

令和 6 年度

文部科学省 国家課題対応型研究開発推進事業
原子力システム研究開発事業

新型炉用セラミック材料の
選択的レーザ低温焼結技術の開発

成果報告書

令和 7 年 3 月
国立大学法人長岡技術科学大学

本報告書は、文部科学省の原子力システム研究開発事業による委託業務として、国立大学法人長岡技術科学大学が実施した令和 4 年度-令和 6 年度「新型炉用セラミック材料の選択的レーザ低温焼結技術の開発」の成果を取りまとめたものです。

目次

概略	v
1. はじめに	1
2. 業務計画	2
2.1 全体計画	2
3. 業務の実施内容及び成果	3
3.1 ナノ・マイクロ粒子 (SiC、Si、C ナノ粒子) 混合ペーストの調製 (長岡技科大)	3
3.1.1 TG-DTA によるナノ粒子の融点降下評価【R4】	3
3.1.2 ペースト調製【R4-R6】	3
3.2 DEM-CFD によるナノ・マイクロ粒子混合系のレーザ焼結解析 (再委託先：原子力機構)	12
3.2.1 DEM によるマイクロ粒子の充填予測【R4】	12
3.2.2 DEM-CFD によるフェムト秒レーザ焼結における低融点現象解析【R5-R6】	12
3.3 フェムト秒レーザ焼結特性評価	29
3.3.1 レーザ照射時の雰囲気制御と描画特性評価【R4-R6】	29
3.3.2 レーザ照射時の焼結表面高速その場観察による密度向上【R5-R6】	35
3.3.3 焼結材料の分析：形態・結晶構造解析【R4-R6】	37
3.3.4 焼結材料の分析：熱的安定性 (再委託先：原子力機構)【R4-R6】	41
3.4 研究推進	50
4. 結言	52

表一覧

表 3.1.2-1 3 種類の SiC ナノ粒子ペーストの混合条件	8
表 3.1.2-2 3 種類の SiC ナノ・マイクロ混合粒子ペーストの混合条件	9
表 3.1.2-3 各種ペーストの混合比	9
表 3.1.2-4 分散剤割合を一定としたペーストの調製	10
表 3.1.2-5 熱影響評価用蛍光色素混合ペーストの調製	11
表 3.2.2-1 計算時間の比較	14
表 3.2.2-2 レーザ諸元	16
表 3.2.2-3 SiC 物性	16
表 3.2.2-4 温度計測点比較 (°C)	22
表 3.3.1-1 レーザ焼結条件	32
表 3.3.1-2 レーザ焼結条件	35
表 3.3.3-1 レーザ焼結条件	39
表 3.3.4-1 測定結果	43
表 3.3.4-2 供試材の詳細	44
表 3.3.4-3 Mo 薄膜及び SiC 薄膜の諸元	46
表 3.3.4-4 解析結果	46

図一覧

図 1-1 本研究の概要	1
図 2-1 全体計画図	2
図 3.1.2-1 FE-SEM 画像	4
図 3.1.2-2 TG-DTA 測定装置 (a), (b) と TG-DTA 測定結果	5
図 3.1.2-3 ナノ粒子の TEM 画像	6
図 3.1.2-4 ナノ粒子の酸化・エッチング処理による結合評価	6
図 3.1.2-5 粒径 18 nm の微細化粒子の TG-DTA 測定結果	7
図 3.1.2-6 Si/C 混合ナノ粒子の TG-DTA 測定結果	7
図 3.1.2-7 粒径 (a) < 18 nm と (b) < 100 nm のナノ粒子ペーストと (c, d) それらの塗布写真	8
図 3.1.2-8 TG-DTA 測定結果	9
図 3.1.2-9 18 nmSiC ナノ粒子の割合と熱伝導率の関係	10
図 3.2.2-1 解析サイズ (SMP 並列計算結果)	13
図 3.2.2-2 粒子径分布	13
図 3.2.2-3 GPGPU ソルバによる計算結果	14
図 3.2.2-4 CFD 計算用のモデル	14
図 3.2.2-5 DEM-CFD モデルのメッシュイメージ	15
図 3.2.2-6 レーザ照射による温度分布を予測するモデル	15
図 3.2.2-7 レーザ透過深さとレーザ光エネルギー	17
図 3.2.2-8 パルスレーザの出力 (1 パルス)	18
図 3.2.2-9 レーザ透過モデルにより粉末床に取り込まれたエネルギー (1 パルス)	18

図 3.2.2-10	照射による粉末床の温度分布 (K, 1 パルス)	18
図 3.2.2-11	パルスレーザの出力 (10 パルス)	19
図 3.2.2-12	レーザ透過モデルにより粉末床に取り込まれたエネルギー (10 パルス)	19
図 3.2.2-13	照射による粉末床の温度分布 (K, 10 パルス)	20
図 3.2.2-14	照射による粉末床の温度分布 (°C, 10 パルス, 別視点)	20
図 3.2.2-15	18 nm 粉末床の熱伝導率解析モデル	21
図 3.2.2-16	18 nm 粉末床 (緑点線) 及び模擬流体 (赤実線) の温度上昇	21
図 3.2.2-17	18 nm 粉末床 (水色) 及び比熱調整した模擬流体 (橙) の レーザ照射時の温度上昇	22
図 3.2.2-18	レーザの移動を含めたレーザ照射解析モデル	23
図 3.2.2-19	模擬流体モデル (18 nm 粒子モデルの代替)	24
図 3.2.2-20	平均出力によるレーザ照射最終時間の温度分布 (°C)	24
図 3.2.2-21	100 nm 粒子と模擬流体モデル	25
図 3.2.2-22	100 nm 粒子・模擬流体混合モデルのレーザ照射最終時間における温度分布	25
図 3.2.2-23	100 nm 粒子モデル	26
図 3.2.2-24	100 nm 粒子モデルのレーザ照射最終時間における温度分布 (°C)	26
図 3.2.2-25	各解析モデルの計測点温度と、実験による SiC ペーストの熱伝導率測定結果	27
図 3.3.1-1	ナノ・マイクロ混合比 (a) 25:75、(b) 50:50、(c) 75:25 の混合ペーストを用いて描 画したラインパターンと (d) それらの XRD スペクトル	30
図 3.3.1-2	(a-e) Ar ガス流量 100、200、300、400 mL/min 雰囲気下で描画形成したパターン表 面と、(f) その XRD、XPS スペクトル	31
図 3.3.1-3	各種ペーストを用いたライン状パターンの SEM 画像	33
図 3.3.1-4	各種ペーストを用いたライン状パターン	34
図 3.3.1-5	グリーンフェムト秒レーザを用いたライン状パターン	35
図 3.3.2-1	(a) 構築した高速度カメラ観測用光学系写真と (b) 観察画像	36
図 3.3.2-2	異なる描画速度で焼結した場合の熱影響領域の違い	36
図 3.3.3-1	XRD スペクトル	38
図 3.3.3-2	XPS スペクトル	38
図 3.3.3-3	面パターンの光学顕微鏡画像	39
図 3.3.3-4	各種ペーストを用いて形成した面パターンの (a) XRD と (b) XPS スペクトル	40
図 3.3.3-5	各種ペーストを用いて形成した面パターンの (a) XRD と (b) XPS スペクトル	41
図 3.3.4-1	試料表面と測定箇所	42
図 3.3.4-2	Paste18 の押し込み荷重-押し込み深さのプロット	43
図 3.3.4-3	Paste(1:1) の押し込み荷重-押し込み深さのプロット	44
図 3.3.4-4	試料 No. 1 の温度履歴曲線	45
図 3.3.4-5	試料 No. 2 の温度履歴曲線	45
図 3.3.4-6	薄膜加工後の二次電子像と観察領域	47
図 3.3.4-7	観察領域①の高倍率写真	47
図 3.3.4-8	観察領域②の高倍率写真	48

略語一覧

EG : Ethylene glycol (エチレングリコール)

NPs : Nanoparticles (ナノ粒子)

PVP : Polyvinylpyrrolidone (ポリビニルピロリドン)

SEM : Scanning electron microscope (走査型電子顕微鏡)

TG-DTA : Thermogravimetry-Differential Thermal Analysis (熱重量・示差熱同時測定)

XPS : X-ray Photoelectron Spectroscopy (エックス線光電子分光法)

XRD : X-Ray Diffraction Analysis (エックス線回折)

概略

・ 背景

新型炉で取り出せる高温熱（約 900 °C）の水素製造への有効利用には、部材の高温での耐クリープ性に加えて耐放射能汚染性や耐食性が必要である。炭化ケイ素（SiC）は高温強度や化学的安定性に優れ、高い熱伝導率やトリチウム耐透過性を有することから、新型炉における高温中間熱交換器用の革新材料として非常に有望である。また、高温耐食性に優れた導電性材料である黒鉛も、水素製造に用いる電解セルのセパレータ等へ適用できる。

・ 解決すべき課題

セラミックス材料の大型・複雑形状の革新的な三次元造形技術を創製できれば、高温中間熱交換器の直接描画形成が実現できる。しかしながら、高温耐食性に優れるため、原料粉末のレーザ焼結は困難である。セラミックス材料の低温焼結を実現するためには、原料粉末の低温焼結性とレーザ照射造形時の局所高温加熱特性が必要である。

・ 本研究の目的

本研究では、新型炉用セラミックス材料の大型・複雑形状の革新的な三次元積層製造技術（Additive Manufacturing: AM）の実用化に資する原料粉末のレーザ低温焼結を実現するため、セラミックス原料粒子の量子サイズ効果による融点降下とフェムト秒レーザによる超短時間局所加熱を利用したフェムト秒レーザ低温焼結による AM 技術を創成する。ナノ・マイクロ混合粒子原料による低温焼結現象の実験的検証と、マルチフィジックスシミュレーションによるレーザ焼結現象を組み合わせ、低温焼結に適切な原料粒子と焼結条件を明らかにする。

・ 本研究の実施内容

実施内容は、次の 4 項目である。

- (1) ナノ・マイクロ粒子（SiC、Si、C ナノ粒子）混合ペーストの調製
- (2) DEM-CFD によるナノ・マイクロ粒子混合系のレーザ焼結解析
- (3) フェムト秒レーザ焼結特性評価
- (4) 研究推進

それぞれの内容を下記に示す。

- (1) ナノ・マイクロ粒子（SiC、Si、C ナノ粒子）混合ペーストの調製

① TG-DTA によるナノ粒子の融点降下評価

TG-DTA（熱重量・示差熱同時測定）により、SiC、Si、C それぞれのナノ粒子のサイズと融点降下を明らかにするため、(1)②で調製した SiC ペースト及び Si/C 混合ペーストの融点降下を測定し評価する。具体的には、100 nm 以下のナノ粒子と、サブ μm を超えるマイクロ粒子それぞれの熱分解特性を確認する。

② ペースト調製

ナノ・マイクロ粒子の混合ペーストを調製し、(1)①の試験に供する。ペーストの調製には分散剤を用いて凝集を抑制する。混合は、超音波ホモジナイザを用いる。

(2) DEM-CFD によるナノ・マイクロ粒子混合系のレーザ焼結解析（再委託先：原子力機構）

① CFD によるレーザ焼結における溶融現象解析

マイクロ粒子間の間隙にナノ粒子を充填し、CFD によりレーザ照射で生じるナノ粒子の溶融、熱拡散、密度変化を解析する。また、限定された解析領域において、溶融ナノ粒子及び周囲の空隙を模擬的な気液混相の流体として置換する解析手法を整備する。

(3) フェムト秒レーザ焼結特性評価

① レーザ照射時の雰囲気制御と描画特性評価

SiC ナノ・マイクロ粒子混合ペーストのフェムト秒レーザ焼結をチャンバ中の雰囲気制御下で行う。具体的には、真空中や不活性 Ar ガス雰囲気下における焼結パターンの酸化抑制効果を XPS 解析により明らかにする。SiC ナノ・マイクロ粒子の混合比やサイズの酸化抑制効果と密度への影響を明らかにするため、基礎的な描画特性データを取得する。

② 焼結材料の分析：形態・結晶構造解析

SiC 焼結特性について XRD 解析による結晶構造評価、XPS 分析による酸化抑制評価をそれぞれ行う。特に、SiC 原料ペーストに含まれる分散剤残量が SiC 焼結特性に与える影響、Si/C 混合粉末の SiC 反応焼結における酸化特性に注目し評価する。

③ 焼結材料の分析：熱的安定性（再委託先：原子力機構）

レーザ照射下におけるナノ粒子の溶融シミュレーションに資するため、DEM（個別要素法）で、マイクロ・ナノ粒子混合物の配置モデルを構築し、溶融ナノ粒子を置換した模擬流体とマイクロ粒子の相互作用を CFD により解析するとともに、マイクロ粒子間相互作用を DEM で取り扱うことで、マイクロ粒子の再配置を解析する。

(4) 研究推進

研究代表者の下で各研究項目間における連携を密に行い、定期的に研究打合せで情報、知見及びデータを共有しながら研究を進める。

・本研究の成果（特に世界初、国内初等アピールすべき成果）

- (1) 平均粒径 18 nm と 100 nm の SiC ナノ粒子の混合比を調整し、ペーストの熱伝導率を制御した。微小ナノ粒子の割合の増加とともに熱伝導率が増加することを明らかにした。
- (2) 混合比の異なる SiC ナノ粒子の混合ペーストを用い、フェムト秒レーザ焼結特性を評価した。微小粒子の割合の増加とともに線幅が低下することが明らかとなった。低熱伝導率ペーストでは熱拡散が抑制され、熱影響領域が減少するためと考えられる。原料ナノ粒子の粒度分布制御による焼結特性の制御が可能であることを示した。
- (3) 100 nm 粒子と 100 nm 粒子＋模擬流体の解析は、測定結果の熱伝導率と一致しているのが確認できた。18 nm 粒子の代替えとして作成した模擬流体は、18 nm 粒子と同様の入熱量を維持するため、レーザのスポット領域だけ粒子モデルに変更することで簡略モデルの作成ができる。解析のモデル化として模擬流体を設定することにより解析で利用できる領域を拡張できたことに加え、パルスレーザ照射から平均出力照射に変更することにより短時間で解析を行うことが可能となった。また、レーザを移動させながらの照射に対しても実際の現象に近

