

レーザースポット径変化による アルミニウム生成量最適化

○田中聖也, 山田慎, 小紫公也



CWレーザーアブレーション還元法



還元方法: レーザーによりアルミナを蒸発, アルミニウムと酸素に熱還元

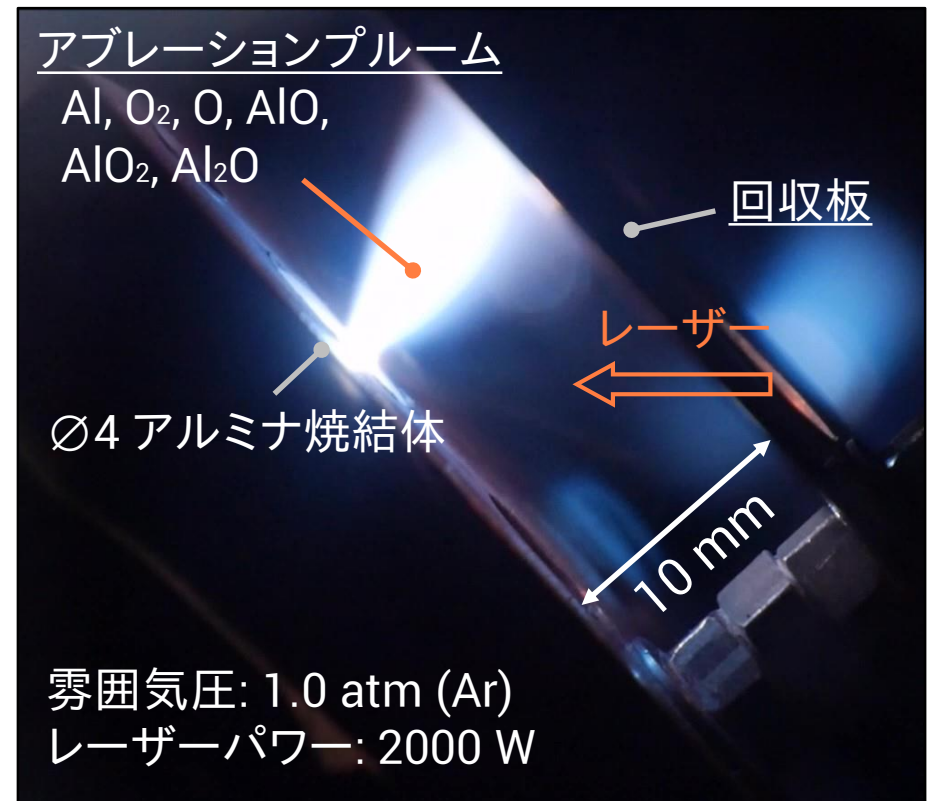
実験条件: レーザー照射時間: 1 s (連続), レーザー強度: 2.7 GW/m^2

還元過程

- ▶ 発光分光解析よりAl原子を確認
plume温度: $T = 3850 \text{ K}$

回収過程

- ▶ アブレーションplumeが衝突,
冷却されて還元物質が付着
- EDX分析 (エネルギー分散型X線) で
酸素欠陥型アルミナ $\text{Al}_2\text{O}_{1.8-2.8}$ を
回収板上に確認



CWレーザーアブレーション還元法



還元方法: レーザーによりアルミナを蒸発, アルミニウムと酸素に熱還元

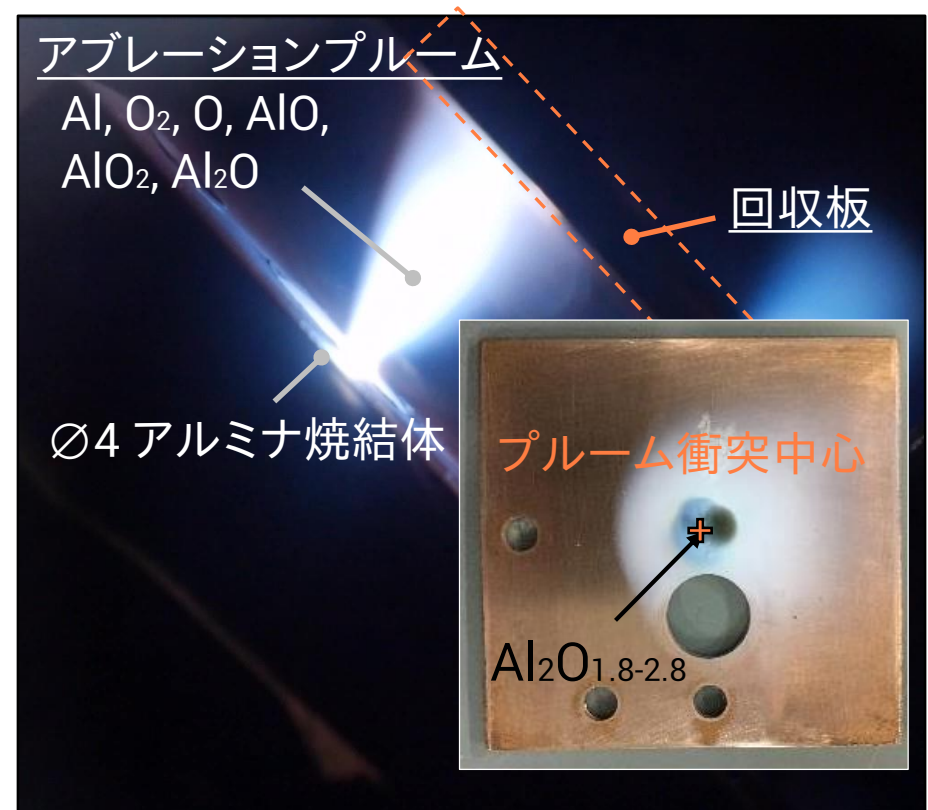
実験条件: レーザー照射時間: 1 s (連続), レーザー強度: 2.7 GW/m²

還元過程

- 発光分光解析よりAl原子を確認
plume温度: $T = 3850$ K

回収過程

- アブレーションplumeが衝突,
冷却されて還元物質が付着
- EDX分析 (エネルギー分散型X線) で
酸素欠陥型アルミナ $\text{Al}_2\text{O}_{1.8-2.8}$ を
回収板上に確認



これまで得られたエネルギー効率



エネルギー効率: (アルミニウムに蓄えられたエネルギー) / (投入エネルギー)

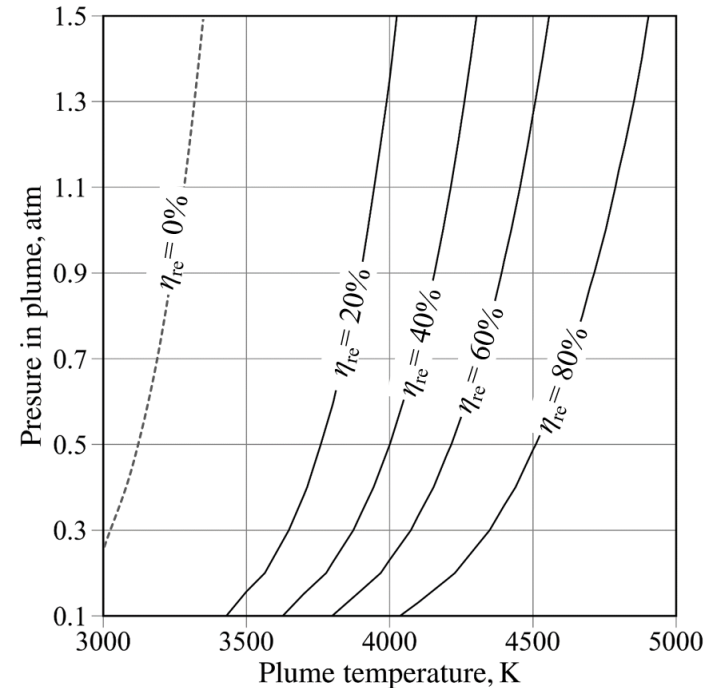
$$\eta_{en} = \frac{\dot{m}_{Al} E_{Al}}{P_L}, \quad \dot{m}_{Al} = \frac{2M_{Al}}{M_{Al_2O_3}} \dot{m}_{ab} \eta_{re}(P, T) \eta_{co}$$

