダイの空隙部位には SPS で固化しない人造黒鉛粉末を充填することで、造形体の焼結中の変形を抑制した。焼結条件は、一軸加圧下（8 MPa）、真空中 100 °C/min で 2000 °C まで昇温し、3 min 保持し炉冷した。図 3.3.3-10 に造形体の各熱処理工程における外観写真および寸法を示す。脱脂および SPS において、試料にクラックや層間剥離等のマクロな欠陥は確認されず、健全な状態で焼結まで完了できた。また、脱脂後と SPS 後の寸法を比較すると、直径は増加し、高さが減少したことがわかった。脱脂後の試料の相対密度は 51.9 %TD（幾何学法で測定）、SPS 後の相対密度は 88.4 %TD（アルキメデス法で測定）であり、SPS によって試料の緻密化も十分に進んだこともわかった。以上のことから、SiC に関してスラリー調製から SPS までの一連のプロセスが成立することを確認した。

(5) まとめ

令和 5 年度は、SiC および黒鉛の焼結中の収縮データを取得し、試料のみの収縮曲線を得るためにデータの校正を行うとともに、直径 15 mm、高さ 11 mm の円柱状の SiC 積層造形体に対して SPS 法を適用し、以下の結論を得た。

- 黒鉛製スパーサーおよびパンチの熱膨張率を寸法変化データから差し引く手法を考案し、SiC および黒鉛の SPS データを補正することで、試料のみの収縮挙動データを得ることに成功した。
- 大型モデル（直径 105 mm）SiC の SPS を実施し、収縮曲線データを得るとともに、解析用校

正データとして装置各部位の温度計測値を収集した。また、焼結後試料の分析結果から、試料面内の温度分布はほぼないことがわかった。

- ▶ 直径 15 mm、高さ 11 mm の SiC 積層造形体の SPS を実施し、クラック等のマクロな欠陥がない健全な焼結体を得ることに成功し、スラリー調製から SPS までの一連のプロセスが SiC に おいて成立することを確認した。

参考文献

- [3.3.3-1] L. Balice, M. Cologna, F. Audubert, Jean-Louis Hazemann, Densification mechanisms of UO_2 consolidated by spark plasma sintering, Journal of the European Ceramic Society, 41 (2021) 719-728.

表 3.3.3-1 各試料の密度測定結果

試料 No.	1	2	3	4	5	平均
SL230904-1 (g/cm ³)	3.303	3.282	3.284	3.270	3.269	3.282
SL230904-2 (g/cm ³)	3.018	3.097	3.168	3.181	3.177	3.128

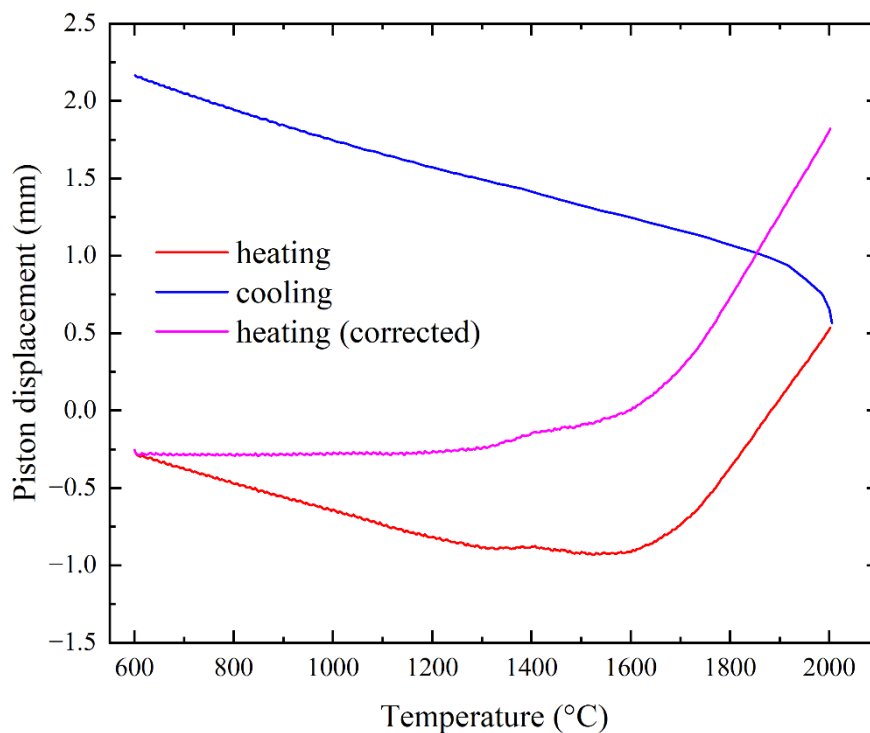


図 3.3.3-1 SiC 粉末の収縮曲線データ

縦軸において正は収縮、負は膨張を示す

赤：昇温時の生データ、青：降温時の生データ、ピンク：補正した昇温曲線

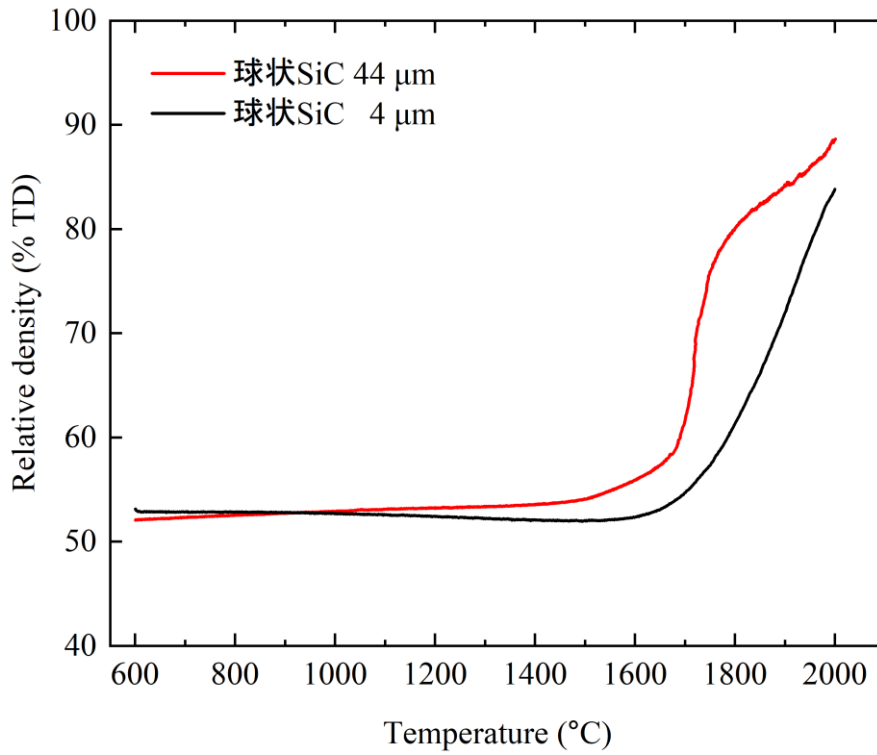


図 3. 3. 3-2 球状 SiC 粉末の収縮挙動 (相対密度変化)

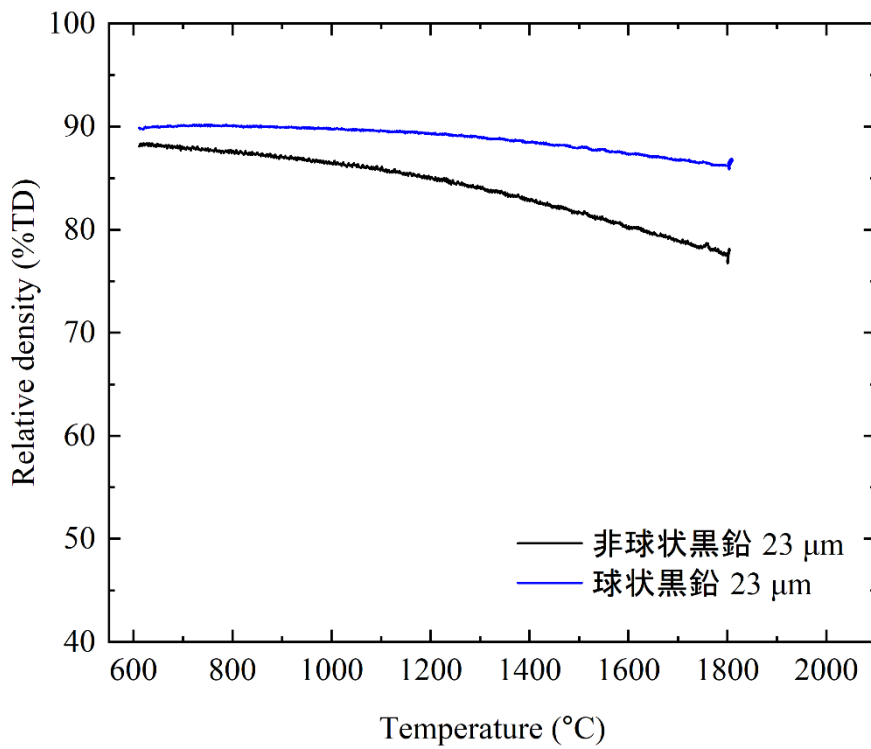


図 3. 3. 3-3 黒鉛粉末の収縮挙動 (相対密度変化)

