CPSセミナー,2012年10月17日 於:惑星科学研究センター,神戸

コンドリュール凝固組織形成過程の 理論的解明に向けて

三浦均(東北大・院理)

共同研究者:

- 塚本勝男(東北大·院理)
- 横山悦郎 (学習院大・計セ)
- 長嶋剣(北大・低温研)
- Atul Srivastava (Indian Institute of Technology, India)



本日の内容

1. 背景

コンドリュール, 凝固組織

2. 凝固の物理

元素分配, 濃度境界層, 界面不安定

3. 数理モデル

フェーズフィールド法, 固溶体, 自由エネルギー

4. 数値計算(空間1次元)と考察

組成累帯,冷却速度

5. 数値計算(空間2次元)と考察

Barred-olivine凝固組織, "理論的" 制約条件

1.背景 現太陽系に見られる多様な結晶



^{1.背景} 星間塵は非晶質



Interstellar:

- Dust size ~ nm μm (Mathis et al. 1977, ApJ <u>217</u>, 425)
- Amorphous (Kemper et al. 2004, ApJ <u>609</u>, 826)

Gas disk :

- ~ μ m \rightarrow ~ 10³ km (planet formation)
- Various crystals

Crystallization mechanism:

- Annealing @ 1000 K (Hallenbeck et al. 2000, ApJ <u>535</u>, 247)
- Solidification from a melt (Jones et al. 2000, in book)
- Re-condensation from vapor (Tsuchiyama 1998, MJ 20, 59; Kobatake et al. 2008, Icarus <u>198</u>, 208)

What is the heating source in the early solar system?

1. 背景 コンドリュールとは



A transmitted light image of a thin section of Semarkona (LL3.0; USNM 1805–4), an unequilibrated ordinary chondrite. (Connolly and Love 1998)

- ●石質隕石に含まれるmmサイズの 球状珪酸塩結晶
- 多いものでは,隕石の80 vol.%を 占める
- 加熱溶融後, 急冷凝固
- 約45.65億年昔に形成 (Amelin et al. 2002)
- 語源は、ギリシア語の「粒」や 「核」を意味する "chondros"



^{1.背景} 多様な凝固組織

斑状(Porphyritic)



棒状カンラン石(Barred-olivine)



Images from "http://jm-derochette.be/"





1. 背景 組成累帯構造(chemical zoning)

カンラン石 (olivine) = (Mg, Fe)₂SiO₄



Type II porphyritic olivine chondrules in Semarkona (LL3.0): BSE images (Jones 1990)



zoning profile from core to rim of olivine grain in chondrule A21 (Jones 1990)

"Zoning profile tells us the chondrule formation/alteration environments"

1.背景 溶融コンドリュール凝固実験

Porphyritic オリビン再現実験 (Jones & Lofgren 1993, Meteoritics <u>28</u>, 213)



冷却速度 ~ 5 - 100 K/hr + "annealing" ↓ 組成累帯を再現 Barred-olivine (BO) 組織の再現 (Osada et al. 2001, LPSC; Tsuchiyama et al. 2004, GCA <u>68</u>, 653)



BO 組織を再現

1. 背景 コンドリュール形成モデルとの不一致



空間1次元平行平板定常モデル

(Hood & Horanyi 1991, Ruzmaikina & Ip 1994, lida et al. 2001, Desch & Connolly 2002, Miura & Nakamoto 2006, Morris et al. 2009, Morris & Desch 2010)



加熱・冷却両条件を同時に満たさない

1. 背景 凝固実験の問題点



再現された組織に重力沈降の影響 (Jones 1990, GCA <u>54</u>, 1785)

接触箇所からの核形成? (Tsuchiyama et al. 2004, GCA <u>68</u>, 653)

Б

初期太陽系におけるコンドリュール形成環境との相違?

1. 背景 宇宙環境を模擬した実験



液滴「落下」法 (Nelson et al. 1972, Fig. from Sears 2004)

音波「浮遊」法 (Tsukamoto et al. 1999, 2001)





ガスジェット「浮遊」法 (Nagashima et al. 2006, 2008)





2. ^{凝固の物理} 元素分配と結晶成長

小 ← 結晶成長速度 → 大



凝固モデル	平衡凝固	正規凝固	拡散律速凝固	
固相濃度	一様	非一様	非一様	非一様
液相濃度	一様	一様	非一様	非一様
	\downarrow	\downarrow	\downarrow	\downarrow
	"分別結晶化"	"累帯構造"	"元素の過剰取込"	"界面不安定"





- 固相組成 ≠ 液相組成
- 各相の濃度は空間一様(組成累帯考 慮せず)

各相の濃度	(平衡濃度)	は
相図から	求められる	



2. ^{凝固の物理} 正規凝固(Rayleigh fractionation model)