還元過程における測定値

\dot{m}_{ab} : アブレーション速度, g/s

η_{re} : 還元率

$$= \frac{\text{(プルーム中に生成された Al)}}{\text{(蒸発したアルミナ中に含まれていた Al)}}$$



CWレーザーアブレーション還元法:

$$\eta_{en}/\eta_{co} = 0.7 \% \text{ (還元過程)} \ll \eta_{en} = 30\% \text{ in 溶融塩電解 (炭素無)}$$

レーザーエネルギーの7%しか還元で使用されず,

$$\dot{m}_{ab} = 2.7 \text{ mg/s}, \quad \eta_{re} = 13\%$$

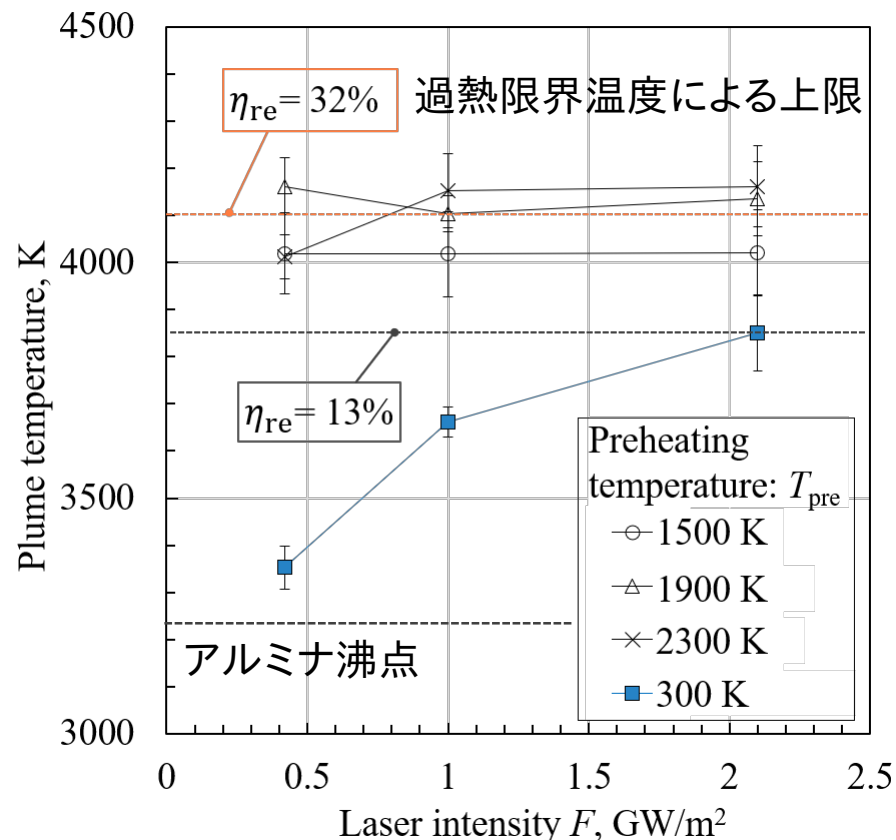
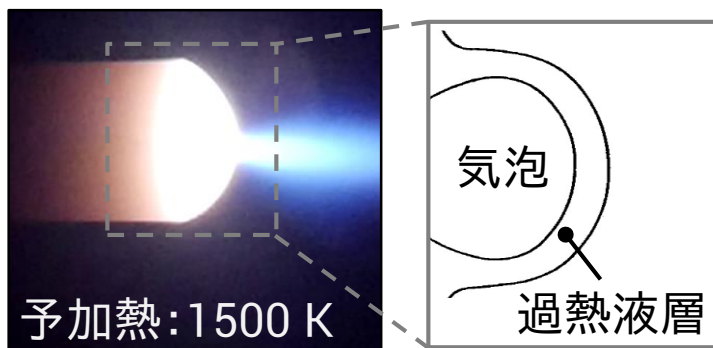
✓ \dot{m}_{ab}, η_{re} の向上が必要

アルミナ予加熱によるプルーム温度向上



手法: レーザーアブレーション前にアルミナを1500–2300 Kに予加熱

- アルミナ表面がドーム形状形成
 - 表面が過熱状態
 - プルーム温度 ↗



結果

予加熱によりプルーム温度 $T = 4100$ K, 還元率 $\eta_{re} = 32\%$ に向上
過熱限界温度によるプルーム温度上限の存在が示唆された

レーザースポット径最適化による性能向上



✓ レーザースポット径拡大

→ アブレーション面積 A 増加 ,

レーザー強度 F 減少

マクロ的視点

ミクロ的視点

アブレーション速度 m_{ab} 増加

単位面積あたりの
アブレーション速度 m_{ab}/A 減少

さらなる低レーザー強度での
還元率 η_{re} への影響未解明

アブレーション速度・還元率が最大となる最適なレーザースポット径が存在

目的

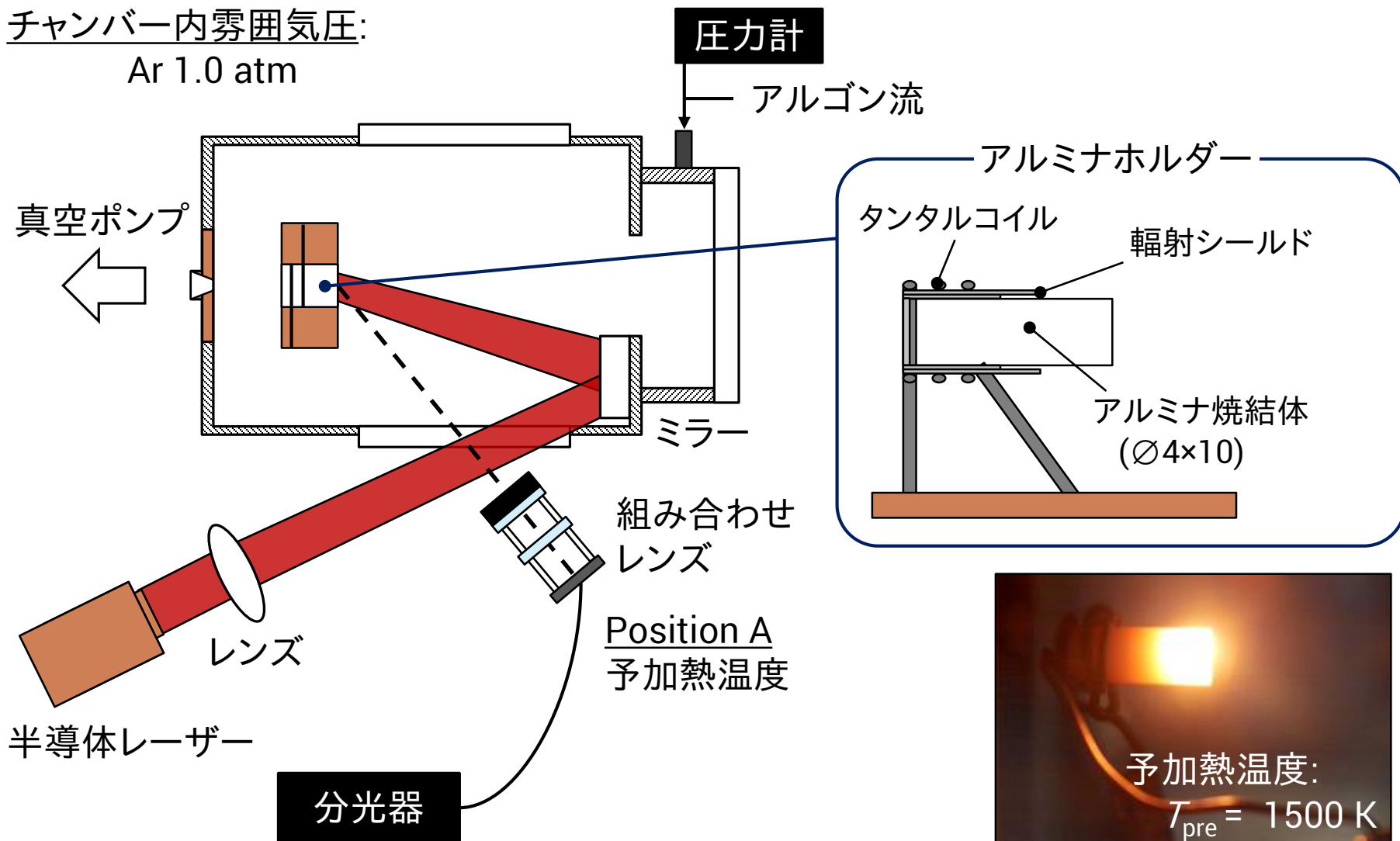
レーザースポット径変化に対するアブレーション速度,
還元率の変化を検証し, 最適なレーザースポット径を決定する