い解析ができることを示した。

- (4) 平均粒径 18 nm と 100 nm の混合ペーストを用いて焼結したパターンの結晶構造解析及び結合評価を行った。レーザ焼結後も原料ペーストと同等の SiC のエックス線回折ピークが見られた。エックス線高電子分光法による評価では、それぞれの粒子のみで調製したペーストを用いた場合より、混合比 1:1 のペーストの方が SiC 結合は多く、酸化を抑制できた。この結果は、微小粒子の高い反応性により、大きな粒子の接合に寄与したためと考えられる。
- (5) 焼結パターンのビッカース硬度は、SiC の硬度と比較して非常に小さいことがわかった。これは、SiO₂ による接合に起因しているためと考えられる。透過電子顕微鏡による観察では、一部の粒子は格子縞が観察され、焼結後も結晶性を保持していることがわかった。一方、酸素の多い領域も含まれ、一部は酸化していることも明らかとなった。

1. はじめに

高温ガス炉など新型炉で取り出せる高温熱（約 900 °C）の水素製造への有効利用には、部材の高温での耐クリープ性に加えて、耐放射能汚染性や耐食性が必要であり実現できていない。炭化ケイ素（SiC）は高温強度や化学的安定性に優れ、現行の Ni 基合金に比べて 10～20 倍優れた熱伝導率、高いトリチウム耐透過性（共有結合性格子メカニズムによれば 3 桁以上）を有することから、新型炉における高温中間熱交換器用の革新材料として非常に有望である。また、高温耐食性に優れた導電性材料である黒鉛も、水素製造に用いる電解セルのセパレータへの適用が検討されているが、加工性が悪く実用化の妨げになっている。新型炉用セラミックス材料として SiC や黒鉛を中間熱交換器や水素製造用セパレータに用いるためには、大型や複雑形状を製造可能なプロセスが必要であり、近年盛んに研究が進められている三次元積層造形技術（Additive Manufacturing: AM）が適している。しかしながら、セラミックスの AM 技術は、実用レベルに至っていない。その理由は、金属材料と比較して、セラミックスは熱的安定性に優れるため、通常利用される数十 μm サイズの原料粉末をレーザーなどの熱源により選択的焼結・溶融するために高温プロセスが必要なためである。

本研究の革新性は新型炉の高温熱利用に資する高耐熱性・高耐食性・高伝熱性・優れたトリチウム透過抑制性能を有する SiC 材料の複雑形状 AM 技術を低温焼結により可能とすることにある。具体的には、新型炉用セラミックス材料の AM 技術の実用化に資する原料粉末のレーザー低温焼結を実現するため、1. セラミックス原料粒子の量子サイズ効果による融点降下と 2. フェムト秒レーザーによる超短時間局所加熱を利用したフェムト秒レーザー低温焼結による AM 技術の創成を目指す（図 1-1）。高温核熱利用へ適用材料として期待できる SiC や黒鉛材料に注目し、低温焼結のために、SiC マイクロ粒子のバインダとして SiC ナノ粒子を用いることにより、低融点 SiC ナノ粒子を溶融し、SiC マイクロ粒子を接合する。SiC マイクロ粒子間に存在する SiC ナノ粒子の高い熱抵抗から SiC ナノ粒子が溶融し、SiC マイクロ粒子の接合・空孔消失が可能である。より小粒径の SiC ナノ粒子（数 nm～数十 nm）として融点降下を最大限利用すれば、さらなる低温での SiC 焼結実現が期待できる。

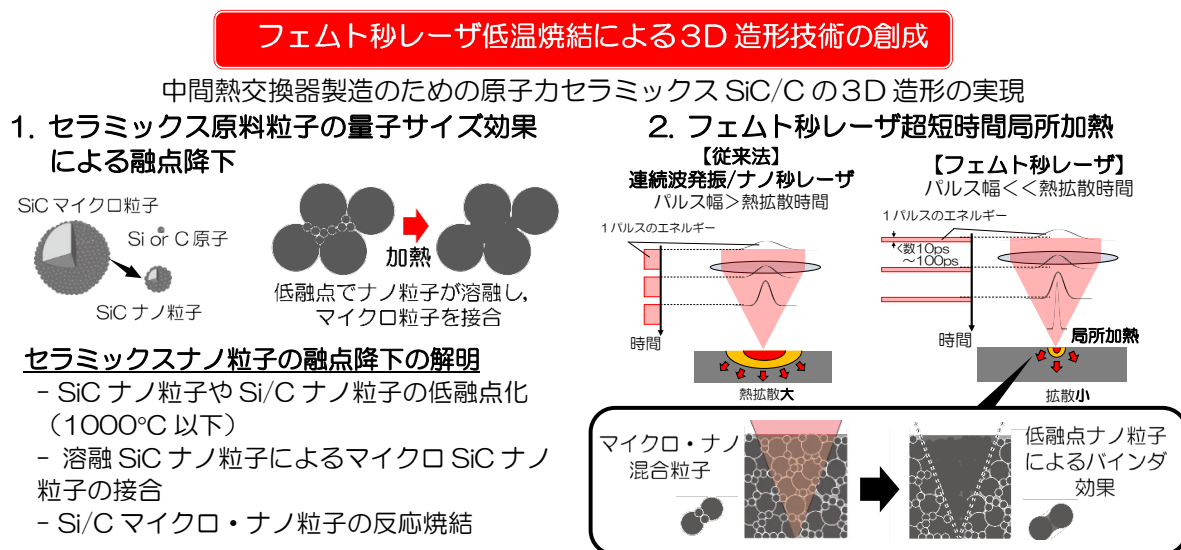


図 1-1 本研究の概要

2. 業務計画

2.1 全体計画

本業務の全体計画図を図 2-1 に示す。

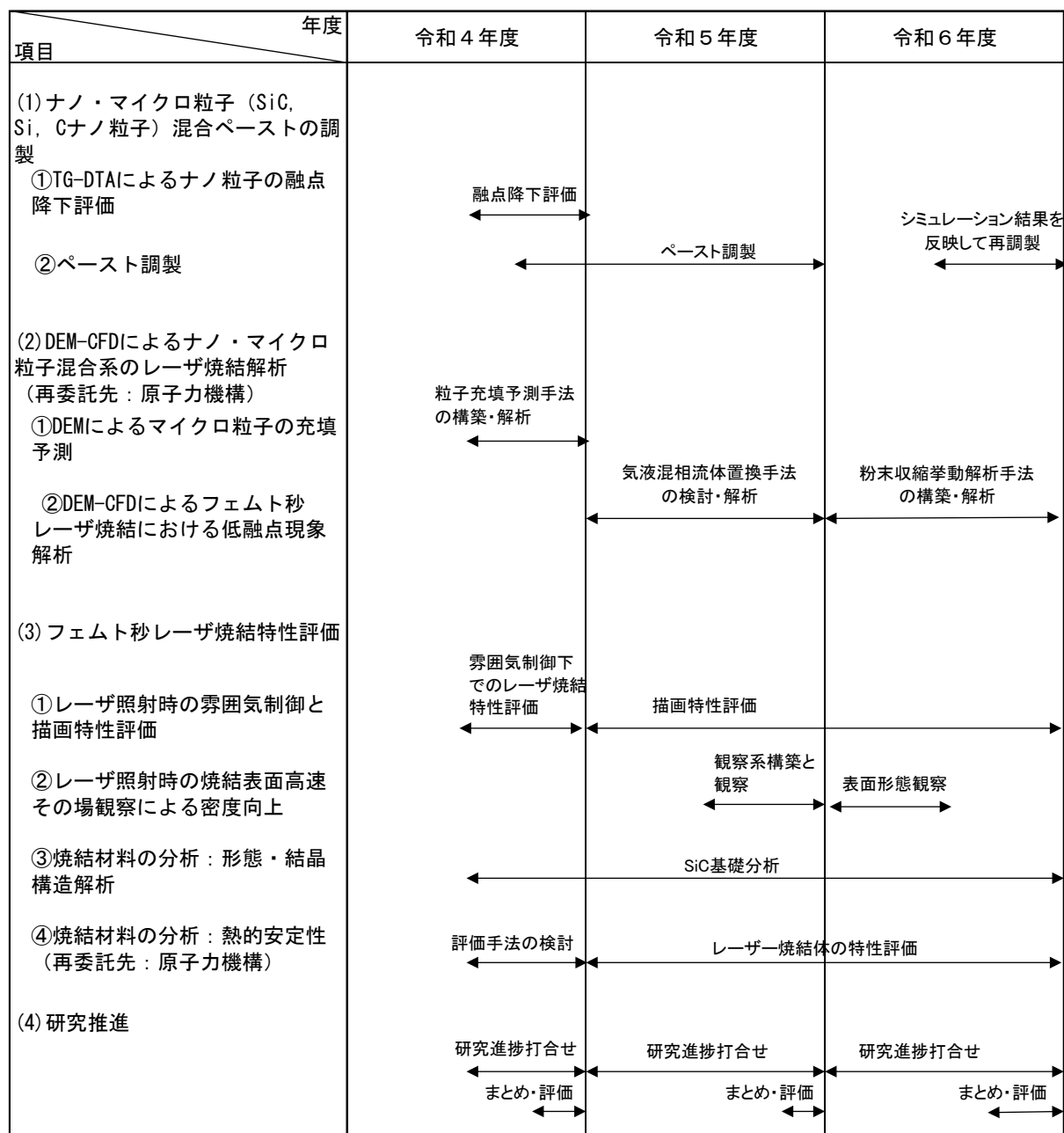


図 2-1 全体計画図

3. 業務の実施内容及び成果

3.1 ナノ・マイクロ粒子（SiC、Si、C ナノ粒子）混合ペーストの調製

3.1.1 TG-DTA によるナノ粒子の融点降下評価【R4】

【R4】

ナノ粒子のサイズによる融点降下を評価するため、TG-DTA により各種サイズの SiC ナノ粒子の熱重量・示差熱（TG-DTA）測定を行った。SiC ナノ粒子サイズは、粒径<18 nm、45～65 nm、<100 nm、2～3 μm の4種類のナノ粒子について評価した。

3.1.2 ペースト調製【R4-R6】

【R4】

異なる粒径の SiC ナノ粒子を用い、3種類の SiC ナノ粒子ペーストを調製した。また、Si/C 混合ナノ粒子ペーストも調製した。フェムト秒レーザー焼結に資する原料を調製した。

【R5】

(1) 熱分解特性

平均粒径 100 nm、18 nm の SiC ナノ粒子、平均粒径 100 nm の Si/C ナノ粒子については、令和 4 年度の成果報告にてすでに融点効果が生じないことが明らかであり、Si/C 混合ナノ粒子については、Si 酸化物が多く、SiC 生成が困難であったことから、令和 5 年度は平均粒径 18 nm のナノ粒子の微小化に取り組み、その熱分解特性を評価した。

(2) ペースト調製

令和 4 年度の調製結果をもとに、微小化粒子を含む異なる粒径の SiC ナノ粒子を用い、4種類の SiC ナノ粒子ペーストを調製した。

【R6】

(1) 結合状態評価

令和 5 年度までに実施した SiC ナノ粒子の微小化について、酸化、エッチングによる微小化処理後の SiC ナノ粒子において、エックス線光電子分光法（XPS）にて結合状態を評価した。熱重量・示差熱同時測定（TG-DTA）により、微細化した SiC ナノ粒子のサイズによる融点降下を調査した。微細化 SiC ナノ粒子の粒度分布は、DLS 粒度分布測定を用いて評価した。100 nm 以下のナノ粒子と、サブ μm を超えるマイクロ粒子それぞれの熱分解特性を確認した。

ナノ粒子のサイズによる融点降下を評価するため、平均粒径 100 nm、18 nm のナノ粒子はそれぞれ商用ナノ粒子を購入して利用した（平均粒径 100 nm：Merck、平均粒径 18 nm：EM Japan）。TG-DTA により各種サイズの SiC ナノ粒子の熱重量・示差熱（TG-DTA）測定を行った。SiC ナノ粒子サイズは、粒径<18 nm、45～65 nm、<100 nm、2～3 μm の4種類のナノ粒子について評価した。その結果、粒径<18 nm とそれ以外で顕著に異なる融点降下を示唆する特性を示した。図 3.1.2-1 に利用したナノ粒子の FE-SEM 画像を、図 3.1.2-2 に TG-DTA 測定装置全体写真、Reference とサンプルの天秤部分の写真とその結果を示す。粒

