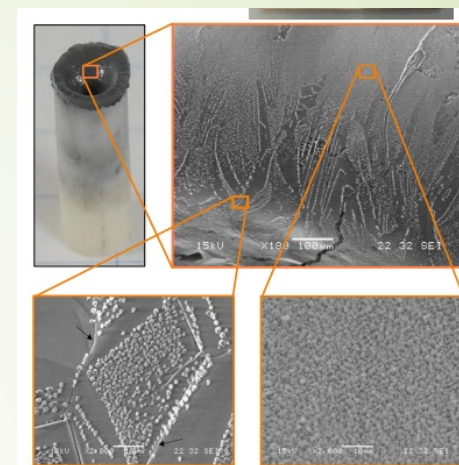
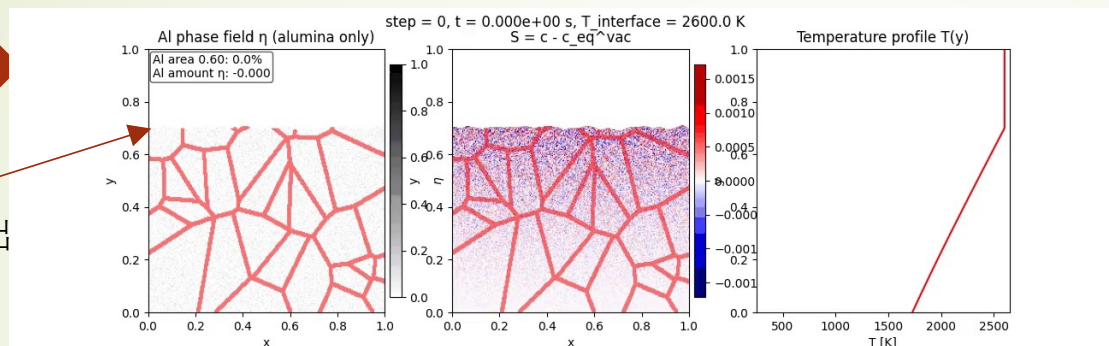


アルミ析出



田中直輝、田中聖也、小紫公也、酸素欠陥型アルミナの融解およびアブレーションによる生成アルミニウム粒の評価

急冷アルミナにおけるアルミ析出過程のフェーズフィールドシミュレーション

Phase-field simulation of aluminum precipitation processes in rapidly quenched alumina

Masakatsu Nakano (Tokyo Metropolitan College of Industrial Technology)



発表内容

- 背景
- 実験から分かっていること
- 本研究の目的
- アルミ粒の析出過程
- 拡張フェーズフィールドモデル
- 計算例
- まとめ

背景

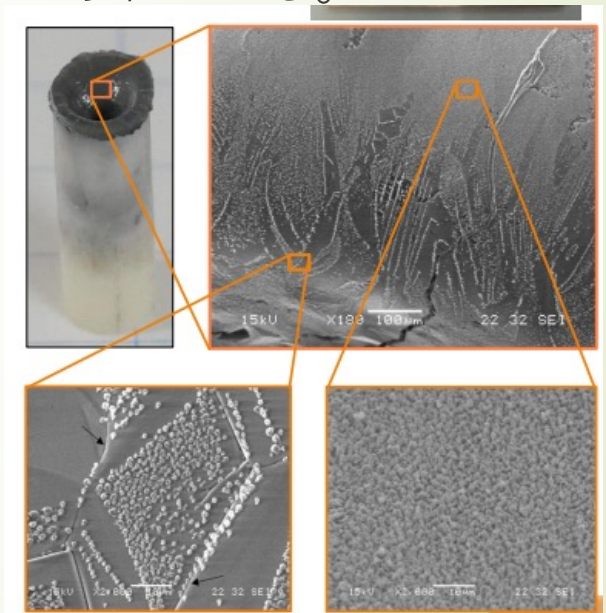
- 現地資源利用（ISRU）の観点から、レゴリス中に存在するアルミナを還元して金属アルミニウムと酸素を得る技術が注目されている。ホール・エルー法に代わり、炭素を用いない急冷還元プロセスが有望であるが、Al析出量は十分でなく、その機構解明と反応—拡散—相変化を統合したモデル化が求められている。

実験的に明らかになっている事項

- 高温・低酸素分圧下で酸素欠陥型アルミナ生成
- 急冷後に金属Al粒が析出
- ただし、粒の析出量はわずか

目的

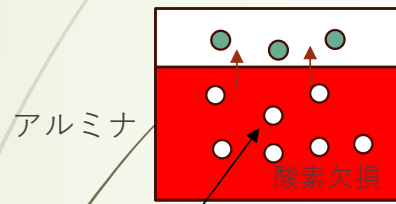
- 本研究は析出機構を明らかにし、この上限の起源をシミュレーションを通して解明する