実験系: アルミナ予加熱システム



チャンバー内雰囲気気圧:

Ar 1.0 atm



実験系：レーザーアブレーションシステム



チャンバー内雰囲気気圧:
Ar 1.0 atm

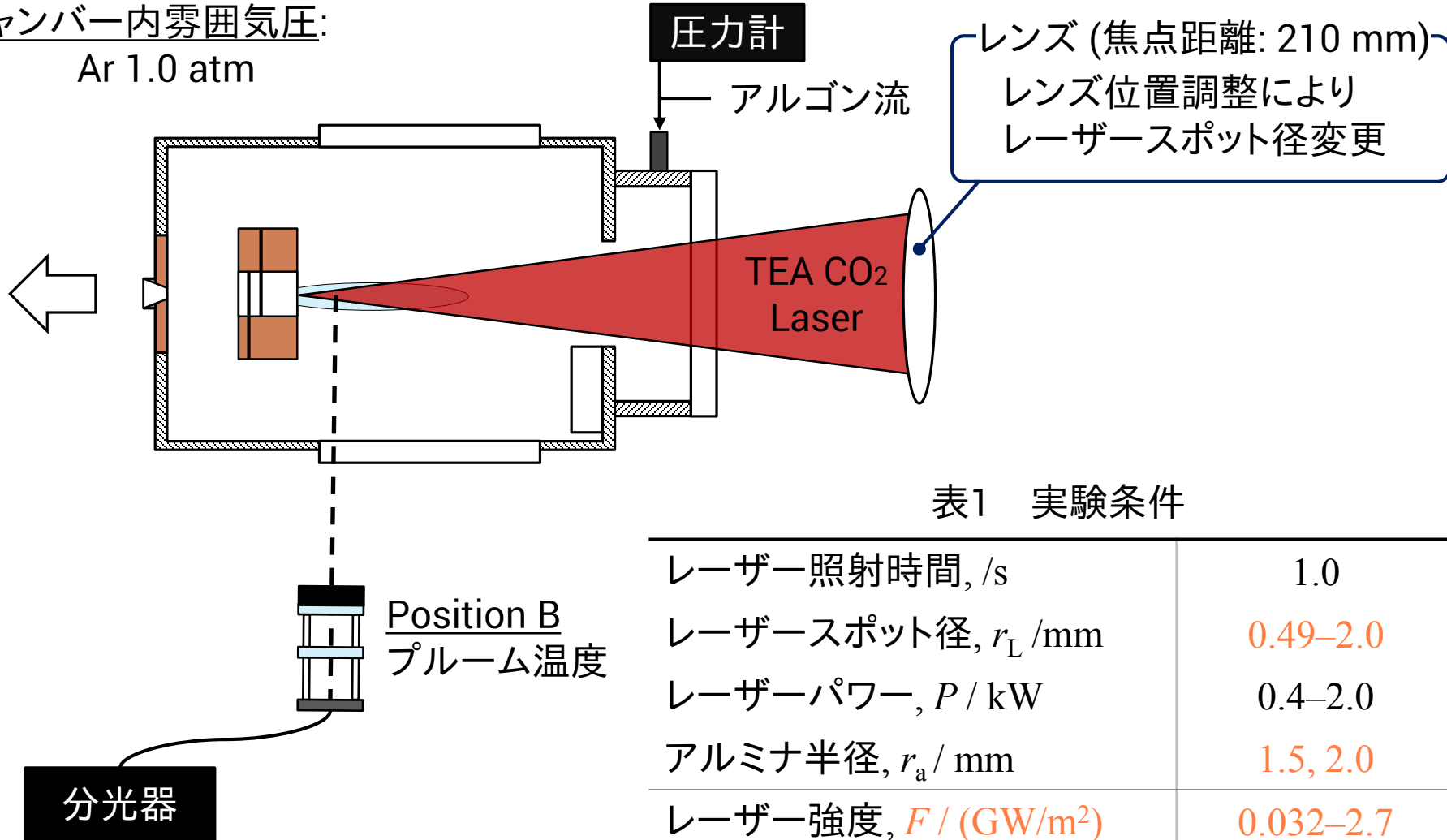


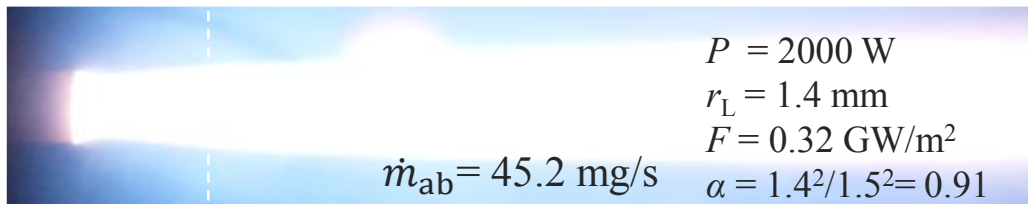
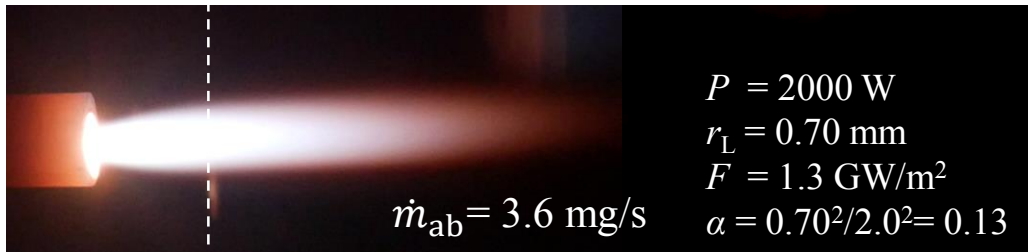
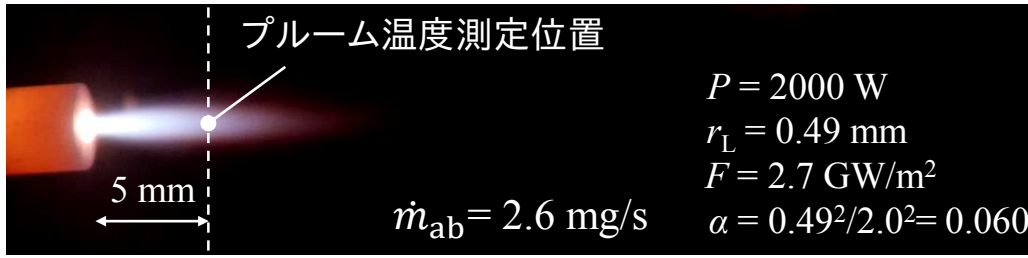
表1 実験条件

レーザー照射時間, /s	1.0
レーザースポット径, r_L /mm	0.49–2.0
レーザーパワー, P / kW	0.4–2.0
アルミナ半径, r_a / mm	1.5, 2.0
レーザー強度, F / (GW/m^2)	0.032–2.7
レーザー占有率, $\alpha = (r_L / r_a)^2$	0.060–1.0