径 $2\sim3\ \mu\text{m}$ 以外では、 $100\sim300\ ^\circ\text{C}$ で重量低下がみられ、その後、粒径が小さな順に低温で ($<18\ \text{nm}$ 、 $45\sim65\ \text{nm}$ 、 $100\ \text{nm}$) に重量増加へ転じた。これはナノ粒子表面のキャップ剤や不純物が低温で除去されたことを示唆している。一方、 $2\sim3\ \mu\text{m}$ では重量変化はほとんど見られなかった。このことは、ナノ粒子が結晶化したことを示唆している。これらのマイクロ粒子はより微細なナノ粒子の造粒により形成されていると考えられ、そのため、より微細なナノ粒子の結晶化による可能性がある。 $300\ ^\circ\text{C}$ 以上では、粒径 $<18\ \text{nm}$ では重量は増加し始め、 $100\ \text{nm}$ では $400\ ^\circ\text{C}$ 程度で重量増加に転じた。その後、 $<18\ \text{nm}$ 、 $100\ \text{nm}$ ではそれぞれ $1000\ ^\circ\text{C}$ 、 $1130\ ^\circ\text{C}$ から重量減少し始め、 $<18\ \text{nm}$ 、 $100\ \text{nm}$ 、 $2\sim3\ \mu\text{m}$ では $1250\ ^\circ\text{C}$ で変曲点を有した。重量増加は SiC の酸化によるものと考えられ、減少は SiO の蒸発によるものと考えられる。粒径 $<18\ \text{nm}$ では最もこれらの反応が低温で生じていることから、反応性にはサイズ効果があることを明らかにした。一方、 $1550\ ^\circ\text{C}$ ではいずれのナノ粒子も全体を熔融させることはできなかった。粒径 $45\sim65\ \text{nm}$ が特異的な特性を示したのは、FE-SEM 画像から形状や結晶性による可能性がある。

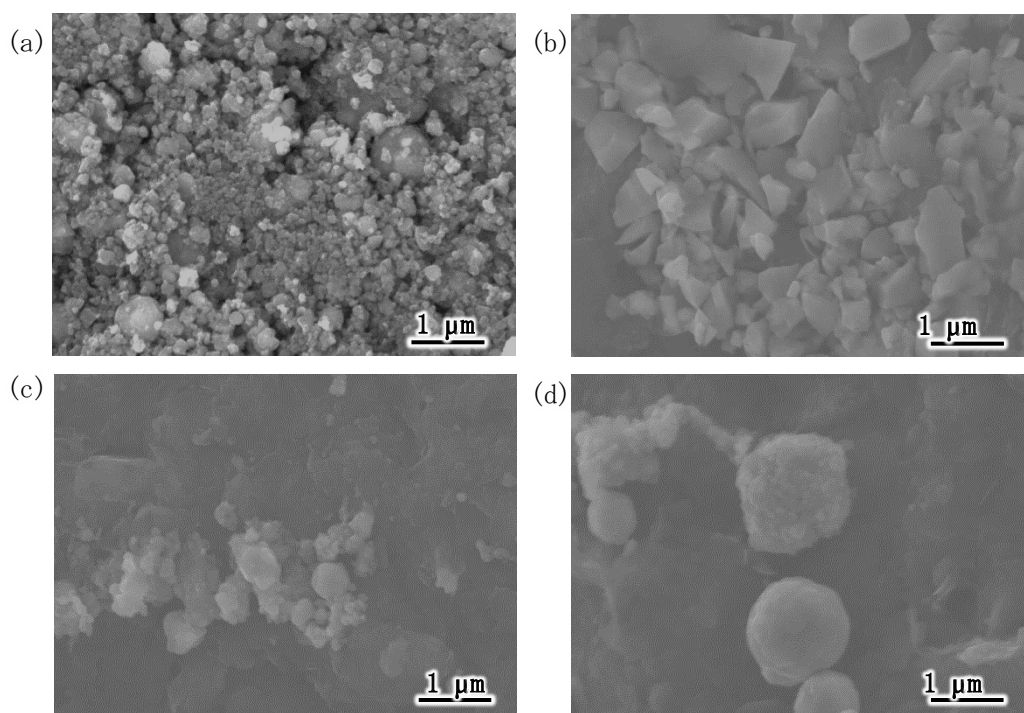


図 3. 1. 2-1 FE-SEM 画像：粒径 (a) $18\ \text{nm}$ 、(b) $45\sim65\ \text{nm}$ 、(c) $100\ \text{nm}$ 、(d) $2\sim3\ \mu\text{m}$

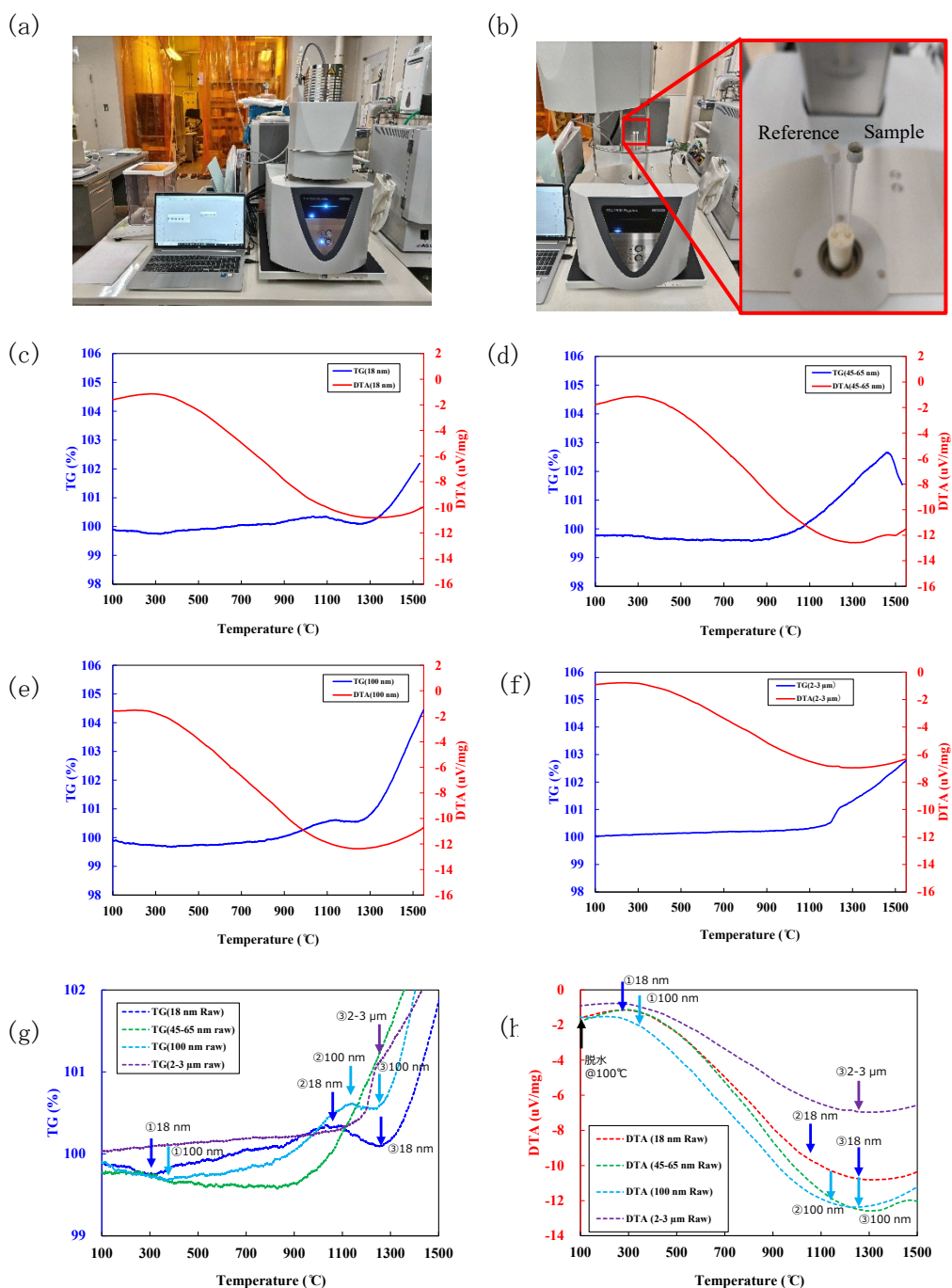


図 3.1.2-2 TG-DTA 測定装置 (a), (b) と TG-DTA 測定結果
 粒径 (c) 18 nm、(d) 45~65 nm、(e) 100 nm、(f) 2~3 μm、(g) TG まとめ、(h) DTA まとめ

そこで、既に報告されている SiC ナノ粒子表面を熱処理により酸化し、表面酸化膜 SiO_2 をエッチングする手法[1]を適用し、平均粒径 18 nm の SiC ナノ粒子からより微細なナノ粒子を調製した。まず、ナノ粒子表面の酸化条件を探索した。図 3.1.2-3 に SiC ナノ粒子の TEM 画像を示す。700 °C、2 時間大気中で酸化処理を行ったところ、酸化膜約 3 nm (原料粉末: 約 2 nm) が形成された。このナノ粒子を水酸化カリウム水溶液 (30 wt%) で 2 時間エッチングを行った。そこで、酸化、エッチングによる微小化処理後の SiC ナノ粒子において、エックス線光電子分光 (XPS) にて結合状態を評価した。図 3.1.2-4 に示すように、

原料粒子 (18 nm) は、Si-C と Si-O のピークが観測され、SiC ナノ粒子表面が酸化していることを示唆している。その後、熱処理により酸化すると Si-C のピークのみ観測された。このことから、原料粒子と比較し、大気中熱処理により表面から SiO₂ が生成されたことが明らかとなった。一方で、更にこの粒子の酸化物をエッチングすることにより、Si-C のピークのみ観察された。このことから、ナノ粒子表面の酸化物を除去した SiC ナノ粒子が得られた。しかしながら、顕著な粒子の微細化は TEM 画像からは確認できなかった。一方、動的光散乱法 (DSL, ZETASIZER Pro, Malvern Panalytical) により粒度分布を測定したところ、原料粒子の平均粒径は 23 nm、微小化処理後の粒子の平均粒径は 12 nm となり、表面酸化・エッチングプロセスにより微小化されたことが明らかとなった。

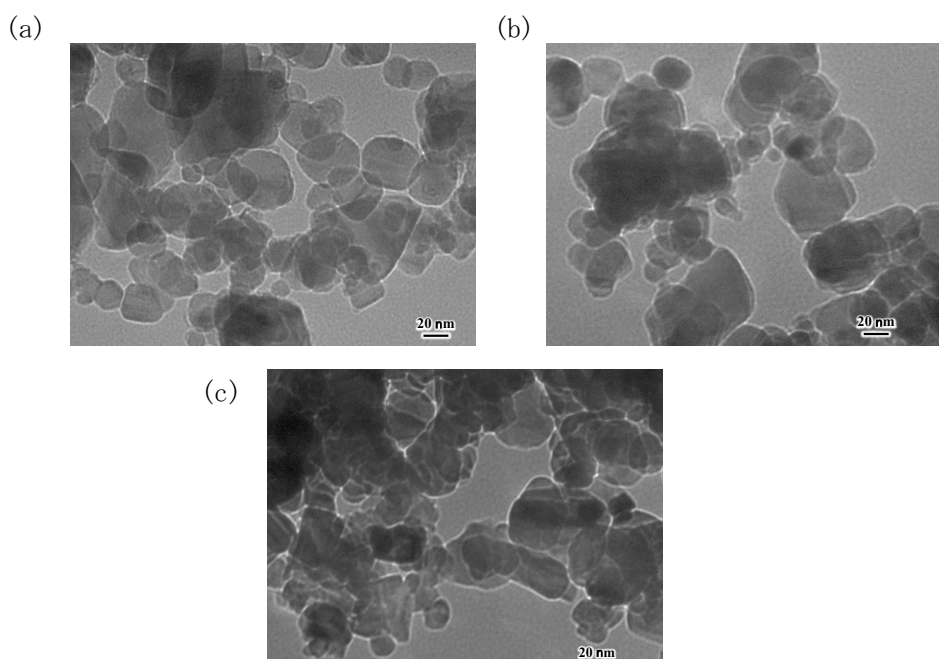


図 3.1.2-3 ナノ粒子の TEM 画像
(a) 原料粉末、(b) 酸化処理、(c) エッチング処理

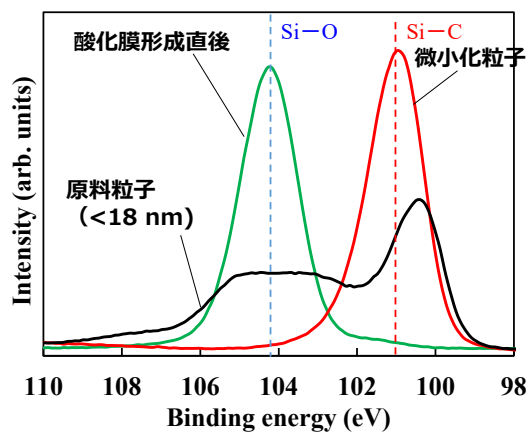


図 3.1.2-4 ナノ粒子の酸化・エッチング処理による結合評価

そこで、平均粒径 18 nm の SiC ナノ粒子の微小化前後の TG-DTA 測定を行った。結果を図 3.1.2-5 に示す。微小化により 300～500 °C で重量は低下し、吸熱反応が生じた。このことは表面が SiO₂ へ酸化し、昇華し、500 °C 以上の重量増加は SiO₂ への酸化によるものと考えることができる。微細化処理なしの原料粉末と比較し、重量変化は大きく比表面積の増加による高い熱分解特性を示唆している。これらのナノ粒子サイズの TG-DTA 測定結果から、粒径<18 nm 以下ではサイズ効果が見られ、粒径が小さくなるほどよりその効果は顕著になることが明らかとなった。