田中直輝、田中聖也、小紫公也、酸素欠陥型アルミナの融解およびアブレーションによる生成アルミニウム粒の評価

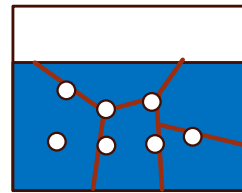
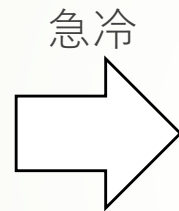
アルミ粒の析出過程

高温条件下で形成された酸素欠損状態は、急冷によって非平衡のまま凍結される。その後、温度および酸素分圧に対応する平衡状態へ緩和する過程において、酸素の再配分が進み、その結果として余剰となったアルミ原子の一部が金属相として析出する



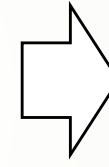
酸素欠損率($10^{-3} \sim 10^{-2}$ 程度)

高温・低酸素分圧条件下では、 AlO や Al_2O を主とし、 O 、 O_2 を含む気相種を伴う解離的蒸発が進行し、その結果としてアルミナ表面は酸素欠損状態となる

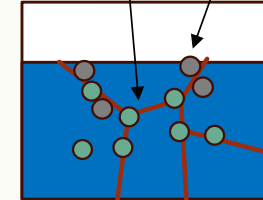


酸素欠損状態が解消する時間がなく過飽和

$Al_2O_3 \rightarrow 2Al + 3O$ で酸素放出
することで酸素欠損解消

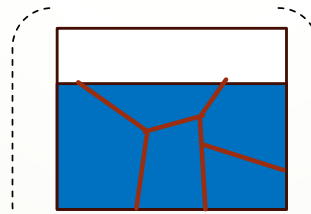


酸素欠損状態の解消



アルミ粒の析出

拡散係数
表面： $10^3 \sim 10^6$ 倍
粒界： $10^2 \sim 10^4$ 倍



平衡酸素欠損の状態

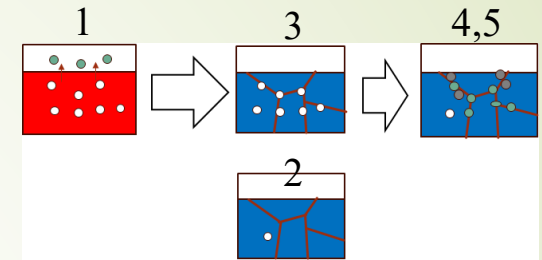
2000 °C $\rightarrow 10^{-3}$
1000 °C $\rightarrow 10^{-6}$
500 °C $\rightarrow 10^{-10}$

$Al_2O_3 \rightarrow 2Al + 3O$ に伴う酸素放出によって初期酸素欠陥は補償され、残った Al 原子は酸化物格子内に固溶した状態で存在し、原子拡散が促進される表面および粒界近傍で、金属 Al としての析出する

加熱時に形成された酸素欠損率を c とすると、化学量論的制約から析出可能な金属 Al 原子数は最大でも $2/3 \cdot c$ に制限される。したがって、急冷プロセスにおいて析出可能なアルミニウム量の理論的上限は、レーザー加熱時の酸素欠損率と同程度、すなわち $10^{-3} \sim 10^{-2}$ 程度である

拡張フェーズフィールドモデル

計算フロー



1. 計算格子・粒界構造の生成と初期場の設定

計算メッシュおよび粒界構造を生成し、初期温度分布と初期酸素欠損率を設定する。

2. 温度場の時間発展

表面境界温度 $T_s(t)$ に従い、温度分布 $T(y,t)$ を時間発展させ、平衡酸素欠損率 $c_{eq}(T)$ を求める。

3. 酸素欠損率の時間更新 (Cahn–Hilliard 方程式)

$$c^{n+1} = c^n + \Delta t (\nabla \cdot (M_c \nabla \mu_c) - R_{\text{sink}})$$

4. 酸素欠損解消、残存アルミ生成

表面および粒界近傍において、過飽和に応じて酸素欠損を解消し、残存 Al を生成する。

5. 相変数の時間更新 (Allen–Cahn 方程式)

$$\eta^{n+1} = \eta^n - \Delta t L_\eta (\partial f / \partial \eta - \kappa_\eta \nabla^2 \eta)$$

により、金属 Al 相の生成・成長を記述する。

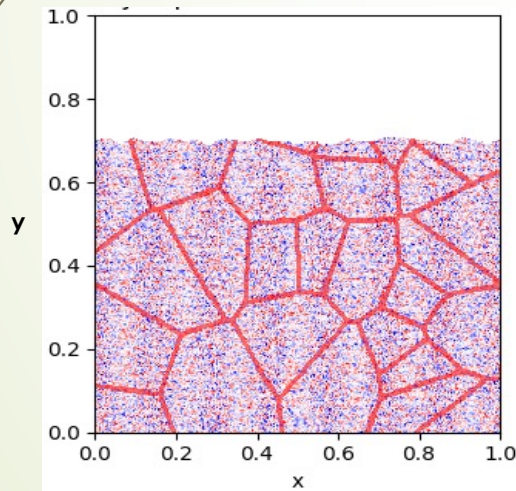
6. 手順 2–5 の反復計算

温度低下過程にわたり、酸素欠損緩和と Al 析出の進行を逐次的に追跡する

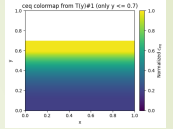
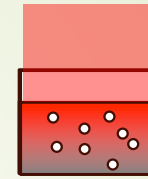
モデル化