レーザースポット径拡大による \dot{m}_{ab} 増加



➤ アブレーションルーム径はレーザースポット径に対して単調増加



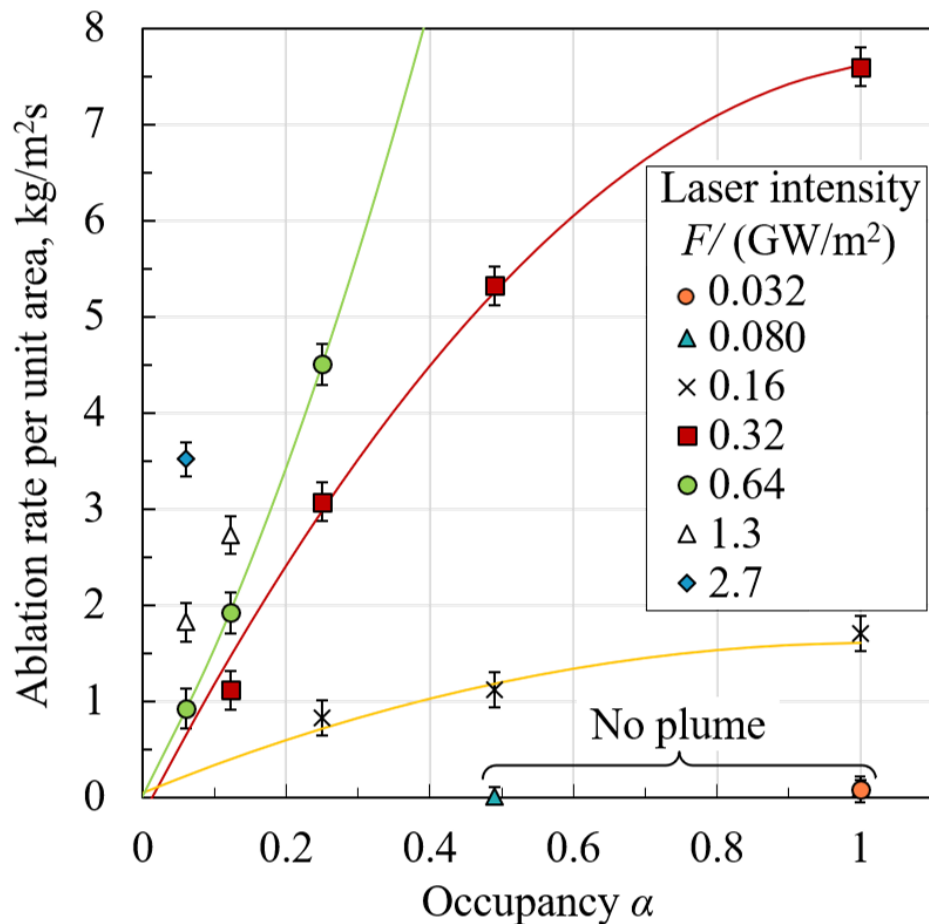
→ アブレーション面積 A 増加

→ アブレーション速度 \dot{m}_{ab} 増加

✓ 最大値 $\dot{m}_{ab} = 45.2 \text{ mg/s}$
(従来比 17倍)

➤ $F = 0.032 \text{ GW/m}^2$ において
アブレーション発生せず

単位面積あたり \dot{m}_{ab} のレーザー強度, 占有率依存性



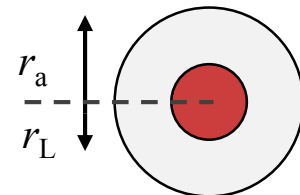
単位面積あたり \dot{m}_{ab}

$$= \frac{(\text{アブレーション速度, } \dot{m}_{ab})}{(\text{レーザースポット部面積})}$$

$$= \dot{m}_{ab} / \left(\frac{\pi r_L^2}{4} \right)$$

- 単位面積あたり \dot{m}_{ab}
レーザー強度 F に対して単調増加
- 単位面積あたり \dot{m}_{ab}
占有率 α に対して単調増加

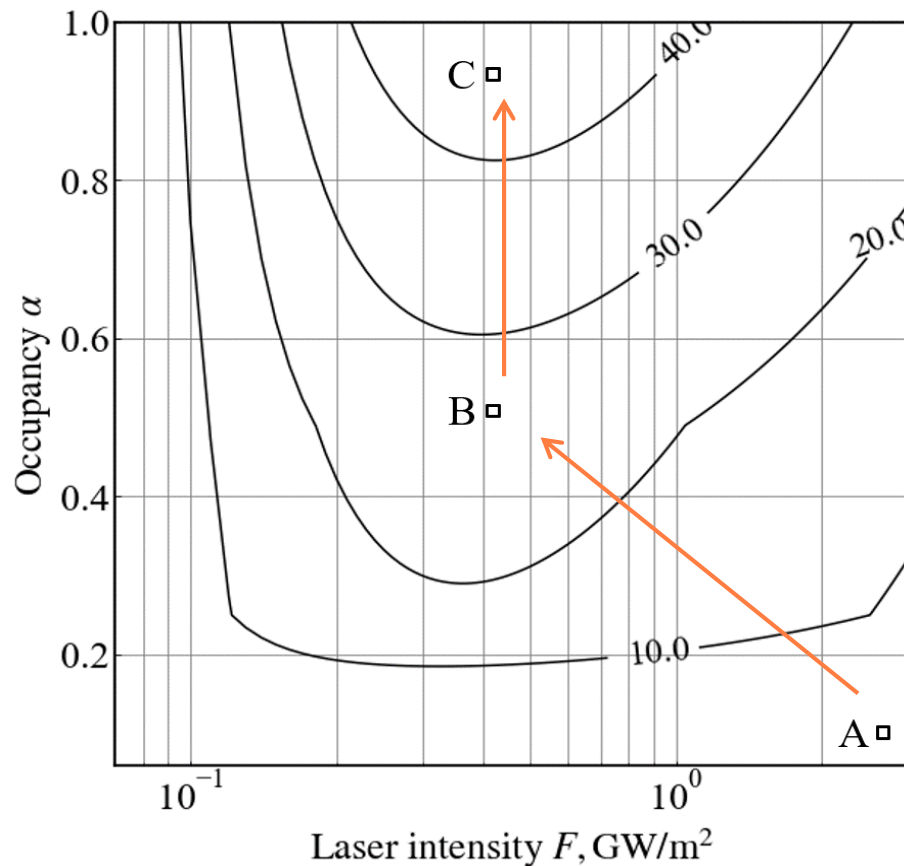
✓ 径方向への
熱伝導損失低減



$P = 2000 \text{ W}$ におけるアブレーション速度マップ



- 単位面積あたり \dot{m}_{ab} は占有率 α , レーザー強度 F で決定
 → P に対して任意の α, F においてアブレーション速度 \dot{m}_{ab} 予測可
- α, F が最適となるようにスポット径, アルミナ径を調整
 → アブレーション速度最大化