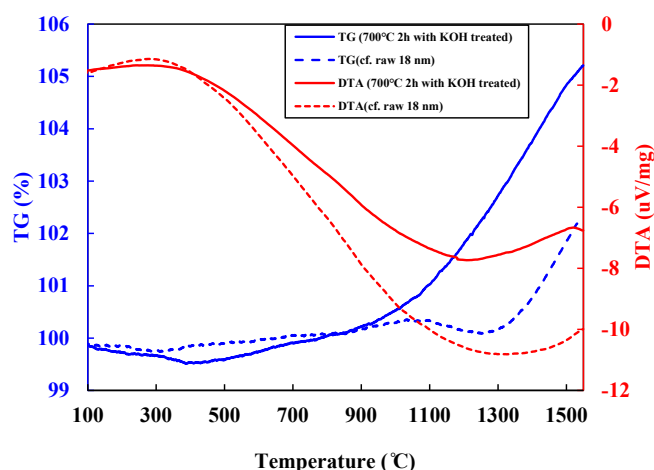


図 3.1.2-5 粒径 18 nm の微細化粒子の TG-DTA 測定結果

Si/C 混合ナノ粒子ペーストを用いた反応焼結における融点降下の可能性探索のため、Si (<100 nm) と C (<100 nm) の混合粉 (50:50) の TG-DTA 測定を行った。図 3.1.2-6 に結果を示す。1560 °C の昇温中に顕著な質量変化はなく、Si の酸化に起因する示差熱測定結果からわずかな酸化が見て取れる。この結果は、ナノ粒子のサイズ効果による反応焼結は 1560 °C の温度域では生じないことを示唆している。この結果は、SiC ナノ粒子でも 100 nm 程度ではサイズ効果が表れなかった結果からも妥当と考えられる。

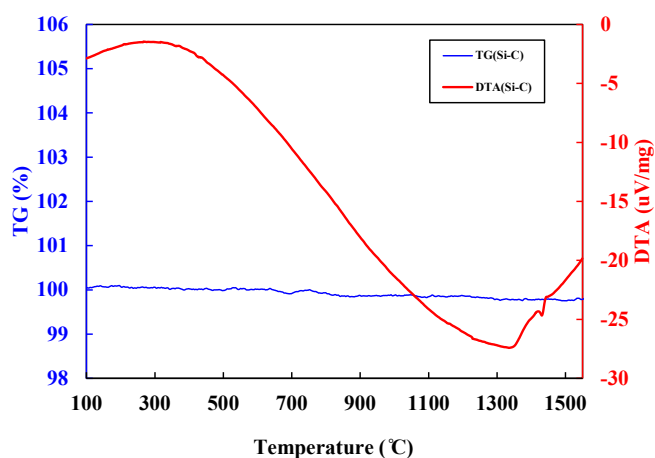


図 3.1.2-6 Si/C 混合ナノ粒子の TG-DTA 測定結果

(2) ペースト調製

令和 6 年度は、令和 5 年度の調製条件とフェムト秒レーザ焼結結果から、異なる粒径の SiC を用い、分散剤との重量比が等しい 3 種類のペーストを調製した。ペーストの調製には分散剤を用いて凝集を抑制し、混合には超音波ホモジナイザを用いた。

表 3.1.2-1 に混合条件を示す。SiC ナノ粒子は、粒径<18 nm、<100 nm、<18 nm と<100 nm の混合粉末を用い、それぞれ分散剤であるエチレングリコールと PVP を用いて凝集を抑制し、超音波ホモジナイザを用いて混合した。図 3.1.2-7 に調製したナノ粒子ペーストと塗布後の写真を示す。分散安定性に優れ、膜厚約 4 μm の膜塗布に成功した。

表 3.1.2-1 3 種類の SiC ナノ粒子ペーストの混合条件

	SiC ナノ粒子 (wt%)	エチレングリコール (wt%)	PVP (wt%)
SiC (粒径<18 nm)	30.0	47.3	22.7
SiC (粒径<100 nm)	35.0	43.9	21.1
SiC (粒径<18 nm & <100 nm)	18 nm : 100 nm = 16.3 : 16.3	45.5	21.9

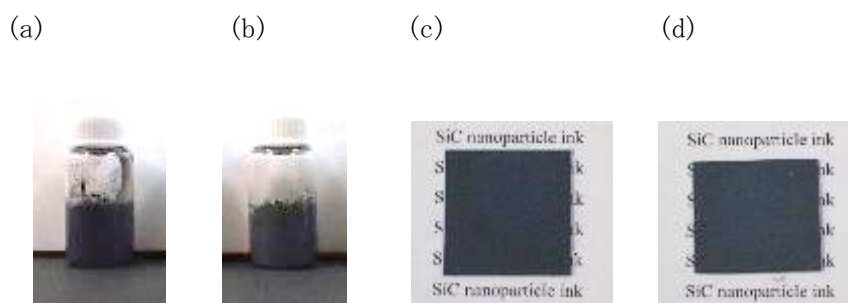


図 3.1.2-7 粒径(a)<18 nm と(b)<100 nm のナノ粒子ペーストと(c, d)それらの塗布写真

Si/C 混合ナノ粒子ペーストの調製は、Si ナノ粒子（平均粒径<100 nm）16.3wt%、ナノカーボン（<100 nm）6.9 wt%、エチレングリコール 54.2 wt%、PVP22.6 wt%を混合して調製した。SiC ナノ粒子と同様調製可能であった。本ペーストは、3.3.1 レーザ照射時の雰囲気制御と描画特性評価の、Ar ガス雰囲気下の実験に用いた（P.31. 図 3.3.1-2）。

ナノ・マイクロ混合粒子の調製は表 3.1.2-2 に示す条件を用いた。ナノ・マイクロ粒子の混合比により、分散剤の比を調整した。これらの描画特性評価については、3.3.1（図 3.3.1-3）に用いた。

表 3. 1. 2-2 3 種類の SiC ナノ・マイクロ混合粒子ペーストの混合条件

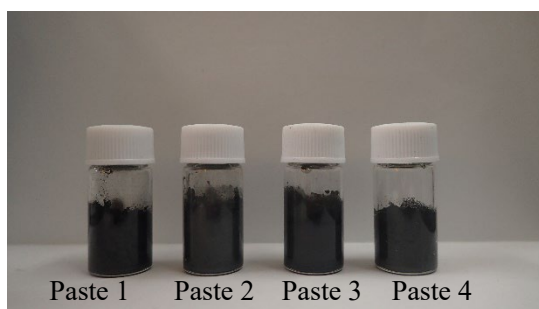
	マイクロ粒子 (wt%)	ナノ粒子 (wt%)	エチレングリ コール (wt%)	PVP (wt%)
SiC (25:75)ペースト	33.7	11.3	37.1	17.9
SiC (50:50)ペースト	20.0	20.0	40.5	19.5
SiC (75:25)ペースト	9.2	27.8	42.5	20.5

微小化粒子も含めた4種類の異なる粒径からなるペーストを調製した。ペーストの調製には分散剤を用いて凝集を抑制する。混合は、超音波ホモジナイザを用いた。表3. 1. 2-3にそれぞれのペーストの混合比を示す。比較のため、平均粒径18 nm (Paste 1)、100 nm (Paste 2) と、1:1混合ペースト (Paste 3)、平均粒径18 nmの微小化ペースト (Paste 4) を調製した。調製したナノ粒子ペーストとガラス基板へスピンコートしたペースト写真を図3. 1. 2-8に示す。いずれのペーストも分離することなく調製でき、基板へも均質に塗布された。

表 3. 1. 2-3 各種ペーストの混合比

Material	Paste 1	Paste 2	Paste 3	Paste 4
SiC NPs (18 nm)	30.0 wt. %		16.3 wt. %	
SiC NPs (100 nm)		35.0 wt. %	16.3 wt. %	
SiC NPs (18 nm miniaturization)				35.0 wt. %
EG	47.3 wt. %	43.9 wt. %	45.5 wt. %	43.9 wt. %
PVP (Mw~10、000)	22.7 wt. %	21.1 wt. %	21.9 wt. %	21.1 wt. %

(a)



(b)

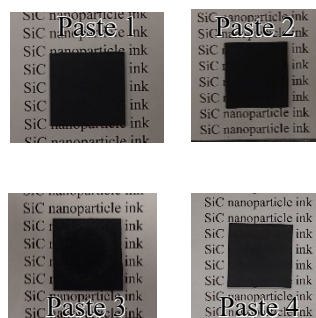


図 3. 1. 2-8 TG-DTA 測定結果

(a) 各種ナノ粒子ペーストと、(b) 塗布後の写真

SiC ナノ粒子と分散剤の体積比を一定とし、異なる粒径からなる SiC ナノ粒子ペーストを調製した（表 3.1.2-4）。ペースト 4 種類について、粒径 18 nm の SiC ナノ粒子と 100 nm のナノ粒子の割合をそれぞれ 1:0, 0:1, 1:1, 3:1 としたときのペーストを Paste 18、Paste 100、Paste (1:1)、Paste (3:1) と定義した。これらの熱伝導率を評価したところ 18 nm 粒子の割合が多いほど熱伝導率は低下した（図 3.1.2-9）。これは、粒界の増加により熱抵抗が増加したことに起因していると考えられる。更に、調製したペーストを用いたレーザ焼結において熱影響部を評価するため、18 nm ナノ粒子と蛍光材料ローダミン B を混合した（表 3.1.2-5）。ローダミン B は加熱により蛍光失活し、熱影響領域を観察することができる。観察結果は 3.3.2 に示す。

表 3.1.2-4 分散剤割合を一定としたペーストの調製

Material	Paste 18	Paste 100	Paste (1:1)	Paste (3:1)
SiC NPs (18 nm)	34.0 wt. %		17.0 wt. %	25.5 wt. %
SiC NPs (100 nm)		34.0 wt. %	17.0 wt. %	8.5 wt. %
EG	44.6 wt. %	44.6 wt. %	44.6 wt. %	44.6 wt. %
PVP (Mw~10, 000)	21.5 wt. %	21.5 wt. %	21.5 wt. %	21.5 wt. %

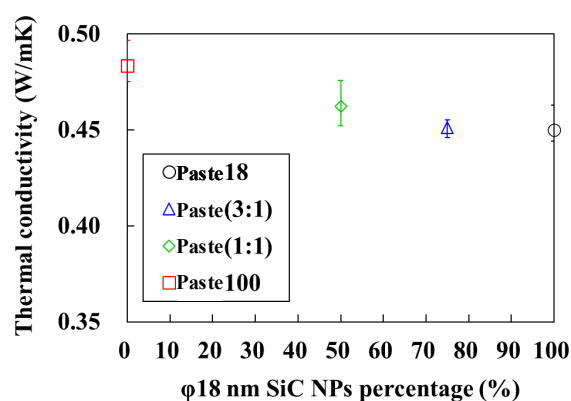


図 3.1.2-9 18 nmSiC ナノ粒子の割合と熱伝導率の関係

表 3.1.2-5 熱影響評価用蛍光色素混合ペーストの調製

Concentration of SiC NP fluorescence Paste	Paste 18_RhB	Paste (1:1) _RhB
SiC nanoparticles (NPs) (wt.%) (Particle size < 18 nm)		16.9
SiC nanoparticles (NPs) (wt.%) (Particle size < 100 nm)	33.9	16.9
Rhodamin B (wt.%)	0.25	0.25
Ethylene glycol (EG) (wt.%)	44.5	44.5
Polyvinylpyrrolidone (wt.%) (PVP, M_w 10,000)	21.4	21.4

参考文献

- [1] S. Alekseev, E. Shamatulskaya, M. Volvach, S. Gryn, D. Korytko, I. Bezverkhy, V. Iablokov, and V. Lysenko, “Size and Surface Chemistry Tuning of Silicon Carbide Nanoparticles,” *Langmuir*, 33 (2017) 13561.

3.2 DEM-CFD によるナノ・マイクロ粒子混合系のレーザ焼結解析（再委託先：原子力機構）

3.2.1 DEM によるマイクロ粒子の充填予測【R4】

レーザ照射下におけるナノ粒子の溶融シミュレーションに資するため、DEM（個別要素法）で、マイクロ・ナノ粒子混合物の配置モデルを構築した。3.1 ナノ・マイクロ粒子混合ペーストの調製の実験条件設定にフィードバックするために、マイクロ・ナノ粒子の粒径比や体積比に応じた混合物の空間充填率を予測するモデルを構築した。

3.2.2 DEM-CFD によるフェムト秒レーザ焼結における低融点現象解析【R5-R6】

【R5】

令和4年度に実施したDEMによる充填予測手法を用いて、マイクロ粒子間の間隙にナノ粒子を充填し、CFDによりレーザ照射で生じるナノ粒子の溶融、熱拡散、密度変化を解析した。限定された解析領域において、溶融ナノ粒子及び周囲の空隙を模擬的な気液混相の流体として置換する解析手法を整備した。

【R6】

令和6年度は、溶融ナノ粒子を置換した模擬流体とマイクロ粒子の相互作用をCFDにより解析するとともに、マイクロ粒子間相互作用をDEMで取り扱うことで、マイクロ粒子の再配置を解析した。レーザ照射によるナノ・マイクロ混合粉末収縮挙動を解析可能なDEM-CFDカップリング解析手法を構築し、3.3の実験データにより解析手法の検証を行った。以下に結果を記載する。

(1) DEM-CFD による密度変化解析モデルの構築

① DEM によるマイクロ・ナノ粒子の充填モデルの構築

令和5年度までのDEMによるマイクロ・ナノ粒子の充填モデルの検討で、従来のCPUコアによる並列（SMP並列）計算では時間がかかりすぎるため、GPGPU(General Purpose GPU)を用いたDEM解析を行い、従来のSMP並列との比較を行った。汎用三次元熱-流体解析ソフトウェアである米国Flow Science社FLOW-3Dを用いた。