表面・粒界

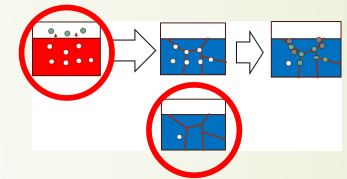
- 2Dモデル
- 表面・粒界が重要
 - ランダム界面
 - Voronoi 分割で粒界生成



急冷前の酸素欠損率分布



- 初期温度分布および外部酸素分圧から平衡酸素欠損率モデルで与える



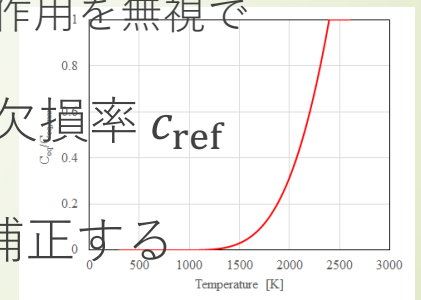
平衡酸素欠損率モデル

←平衡状態で満たすべき酸素欠陥率

- 温度と酸素分圧の関数

$$c_{\text{eq}}(T, p_{\text{O}_2}) = c_{\text{ref}} \exp\left(-\frac{E_f^{\text{eff}}}{k_B T}\right) \left(\frac{p_{\text{O}_2, \text{ref}}}{p_{\text{O}_2}}\right)^\alpha / \exp\left(-\frac{E_f^{\text{eff}}}{k_B T_{\text{ref}}}\right)$$

- 希薄欠損近似：酸素欠損分率が十分に小さい場合に、欠損間相互作用を無視できるとする近似
- 実験等で T_{ref} における酸素欠損率 c_{ref} を定める
- p_{O_2} は緩和時間を考慮して補正する



モデル化

温度場モデル

- 1D 非定常熱伝導

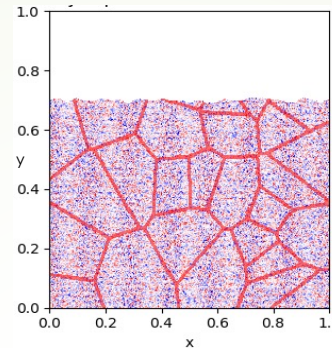
$$\frac{\partial T(y, t)}{\partial t} = a(T) \nabla^2 T(y, t)$$

- 初期温度分布
- 急冷に伴う温度変化を求める

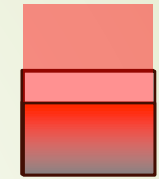
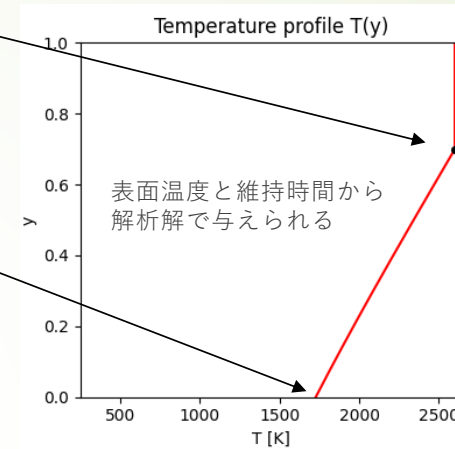
急冷プロセスは冷却場所と冷却速度 dT/dt から時間 t に対して