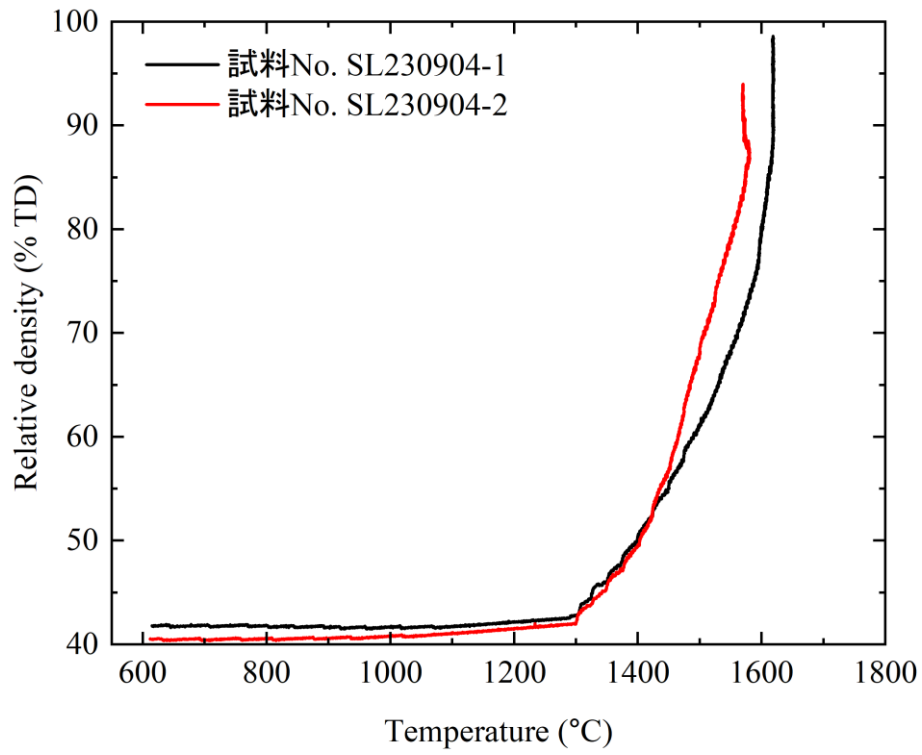
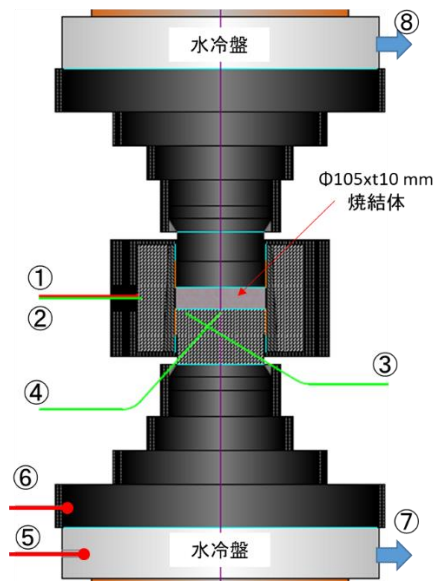


図 3.3.3-4 大型モデル (直径 105 mm) SiC の収縮挙動 (相対密度変化)



No.	测温位置
①	RT:焼結ダイ側面中央(赤外線放射温度計)
②	WRe1:焼結ダイ側面中央(W-Re熱電対)
③	WRe2:下パンチ中央(W-Re熱電対)
④	WRe3:下パンチ外側(W-Re熱電対)
⑤	K1:下部水冷盤(K熱電対)
⑥	K2:下部スペーサー(K熱電対)
⑦	K3:下部水冷盤水温(K熱電対)
⑧	K4:上部水冷盤水温(K熱電対)
⑨	冷却水供給水温

図 3. 3. 3-5 治具構成と测温位置

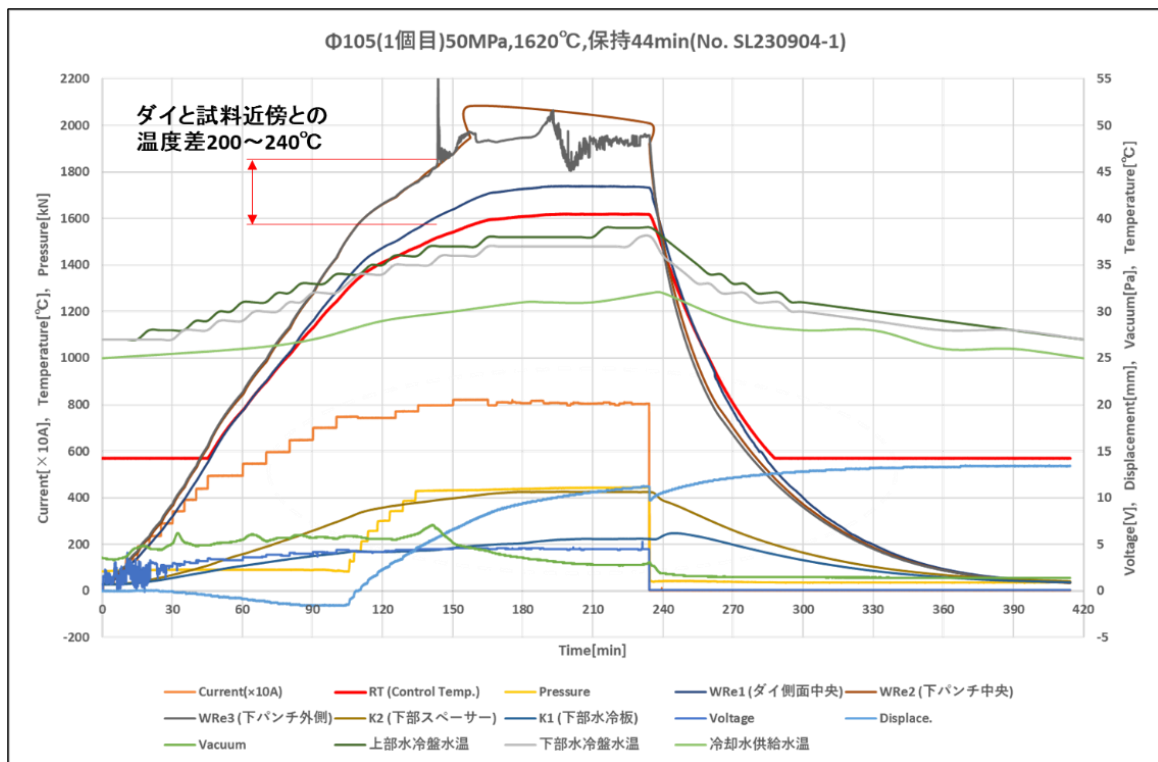


図 3. 3. 3-6 試料 No. SL230904-1 焼結中における各测温位置の計測結果



図 3. 3. 3-7 各試料の外観

(左：試料 No. SL230904-1、右：試料 No. 230904-2)

試料表面の数字は密度測定（表 3. 3. 3-1）および破面観察位置（図 3. 3. 3-8）に対応する。

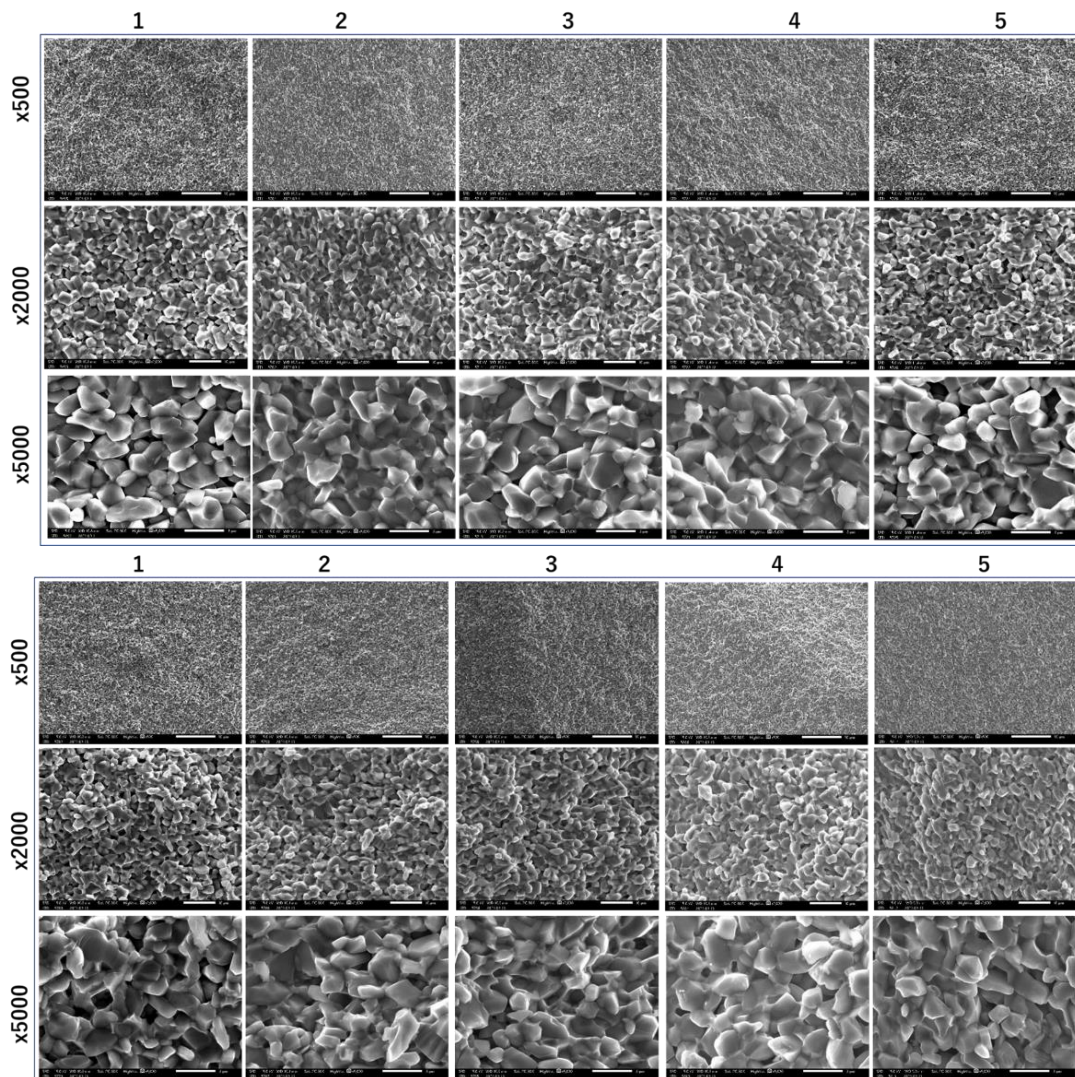


図 3. 3. 3-8 各試料の破面観察結果

(上：試料 No. SL230904-1、下：試料 No. 230904-2)