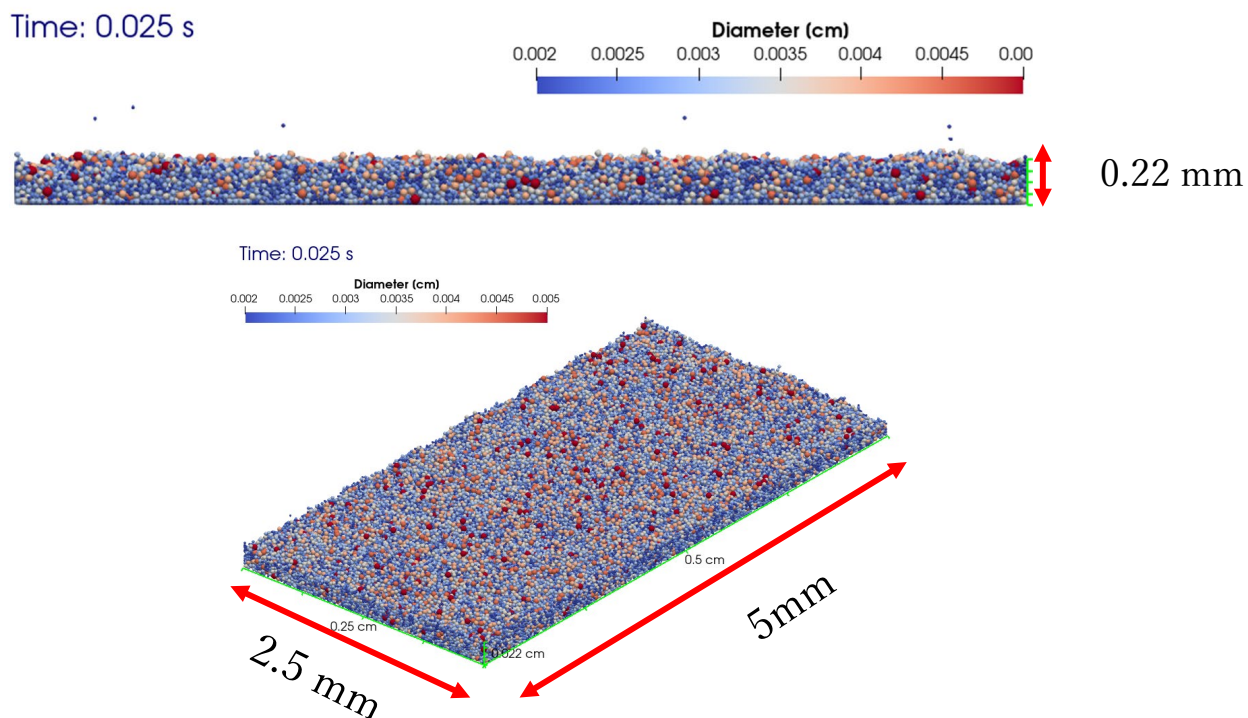


図 3. 2. 2-1 解析サイズ (SMP 並列計算結果)

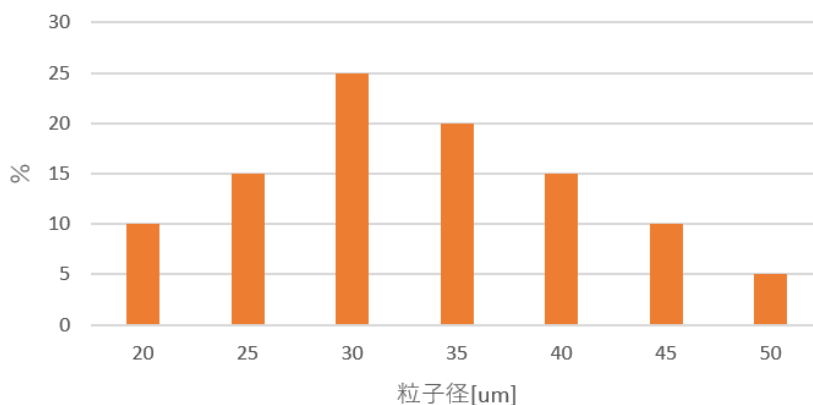


図 3. 2. 2-2 粒子径分布

図 3. 2. 2-1 の解析領域に図 3. 2. 2-2 の粒子径分布を持たせた粒子を降らす解析を SMP 並列ソルバならびに GPGPU ソルバにて実行した。GPGPU の解析結果は図 3. 2. 2-3 のようになり、SMP 並列と同等の結果を得られた。計算時間を表 3. 2. 2-1 に示す。GPGPU は SMP 並列と比べて約 50 倍速かった。

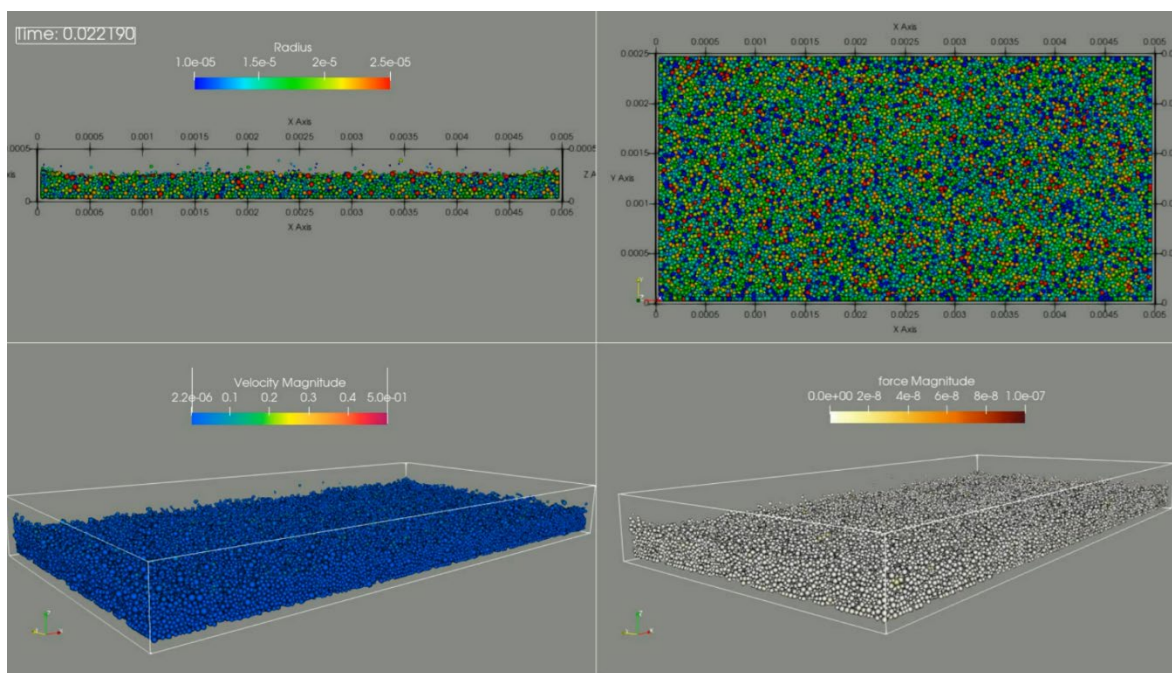


図 3.2.2-3 GPGPU ソルバによる計算結果

表 3.2.2-1 計算時間の比較

	環境	計算時間
SMP 並列	Core i5-14600K 3.50GHz 6 core 並列	24 分 27 秒
GPGPU	Nvidia RTX 4060	28 秒

次に GPGPU ソルバを用いて図 3.2.2-4 の DEM 計算を行い、CFD 計算用のモデルを作成した。

DEM により、実験と同等の体積比率として、100 nm と 18 nm の粒子を空間にそれぞれ 15.8 vol%程度に分布させた。DEM の充填領域は、 $2 \times 2 \times 2 \mu\text{m}$ の領域とした。CFD 解析時には解析負荷を低減させるため 1/2 モデルとした。また、Z 方向の上限値は、 $2 \mu\text{m}$ より 50 nm 分大きくとっている。

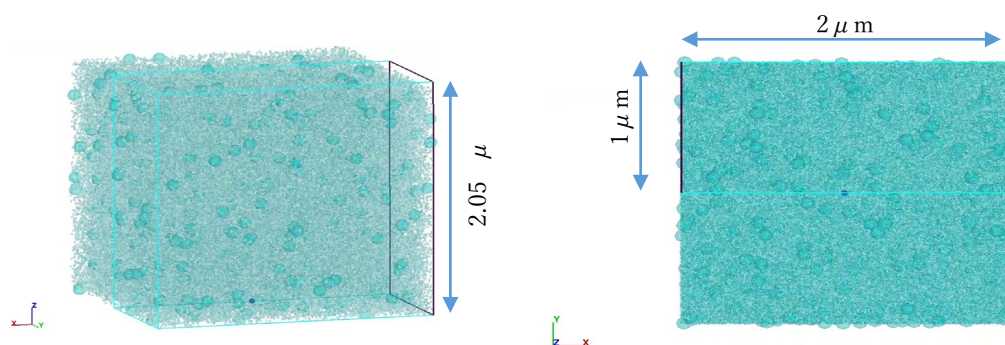


図 3.2.2-4 CFD 計算用のモデル

② DEM-CFD モデルの構築

模擬流体とマイクロ粒子の相互作用及びマイクロ粒子間相互作用を設定し、マイクロ粒子の再配置による解析領域の密度変化を計算できるモデルとした。

まず図 3.2.2-5 に示すメッシュを作成した。計算時間を考慮しメッシュサイズは 6 nm とし、総セル数は 19,018,962 セルとなった。

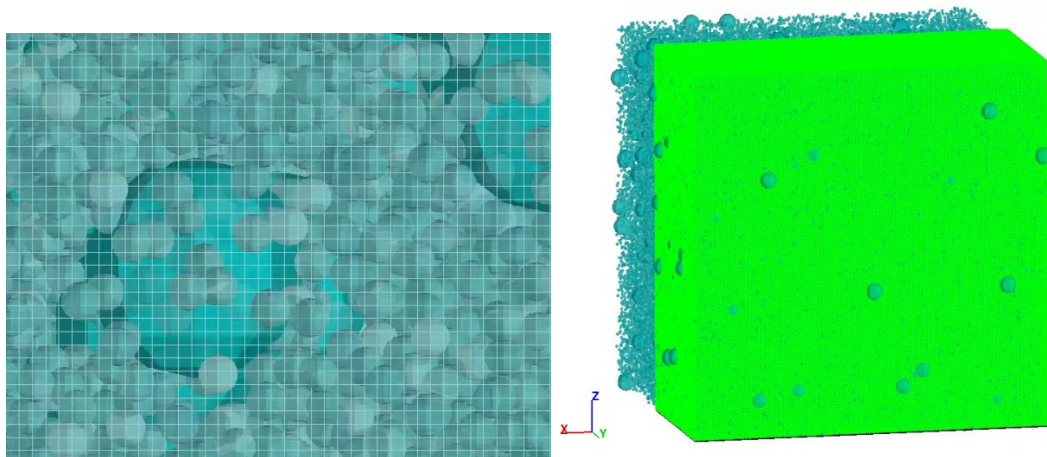


図 3.2.2-5 DEM-CFD モデルのメッシュイメージ

(2) レーザ照射における溶融、熱拡散、密度変化の解析

(1)②で作成した CFD 計算用のモデルを用いて図 3.2.2-6 に示すレーザ照射による温度分布を予測するモデルを構築した。

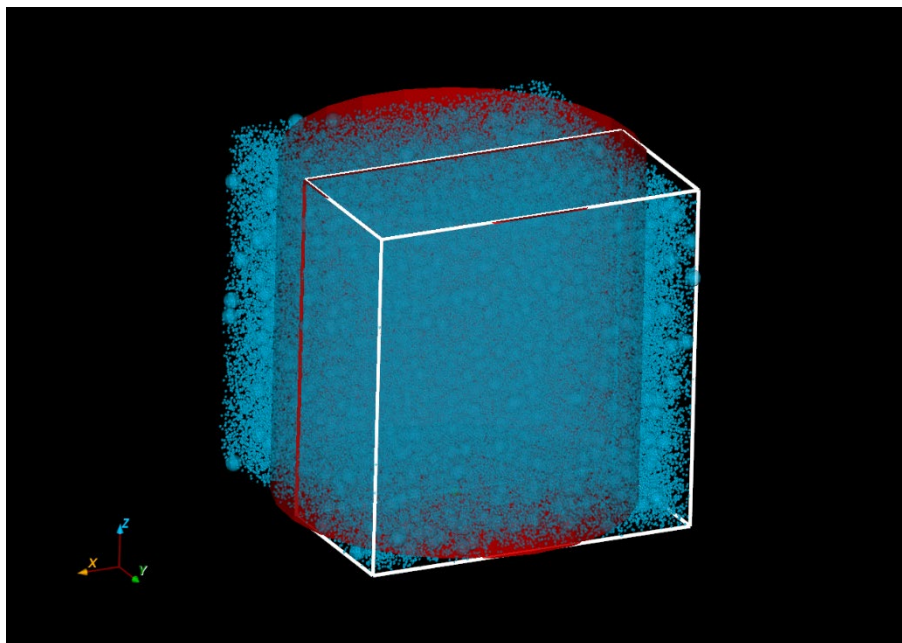


図 3.2.2-6 レーザ照射による温度分布を予測するモデル

① 検証用のレーザ照射実験データ

3.1 で実施するレーザ照射実験において用いる焼結用レーザの諸元を表 3.2.2-2 に示す。これに加えて、SiC 粉末の特性として表 3.2.2-3 に示すデータを用いて、レーザ照射温度

解析モデルを構築した。

表 3. 2. 2-2 レーザ諸元

Laser writing conditions	
Laser wavelength	515 nm
Pulse duration	256 fs
Repetition frequency	10 MHz
Numerical aperture of objective lens	0.30
Spot diameter	2.1 μm
Pulse energy	1.02-2.56 nJ
Scanning speed	1, 5, 10 mm/s