$$T_{\text{cooling}}(t) = T_{\text{cooling}}(0) - \frac{dT}{dt} \times t$$

X方向には一様、y方向にのみ温度変化

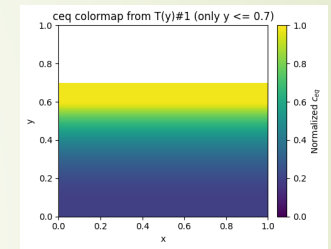


冷却開始直前の温度分布

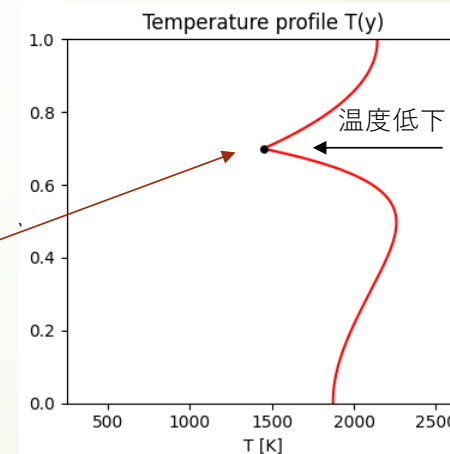


温度分布から

平衡酸素欠損率

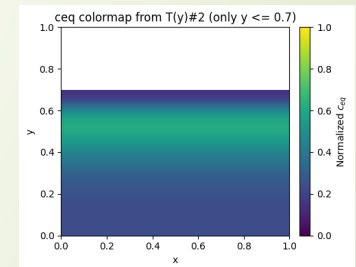


一定時間経過後の温度分布



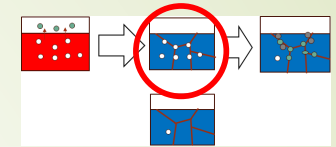
温度分布から

平衡酸素欠損率



モデル化

酸素欠損率の変化 → Cahn-Hilliard 方程式



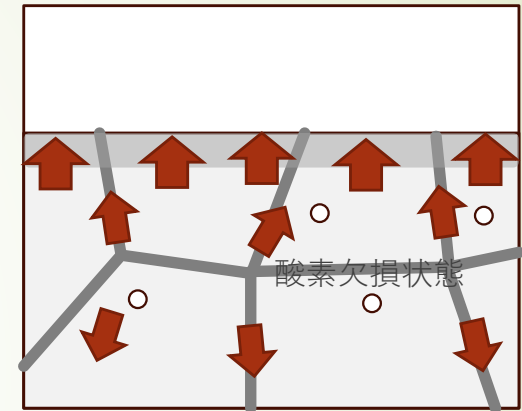
自由エネルギー密度関数 f が小さくなるように変化する

$$f = f_{\text{chem}} + \dots$$

$$f_{\text{chem}} = \frac{A}{2} [c - c_{\text{eq}}(T, p_{\text{O}_2})]^2$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla \cdot (M_c \nabla \mu_c) - R_{\text{sink}}$$

$$\mu_c = \frac{\partial f}{\partial c} - \kappa_c \nabla^2 c$$



- ➡ 表面や粒界近傍で酸素欠損率も変化しやすい
 - ➡ 粒界においては粒内と比べて高速拡散（表面： $10^3 \sim 10^6$ 倍、粒界： $10^2 \sim 10^4$ 倍）
- ➡ 外部酸素により酸素欠損が解消するため、表面での処理が必要

粒界/表面で拡散強化、 χ はマスク

$$M_c = M_{c,0} [1 + \gamma_{\text{GB}} \chi_{\text{GB}} + \gamma_s \chi_s]$$

表面境界（ロビン+脱離）

$$-M_c \nabla \mu_c \cdot n|_{y=0} = J_{\text{esc}} = \frac{F_{\text{esc}} (J_{\text{chem}}, M) k_s [c_s - c_g^*]}{1}$$

$$F_{\text{esc}} = \frac{1}{1 + \exp[-a(J_{\text{chem}} - J^*) - b\bar{M}_\eta]} \in (0, 1)$$

モデル化

酸素欠損解消、アルミ析出

酸素欠損解消の確率モデル

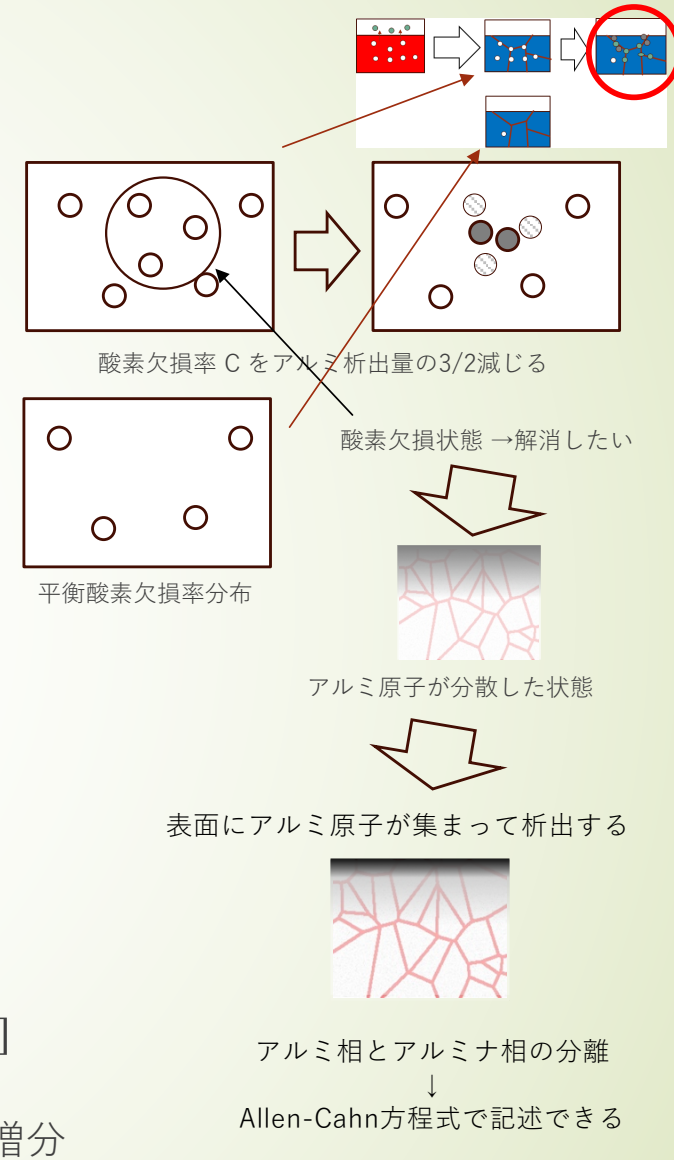
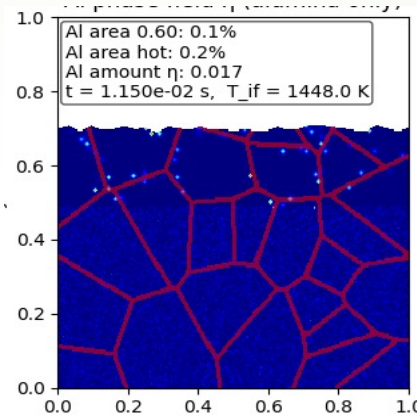
酸素欠損解消率