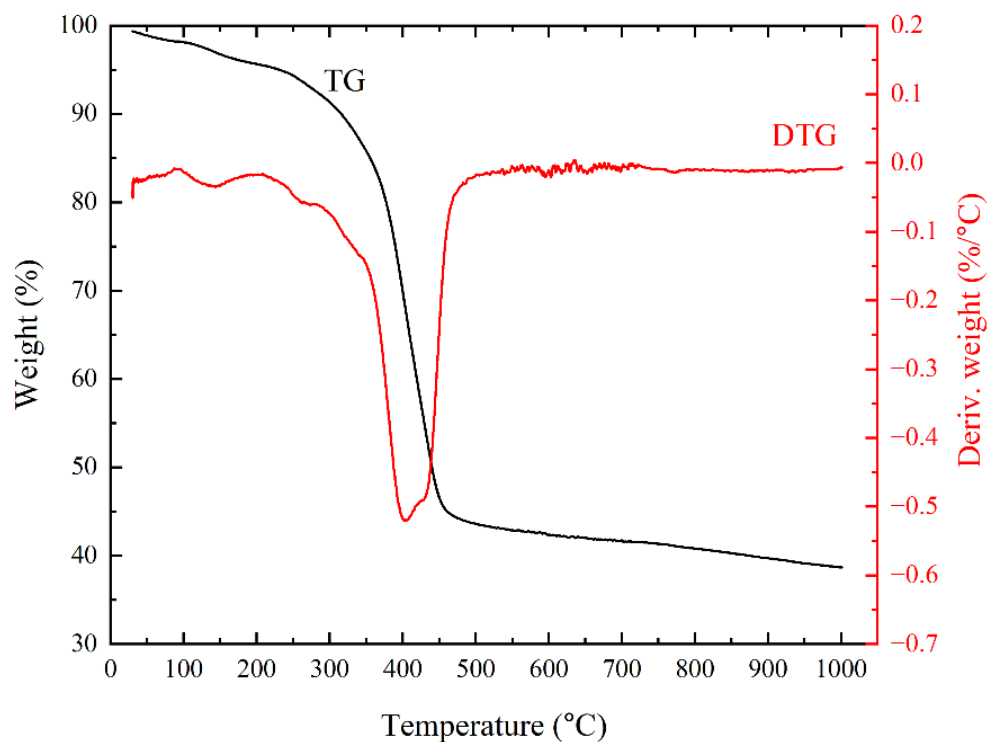


図 3. 3. 3-9 光硬化樹脂の熱分解挙動
(TG : 熱重量変化曲線、DTG : TG の温度微分)




			
直径 (mm)	15.17	14.54	14.71
高さ (mm)	11.07	10.27	7.61
	(a) 脱脂前	(b) 脱脂後	(c) SPS 後

図 3. 3. 3-10 SiC 積層造形体の各工程における外観および寸法

3.3.4 SPS シミュレーション技術の評価【R3-R5】

【R3-R4】

SPS シミュレーション技術の評価として、令和 3 年度は、本研究で構築するスパークプラズマ挙動シミュレーションを実行可能な環境を原子力機構に整備した。令和 4 年度は、SPS のマイクロシミュレーションモデルの検証を実施するとともに、SPS 温度分布等の試験データを用いて SPS 温度分布評価シミュレーションモデルの V&V を行った。

【R5】

(1) 技術評価の目的

本研究で構築するスパークプラズマ挙動シミュレーションを実行可能な環境を原子力機構に整備し、上記の温度分布および収縮曲線データによる検証と妥当性確認 (V&V) を行う。

令和 5 年度は、令和 4 年度に引き続き、SPS 温度分布等の試験データを用いて、シミュレーションモデルの検証と V&V を行う。

(2) 技術評価実行環境の整備

SPS 温度分布評価シミュレーションモデル化においては、商用シミュレーションソフトウェアの COMSOL Multiphysics および FLOW-3D、FLOW-3D WELD®を用いる。原子力機構に当該のシミュレーションを実行可能な環境を整備する。表 3.3.4-1 に原子力機構に整備したスラリーシミュレーションの実行環境を示す。

(3) 技術評価の方法および結果

SPS 温度分布評価シミュレーションモデルの V&V の方法を検討した。日本原子力学会標準として、「シミュレーションの信頼性確認に関するガイドライン：2015」[3.3.4-1]が制定されている。本項目では当該標準を参考とし、シミュレーションモデルの V&V の考え方を整理した。当該標準に示されるモデル V&V の 4 つのエレメントについて以下に示す。

エレメント 1: 概念モデルの開発

本シミュレーションの対象となるシステムで生じる実現象として、SPS 温度分布および収縮曲線が抽出される。令和 5 年度は、令和 4 年度の V&V に引き続き、SPS 温度分布を対象に検討する。SPS 温度分布に関する初期の利用目的は、焼結体内部温度の不均一性を改善し、収縮差による焼結体の破損防止に資するシミュレーションを開発することである。しかしながら、高温の SPS 焼結体内部温度を実験的に直接計測することは極めて難しいため、焼結体表面温度分布および構成部材境界面導電率を妥当性確認データとして供することを念頭に、次項の数学的・物理的モデル化を進めた。

所期の利用目的: 焼結体内部温度の不均一性を改善し、収縮差による焼結体の破損防止に資する

エレメント 2: 数学的モデル化

概念モデルを数学的表現に変換し、さらにデジタル計算機によって解を求めるべく数値モデルとして実装することが要求される。V&V における Verification (検証) が求められる段階である。(2) 技術評価の方法でふれたとおり、令和 5 年度に検討する概念モデルの SPS 温度分布は商用シミュレーションソフトウェアの FLOW-3D、FLOW-3D WELD®を用いて解析しており、数値モデルの解をデジタル計算機の打ち切り誤差および収束許容値の範囲において導くことのコード検証は、適切な品質管理のもと確認済みのものとする。次に数値モデルに対して離散化、集中定数化等の実体系のモデル化手法の適用に伴う誤差を検討する解検証が必要になる。SPS 温度分布評価シミュレーションモデル作成に用いた FLOW-3D、FLOW-3D WELD®に関しては、ジュール発熱量の解析物理モデルとしてホームページ[3.3.4-2]で公開されており、十分な解検証がなされているとみなせる。

コード検証: 品質管理された商用ソフトウェアによるデジタル計算

解検証: シミュレーション結果のジュール発熱量解析解との一致

エレメント 3: 物理的モデル化

本エレメントでは、概念モデルを実験計画に変換して実験データを取得する。3.3.3 SPS 検証データの取得に示したように、改造した SPS 装置を用いて焼結中の温度分布測定データを取得した。初期の利用目的「焼結体内部温度の不均一性を改善し、収縮差による焼結体の破損防止に資する」の観点では、本研究で取り扱う炭化ケイ素等の焼結温度は 1800 °C 以上と高温のため、焼結体内部温度を実験的に直接評価することは難しい。しかしながら、シミュレーションの妥当性確認の観点では焼結体表面温度を精度よく測定し、シミュレーション結果を比較できることが重要である。この観点で、令和 3 年度に既存の SPS 装置を改造し、真空中で 2300 °C 程度まで測温が可能な W-Re 熱電対を用いた温度制御システムを導入するとともに、赤外線サーモグラフィによる表面温度分布計測を実施した。その結果、従来の温度計測に利用していた放射温度計と熱電対には顕著な温度差が確認され、小径試料の温度差は 100~150 °C、大径試料の温度は 70 °C 程度と判明し、表面温度測定精度を大きく上昇させた。

以上のことから、利用目的に資する実験データを取得できる実験環境を構築している。

エレメント 4: シミュレーションモデルの予測性能判断

このエレメントでは、V&V における妥当性確認を行う。初期の利用目的「焼結体内部温度の不均一性を改善し、収縮差による焼結体の破損防止に資する」に示される焼結体内部温度の予測のためには、SPS 印可電圧と焼結温度分布の相関を確かめることが重要である。そこで、令和 4 年度に既存の SPS 装置を改造し、真空中で 2300 °C 程度まで測温が可能な W-Re 熱電対を用いた温度制御システムを導入して SPS 焼結温度履歴データ取得した。この実験体系における SPS 概念図を図 3.3.4-1 に示す。加えて、改造した SPS 装置の寸法を参考として、焼結体および治具におけるジュール発熱および熱伝導の解析を、軸対象二次元の領域にて簡易的にシミュレーションするモデルを図 3.3.4-2 のように作成した、実験相当の印可電圧を与えた場合の焼結体温度予測結果を図 3.3.4-3 のように示す。妥当性確認のために、実験体系における温度履歴を図 3.3.4-4 に、シ

シミュレーション体系における焼結体温度予測結果を図 3.3.4-5 に示す。焼結体の温度履歴としては、十分な精度で予測が可能であることを確認した。このことから、初期の利用目的にかなうシミュレーションを構築できたものと判断する。しかしながら、焼結体から離れたダイにおける測温箇所の温度予測精度等、モデル全体としての改良を今後加えていく必要がある。

妥当性確認: 印可電圧に応じた焼結体内部温度予測を可能にした

(4) まとめ

温度分布測定データを用いて SPS 温度分布評価シミュレーションモデルの V&V を行った。SPS 温度分布評価シミュレーションモデルについて、以下の検証と妥当性確認を行うことができた。

所期の利用目的: 焼結体内部温度の不均一性を改善し、収縮差による焼結体の破損防止に資する

コード検証: 品質管理された商用ソフトウェアによるデジタル計算

解検証: シミュレーション結果のジュール発熱量解析解との一致

妥当性確認: 印可電圧に応じた焼結体内部温度予測を可能にした

参考文献

- [3.3.4-1] 日本原子力学会標準, シミュレーションの信頼性確保に関するガイドライン: 2015 (AESJ-SC-A008:2015), 2016年7月.
- [3.3.4-2] FLOW-3D, <https://www.flow3d.co.jp/products/flow-3d/index.htm>, (参照 2024-03-31).