$P = 2000 \text{ W}$ において

アブレーション速度最大条件は

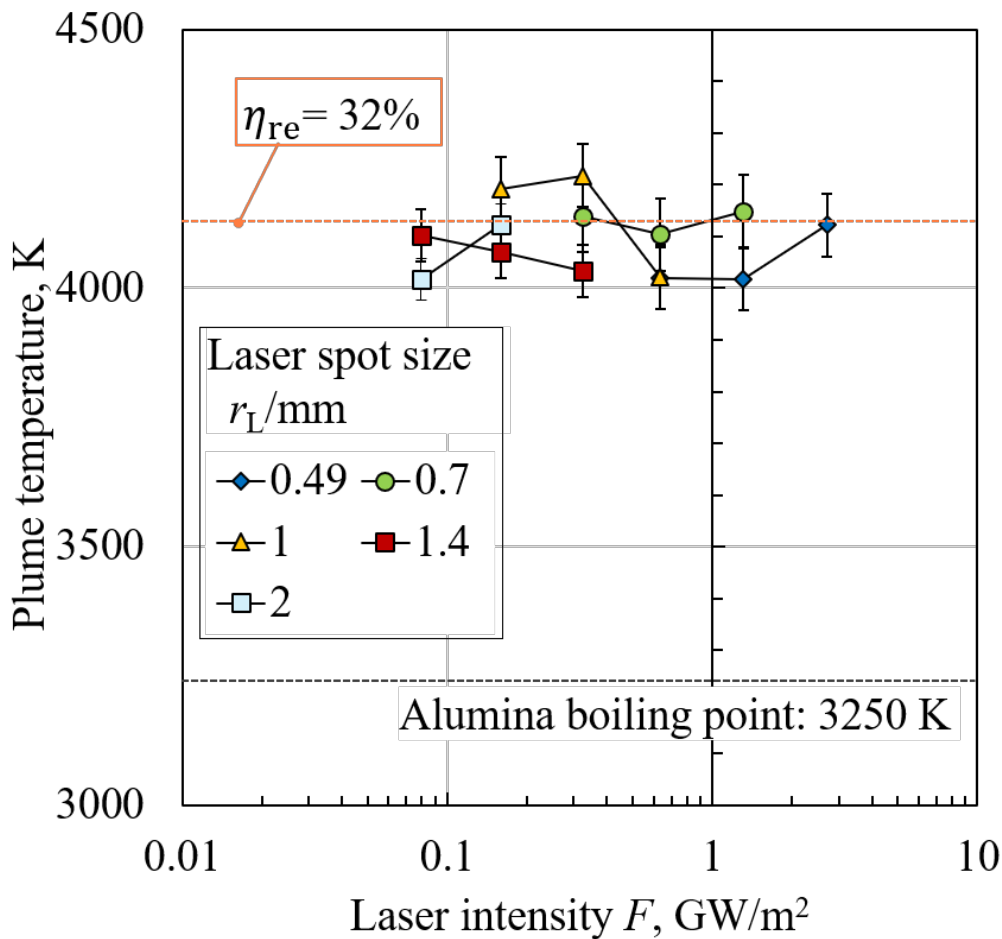
$$F = 0.32 \text{ GW/m}^2, \alpha = 1$$

✓ $F = 0.32 \text{ GW/m}^2, \alpha = 0.91$ にて

$$\dot{m}_{ab} = 45.2 \text{ mg/s}$$

	Laser intensity $F, \text{GW/m}^2$		
	A (最適化前)	B	C
α	0.06	0.49	0.91
$= r_L^2/r_a^2$	$= 0.49^2/2.0^2$	$= 1.4^2/2.0^2$	$= 1.4^2/1.5^2$
$F / (\text{GW/m}^2)$	2.7	0.32	0.32

プルーム温度のレーザー強度依存性



- アブレーションプルームが生じたすべてのレーザー強度において ($F \geq 0.16 \text{ GW/m}^2$)

プルーム温度: $T = 4100 \text{ K}$
 還元率 : $\eta_{re} = 32\%$

- ✓ 予加熱により低レーザー強度でプルーム温度上限に達した

- 得られたエネルギー効率最大値

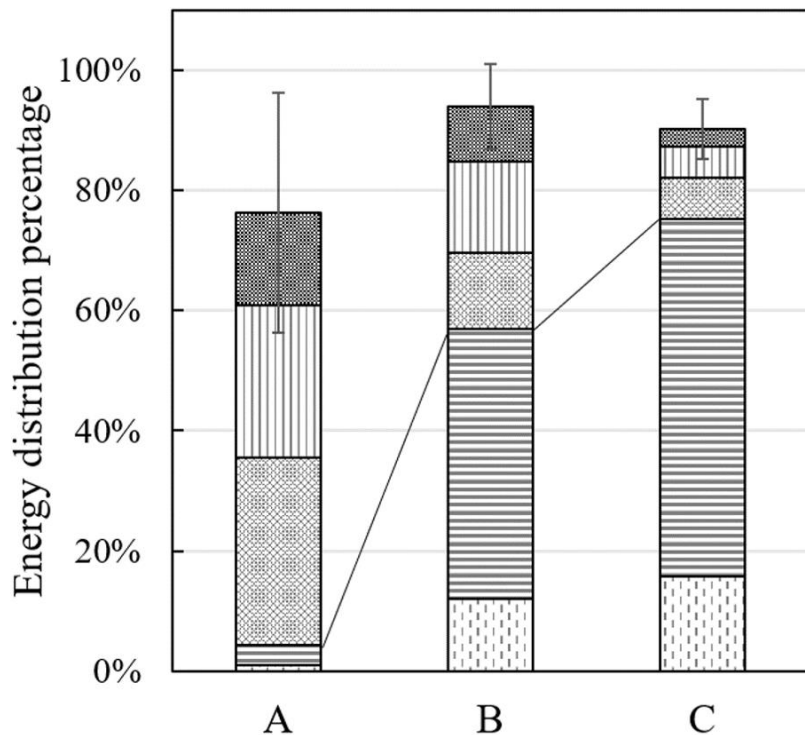
$$\dot{m}_{ab} = 45.2 \text{ mg/s}, \eta_{re} = 32\%$$

$$\rightarrow \eta_{Al}/\eta_{co} = 12\% \text{ (最適化前: 0.7\%)}$$

エネルギー分配からのエネルギー効率向上指針



$$P_{Laser} = \dot{m}_{ab}(c\Delta T + E_{melt} + E_{boil} + E_{disociation}) + P_{loss}$$



- Residual heat (oxygen deficiency)
 - ▨ Residual heat (sensible heat)
 - ▩ Radiation
 - ▧ Dissociation
 - ▦ Vaporization
- } Reduction

➤ 最適な α, F (条件C) においては
投入エネルギーの75%が還元中使用

✓ 更なるエネルギー効率向上:

エネルギー分配の最適化

\dot{m}_{ab} : 減少, η_{re} : 増加

→ プルーム温度向上, 還元剤利用

α	0.06	0.49	0.91
$= r_L^2/r_a^2$	$= 0.49^2/2.0^2$	$= 1.4^2/2.0^2$	$= 1.4^2/1.5^2$
$F /(\text{GW}/\text{m}^2)$	2.7	0.32	0.32

混合レーザーアブレーションによる還元率変化



目的: プルーム温度向上による還元率向上

→ アルミナ過熱限界温度以上に加熱する必要

方法: アルミナに高沸点材料のジルコニアを添加

Al_2O_3 : 3250 K

沸点向上 → 過熱限界温度向上 → プルーム温度向上

ZrO_2 : 4600 K

実験: サンプル: $5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZrO}_2$ (モル比)

予加熱温度: 1900 K

結果: プルーム温度上昇せず

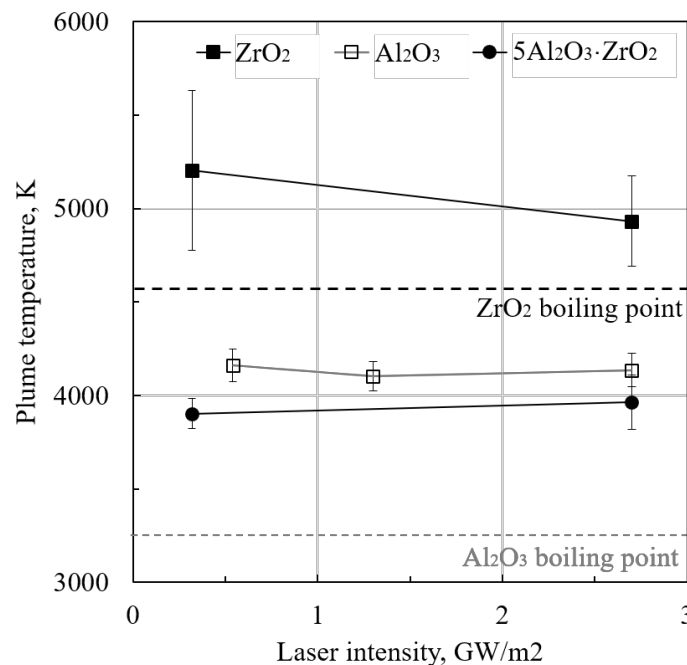
✓ 発光スペクトル, 電子顕微鏡による元素解析より
 ZrO_2 も蒸発していたと確認