位置依存の重み

$$\lambda_{ij}(t) = F_{\text{sat}}(c_{ij}, T_{ij}) \times F_{\text{loc}}(i, j)$$

過飽和度による駆動項

- ➡ 過飽和度による酸素欠損解消力
- ➡ 表面・粒界での優先発生



アルミ析出 → Allen-Cahn 方程式

自由エネルギー密度関数 f がアルミ析出で小さくなるように作りこむ

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} = -L_{\eta}(T) \left(\frac{\partial f}{\partial t} - \kappa_{\eta} \nabla^2 \eta \right)$$

- ➡ η は相変数: Al_2O_3 相: 0、アルミ層: 1
- ➡ 粒界・表面で優先成長

$$L_{\eta} = L_{\eta,0} [1 + \xi_{\text{GB}} \chi_{\text{GB}} + \xi_{\text{s}} \chi_{\text{s}}]$$

粒界での増分 表面での増分

計算例

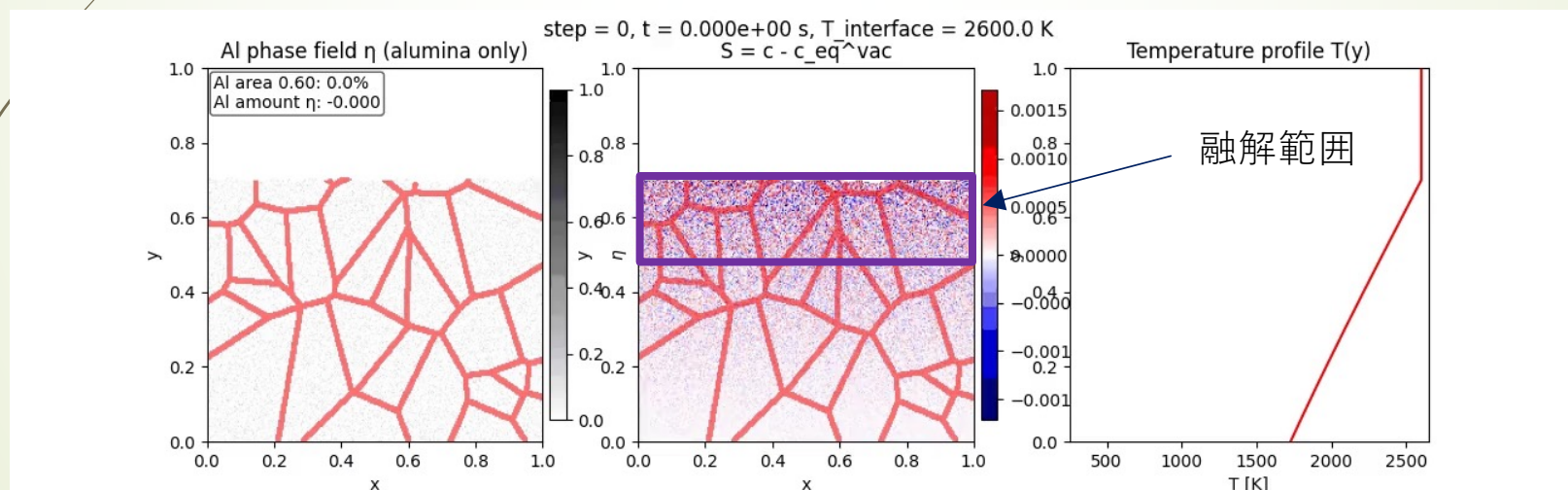
表示

- ▶ アルミ析出 (左)
- ▶ 平衡状態からの酸素欠陥率の差 (中)
- ▶ 温度分布 (右)

