



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Thermal behavior of submicrometer spherical particle formation by pulsed laser melting in liquid [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	榑, 祥太
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第13649号
Issue Date	2019-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/74163
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	Shota_Sakaki_abstract.pdf, 論文内容の要旨



学 位 論 文 内 容 の 要 旨

博士の専攻分野の名称 博士（工学） 氏名 榎 祥太

学 位 論 文 題 名

Thermal behavior of submicrometer spherical particle formation by pulsed laser melting in liquid
(液中レーザー溶融法によるサブミクロン球状粒子生成の熱挙動)

近年、ナノ材料に対する世界的な需要の高まりのため、ナノ粒子の合成法の研究が盛んになっている。液中レーザープロセスは多様な材料を用いて添加物フリーで純度の高い安定したナノ粒子を容易に合成することができる手法として注目されている。そのプロセスの一つに、コロイド溶液にナノ秒パルスレーザーを照射することで液中のナノ粒子のみが選択的に加熱された後、周囲の液体によって急激に冷却されることで結晶性サブミクロン球状粒子が生成する「液中レーザー溶融法」がある。サブミクロン球状粒子はスペーサーやフィラー、光の散乱体などの応用可能性があるが、従来これらは非晶質かナノ結晶からなる多孔質の粒子が用いられる。液中レーザー溶融法によって合成される特徴的な結晶性サブミクロン球状粒子を用いれば、より硬いスペーサーやフィラーとなり、それらを使うディスプレイなどの機能向上が期待できる。

この手法の本質は、従来の材料加工プロセスの「大空間・長時間加熱」と対極にある「局所・短時間加熱」による急熱急冷プロセスであるが、その過程で起こっている現象の詳細は明らかになっていない。粒子の比表面積がバルク体と比較してはるかに大きいため、熱加工プロセスの中でも最速クラスの冷却速度で粒子が加工されると考えられる。この最速クラスの冷却速度は、球形かつ結晶という相矛盾する特徴を持った粒子が生成する上で重要な要因となっている。一方で、ナノ秒パルスレーザーを用いた瞬間的な加熱も、サブミクロン球状粒子が生成する要因となっている。粒子から周囲の液体へと熱エネルギーが散逸するよりも早くエネルギーを投入することで、液中で粒子が数千度という融点以上の高温加熱が実現される。

液中レーザー溶融法では、粒子全体を融点以上まで加熱する一方で、アブレーションが起らないように急激な温度変化プロセスを制御する必要がある。しかし、これまでの研究では密接に関わり合う加熱と冷却のプロセスを別々に考え、急激な温度変化プロセスの時間発展を全く考慮していなかった。本研究では、粒子から液体への熱散逸や粒子内の熱拡散を時間分解で考察し、液中レーザー溶融法によるサブミクロン球状粒子生成過程の熱挙動を理解することを目的とした。熱挙動を理解することは、プロセスの制御による合成法の効率化や粒子特性の制御に繋がり、液中レーザープロセスの応用可能性を向上させる。また史上最速クラスの材料加工プロセスを理解することは、材料組織制御分野の発展に貢献することが期待される。

第1章では、研究の背景と目的をまとめ、論文の概要を示した。

第2章では、従来よりもパルス幅が大きい数十ナノ秒のパルスレーザーを用いてサブミクロン球状粒子を合成した。パルス幅が数十ナノ秒になると冷却の影響による粒子から液体への熱損失が大きくなり、サブミクロン球状粒子の合成に必要なエネルギーが大きくなった。そこで、冷却の影響を考慮して粒子の加熱・冷却プロセスを求める理論モデルを構築し、粒子温度の時間変化を数値解析した。数値解析の結果も同様に、パルス幅が数十ナノ秒になると冷却の影響が顕著になり、サブミクロン球状粒子が生成する場合は粒子周囲に蒸気層が生成して断熱状態に近い加熱が実現されて