表 3. 2. 2-3 SiC 物性

密度	3.12 g/cm ³
比熱	6.7 $\times 10^6$ erg/g/K
熱伝導率	2.55 $\times 10^6$ erg/cm/s/K

② レーザ透過モデル

本解析モデルでは計算時間の短縮のため、式 3. 2. 2-1 で示すランベルトベール則に従って、粉末床内でレーザ光強度が減衰するモデルを適用することとした。

$$I = I_0 \exp(-\alpha l) \quad (\text{式 3. 2. 2-1})$$

3. 1 で実施するレーザ照射実験においては、表 3. 2. 2-2 に示したレーザ条件にて、粉末床の深さ 4 μm において、レーザ光強度が約 90 %減衰するという経験則が得られている。そこで、本モデルに適用する減衰定数 α 等のパラメータ値を式 3. 2. 2-2～4 のように定めた。これにより、得られる透過深さとレーザ光エネルギーの関係は、図 3. 2. 2-7 に示すようになる。

$$I_0 = 100 \quad (\text{式 3. 2. 2-2})$$

$$l = 0.0 \sim 4. \text{e-}4 \text{cm} \quad (\text{式 3. 2. 2-3})$$

$$\alpha = 5756.47 \quad (\text{式 3. 2. 2-4})$$

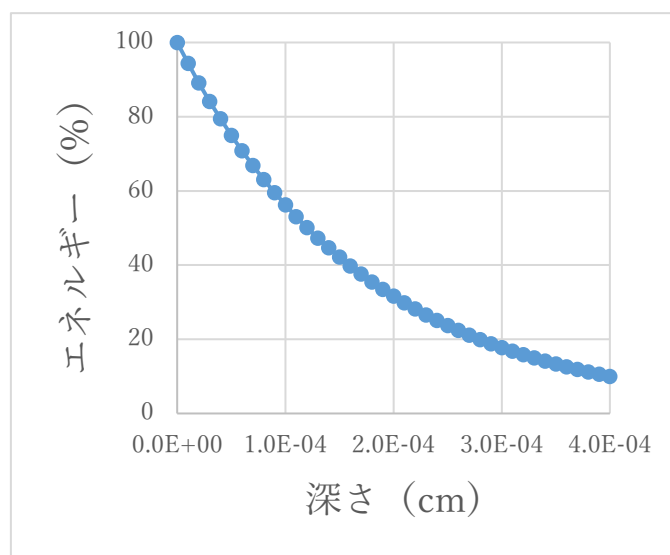


図 3.2.2-7 レーザ透過深さとレーザー光エネルギー

③ レーザ照射解析 (1 パルス)

レーザー透過モデルならびに与えたパラメータにおいて 1 パルスの照射解析を行った。

パルスレーザーの照射している時間 (256 fs) に絞った解析とした。表 3.2.2-2 レーザ諸元によるパルスレーザーの出力及びレーザー透過モデルにより粉末床に取り込まれたエネルギーは、それぞれ図 3.2.2-8 及び図 3.2.2-9 のように計算された。このエネルギーを、図 3.2.2-6 に示したレーザー照射による温度分布を予測するモデルに与えた結果、図 3.2.2-10 に示すように、レーザー照射による粉末床の温度分布が得られた。フェムト秒レーザー 1 パルスの照射により、室温から部分的に 100 °C 程度まで温度上昇することが示唆された。

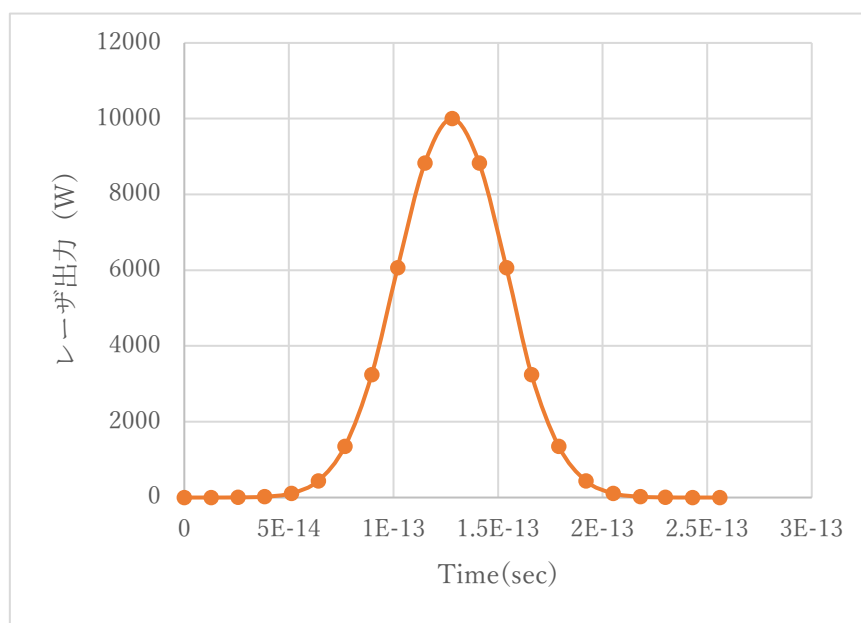


図 3.2.2-8 パルスレーザーの出力 (1 パルス)

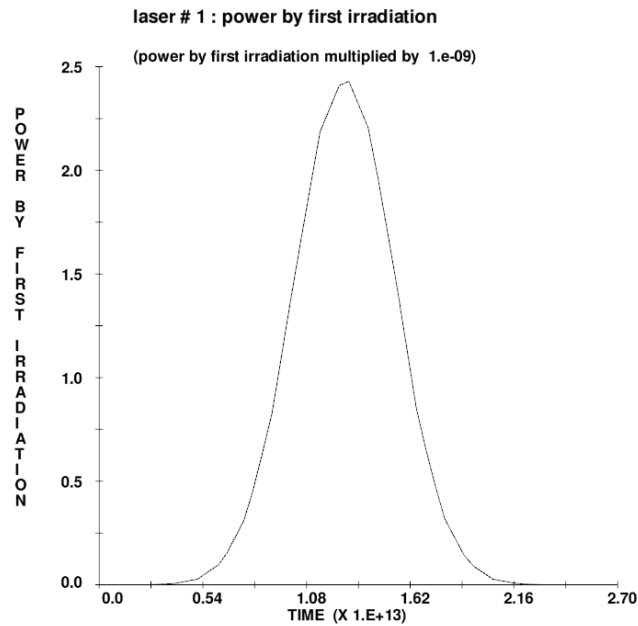


図 3. 2. 2-9 レーザ透過モデルにより粉末床に取り込まれたエネルギー（1 パルス）

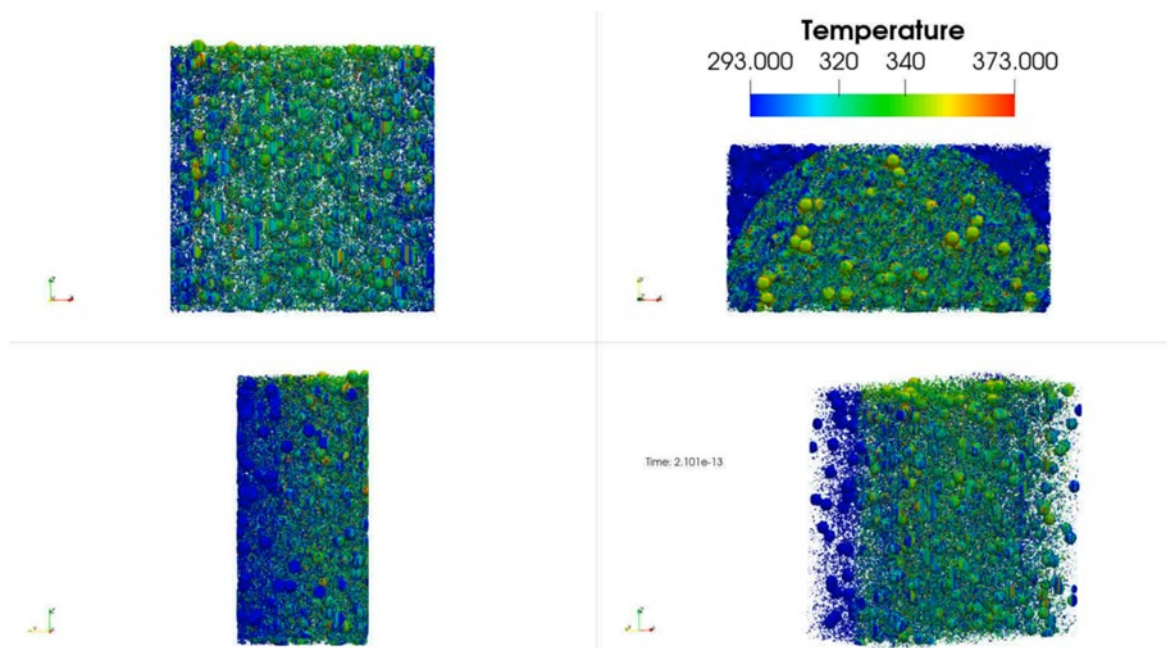


図 3. 2. 2-10 照射による粉末床の温度分布（K, 1 パルス）

④ レーザ照射解析（10 パルス）

レーザ透過モデルならびに与えたパラメータにおいて 10 パルスの照射解析を行った。図 3. 2. 2-11 に示すように、256 fs で 1 パルスを照射することを繰り返し、合計 10 パルス分のエネルギーを粉末床に与えた。粉末床に取り込まれたエネルギーを図 3. 2. 2-11 に示す。このエネルギーを、図 3. 2. 1-6 に示したレーザ照射による温度分布を予測するモデルに与えた結果、図 3. 2. 1-13 に示すように、レーザ照射による粉末床の温度分布が得られた。フェムト秒レーザ 10 パルスの照射により、573 K までの表示では温度飽和する部分が現れ

た。そこで、別視点にて、500 °Cまでの温度分布に変換して図 3.2.2-14 に示す。10 パルス分を連続で照射したが、温度は部分的に 500 °C程度までしか上昇しなかった。SiC の熔融温度は、2700 °C以上になるのでパルスでの照射では計算が難しい。100 nm と 18 nm の粒子が空間に 15.8 vol%程度に分布していることに加え、時間が非常に短いため熱伝導での熱の広がりなどは確認できなかった。

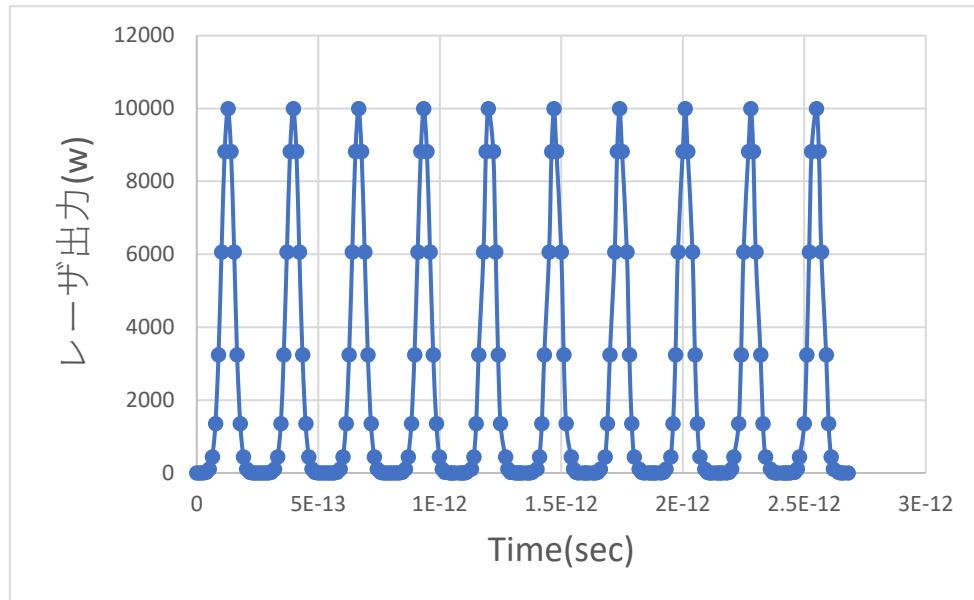


図 3.2.2-11 パルスレーザーの出力（10 パルス）

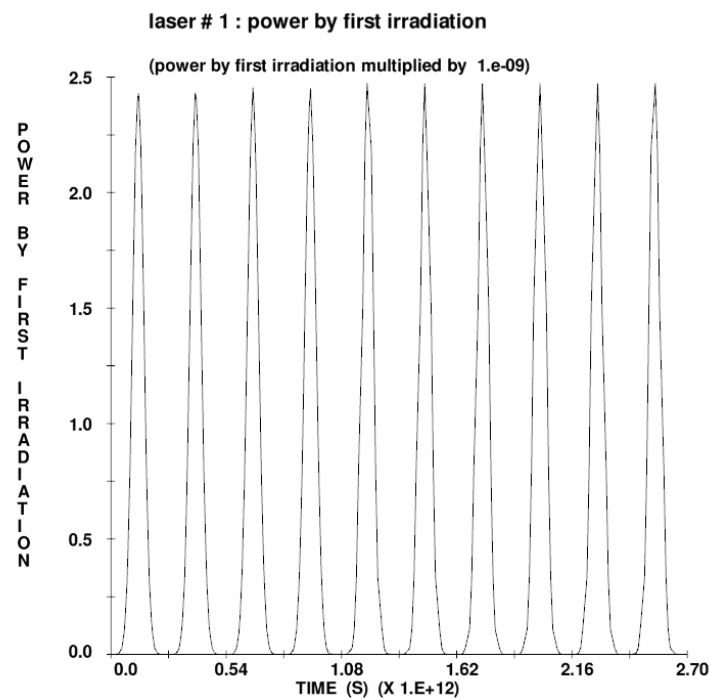


図 3.2.2-12 レーザ透過モデルにより粉末床に取り込まれたエネルギー（10 パルス）

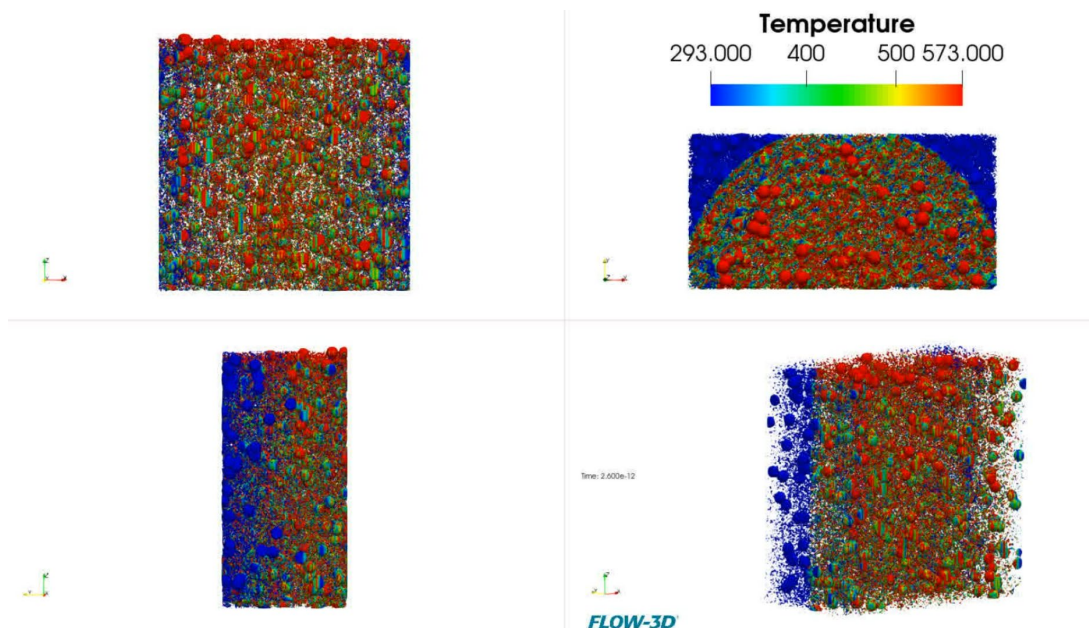


図 3.2.2-13 照射による粉末床の温度分布 (K, 10 パルス)