パラメータ

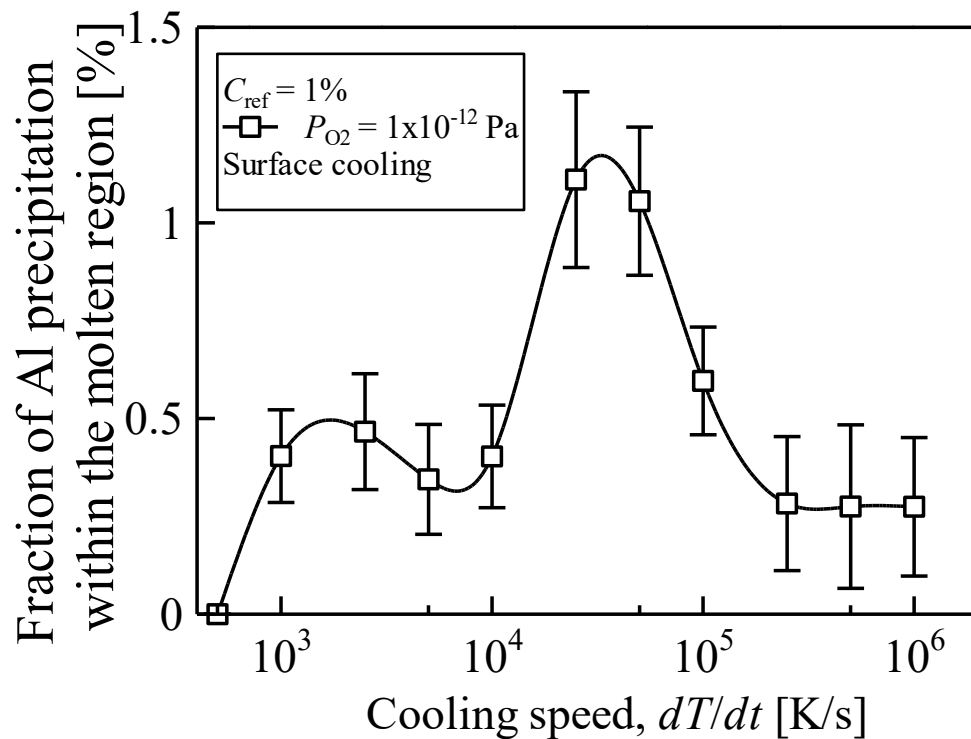
- ▶ 酸素分圧 p_{O_2}
- ▶ 冷却速度 dT/dt
- ▶ 酸素欠陥率参照値 c_{ref}
- ▶ 冷却場所

$$dT/dt = 50000 \text{ K/s} \quad p_{O_2} = 1 \times 10^{-12} \text{ Pa} \quad c_{ref} = 0.01 \quad \text{Surface cooling}$$



冷却とともに酸素欠陥型アルミナが生成し、表面でアルミ粒となることを再現

計算例：冷却速度



冷却速度に対する Al 析出量の二峰性

高冷却速度領域

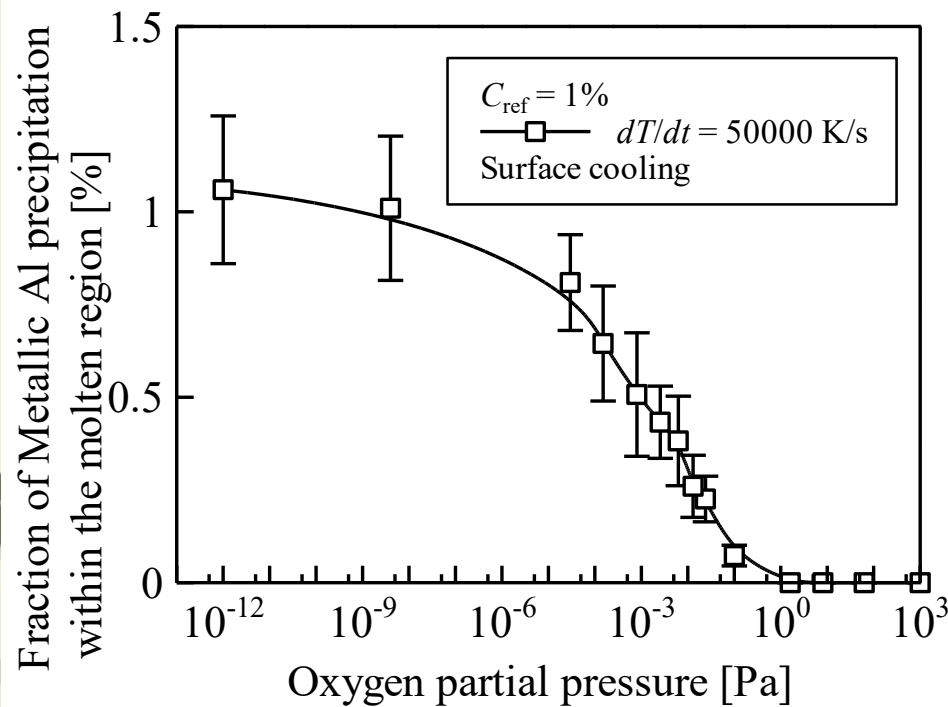
- 強い過飽和が発生
- Al原子の長距離拡散は制限される
- 局所核生成が促進 → 過飽和駆動型モード