→ 混合物としての沸点には達していた

→ $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZrO}_2$ の沸点および過熱限界が低下した

正の共沸: 純物質より低沸点となる混合物

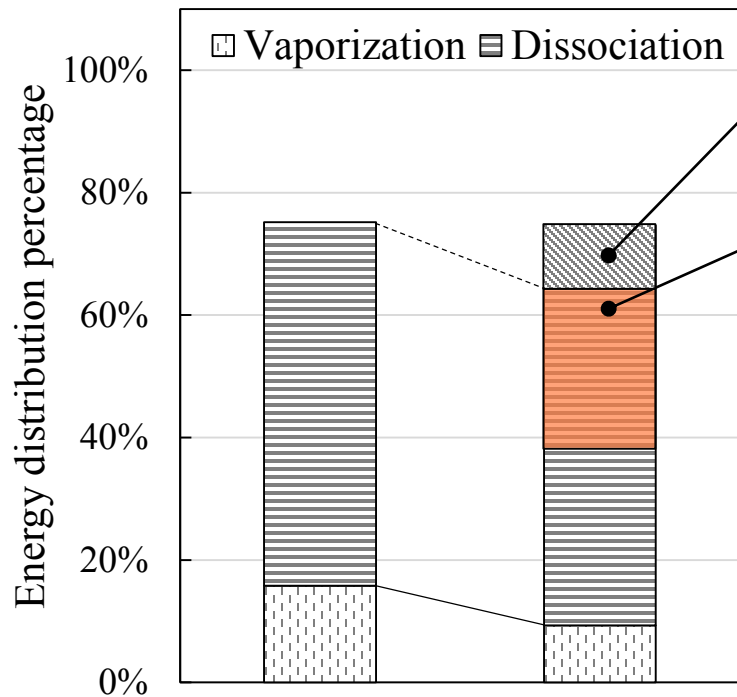
負の共沸: 純物質より高沸点となる混合物



(今後の研究)還元剤の利用



目的: 還元剤利用による Dissociation energy の供給



還元剤を作成するエネルギー(損失)

還元剤が供給するDissociation energy

- ✓ 2つのエネルギーを計算し、
トータルでエネルギー効率が向上する
還元剤およびプルーム温度を導く

還元剤候補

- ✓ Si(ケイ素): MgOのレーザー還元で実績あり
回収も含めエネルギー効率は5倍に上昇
- ✓ W(タングステン): 高温で高い還元力(解離エネルギー供給)
酸化物は600°Cにおいて水素で還元可能



- ✓ 単位面積あたりアブレーション速度はレーザー強度 F , レーザー占有率 α に対して単調増加した.

$F = 0.32 \text{ GW/m}^2$, $\alpha = 0.91$ において $\dot{m}_{ab} = 45.2 \text{ mg/s}$ が得られた.

- ✓ 予加熱温度1500 Kにおいて, レーザー強度によらず
プルーム温度 $T = 4100 \text{ K}$, 還元率 $\eta_{re} = 32\%$ であった.
- ✓ レーザー強度および占有率を最適化するよう, レーザースポット径, アルミナ径
を変更することで, レーザーエネルギーの75%が還元で使用され,
還元過程におけるエネルギー効率は $\eta_{en}/\eta_{co} = 12\%$ となった.

ご清聴ありがとうございました

東京大学 小紫研究室
博士課程1年 田中聖也

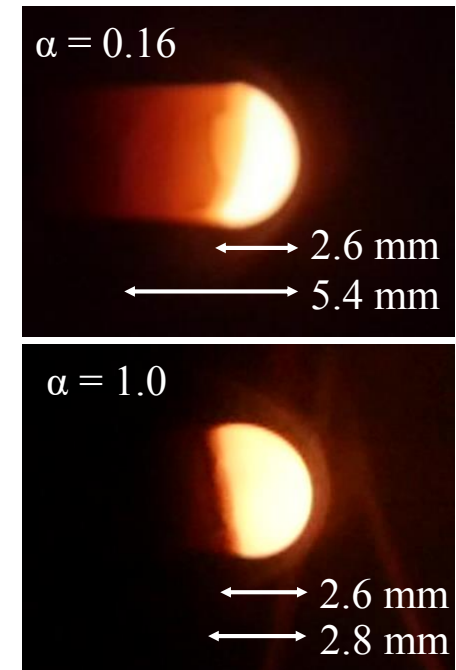
Appendix

エネルギー分配の計算



$$P_{Laser} = \dot{m}_{ab}(c\Delta T + E_{melt} + E_{boil} + E_{disociation}) + P_{loss}$$

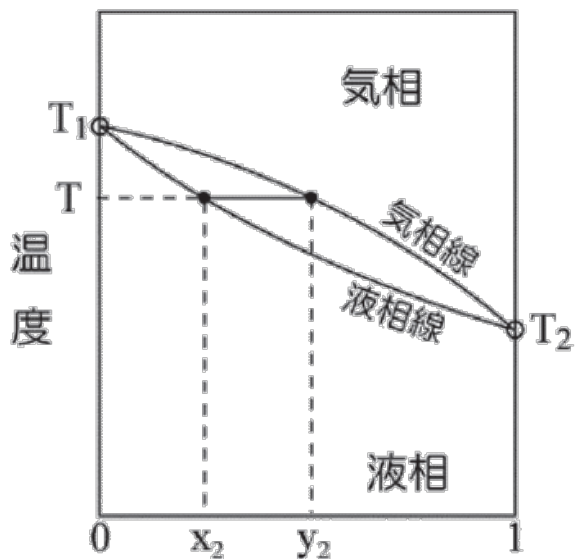
- $E_{disociation}$ はエンタルピー変化より計算
- P_{loss} は **輻射**, **残留熱** から計算
 - ✓ ドーム表面とアルミナロッド側面からの輻射
 - ✓ アルミナロッドへの残留熱
- 1. 酸素欠陥型アルミナへの解離エネルギー
黒色部分 (2.6 mm) が $Al_2O_{2.8}$ であると仮定
ドーム部体積計算より, 解離エネルギーを計算
- 2. 顕熱 (2.8-5.4 mm)
写真より明光部の長さ測定
明光部の温度分布を計算し, 残留熱計算