表 3.3.4-1 スパークプラズマ挙動シミュレーションの実行環境

計算環境	
OS	Windows 10 Pro
プロセッサ	Intel(R) Core(TM) i9-10980XE CPU @ 3.00GHz 3.00 GHz
FLOW-3D®のバージョン	12.0
FLOW-3D® WELD のバージョン	3.0.0.3.2 (カスタマイズ版)
FLOW-3D® DEM のバージョン	3.0.0.1.2

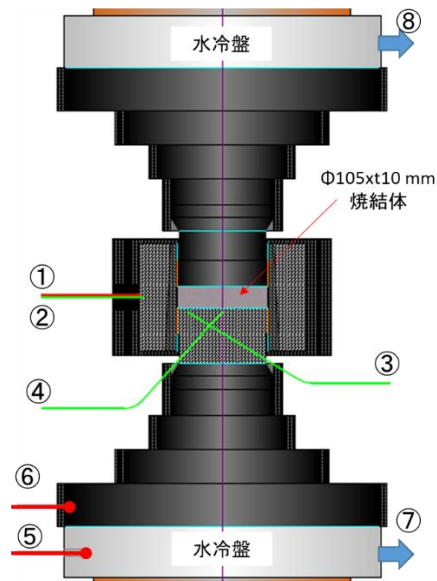


図3.3.4-1 SPS焼結温度測定データ試験体系

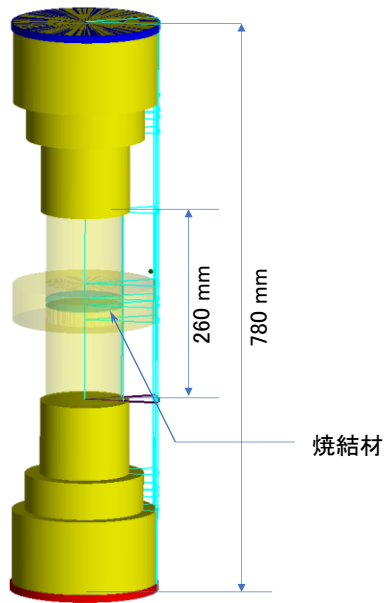


図 3. 3. 4-2 温度シミュレーションモデル

fluid and wall temperature contours

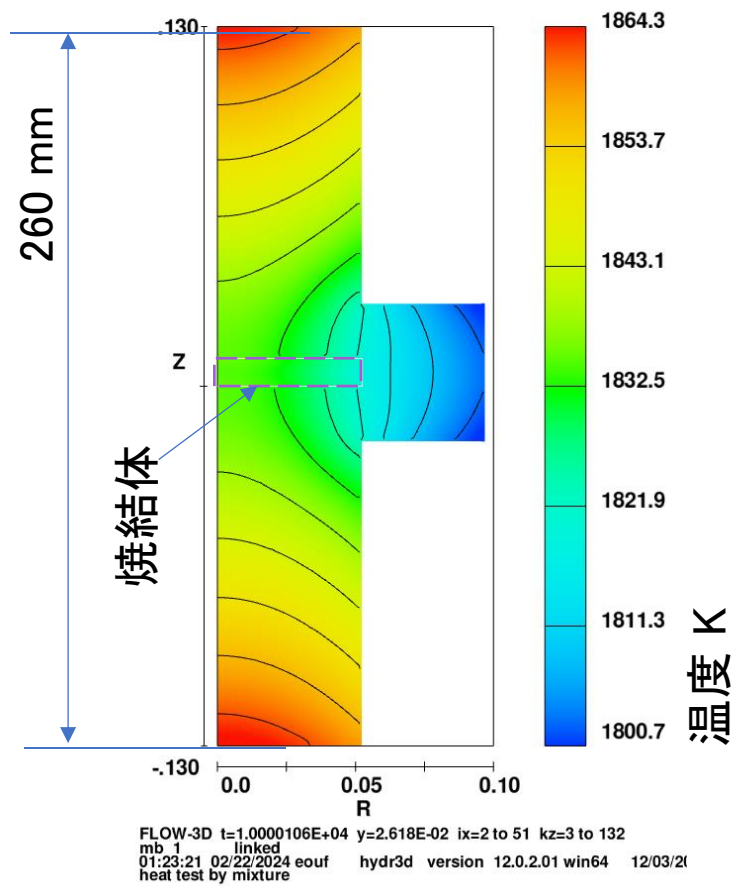


図3. 3. 4-3 SPS焼結温度シミュレーション結果

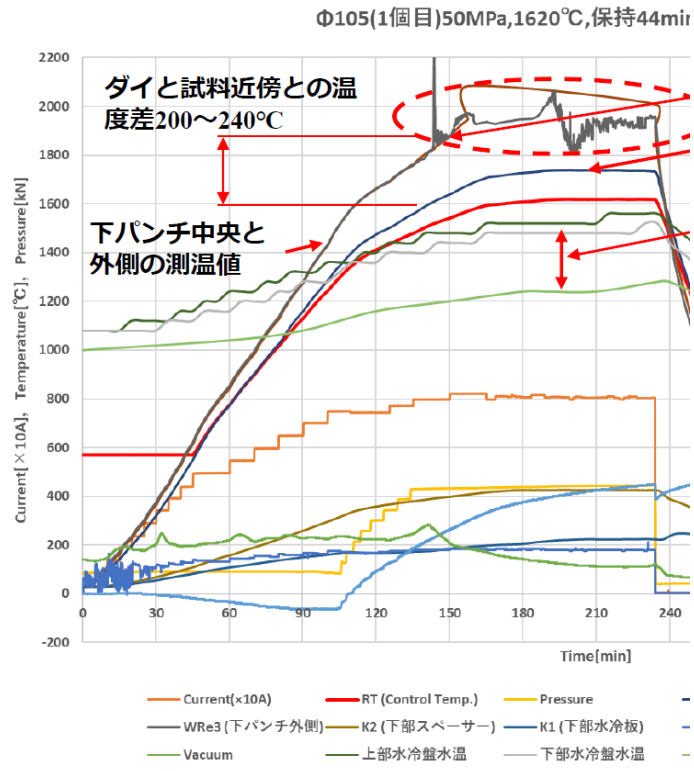


図 3. 3. 4-4 SPS 焼結温度履歴データ

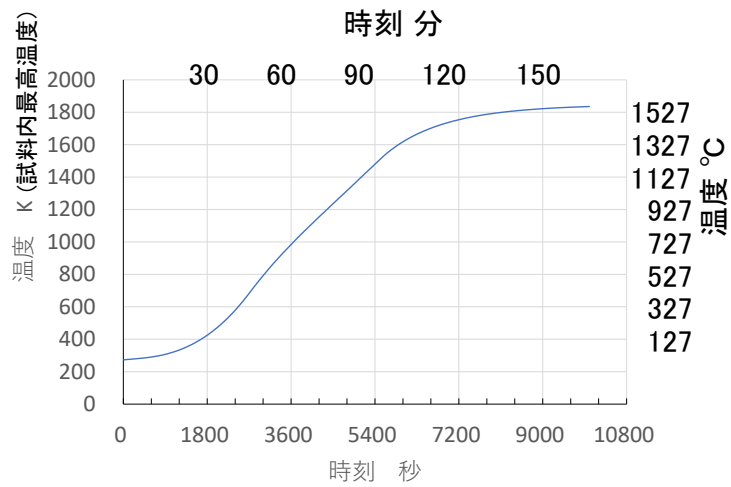


図 3. 3. 4-5 シミュレーション結果としての焼結体温度履歴

3.4 照射挙動評価技術

3.4.1 MD-DFT による中性子挙動解析【R3-R5】

【R3-R4】

高温ガス炉燃料の被覆材料としてはSiC-黒鉛組成傾斜体が候補となっている。一般的にどのような材料でも中性子照射で収縮や膨張（スエリング/swelling）が起こるため、SiC/黒鉛組成傾斜体では各層の界面で応力の発生およびそれに伴うクラックの発生等が予想される。スエリングは照射によって発生した空孔や格子間原子等の照射欠陥が材料中を拡散し、欠陥の集合体を形成したり、材料表面に達することで材料の寸法変化を引き起こす現象である。その定量評価は、メゾ・マクロスケールにおいて照射欠陥の拡散およびそれらが反応し消滅あるいは集合体を形成する過程をモデル化することで可能である。本研究では、スエリングのモデルに必要な、照射欠陥の拡散定数やDPA(displacements per atom)あたりの照射欠陥の生成数等のパラメータ等をML-MDによって取得し、スエリングを定量評価するシミュレーション技術を開発することを目標とする。

令和3年度は、グラファイト格子欠陥のDFT計算によりその拡散定数を評価した。

令和4年度は、グラファイトにおいては格子欠陥のMD-DFTおよびML-MDを行い、スエリングへの影響を見積もった。また、SiCにおいてはMD-DFTにより、中性子照射によりどのような欠陥がどの程度生成するかを評価した。

【R5】

(1) 目的

令和5年度は、グラファイトにおいては格子欠陥の計算を進め、格子欠陥クラスタの性質をMD-DFTおよびML-MDで評価し、照射挙動に関わる重要な知見を得ることを目的とする。また、SiCについてはMD-DFTおよびML-MDによりDPAあたりの格子欠陥の生成数と、各格子欠陥のスエリングへの影響を評価することでDPAとスエリングの関係を計算し、実験結果との比較、検証を行う。

(2) 照射挙動解析モデル

原子力構造材料、特に、金属に関しては、照射によるスエリングのモデルが確立されている。金属材料において空孔と格子間原子はそれぞれ集合体を形成するが、その形状が大きく異なる。図3.4.1-1に示すように、格子間原子は一つの結晶格子を2つの原子が占め、特定の方向に原子を圧縮した構造であるため、圧縮した方向に並ぶことはエネルギー的に不利であり、その方向と垂直に並ぶことが知られている。実際の三次元系では円盤状に配列し、十分大きくなると円盤状の原子一層を結晶に挿入した配置となり、転位ループとよばれる。一方で、空孔は表面積を最小にするよう配置するため、三次元では球状の形状となり成長する。これはボイドと呼ばれる。

円盤状の格子間原子クラスタが格子間原子を吸収すると成長し、空孔を吸収すると縮小する。空孔クラスタも同様である。一般に格子間原子は空孔に比べ移動障壁エネルギーが低く、非常に高速に拡散する。そのため空孔その他の欠陥と反応し消滅するのも早く、照射によって格子間原

子と空孔がほぼ同数生成したとしても、平衡状態での濃度は、格子間原子は空孔より数桁小さい。一方で、クラスタに吸収される確率は濃度に移動頻度を乗じたものとなり、理想的な平衡状態では格子間原子と空孔とでは厳密に等しくなり、クラスタは成長しない。既往研究では、格子間原子クラスタ周辺の応力分布に対する格子間原子と空孔の振る舞いの微妙な差により、クラスタへ吸収される確率が格子間原子でわずかに大きくなり成長する「バイアス機構」があると提唱され受け入れられている[3.4.1-1][3.4.1-2]。これを仮定すると、逆に空孔クラスタには空孔が吸収される確率が大きくなり、こちらも成長する。