低冷却速度領域

- 拡散時間が十分確保される
- Al は表面・粒界へ移動
- 拡散支配型成長により析出が進行 → 拡散律速モード

冷却速度には最適値が存在する

計算例：酸素分圧

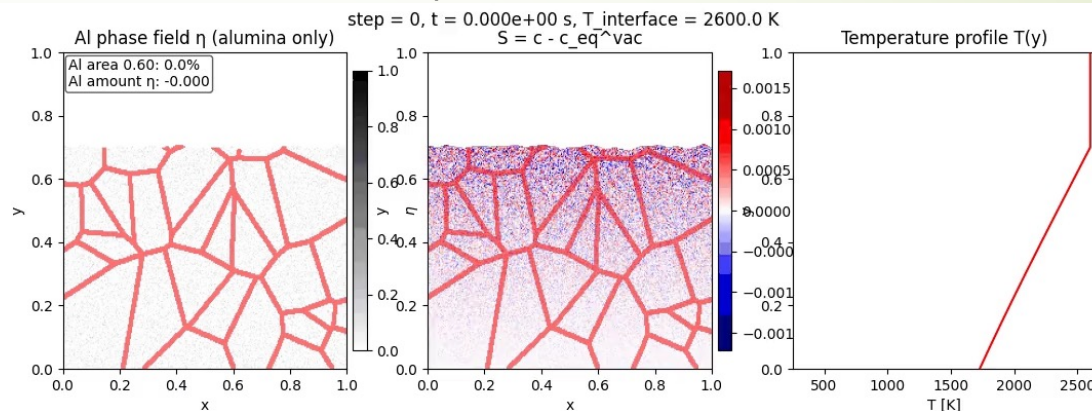


- 酸素分圧に対する Al 析出量
 - ピークの $dT/dt = 50000 \text{ K/s}$ で評価
- 酸素分圧の増加に対して減少
 - レーザー加熱直後の酸素欠陥量が少ない
 - 冷却による酸素欠損の過飽和が小さい
 - アルミ析出の駆動力不足
 - 表面における酸素欠陥の解消
 - 表面に拡散してもアルミナになる
- 酸素分圧は低い方がよい

計算例：冷却場所

Surface cooling

$$dT/dt = 50000 \text{ K/s} \quad p_{O_2} = 1 \times 10^{-12} \text{ Pa} \quad c_{ref} = 0.01$$