2. ^{凝固の物理} 濃度境界層モデル(Smithの解析解)



- 固相内拡散無視(組成累帯を考慮)
- 液相側に分配された元素が界面前方
 に濃集
- 組成累帯は凝固速度に依存する
- 平面の移動境界(ステファン)問題

 参考:Smithの解析解(固相側の濃度分布)
 2

 $c_{\rm S}(x) = \frac{1}{2}c_{\rm L0} \left\{ 1 + \operatorname{erf}\left(\frac{\sqrt{(V/D_{\rm L})x}}{2}\right)$ • [i]

 $+(2k_0-1)e^{-k_0(1-k_0)(V/D_{\rm L})x} \operatorname{erfc}\left[\frac{(2k_0-1)\sqrt{(V/D_{\rm L})x}}{2}\right]$



固相濃度→バルク液相濃度に漸近 初期遷移層の厚さは凝固速度に依存

- 移動境界問題の解析解(凝固速度・分配係数一 定) (Smith et al. 1955, CJP <u>33</u>, 723)
- マグマ内鉱物成長における濃度境界層の重要性 (Albarede & Bottinga 1972, GCA <u>36</u>, 141)
- 鉱物内流体包有物の化学組成への影響 (Baker 2008, CMP <u>156</u>, 377)
- 同位体分別 (Watson & Muller 2009, CG 267, 111)

2. ^{凝固の物理} 界面不安定



分配元素の非一様勾配によって生じる界面形状揺らぎの指数関数的増大

過冷却水中で成長した氷結晶 (Furukawa et al. 2010, SUR 26, 1)



不安定の駆動力: 結晶化潜熱放出による 温度上昇



境界の変形を伴う移動境界問題

Fig. 1 「きぼう」で得られた氷結晶のスナップショ ット。画面サイズは、6.4mm×4.8mm。

2. ^{凝固の物理} 扱うべき物理過程のまとめ

小 ← 結晶成長速度 → 大



凝固モデル	平衡凝固	正規凝固	拡散律速凝固	
固相濃度	一様	非一様	非一様	非一様
液相濃度	一様	一様	非一様	非一様
	↓ "分別結晶化"	↓ "累帯構造"	↓ "元素の過剰取込"	↓ "界面不安定"
界面不安定を含めた拡散律速凝固過程を扱う				

3. 数理モデル フェーズフィールド法

相転移を記述する現象論的モデルである ギンツブルクーランダウ模型の一種。



- Order parameter \u03c6 to track free boundary
- Solid-liquid interface with finite width
- Thermodynamically consistent model for pure material (Wang et al. 1993, PD <u>69</u>, 189) and binary alloy (Warren & Boettinger 1995, AMM <u>43</u>, 689; Bi & Sekerka 1998, PA <u>261</u>, 95)

○メリット:

- 界面を陽的に扱う必要がない
- 拡散場(温度,濃度)との相性
- 界面効果(Gibbs-Thomson効果)
- 多次元計算への拡張が容易

× デメリット:

- 大きな計算コスト
- 界面厚さの決定に恣意性が入る

3. 数理モデル エントロピー母関数に基づく発展方程式の導出



(Warren & Boettinger 1995, AMM <u>43</u>, 689; Bi & Sekerka 1998, PA <u>261</u>, 95)

3. 数理モデル 溶体モデルと自由エネルギー



3. ^{数理モデル} 界面の自由エネルギーモデル







3. 数理モデル 数理モデルのまとめ





4. 数値計算(空間1次元)と考察 数値計算手法



<u>設定:</u>

- メッシュ数~10,500 (メッシュ間隔 10 nm)
- 時間1次精度後退差分(陰解法), 空間2次精度中央差分
- 不完全LU分解付き自乗共役勾配法
- タイムステップ 10⁻⁶ 秒

4.数値計算(空間1次元)と考察 Sharp Interface Model (SIM)



4. 数値計算(空間1次元)と考察 テスト計算

	PFM	SIM-CPC	SIM-LEI
	(フェーズフィールド法)	(SIM+分配係数一定)	(SIM + 界面局所平衡分配)
 平衡凝固	実施 (相図と比較)	対応 が 応 せず (固 相 拡 散 無 視)	対応 が 応 せず (固 相 拡 散 無 視)
正規凝固	解析解なし	実施	解析解なし
	(分配係数一定でない)	(Rayleighモデルと比較)	(分配係数一定でない)
一定速度凝固	解析解なし	実施	解析解なし
	(成長速度一定でない)	(Smith解と比較)	(成長速度一定でない)
一定冷却速度凝固			

PFMとSIMそれぞれで解析解と比較し、妥当性をチェック

より現実的な条件(冷却速度一定)における累帯構造に適用

4. 数値計算(空間1次元)と考察 **平衡凝固 (PFM)**

- フェーズフィールド法
- 狭い計算領域 (-5 < x < 5 µm)
- ・ 固相拡散係数「大」→平衡状態に至る時間を短縮する
- 冷却速度「小」→各相において濃度一様