格子間原子クラスタ、空孔クラスタともに、成長することで材料全体の体積増加をもたらす。格子間原子クラスタは法線方向のみへの体積増加となるが、金属材料は結晶の対称性が高く一般に12種類の等価な方向があり、これらが平均されて一様な体積増加となる。また空孔クラスタ(ボイド)はスエリングを起こした材料の電子顕微鏡観察で顕著に観察される。

照射スエリングのモデル化にはいくつかのパラメータがあり、これらを第一原理計算等の高精度な原子シミュレーションで求めることによって信頼できるスエリングのモデルを構築することが可能となる。実際に必要となるのは、照射によってどの程度の照射欠陥が生成するか、具体的には入射する中性子のエネルギーに対して平均して何個の欠陥が発生するかというパラメータ、および各種格子欠陥間原子の拡散定数となる。一方で、これらのパラメータの評価には大規模な計算が必要となり、すべて第一原理計算で行うことは現実的でない。例えば、欠陥の拡散は熱活性化過程であり、非常に長い時間のシミュレーションを行って発生を待つ必要があるが、第一原理計算の時間スケールでは困難である。この課題を解決するためにML-MDを用いた[3.4.1-3]。手法の詳細は後項3.4.2に記述する。

(3) グラファイトの照射挙動解析モデル

グラファイトは共有結合により強く結合した炭素が二次元的なシート(グラフェン)を形成し、それが積み重なった構造となっている。シート自体はダイヤモンドの二次元版と考えられ非常に強固な構造である一方、面同士はファンデルワールス力の弱い引力で結合しており、金属等とは照射挙動においても大きく異なる。一番の特徴はその異方性であり、照射の初期には水平方向に収縮かつ垂直方向に膨張、照射の後期には双方が膨張に転じる、ターンアラウンドと呼ばれる挙動を示す。その原子論的な機構は金属の場合のように簡単ではない。

以前はグラファイトの層間に形成される格子間原子のクラスタが成長することでそのような現象が起こると考えられていたが、実験事実として照射の初期から水平方向の収縮が起こるのに対し、格子間原子の大規模なクラスタは照射が進んでからでないと生成しないことから、近年では別のメカニズムが提唱されている。図3.4.1-2に示すように、照射の初期に生成される欠陥によりグラフェン層の「褶曲」が発生し、水平方向の収縮が起こるといえるものである[3.4.1-4]。その駆動力となるのはグラフェン層の間にある格子間原子あるいはそのクラスタで、上下の層を結合させその水平方向の相対位置を変化させる力が働くことによると考えられる。このメカニズムを検証するため、令和5年度はグラファイトの格子間原子およびそのクラスタについてMD-DFTによってその挙動を推測した後、計算結果を機械学習したML-MDを開発し大規模な計算を行うことでより定量的な評価を行った。

図 3.4.1-3 に MD-DFT によって得られたグラファイト格子間原子 (I1) およびそのクラスタ (I2, I3) の原子配置を示す。炭素原子は 4 つの価電子を持つため、グラフェン層の原子は隣接する 3 原子と共有結合しているがまだ結合の余地があり、格子間原子との間に共有結合を形成する。一方でこれが 3 つ集合したクラスタ I3 になると、格子間原子同士の共有結合が強くなりグラフェン層との結合が見られなくなるという顕著な特徴を発見した。これらの構造から推測される帰結として、I1 はグラフェン層との結合で拡散が遅いのに対し、I3 はより高速に拡散するという傾向が予測できる。これを確認するため、I1 と I3 に対し拡散を評価しやすい高温領域で MD-DFT を行い拡散定数を評価した結果、実際に I3 の方が、拡散が速いという傾向が見られた。その結果を図 3.4.1-4 に示す。ただし、MD-DFT の制約上、長時間の計算はできないため統計誤差が大きく定量評価は困難なため、一連の第一原理計算結果を機械学習した ML-MD を開発した。このポテンシャルを用いて、より大サイズ、長時間の計算を行った結果を図 3.4.1-4 に示す。統計誤差が大幅に減少し、原子炉で想定される温度域である常温から 1300 K の範囲では I3 の方が、拡散が速いことが定量的に確認できた。

金属等の材料では、格子間原子クラスタの拡散が単体の格子間原子と同程度に速いという傾向はあるが、今回の結果のように格子間原子クラスタの方が単体の格子間原子より一桁以上拡散が速くなる傾向は、これまでどのような材料においても報告された例がなく、グラファイトの二次元的な構造を反映した非常に興味深い結果である。物理的に興味深いだけでなく、この結果は応用上重要なターンアラウンドに対しても重要な示唆を与える。仮に照射初期に発生する I1 が水平方向の収縮を引き起こしているとする、照射後期にその結合で I3 が生成し、高速に拡散することで単独で存在している I1 を次々と吸収し成長していき、収縮を引き起こしていた I1 の濃度が減少に転じることで、水平方向の体積変化が収縮から膨張に転じるという機構を考えることでターンアラウンドの背後にある原子論的なメカニズムを説明可能となる。今後は I1 が実際に水平方向の収縮を引き起こす駆動力がどの程度あるのかを ML-MD で評価するとともに、I1 が増加から減少へ転じるような現象が実験観察において見られるか、既往研究を精査することを行う予定である。

(4) 炭化ケイ素の照射挙動解析モデル

炭化ケイ素については令和 4 年度までの計算で、格子欠陥の拡散に必要なエネルギーがグラファイトに比較して高いことが第一原理計算によりわかった。特に、空孔の移動は原子配列の変化を引き起こすため事実上無視できることがわかった。また、格子間原子については、障壁が高いものの、高温においては移動が可能な範囲であることがわかった。

実験においては、常温で照射し体積が増加した後、温度を高くしていくと温度とともに体積増加が徐々に戻っていく振る舞いが観察されている [3.4.1-5]。これは高温である程度拡散できるようになった格子間原子が空孔と反応して消滅することでスエリングが解消される現象と考えられ、空孔および格子間原子の移動障壁の値とも整合する。

したがって、令和 5 年度は照射によって生じた格子間原子および空孔が単体でどの程度の体積変化を引き起こすのかを第一原理計算で評価するとともに、令和 4 年度行った MD-DFT による中性子衝突の MD 計算の結果を機械学習した ML-MD を開発し、これを用いて大規模な中性子衝突 ML-

MD 計算を行い、中性子の運動エネルギーとそれによって生成する各種照射欠陥の数を見積もること、欠陥の再結合が起こらない室温においての照射量と体積増加の関係を評価し、これを実験と比較することで妥当性を検証した。

表 3.4.1-1 に第一原理計算によって評価した SiC における各種照射欠陥の濃度あたり体積増加効果をまとめる。Si₃₂C₃₂ 原子から成る体系に一個の欠陥を導入し、第一原理計算で評価される系全体にかかる静水圧成分および SiC の体積弾性率実験値 (250 GPa) から想定される体積変化を計算し、この計算条件では欠陥の濃度が 1/64 となっていることから体積変化率を 64 倍することで、濃度あたりの体積変化率を算出した。また、各欠陥の形成エネルギーも表に示す。Si, C の原子が同数からずれた場合のエネルギー基準値は、Si-C の化合物は SiC 以外に存在しないことから、SiC とダイヤモンド結晶、あるいは SiC と Si 結晶の混合物のエネルギーを基準とする。Si 原子、C 原子の個数をそれぞれ N₁, N₂ とすると基準エネルギーは N₁>N₂ の時 2N₂ E(SiC)+(N₁-N₂)E(Si)、N₁<N₂ の時 2N₁ E(SiC)+(N₂-N₁)E(C) となる。E(SiC)、E(Si)、E(C) はそれぞれ SiC、ダイヤモンド結晶、Si 結晶における原子一個あたりのエネルギーである。第一原理計算で得られた欠陥のエネルギーからこの基準エネルギーを引くことで欠陥の形成エネルギーが得られる。

さらに、ML-MD 計算によって中性子衝突により発生する欠陥の数の統計平均を算出した。計算体系は cubic-SiC で、C₄Si₄ から成る単位セルを 11×11×11 繰り返した、10648 原子から成る体系である。この配置で 300 K の温度で時間ステップ 1 fs×5000 ステップの NVT 計算を実施した後の配置を初期状態とした。この配置において、C または Si 原子一つに対し結晶方位 (1, 3, 5) の方向に初速度を与える。この時の原子の運動エネルギーは 1 keV, 2 keV, 4 keV の 3 種類について計算を行った。初速度を与える原子は、C, Si それぞれランダムに 5 通り選択し、それぞれについて計算を行うことで統計を取る。このようにして得られた運動エネルギーと欠陥平均数の関係を図 3.4.1-5 に示す。

各欠陥種類を以下のように記す。

- C@Si: C があるべき場所に Si
- Si@C: Si があるべき場所に C
- V@C: C があるべき場所の空孔
- V@Si: Si があるべき場所の空孔
- C@I: 格子間位置の C
- Si@I: 格子間位置の Si

この結果から、欠陥の生成数は概ね中性子の衝突で与えられる運動エネルギーに比例すること、また炭素の欠陥がケイ素より多数生成するといった傾向がわかった。この結果と従来経験的に用いられてきた NRT モデル[3.4.1-6]による値を比較する。NRT モデルでは弾き出される原子の個数は $0.8 T/2 E_d$ で与えられる。T が原子に与えられる運動エネルギー、E_d は弾き出しに必要なエネルギーで SiC の場合、炭素で 20 eV、ケイ素で 35 eV という値が推奨されている。エネルギーが炭素とケイ素に半分ずつ分配されると仮定すると、4 keV の場合に炭素が 40 個、ケイ素が 22 個となり、MD 計算の値とよく一致する。また、この場合に 4 keV での弾き出しは $64/(\text{全原子数})=0.0058$ DPA に相当する。

これらの結果をまとめると、欠陥の再結合が起こらないと仮定した場合には 0.1 DPA において 6 %程度の体積増加が起こる計算となる。一方で、実験的には室温での照射では 0.1 DPA までほぼ照射量と体積増加は比例し、0.1 DPA で 1 %程度の体積増加が起こることがわかっている。したがって、計算による 6 %という見積りは欠陥の生成数を過大評価していることになる。実際に中性子から与えられるエネルギーは 100 keV から 1000 keV まであり得るため、そうした状況では欠陥形成の効率が低下してエネルギーあたりの欠陥数が低下すること、また、既に欠陥が存在している領域で衝突が起こることで既存の欠陥が消滅する効果等が考えられ、そうした効果を取り入れない計算によって過大評価となっていると考えられる。