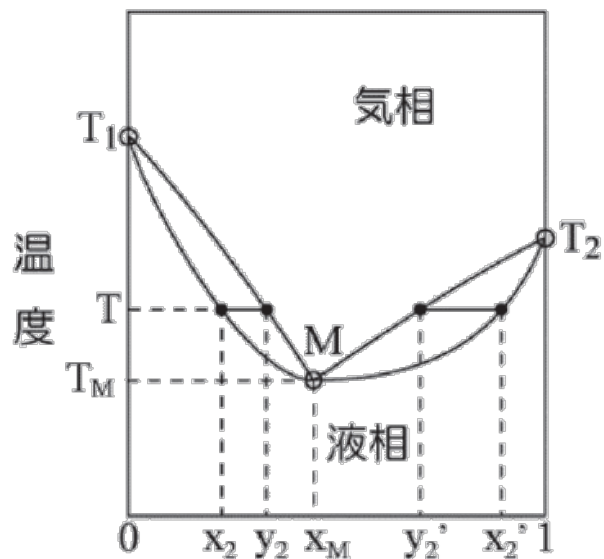
共沸での沸点



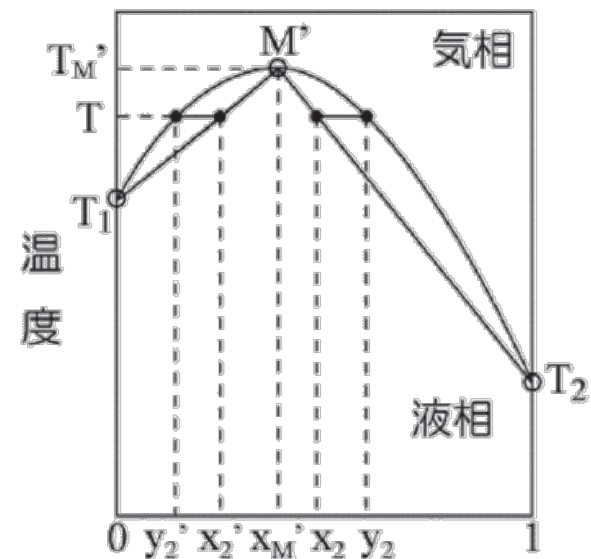
理想



正の共沸



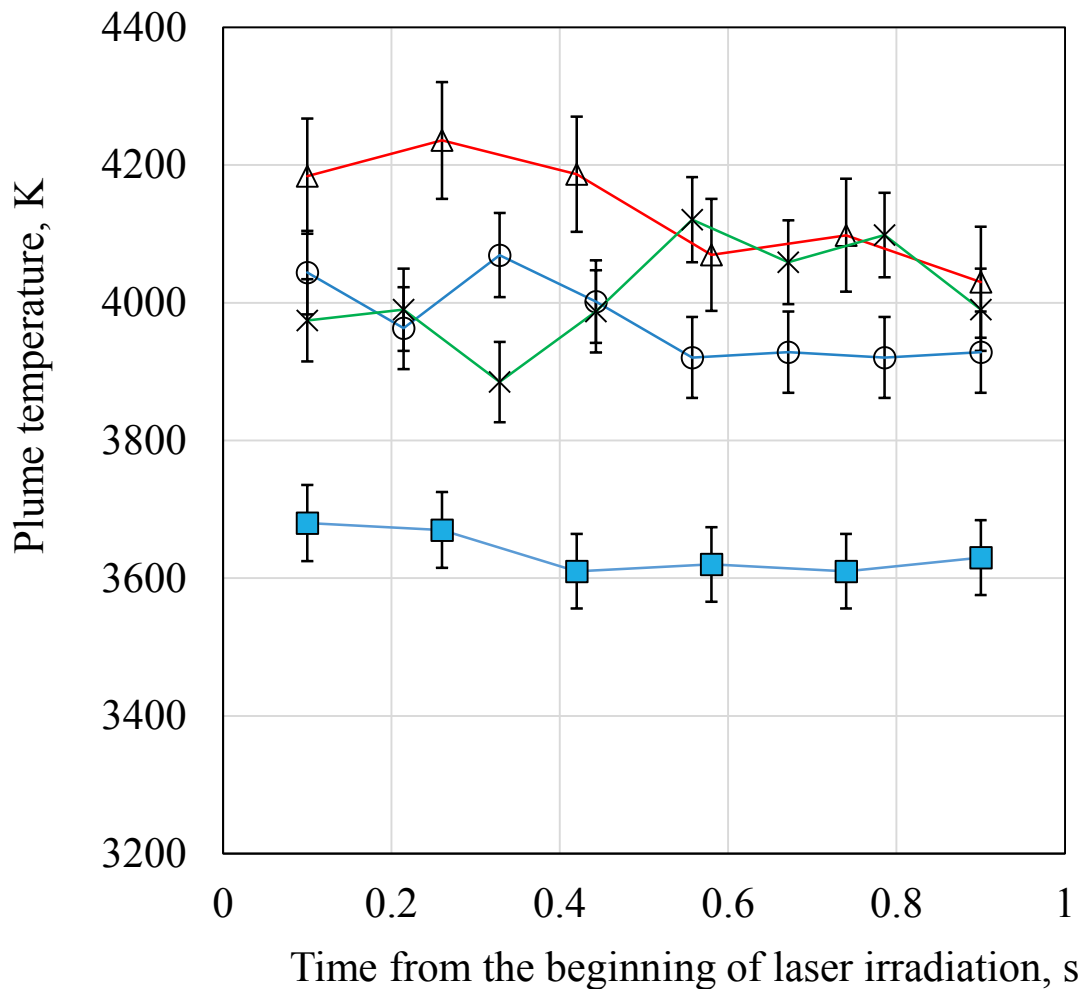
負の共沸



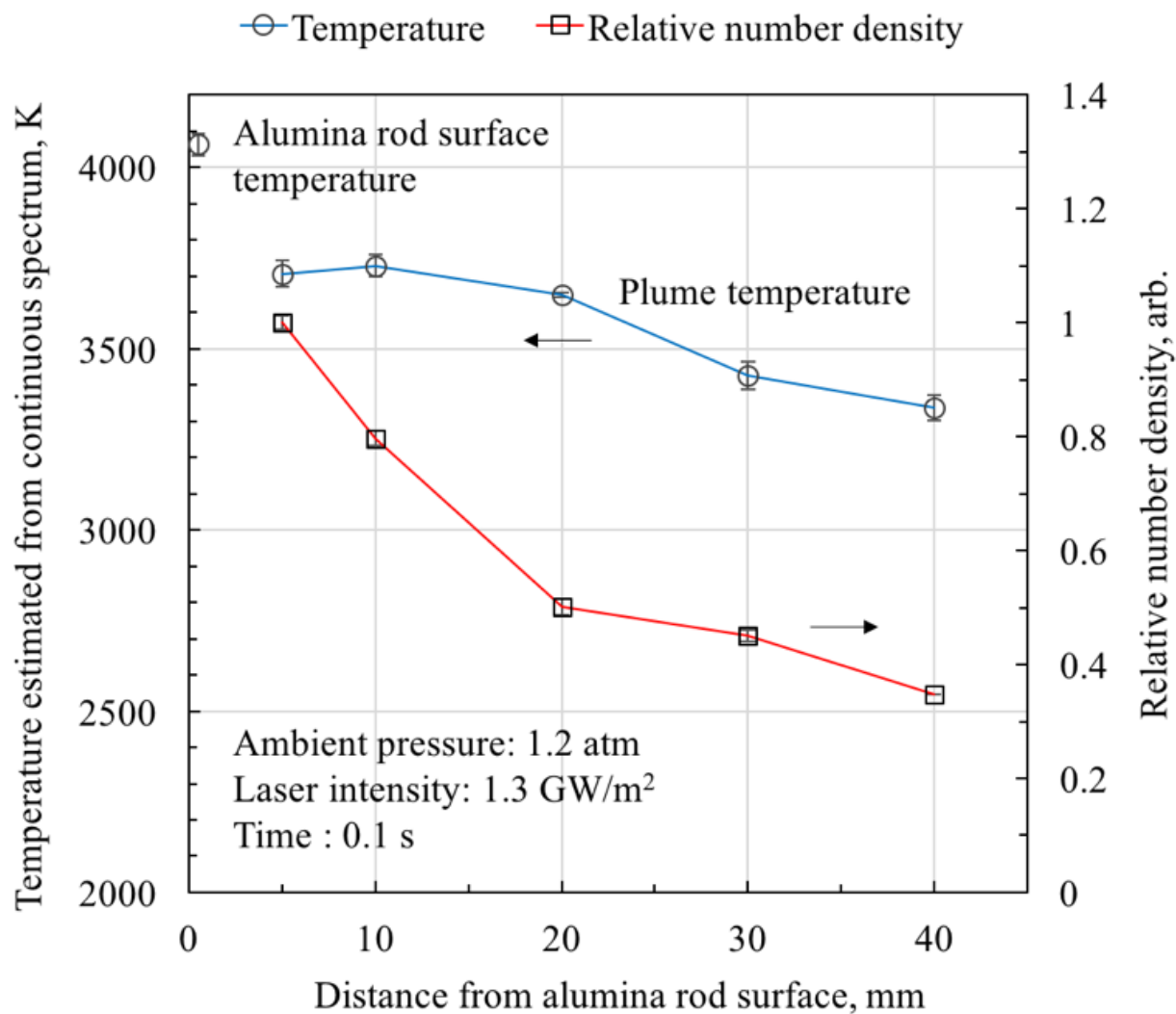
プルーム温度の時間変化



○ 1500 K △ 1900 K × 2300 K ■ 300 K (no preheating)



進展距離に伴うプルーム温度の変化



過熱限界温度の例



水やエタノールなどの物質については過熱限界温度の実験的結果あり^[2]