(a) 濃度分布

(b) 組成変化

4. 数値計算(空間1次元)と考察 正規凝固 (SIM-CPC)

- SIM + 分配係数一定モデル
- 固相拡散無視 → 固相内に濃度勾配が生じる
- 液相内濃度は一様を仮定



解析解(Rayleighモデル)との誤差 < 1%

4. 数値計算(空間1次元)と考察 **濃度境界層 (SIM-CPC)**

• SIM + 分配係数一定モデル(成長速度一定)

• 固相拡散無視 → 固相内に濃度勾配が生じる



解析解(Smith 解)とよく一致(固相も液相も)

4. 数値計算(空間1次元)と考察 テスト計算結果

	PFM	SIM-CPC	SIM-LEI
	(フェーズフィールド法)	(SIM + 分配係数一定)	(SIM + 界面局所平衡分配)
平衡凝固	〇 (相図と一致)		対応せず (固相拡散無視)
正規凝固	解析解なし	〇	解析解なし
	(分配係数一定でない)	(解析解と一致)	(分配係数一定でない)
一定速度凝固	解析解なし	〇	解析解なし
	(成長速度一定でない)	(解析解と一致)	(成長速度一定でない)
一定冷却速度凝固	? ←	比較	→ ?

PFMとSIMは、それぞれが対応する問題において、分配凝固を正しく計算できている
↓
より現実的な条件(冷却速度一定)における累帯構造を調べる

4.数値計算(空間1次元)と考察 一定冷却速度条件での凝固

- フェーズフィールド法
- 固相拡散無視 → 固相内に濃度勾配が生じる
- 冷却速度一定



- 図:固相・液相濃度分布の時間変化(一定時間間隔)
- ・成長速度の "加速"
 - 一定成長速度モデルとの相違
- ・"直線的な" 組成累帯
 - バルク液相濃度に漸近しない
 - (バルク液相濃度を超え得る?)

4. 数値計算(空間1次元)と考察 組成累帯:PFM vs. SIM-LEI

図:凝固後の固相濃度分布(冷却速度依存性)



- PFMとSIMの結果が良く一致
 - 異なる手法の比較より妥当
 性を確認
- 冷却遅い → スロープ緩やか
 - 成長条件の推定に利用可?

4. 数値計算(空間1次元)と考察 加速する凝固速度



凝固速度 → 指数関数的増加を仮定: $V(t) = V_0 e^{t/t_0}$

界面位置の時間変化:

 $d(t) = V_0 t_0 (e^{t/t_0} - 1)$

Best-fit 結果:

初期凝固速度 時定数 \downarrow

$R_{\rm c} [{\rm K/s}]$	$V_0 \; [\mu { m m/s}]$	t_0 [s]
500	19	0.25
1000	26	0.12
2000	37	0.061
5000	59	0.024

4. 数値計算(空間1次元)と考察 時定数 t₀ は何が決める?



4.数値計算(空間1次元)と考察 "直線的"組成累帯

指数関数的凝固速度増加を仮定した場合の 組成累帯の近似解 (this study):

$$c_{\rm S}(x) \approx k_0 c_{\rm L0} \left[1 + (1 - k_0) \sqrt{\frac{2\pi R_{\rm c}}{D_{\rm L}(T_{\rm L} - T_{\rm S})}} x \right]$$

(※分配係数一定を仮定)





4. 数値計算(空間1次元)と考察 オリビン overgrowth との比較



4. 数値計算(空間1次元)と考察 まとめ

- Mg-Feオリビン組成メルトからの凝固過程 (空間1次元)にフェーズフィールド法を適 用。異なる数値モデルとして Sharp interface model (SIM) との比較を行ない,良 い一致を得た。
- フェーズフィールド法が、組成累帯形成過程
 に対して適用可能であることを示した。
- 冷却速度一定条件下で凝固する際の組成累帯を調べた。凝固速度の指数関数的加速, 直線的組成累帯などの特徴を発見した。
- 直線的組成累帯の傾きの近似解を導出。天 然鉱物の組成累帯構造から、冷却速度を推 測する新しい指標を示した。





指数関数的凝固速度増加を仮定した場合の 組成累帯の近似解 (this study):

$$c_{\rm S}(x) \approx k_0 c_{\rm L0} \left[1 + (1 - k_0) \sqrt{\frac{2\pi R_{\rm c}}{D_{\rm L}(T_{\rm L} - T_{\rm S})}} x \right]$$

(※分配係数一定を仮定)



地球上の鉱物形成に対する応用 (火山噴火に伴う急冷凝固,逆・波動累帯構造の起源, etc.)