(5) まとめ

グラファイトと炭化ケイ素について第一原理計算と ML-MD を用いて照射挙動評価を行った。それぞれのスエリング挙動に関しては原子論的な機構の説明が既往研究では不足していたが、本研究で新たな知見が得られモデル化の見通しが立ったと考える。

参考文献

- [3.4.1-1] C. H. Woo, U. Gösele, Dislocation bias in an anisotropic diffusive medium and irradiation growth, *Journal of Nuclear Materials*, 119 (1983) 219-228.
- [3.4.1-2] C. H. Woo, B. N. Singh, Production bias due to clustering of point defects in irradiation-induced cascades, *Philosophical Magazine A*, 65 (1992) 889-912.
- [3.4.1-3] J. Behler, M. Parrinello, Generalized neural-network representation of high-dimensional potential-energy surfaces, *Physical Review Letters*, 98 (2007) 146401.
- [3.4.1-4] M. I. Heggie, I. Suarez-Martinez, C. Davidson, G. Haffenden, Buckle, ruck and tuck: A proposed new model for the response of graphite to neutron irradiation, *Journal of Nuclear Materials*, 413 (2011) 150-155.
- [3.4.1-5] J. Chen, P. Jung, H. Klein, Production and recovery of defects in SiC after irradiation and deformation, *Journal of Nuclear Materials*, 258-263 (1998) 1803-1808.
- [3.4.1-6] M. J. Norgett, M. T. Robinson, I. M. Torrens, A proposed method of calculating displacement dose rates, *Nuclear Engineering and Design*, 33 (1975) 50-54.

表 3. 4. 1-1 SiC における各種照射欠陥の濃度あたりの体積増加効果

欠陥種類	濃度あたり体積増加 (% per density)	形成エネルギー (eV)
Si 格子間原子 (Si-Si <110>ダンベル)	+133	9.57
C 格子間原子 (C-C-Si Crowdion)	+96	6.75
C 空孔	-15	4.35
Si 空孔 (C 空孔+Si/C 位置交換に変化)	-70	6.93
Si/C 位置交換	+45	5.95
C があるべき場所に Si	+141	3.83
Si があるべき場所に C	-83	3.12

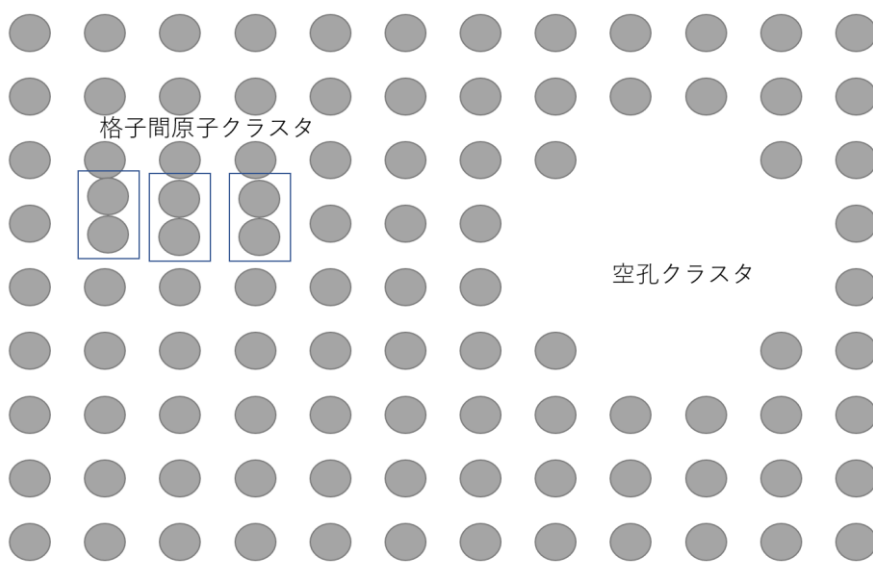


図 3. 4. 1-1 金属における格子間原子クラスタと空孔クラスタ

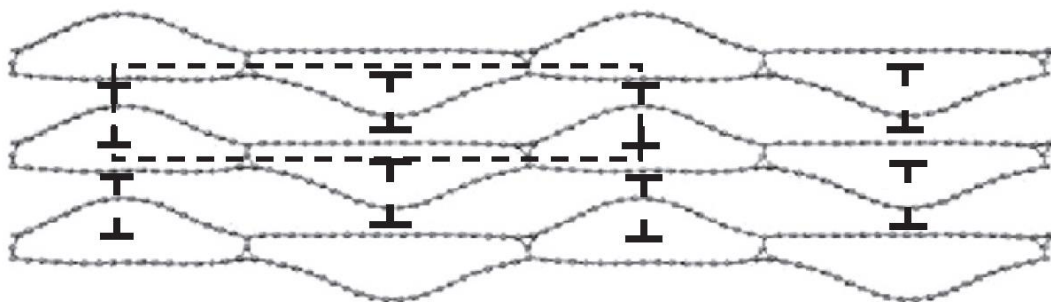


図 3. 4. 1-2 近年提唱されたグラファイトにおけるスエリングのメカニズム

(M. I. Heggie [3. 4. 1-5]より引用)

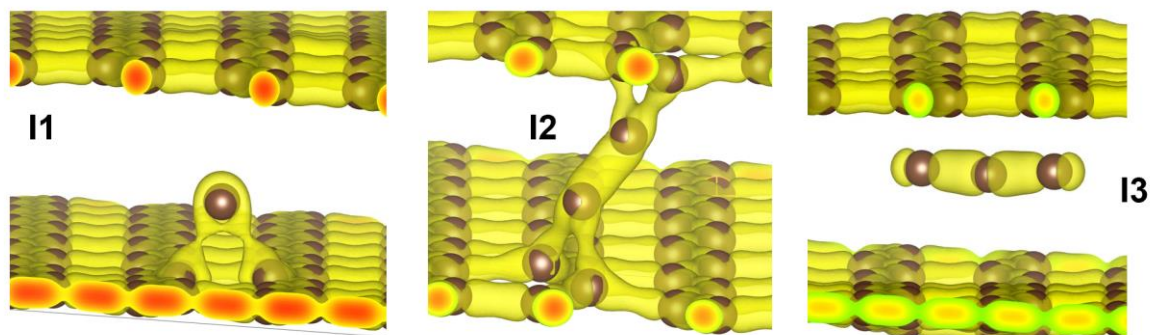


図 3.4.1-3 MD-DFT によるグラファイト格子間原子 (I1) およびそのクラスタ (I2, I3) の原子配置 (茶色い球は炭素原子で、黄色い面は電子密度分布を可視化したもの)