➡ 冷却位置の影響はあるか？

➡ 表面冷却 or 内部冷却

➡ 析出場所

➡ 表面冷却 → 表面

➡ 内部冷却 → 内部

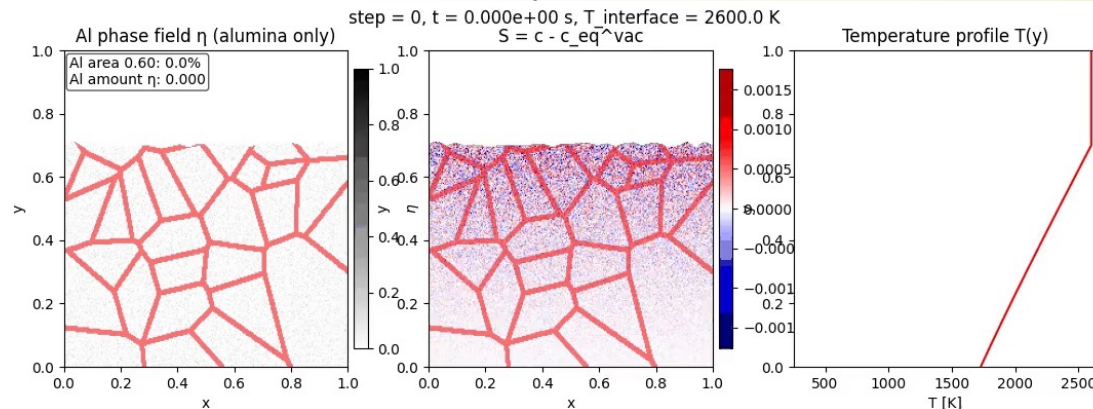
➡ 析出量

➡ 表面冷却が裏面冷却の約 2 倍

➡ 回収性と回収量のいずれの観点からも表面冷却が優れる

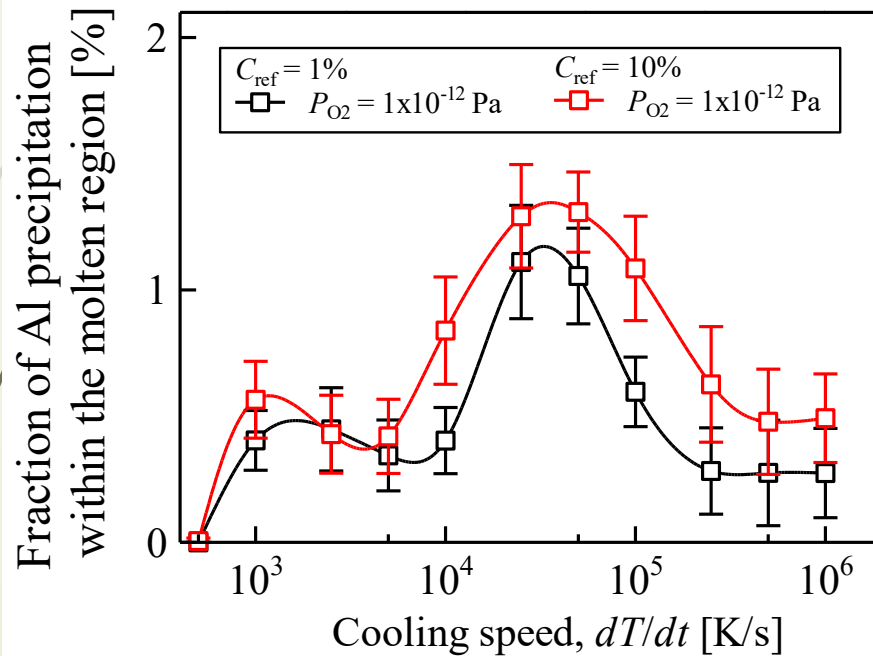
Internal cooling

$$dT/dt = 50000 \text{ K/s} \quad p_{O_2} = 1 \times 10^{-12} \text{ Pa} \quad c_{ref} = 0.01$$

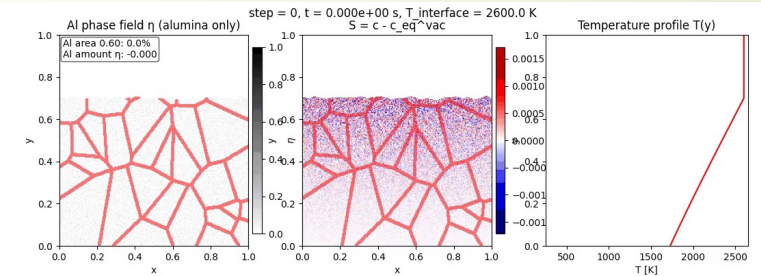


計算例：初期酸素欠損

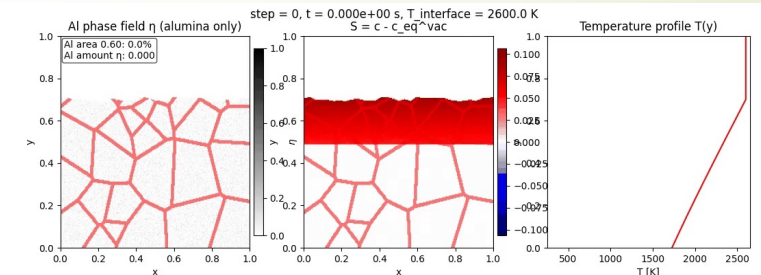
- Alの析出量は急冷前の酸素欠損率に縛られるので、急冷前の酸素欠陥率が高ければいいと思えるが…
- $c_{ref} = 0.01$ と 0.1 の違いを調査



$dT/dt = 50000 \text{ K/s}$ $p_{O_2} = 1 \times 10^{-12} \text{ Pa}$ $c_{ref} = 0.01$



$dT/dt = 50000 \text{ K/s}$ $p_{O_2} = 1 \times 10^{-12} \text{ Pa}$ $c_{ref} = 0.10$



- 増加するものの初期酸素欠損率の増加量ほどではない
- 初期酸素欠損そのものは解消しているので、アルミ原子は析出している (= 酸素欠陥型アルミナになっている)
- 表面や粒界でアルミ粒となるものは一部

まとめ

- 真空下高温条件では表面～溶融層に 非化学量論的な酸素欠損状態を形成する。
- この酸素欠損状態は、急冷により非平衡のまま凍結され過飽和化し、冷却後、温度・酸素分圧に対応する平衡酸素欠損状態に緩和する過程で、組成再配分の結果、アルミ原子が残る。それらアルミ原子は、原子の移動が生じやすい表面や粒界において析出する。
 - 化学量論的制約により、加熱時の酸素欠損率を c とすると、析出可能な Al 量は 最大でも $2/3 \cdot c$ に制限される。そのため、急冷条件を最適化しても、加熱時に形成された酸素欠損量を超える析出は原理的に不可能である。
- 計算の結果、最適な冷却速度が存在すること、周辺の酸素分圧の影響が強くなること、初期の酸素欠損率を増加させても Al 析出量が比例して増加するわけではないことが確認された。