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)	榊, 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_review.pdf, 審査の要旨

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

学位論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称　博士 (工学)　　氏名　榊 祥太

審査担当者　主　査　特任教授　越崎 直人
副　査　教　授　佐々木 浩一
副　査　教　授　富岡 智
副　査　教　授　大沼 正人

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高純度の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。その中で、液中に分散したナノ粒子原料にナノ秒パルスレーザーを照射す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」が注目されている。得られる粒子は、ボトムアップ法やトップダウン法では作製しにくいサイズ領域であるサブミクロンサイズであること、結晶性かつ球状という相矛盾するユニークな構造的特徴をもつこと、からさまざまな応用が期待されている。

この手法の本質は、従来の材料加工プロセスとは異なる「局所・短時間加熱冷却」プロセスであるが、その熱過程の詳細は明らかになっていない。粒子の比表面積が大きいため、熱加工プロセスの中でも非常に速い冷却速度であることが、球形かつ結晶性の粒子が生成する重要な要因となっている。一方で、粒子から周囲の液体へ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、粒子が数千度という融点以上に瞬間加熱される過程も重要である。

さらに、液中レーザー溶融法では粒子全体を融点以上まで急速加熱する一方で、アブレーションが起こるようなより急激な加熱は抑制する必要があるが、密接に関わり合う加熱と冷却のプロセスの全体像はこれまで解明されていなかった。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における熱挙動を理解することを目的としている。

第 1 章では、研究の背景と目的・意義、論文の概要を示している。

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、ナノ秒パルスレーザーの結果と比較することで、パルス幅が長いほど冷却による粒子から液体への熱損失が大きくなることを示す実験結果を得た。この結果に基づき、冷却を考慮した粒子の加熱・冷却プロセスを表すモデルを構築し、粒子温度の時間変化を数値解析する手法を開発した。また、サブミクロン球状粒子生成には、粒子加熱の際にその周囲に蒸気層が生成して断熱状態に近い加熱が実現していることが必要であることを明らかにした。

第 3 章では、パルス幅が小さいピコ秒レーザーを用いて、ナノ秒レーザーの場合と比較しながらサブミクロン球状粒子を合成したところ、ピコ秒レーザーの場合はより小さなエネルギーでサブミクロン球状粒子が生成し、投入したレーザーエネルギーのほぼ全てが粒子の加熱に使われているこ

とが分かった。しかし、熱拡散よりも速い加熱によって顕在化する粒子内局所加熱に起因する粒子微小化やナノ粒子副生のメカニズムを解明した。

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ところ、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できることが分かったが、その周波数には上限があり、上限を超えると直前のパルスの影響で粒子が過加熱されるためナノ粒子が副生することが明らかになった。

第 5 章では、ピコ秒レーザーパルスを十数ナノ秒間隔で複数のパルスに分割するバーストモードを利用してピコ秒レーザーを利用することで、粒子温度の変化を制御しながらサブミクロン球状粒子を合成した。パルス分割をしない場合は、不均一加熱による副生成物が得られるが、バーストパルスの分割数を大きくすることで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熱分布が拡散により均一化されるためと考えられ、粒子内の温度分布制御がサブミクロン球状粒子合成に重要であることを明らかにした。

第 6 章では、本研究の成果を総括し、結論をまとめた。パルス幅をピコ秒から数十ナノ秒に変化させたレーザー加熱による実験と数値解析から、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加熱に使われるがパルス幅が数十ナノ秒になると効率が低下すること、粒子内温度の均一化にはナノ秒オーダーの熱拡散時間が必要であることが明らかになった。

以上のように、本論文は、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〜ピコ秒スケールの急激な加熱・冷却プロセスを明らかにしたものである。得られた知見は、液中レーザー溶融法のプロセス制御による効率化、粒子特性の制御、最適な合成装置のセットアップ、大量合成法への展開、サブミクロン球状粒子の産業化などに貢献する重要な成果であり、関連研究へのインパクトも極めて大きい。よって、著者は北海道大学博士 (工学) の学位を授与される資格があるものと認める。