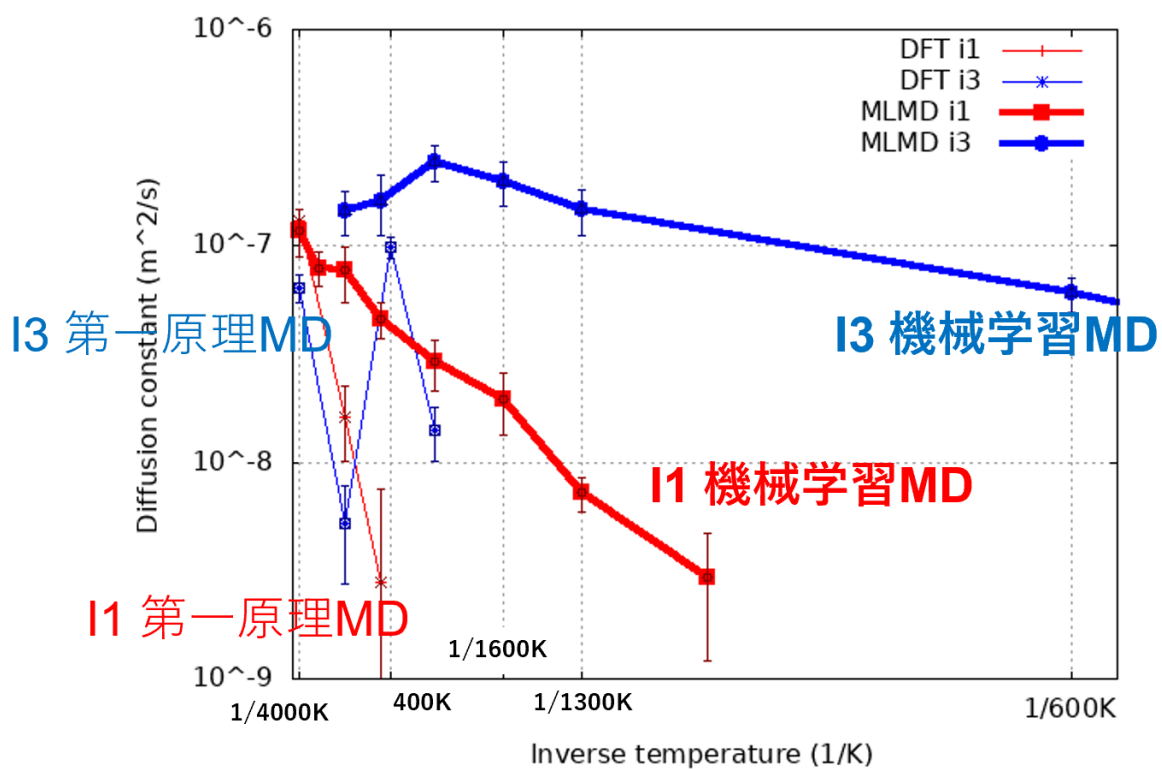


図 3.4.1-4 MD-DFT および ML-MD によるグラファイト格子間原子クラスタ I1 および I3 の高温域における拡散定数

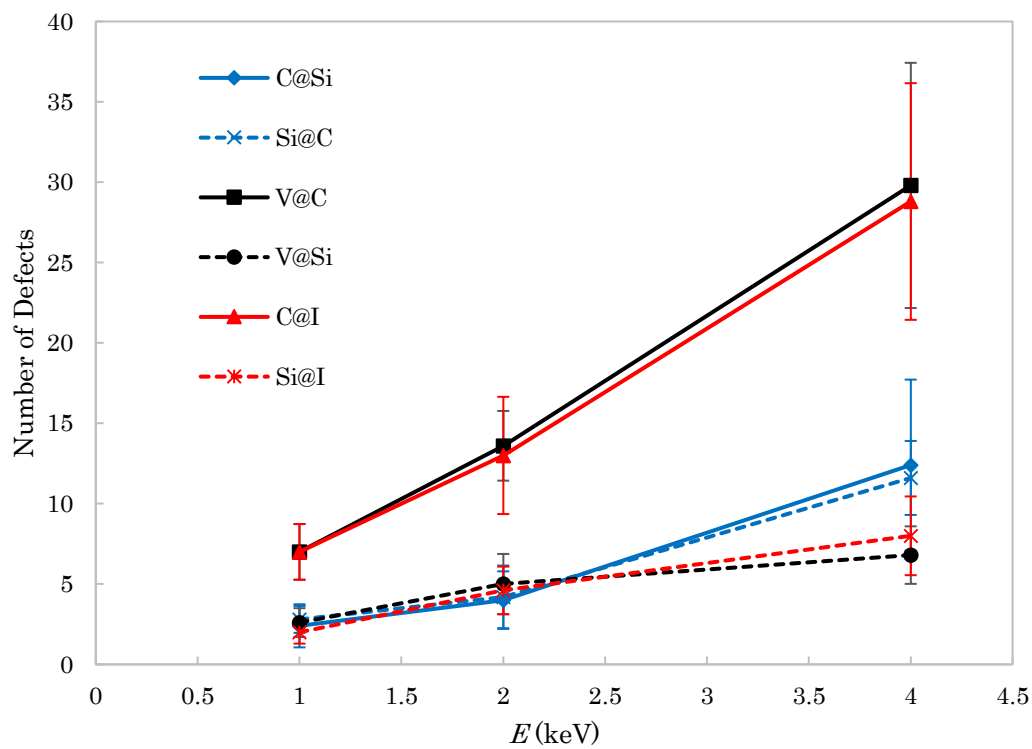


図 3.4.1-5 ML-MD 計算による衝突の運動エネルギーと生成する欠陥数の関係

3.4.2 機械学習技術の応用（原子力機構、再委託先：理研）【R3-R5】

【R3-R4】

スエリングを定量的に評価するための ML-MD のシミュレーション技術開発として、令和 3 年度は、ML-MD による照射挙動評価手法を整備した。

令和 4 年度は、グラファイトの欠陥拡散挙動について、ML-MD を用いた評価を行い得られた結果を用い照射挙動評価手法の改良を行った。

【R5】

(1) 目的

令和 5 年度は、機械学習による分子動力学計算モデルにより、欠陥の集合、成長過程シミュレーションによる照射挙動の評価を行い、機械学習分子動力学による照射挙動評価手法の改良を行う。具体的には、グラファイトの格子欠陥およびそのクラスターの拡散挙動、また、炭化ケイ素の中性子衝突過程について ML-MD を開発し、大規模化することで照射挙動評価に必要な物性値を取得する。

(2) 背景

3.4.1 項で述べたように、照射挙動評価に必要な物性値を計算するには多数の原子が必要となるが、第一原理計算では不可能である。こうした問題を解決するため、本研究では ML-MD の手法を応用することを行った。2010 年頃まで、原子シミュレーションは大別して第一原理計算と経験的原子間力を用いた経験的 MD が主流であった。第一原理計算はパラメータを必要とせず、原理的に原子系の量子状態を計算し原子に働く力を計算するもので、精度は非常に高いが数百原子の計算が限界であった。一方で、経験的 MD は高速に計算が可能な簡単な関数式を用いた原子間力を用い、その関数のパラメータを調整し弾性定数等の基本的な実験結果を再現するようにし、これを用いて数百万原子までの計算を可能とする手法である。その計算の信頼性は、ひとえに原子間力の信頼性にかかっており、いかに多くの実験等を再現するように関数を設定するかが鍵であった。しかし、フィッティングに用いていない現象を再現できるかという点については常に疑義が呈されていた。こうした状況の中、実験データだけでなく第一原理計算の結果も原子間力のフィッティングに使い、その信頼性を高めるという方向性が生まれ、ある程度の成功を収めた。一方で、データが増えるにつれそのすべてを再現するような関数を人間が作ることは困難であり精度向上には限界があった。こうした状況で、人工ニューラルネットを用いた機械学習により数万から数十万の第一原理計算の結果を再現可能とする手法が Behler と Parrinello によって提案され、ブレイクスルーを成し遂げた[3.4.2-1]。現在この手法は、分子動力学計算の分野で主流を占めるまでになり、最も広く用いられている分子動力学コード「lammps」においても標準の機能として取り入れられている。

(3) グラファイトおよび炭化ケイ素の ML-MD

ML-MD ではある原子に注目し、その一定半径内（カットオフ半径）にある他の原子の情報を集約して数十の記述子と呼ばれる数値に縮約し、これをニューラルネットの入力とすることでエネルギーの再現を行う。カットオフ半径はいくつかの値を試行的に用いて教師データを再現する精度と計算コストの丁度良いバランスの値を採用することになるが、クーロン力等の長距離に及ぶ相互作用がある場合にはこの手法が困難になる。特に、共有結合からなるグラファイトおよび炭化ケイ素では原子空孔がある場合に結合に使われない電子があるため通常はパウリ則によって反対向きのスピンの同じ軌道に入り磁性を打ち消すのに対し磁性モーメントを局所的に発生させる。また、電荷の移動も発生し電気分極も発生する。こうした空孔が複数ある場合にはかなり離れた距離でも相互作用することがグラフェンの既往研究でわかっている。一方で格子間原子の場合はそうした問題はなく、ML-MD で計算結果を再現できると考えられる。グラファイトに関してはスエリングに関して格子間原子が大きな役割を果たし、空孔はあまり寄与しないという知見が得られたこと、また、炭化ケイ素ではそれぞれの欠陥は室温ではほとんど動くことがないという知見から、長距離相互作用があり、欠陥同士の距離に依存したエネルギー変化があったとしても各欠陥が動かないのなら影響はないという判断から、両者において通常のカットオフを用いて ML-MD を開発し、対象を限定した第一原理計算の結果を高精度に再現するポテンシャルの開発に成功した。

グラファイトにおいては、第一原理計算で 72 原子を用いた計算で格子間原子およびそのクラスタを配置したものを対象に、欠陥が動きやすい高温（ただし、融点以下）の 2000~4000 K の範囲で 10 ps 程度の時間の MD 計算を行い、その運動を追跡し、このデータを用いて機械学習を行った。さらに、アクティブラーニングの手法を活用し学習不足で精度が低下すると考えられる原子配置を特定して追加の学習を行うことで、大サイズの系で安定して計算を行うことができた。具体的には、ニューラルネットでエネルギーを計算する際、内挿でなく外挿となっている原子配置を同定して蓄積し、さらに、ニューラルネットへ入力する特徴量が作る多次元のベクトル空間での配置を求めた。そして、その空間でなるべく均一に分布するように追加で計算すべき原子配置を選定し、それらの配置について第一原理計算を行って学習データに追加することで、計算において外挿となり精度が低下するケースを大幅に削減することができた。追加の学習に用いた配置は 1000 程度である。これにより 1024 原子、1 ns におよぶ ML-MD 計算を行い格子間原子の拡散定数が評価可能になった。その詳細は前項 3.4.1 に記す。

炭化ケイ素においては MD-DFT 計算で 64 原子を用いた計算により特定の原子に 50 eV の運動エネルギーを与えて中性子衝突を模擬し、その後に発生する連鎖的な衝突を追跡したものを教師データとした。衝突過程においては原子同士が通常ではありえないほど接近するため、その場合の扱いが必要になるが、そうした場合の原子同士の反発はクーロン力を補正した ZBL 近似でよく表されることがわかっている。そのため、原子がある程度以上接近している場合には ZBL 近似を使い、それ以外の部分にニューラルネットを用いることで精度よく教師データを再現することに成功した。ZBL 近似は、距離の逆数に比例したエネルギーとなるため、近距離で特に重要となる。実際の計算では、ZBL の式を閾値となる距離以上でなめらかに 0 になるように修正し、逆にニューラルネットでは閾値となる距離以下ではなめらかに 0 になるように設定し、これらの和を用い

た。照射挙動評価には 10648 原子から成る体系を用い、1 ns の時間シミュレーションを行ったが、すべて安定しており、原子力機構の計算機を用いてすべてのケースについてそれぞれ数時間以内に計算が完了した。

(3) まとめ

第一原理計算の結果を学習し ML-MD ポテンシャルを開発、それを用いて MD 計算を行うためのコードは標準的なものが開発され、経験者の適度な助言さえあれば比較的簡単に実行できるようになってきている。本研究において、機械学習分子動力学による照射挙動評価手法の改良を行い、その結果得られたポテンシャルやその開発ノウハウを適宜関連するリポジトリ等において公開することにより、原子力材料分野全体に貢献することができると考えられるため、今後検討していく。

参考文献

- [3.4.2-1] J. Behler, M. Parrinello, Generalized neural-network representation of high-dimensional potential-energy surfaces, *Physical Review Letters*, 98 (2007) 146401.