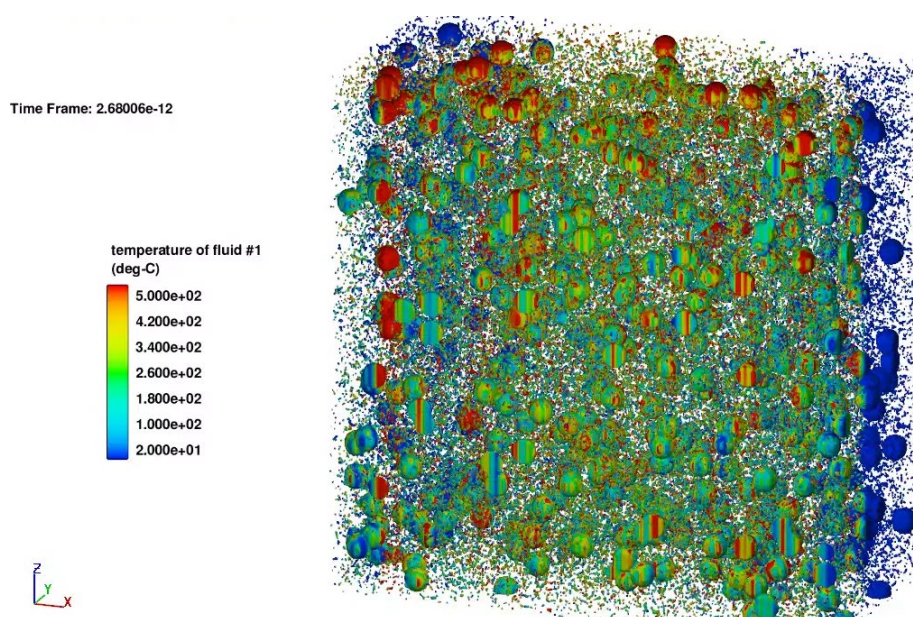


図 3.2.2-14 照射による粉末床の温度分布 (°C, 10 パルス, 別視点)

(3) パルスから平均出力での照射

① 18nm 粉末床を置き換える模擬流体の熱伝導率の設定

パルスレーザとして照射するためには、256 fs を 10 分割程度の時間幅 (delt) を設定する必要があるため複数パルスの照射が難しい。そのため、平均出力を使用して delt を大きくとる方法で解析を実施した。

18nm 粒子は、パルスレーザ照射によって粒子間のエチレングリコールが蒸発して最密充填として存在するということで模擬流体を仮定し、熱伝導解析モデルを作成した。平均出力は、 2.56×10^{-2} W となる。解析終了時間は、温度が定常となる 2×10^{-8} 秒までとした。18 nm の粉末床からなる解析モデルを図 3.2.2-15 に記載した。

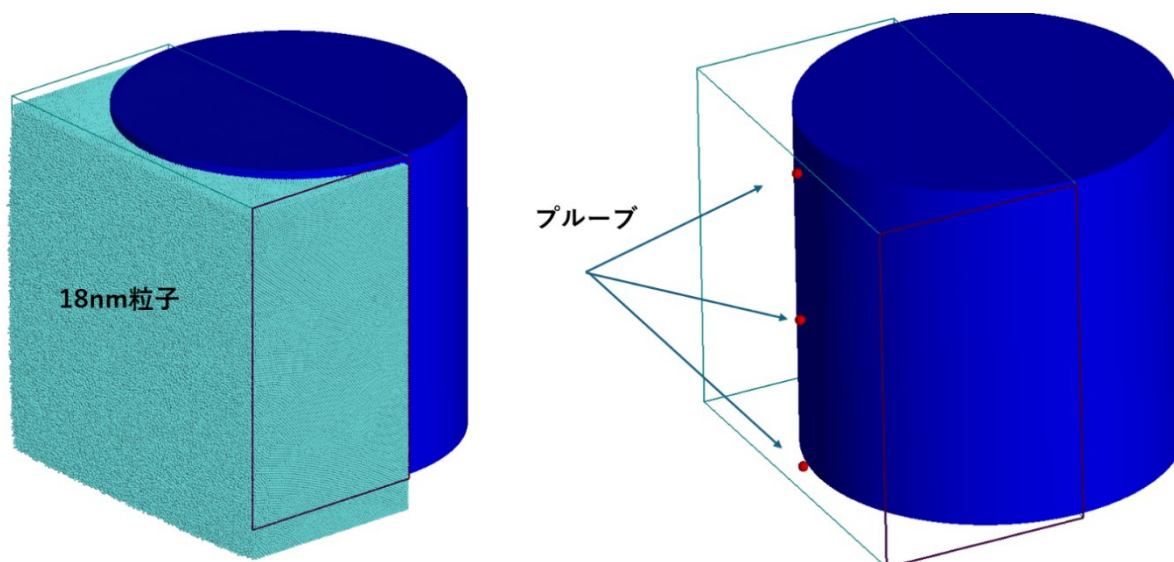


図 3.2.2-15 18 nm 粉末床の熱伝導率解析モデル

青色の部分はコンポーネントを使用してレーザーのスポットを模擬した。設定した温度は 1000 °Cとし、深さ方向に 3 点配置したプローブ（温度計測点）で温度を計測して 18 nm 粉末床と模擬流体の温度上昇の差を確認した。

模擬流体熱伝導モデルは 18nm 粒子を流体に置き換えたモデルとし、熱伝導率を求めた。熱伝導率の推定には、熱拡散距離を使用して求めた値を使用した。

求められた熱伝導率は約 22 W/m・K となった。図 3.2.2-16 に 18 nm 粉末床及び模擬流体の温度上昇図を記載した。

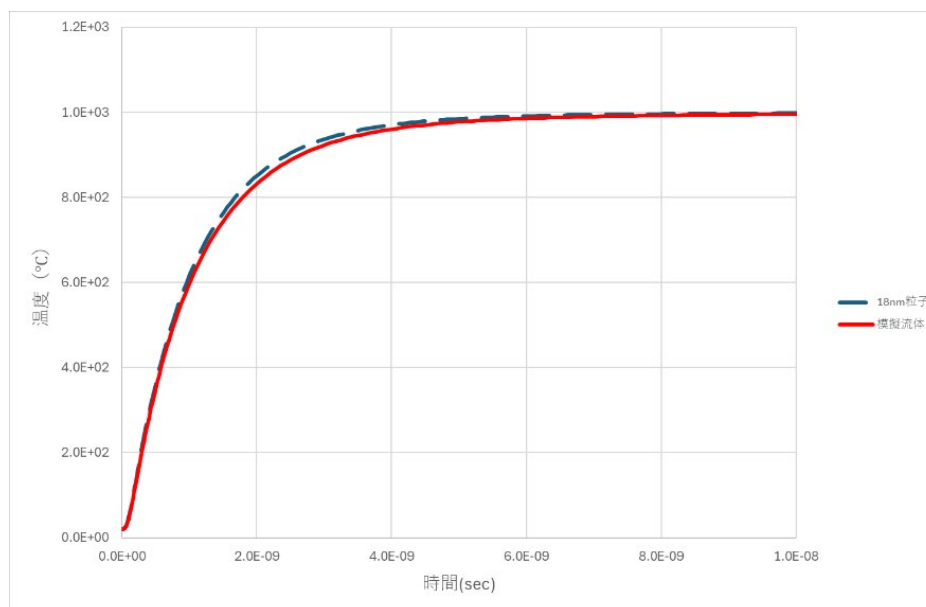


図 3.2.2-16 18 nm 粉末床（緑点線）及び模擬流体（赤実線）の温度上昇

② 18 nm 粉末床を置き換える模擬流体の比熱の設定

模擬流体の熱伝導率は①で求めたため、レーザーを照射した際の温度上昇を 18 nm 粉末床モデルと模擬流体モデルで検証した。

18 nm 粉末床モデルでは最密充填したモデルとしているが、模擬流体は完全充填状態のため、温度の上昇過程が異なる。そのため模擬流体の比熱を空隙率分の調整を行った。

18 nm 粉末床モデルの充填率は凡そ 0.75（空隙率 0.25）程のため、表 3.2.2-3 に示した SiC 物性を参考に、模擬流体の比熱を $893 \text{ J}/(\text{Kg}\cdot\text{K})$ とした。

18 nm 粉末床モデルと模擬流体のレーザ照射時の温度上昇を比較したグラフを図 3.2.2-17 に記載した。さらに、 1×10^{-6} 秒時の温度計測点 3 点（流体領域を 3 分割）の比較を行った結果を表 3.2.2-4 に記載した。

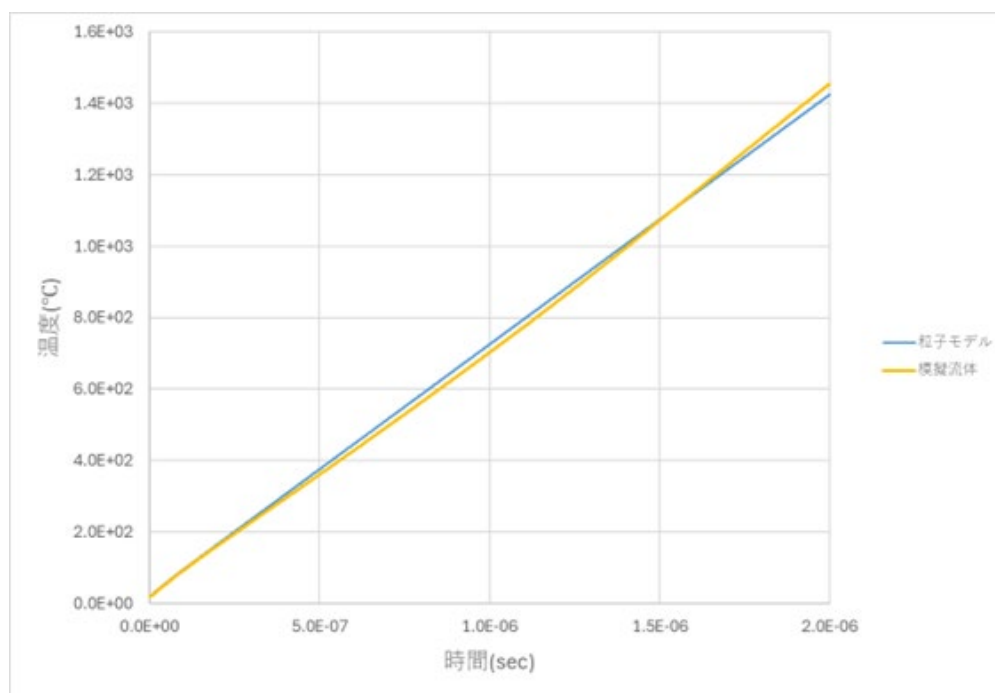


図 3.2.2-17 18 nm 粉末床（水色）及び比熱調整した模擬流体（橙）のレーザ照射時の温度上昇

表 3.2.2-4 温度計測点比較（℃）

計測点	18nm 粉末床	模擬流体	温度差（誤差%）
上部（下端から $1.9 \mu\text{m}$ ）	1144.9	1149.8	-4.85（-0.42%）
中間部（下端から $1.0 \mu\text{m}$ ）	1136.0	1126.1	9.91（0.88%）
下部（下端から $0.1 \mu\text{m}$ ）	1127.8	1102.7	25.07（2.27%）

流体表面では粒径の影響があり 18 nm 粉末床モデルの方が温度が低い。他方で、レーザの減衰の影響のため、下端では模擬流体の方が低くなっている。誤差で考えると最大で 2.3 % なので粒子モデルを模擬流体で置き換えて解析を行うことが可能と判断した。