水: $T_c = 305 \text{ }^\circ\text{C}$

エタノール: $T_c = 201 \text{ }^\circ\text{C}$

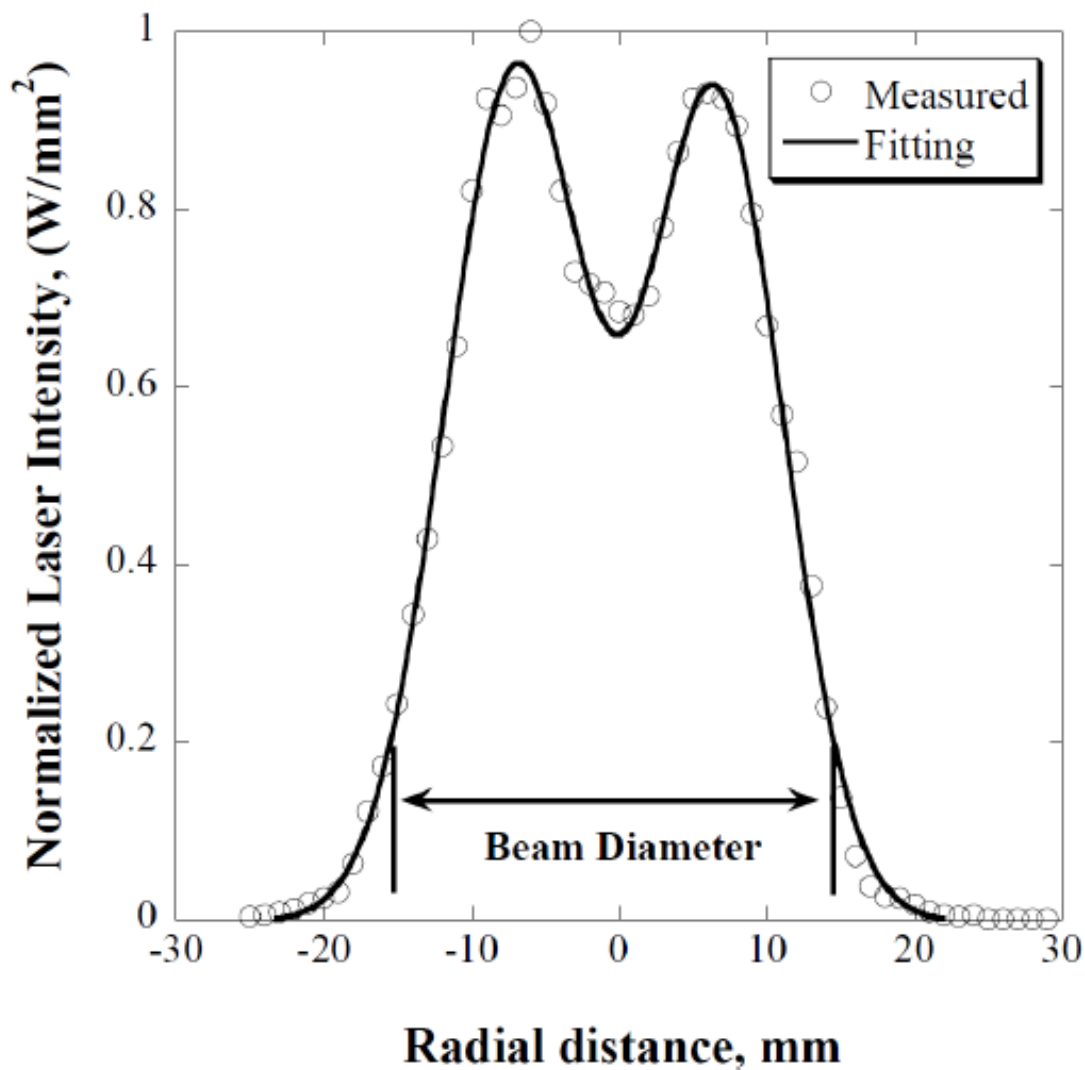
} ✓ $T_c \sim (\text{臨界点での温度}) \times 0.9$ ^[3]

アルミナの場合:

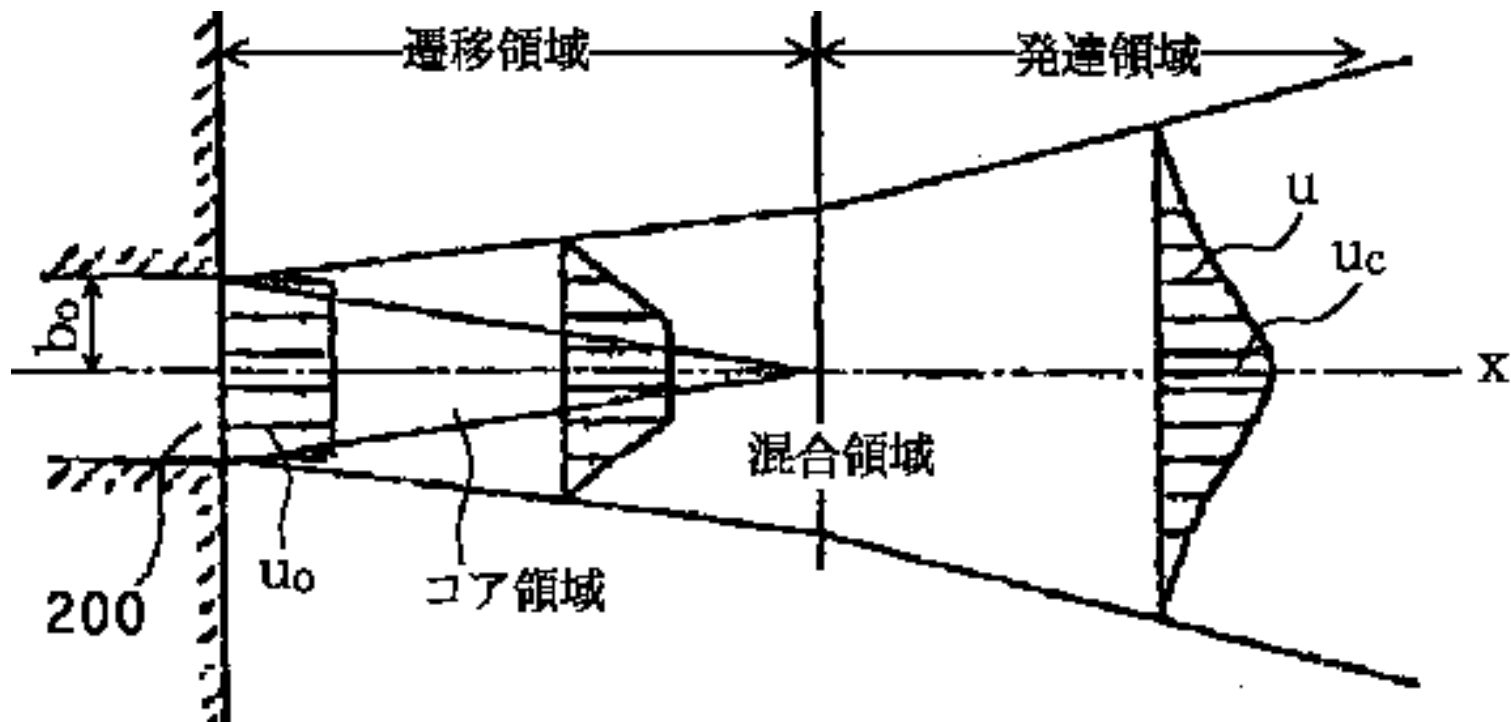
- ▶ 水やエタノールのような分子結晶とは結晶構造が異なり, イオン結晶である
- ▶ Al_2O_3 気体が存在するわけではない
実際にアルミナの蒸発で生じる物質: AlO , AlO_2 , Al_2O , Al_2O_2
 - ✓ $T_c \sim (\text{臨界点での温度}) \times 0.9$ の近似式が使えない
 - ✓ 臨界点での温度が不明, 計算も困難

[3] Y. Tsuboi and H. Masuhara, “Dynamics of Laser Induced Morphological Changes of Liquids,” 1994.

CO₂レーザービームプロファイル



アブレーションガスの高温領域



- アブレーションガス中の高温領域は噴流における**コア領域**として考えられる
- 還元物質の回収部はコア領域に相当