3.5 研究推進

3.5.1 3D 造形革新燃料製造技術のレビュー【R3-R5】

【R3-R4】

3D 造形革新燃料製造技術の研究開発成果のレビューにかかわり、本技術の実用化、技術的アドバイスおよび産業界のニーズの反映のため、3D プリンティングメーカー、原子燃料メーカー、燃料ユーザーの専門家による 3D 造形革新燃料製造技術に関する専門家委員会（Web）を開催した。

令和 3 年度の会議では、本技術に関して、実現すれば燃料設計の自由度が格段に上がる画期的な技術であるとの高評を得た。

令和 4 年度は、シミュレーションで特徴のある現象が確認された場合は、その現象の背景について考察を深める必要があることやシミュレーションや V&V の現実的な目標、精度を設定することが重要であるとの意見が示された。

各年度において、レビュー結果をもとに研究成果および研究計画について検討を行った。

【R5】

令和 5 年度は、令和 6 年 3 月 22 日に専門家委員会会議（対面および web）を開催した。本会議において、シミュレーションに係る入力条件や解析に必要となる物性を十分に整理する必要があることや、今後、プラクティカルなフェーズにおいては、製造性を要素として考慮する必要がある等、多数の有益な意見を得た。

本会議において得られたレビュー結果をもとに、研究成果および研究計画について検討を行うとともに、各要素技術の V&V の目標や方法について確認を行った。

3.5.2 研究推進【R3-R5】

【R3-R4】

令和 3 年度は、本研究を推進するにあたり、令和 3 年 10 月 6 日、令和 3 年 12 月 22 日、令和 4 年 3 月 14 日に推進会議（Web）を実施した。

令和 4 年度は、令和 4 年 7 月 25 日、令和 4 年 10 月 19 日、令和 5 年 2 月 28 日に推進会議（Web）を開催した。

各年度において、研究代表の下で、各研究項目間における連携を密に行うとともに、情報、知見および情報データを共有しながら、シミュレーションモデルの改良や V&V に関する活発な議論を行い、研究を進めた。

【R5】

令和 5 年度は、本研究を推進するにあたり、令和 5 年 7 月 4 日、令和 5 年 10 月 12 日、令和 6 年 2 月 26 日に推進会議（Web）を開催した。

研究代表の下で、各研究項目間における連携を密に取り、情報、知見および情報データを共有しつつ研究を進めるとともに、シミュレーション技術に係る調整を行った。

また、令和 5 年度は、グラファイトの格子欠陥に関する研究成果について、下記の通りの外部発表（国内学会 1 件）を行った。

[3.5.2-1] 板倉 充洋, 小林 恵太, グラファイト格子間原子クラスタの特異な挙動, 日本原子力学会 2024 年春の年会, 2M18 (2024).

4. 結言

本研究では、燃料製造の共通基盤技術を実現することを目標とし、粒子スラリー技術、光造形技術、スパークプラズマ焼結技術の各工程の物理現象および中性子照射挙動のマルチスケール・マルチフィジックスシミュレーション技術に関する研究開発を行い、製造条件の最適化および燃料性能評価を可能とするシミュレーション基盤技術開発を構築した。特に、スラリー塗布の上流工程からの一連の解析に関わる要素技術を概ね確立でき、スラリー挙動評価から SPS 焼結挙動評価まで一定程度の連続した解析が可能になる見込みを得ることができた。本研究で得られた成果により、3D 造形革新燃料製造技術の実用化に向けた技術開発を加速することが期待できる。

令和 3 年度から令和 5 年度までの実施内容と成果について以下に述べる。

(1) スラリー挙動評価技術

① DEM-CFD による粘性、形状安定性シミュレーションモデル開発（再委託先：フローサイエンスジャパン）

スラリーの静的特性データをもとに、令和 3 年度に連成したスラリーのマルチフィジックスシミュレーションの DEM-CFD モデル化を行った。また、令和 4 年度にはゼータ電位や粒子径の違いを考慮した粒子間相互作用のモデルの改良を行うとともに、粒子間力と粘度の関係の解析により、粘度のせん断速度依存性が発現することを確認することができた。さらに、令和 5 年度は、スラリーの CFD と DEM のマルチフィジックスシミュレーションモデルについて、スラリーの動的特性データをもとにスラリー挙動の予測を可能とするモデルの構築を行った。粒子のクラスタが見掛け粘度の動的特性に与える影響を確認し、凝集、分散を制御することがスラリー敷設性の安定化に繋がることを確認した。

② スラリーシミュレーション検証データの取得

スラリーシミュレーション検証データとして、令和 3 年度にゼータ電位と粒子径分布の静的特性データ、令和 4 年度に粘度測定データ、非球状および球状 SiC の静的特性データを取得した。令和 5 年度は、球状 SiC 体積割合 40 vol% のスラリーの動的特性データの評価を行い、ずり速度の階段状の登りにおいてレオペキシー性および降りにおいてチクソトロピー性を確認した。

③ スラリーシミュレーション技術の評価

スラリーシミュレーション技術評価として、令和 3 年度にスラリー挙動のシミュレーションモデルを実行可能な環境を整備し、令和 4 年度に粒子間相互作用のモデルの検証とスラリーの粘度測定データによる V&V を実施した。令和 5 年度は、改良したスラリーの動的特性による DEM-CFD シミュレーションモデルの V&V を実施し、チクソトロピー性を示すヒステリシスカーブの再現が可能であることを確認した。

(2) 積層造形評価技術

① DEM-CFD による硬化挙動のシミュレーションモデル開発（再委託先：フローサイエンスジャパン）

令和 3 年度に構築した硬化挙動のシミュレーションモデルについて、令和 4 年度は光透過性に対して粒子分散性の影響を評価可能とするモデルの改良を行った。本解析により、粒子の充填率ならびに形状の光透過性に与える影響について解析を行い、結果の傾向がモデル式に合うことを確認した。令和 5 年度は、粒子分布、粒子径、吸収率、樹脂の吸光係数を入力値としたモデル式を改良し、硬化深度を評価可能な解析を DEM-CFD コードとして実装し、硬化深度を予測する技術を確立した。

② 積層造形シミュレーション検証データの取得

令和 3 年度に整備した紫外線積算光量計を用いて、令和 4 年度に 3D 造形における光量および透過性に関するデータを取得した。令和 5 年度は、硬化挙動に関するデータを取得するとともに、高充填かつ高硬化深度となる材料を作製できた。さらに、直径 15 mm、高さ 11 mm の円柱状の SiC 積層造形体を作製できた。

③ 積層造形シミュレーション技術の評価

硬化挙動のシミュレーション技術評価として、令和 3 年度に硬化挙動のシミュレーションモデルを実行可能な環境を整備し、令和 4 年度にモデル式の検証と光量および透過性データによる V&V を実施した。令和 5 年度は、改良したシミュレーションモデルについて、V&V を実施し、粒子径分布の依存性に応じて光硬化深度の予測が可能であることを確認した。

(3) スパークプラズマ焼結評価技術

① FEM による SPS 温度分布評価（再委託先：佐賀大学）

通電焼結の FEM シミュレーションについて、令和 3 年度に通電焼結の FEM モデルを構築し、SPS 温度分布解析により、パンチ上下やダイとの接触部分が最も高温となることを確認した。令和 4 年度に SiC 材料を用いた場合の大型標準モデルの解析を行い、サンプルの径方向に対して均一な温度分布を形成し、より均一な焼結を可能とするモデルの改良を行った。令和 5 年度は、収縮曲線データによるモデルの改良を実施した。また、SPS 焼結工程における技術課題の検討を行った。

② スパークプラズマ挙動シミュレーション（再委託先：フローサイエンスジャパン）

SPS のマイクロシミュレーションについて、令和 3 年度にシミュレーションモデルを構築し、令和 4 年度に粒子同士が接触して発生するジュール熱が SPS 温度分布に与える影響を考慮したモデルの改良を行った。材料の導電率に分布がある場合に、平均的な導電率を解析から導出できることを確認した。令和 5 年度は、SPS のマイクロシミュレーションモデルについて、粒子同士が接触して発生するジュール熱が SPS 温度分布に与える影響を考慮したモデルを構築した。具体的には、SiC、黒鉛の混合による導電率の傾向を確認し、マクロな導電率から焼結体周囲の温度計算を実施し、概ね実測値を再現することを確認した。また、焼結体の収縮のモデル化を考案し、おおよその収縮量を再現できることを確認した。

③ SPS 検証データの取得（原子力機構、再委託先：シンターランド）

SPS 検証データの取得のため、温度校正したダイセットを用いて SPS 試験を実施し、令和 4 年度に SPS 焼結中の温度分布測定データの取得を行った。令和 5 年度は、SiC および黒鉛の焼結中の収縮データを取得し、試料のみの収縮曲線を得るためにデータの校正を行った。また、直径 15 mm、高さ 11 mm の SiC 積層造形体の SPS 焼結を実施し、クラック等のマクロな欠陥がない健全な焼結体を得ることに成功し、スラリー調製から SPS までの一連のプロセスが SiC において成立することを確認した。

④ SPS シミュレーション技術の評価

SPS 焼結シミュレーション技術評価として、令和 3 年度に SPS 挙動シミュレーションモデルを実行可能な環境を整備し、令和 4 年度に SPS のマイクロシミュレーションモデルの検証と温度分布測定データによる V&V を実施した。令和 5 年度は、温度分布測定データを用いて SPS 温度分布評価シミュレーションモデルについて、V&V を実施し、印可電圧に応じた焼結体内部温度予測が可能であることを確認した。

(4) 照射挙動評価

① MD-DFT による中性子挙動解析

MD-DFT による中性子挙動解析として、グラファイトおよび炭化ケイ素のスエリング評価に係り、令和 3 年度にグラファイト格子欠陥の拡散定数を評価した。令和 4 年度は、グラファイトにおいては格子欠陥のスエリングへの影響を見積もり、また、SiC においては中性子照射により欠陥の生成を評価した。令和 5 年度は、グラファイトと炭化ケイ素のスエリング挙動に関して、既往研究では不足していた原子論的な機構の説明について、欠陥集合体の第一原理計算を行い、新たな知見が得られた。また、スエリングのモデル化を行い、照射挙動評価を実施した。

② 機械学習技術の応用（原子力機構、再委託先：理化学研究所）

機械学習技術の応用として、令和 3 年度に ML-MD による照射挙動評価手法を整備し、令和 4 年度にグラファイトの欠陥拡散挙動について、ML-MD を用いた評価を行い、得られた結果を用い照射挙動評価手法の改良を行った。令和 5 年度は、機械学習による分子動力学計算モデルにより、欠陥の集合、成長過程シミュレーションによる照射挙動の評価を行い、ML-MD による照射挙動評価手法の改良を行った。具体的には、グラファイトの格子欠陥およびそのクラスタの拡散挙動、また、炭化ケイ素の中性子衝突過程について ML-MD を開発し、大規模化することで照射挙動評価に必要な物性を評価した。

(5) 研究推進

① 3D 造形革新燃料製造技術のレビュー

令和 3 年度から令和 5 年度にかけて、本技術の実用化、技術的アドバイスおよび産業界のニーズの反映のため、3D プリンティングメーカー、原子燃料メーカー、燃料ユーザーの専門家による

3D造形革新燃料製造技術に関する専門家委員会を開催した。得られたレビュー結果をもとに、研究成果および研究計画について検討を行った。

② 研究推進

令和3年度から令和5年度にかけて、研究代表の下で、各研究項目間における連携を密に取るとともに、情報、知見および情報データを共有しつつ研究を進めた。