いることが分かった。粒子の冷却速度を実験結果から見積もり、粒子の生成過程を数値解析することができた。

第3章では、従来よりもパルス幅が小さいピコ秒レーザーを用いてサブミクロン球状粒子を合成した。ピコ秒レーザーを用いた場合、従来のナノ秒レーザーを用いた場合よりも小さいエネルギーでサブミクロン球状粒子が生成した。数値解析の結果より、ピコ秒レーザーを用いた場合は、投入したレーザーのエネルギーほぼ全てが粒子の加熱に利用されていることが分かった。また、ピコ秒レーザーを照射した場合は、生成する粒子のサイズが小さくなった。加熱時間がピコ秒オーダーになると粒子内の熱均一化の時間が不足し、凝集体の一部分のみが溶融してサブミクロン球状粒子のサイズが成長しにくいことが分かった。ピコ秒レーザーを用いることで熱損失を抑えて効率良くサブミクロン球状粒子を合成でき、加熱時間に依存して粒子サイズを制御することができる可能性を示した。

第4章では、パルス周波数を数十ヘルツから数百ヘルツまで変化させて、サブミクロン球状粒子を合成した。パルス周波数を大きくすることで粒子を合成するために必要な時間が短縮されたが、その周波数には上限があり上限を超えると粒子が過加熱されてサブミクロン球状粒子以外に副生成物(ナノ粒子)が生じた。パルス周波数が大きくなるとパルスの間隔が短くなるため、連続したパルスが照射された際は前のパルスの影響で粒子近傍の液温が高い状態にあると考えられる。粒子周囲の液温が高いと蒸気膜が生成しやすくなり容易に蒸気膜が生成して断熱加熱に近い状態になるため、粒子が過加熱されることが示唆された。周囲の液体の温度によって粒子から液体への熱散逸が変化し、サブミクロン球状粒子の生成プロセスに影響を及ぼすことを示した。

第5章では、バーストモードでピコ秒レーザーを照射し、粒子の温度変化を制御しながらサブミクロン球状粒子を合成した。バーストモードでは、十数ナノ秒間隔で任意の数のバーストパルスからなるパルス群を照射することができる。バーストパルスのフルエンスやバーストパルスの数を調節することで、バーストパルスあたりの温度上昇量やパルス群あたりの加熱時間を調節することができる。ピコ秒レーザーを用いた場合は、不均一な加熱によって副生成物ができるが、バーストパルスのフルエンスが低下するほど副生成物の量が減少した。これは、十数ナノ秒のパルス間隔で粒子内の熱分布が均一化され、副生成物が抑制されることを示している。バーストモードを用いて粒子の熱挙動を制御することで、適切な条件でサブミクロン球状粒子を合成することができた。

第6章では、論文の結論を示した。また、パルス幅をピコ秒から数十ナノ秒に変化させた数値解析から、加熱・冷却プロセスの統一的な解釈をまとめた。パルスレーザーによる加熱と周囲の液体による冷却の関係を評価したところ、加熱時間がナノ秒より短い場合は大部分のレーザーエネルギーが粒子の加熱に変換され、パルス幅が数十ナノ秒になると変換効率が急激に低下した。粒子全体を均一に加熱するために必要な加熱時間は、金属などの熱伝導率が高い物質の場合はピコ秒オーダーで、酸化物など熱伝導率が低い物質の場合はナノ秒オーダーになった。

本研究では、液中レーザー溶融法による粒子生成プロセスの熱挙動を実験・解析の両面から評価し、材料や粒径によって異なるナノ秒スケールの急激な加熱・冷却プロセスを明らかにした。この知見はプロセスの制御による合成法の効率化や粒子特性の制御に繋がり、サブミクロン球状粒子の産業化に貢献する。液中レーザー溶融法の特徴であるナノ秒スケールの急激な加熱・冷却プロセスの理解が進んだことで、液中レーザー溶融法を応用した新たな材料プロセス研究の開発が期待される。