(4) レーザの移動を含めたレーザ照射解析

模擬流体を使用することによりメッシュサイズを大きくとれるため、以下の 3 ケースの解析を行った。解析は熱伝導解析とした。

① 模擬流体モデル（18nm 粒子モデルの代用）

② 100nm 粒子・模擬流体混合モデル

③ 100nm 粒子モデル

解析領域は、照射部 X:10 μm 、Y:5 μm 、Z:4 μm とした。また、メッシュサイズは 50 nm 均一としている。またレーザーの対面側にプローブ（温度計測点）を 3 点設けている。

照射部の外側領域に熱拡散領域として 25 μm の領域を設定した

照射解析領域が大きくなっているにも関わらず、総セル数は 982801 セルとなり、粒子モデルと比較して約 1/20 とすることができた。モデル外観を図 3. 2. 2-18 に示す。

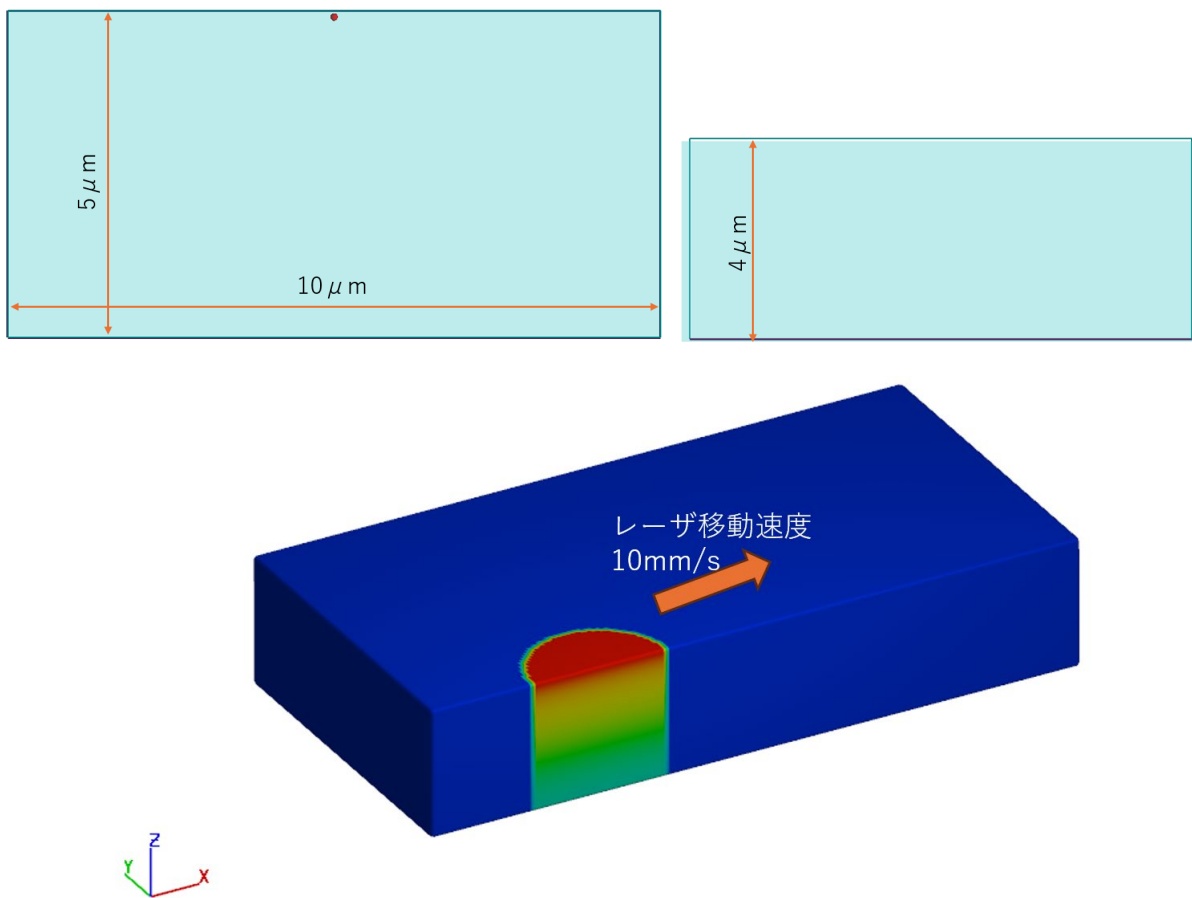


図 3. 2. 2-18 レーザの移動を含めたレーザー照射解析モデル

① 模擬流体モデル（18nm 粒子モデルの代替）

模擬流体モデルに平均出力を使用して 5.0×10^{-4} 秒まで解析を行った。解析モデルを図 3. 2. 2-19 に示す。また、図 3. 2. 2-20 に最終時間の温度分布を示す。前述のように、模擬流体の熱伝導率、比熱はともに 18 nm 粉末床を模擬できているが、温度上昇は 200 $^{\circ}\text{C}$ に留まっている。フェムト秒レーザーを平均出力に置き換えたことに起因している可能性がある。

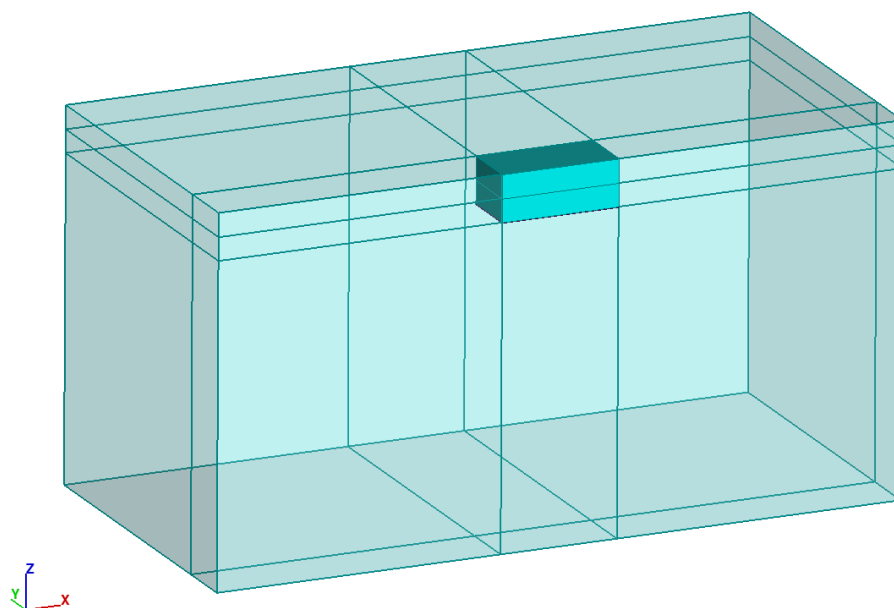


図 3. 2. 2-19 模擬流体モデル（18 nm 粒子モデルの代替）

Time Frame: 5.00008e-04

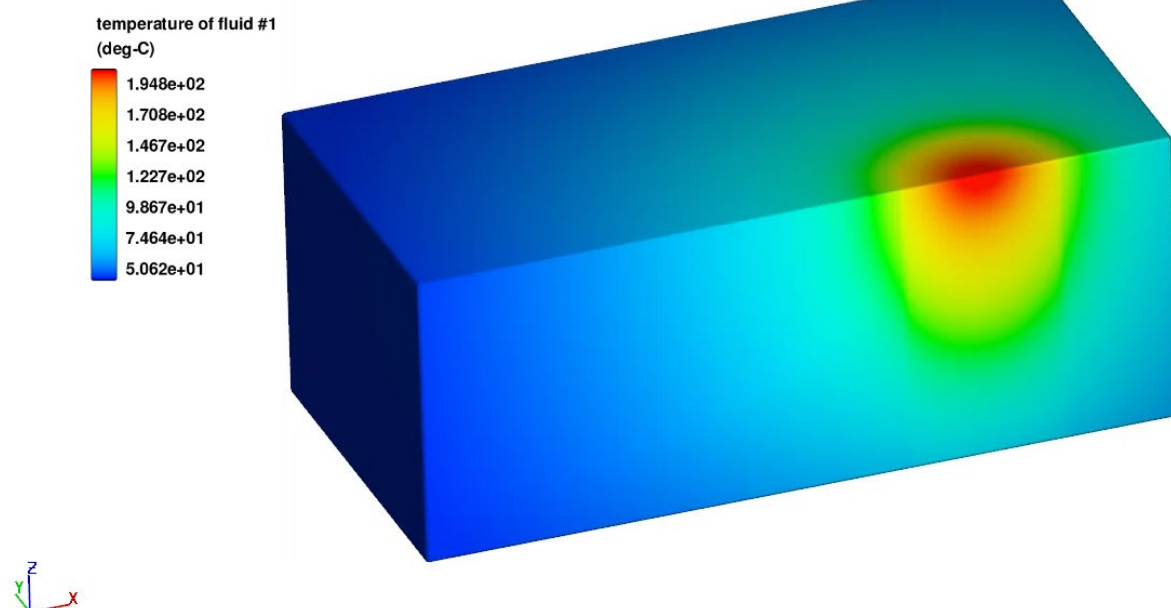


図 3. 2. 2-20 平均出力によるレーザー照射最終時間の温度分布（℃）

② 100 nm 粒子・模擬流体混合モデル

100 nm 粒子をランダム充填した間隙領域に模擬流体を充填したモデルを作成し、平均出力で移動するレーザー照射を行い、 5.0×10^{-4} 秒まで解析を行った。

100 nm 粒子はフルモデル用に作成したが、GPGPU を使用しているため解析時間に問題は発生しなかった。また、100 nm 粒子と模擬流体を解析上は2つの別の流体として解くため、異材機能を使用して個別の流体として解いている。解析領域は、①模擬流体モデルと同様である

図 3. 2. 2-21 に 100 nm 粒子・模擬流体混合モデルの外観を、図 3. 2. 2-22 にレーザ照射最終時間における温度分布を示す。①よりも温度上昇は低く、最高 136 °C に留まっている。フェムト秒レーザを平均出力に置き換えたことに起因している可能性がある。

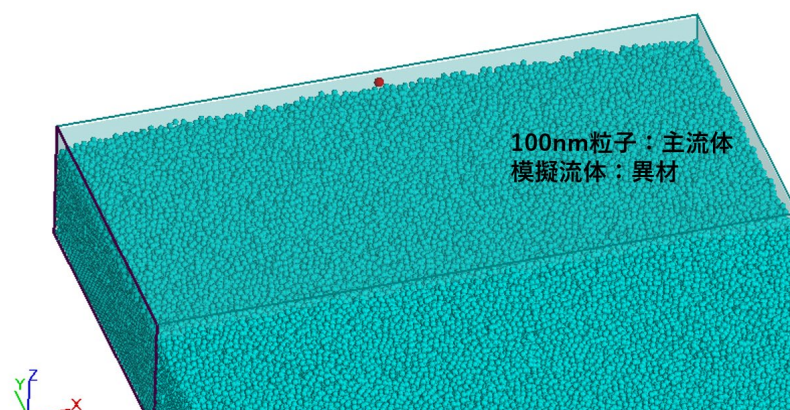


図 3. 2. 2-21 100 nm 粒子と模擬流体モデル

Time Frame: 5.000e-04

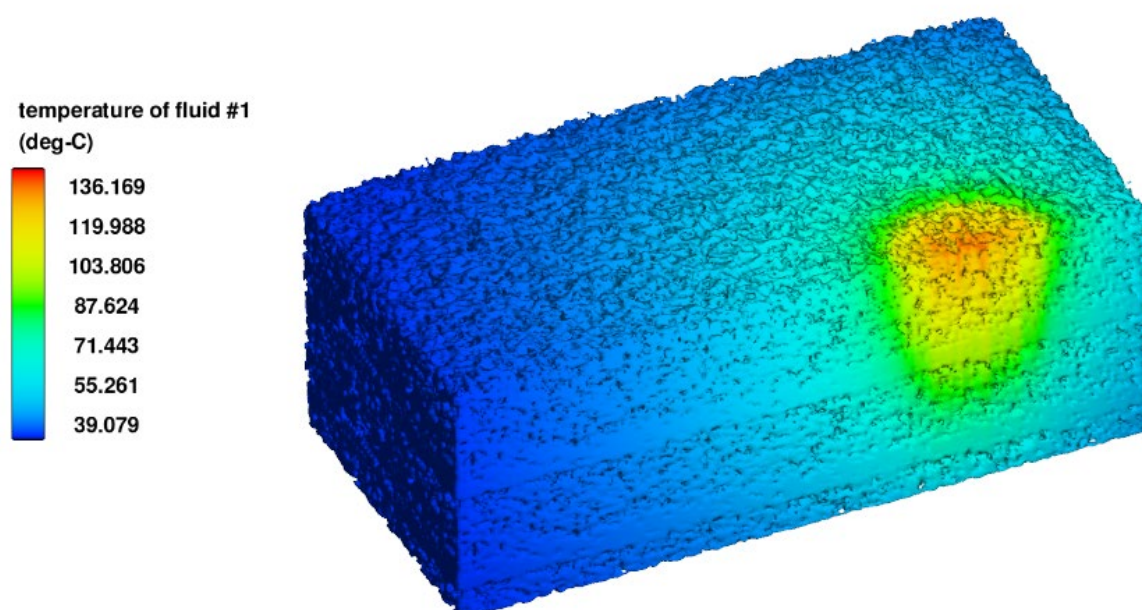


図 3. 2. 2-22 100 nm 粒子・模擬流体混合モデルのレーザ照射最終時間における温度分布

③ 100 nm 粒子モデル

100 nm 粒子を最密充填しモデルを作成し、平均出力を使用して 5.0×10^{-4} 秒まで解析を行った。解析モデルを図 3. 2. 2-23 に示す。また、図 3. 2. 2-24 に最終時間の温度分布を示す。このモデルでは、○で示した温度計測点の 1 点が流体領域外になっているため、機能していない。②と同様に①よりも低く、最高 140 °C に留まっている。フェムト秒レーザを平均出力に置き換えたことに起因している可能性がある。

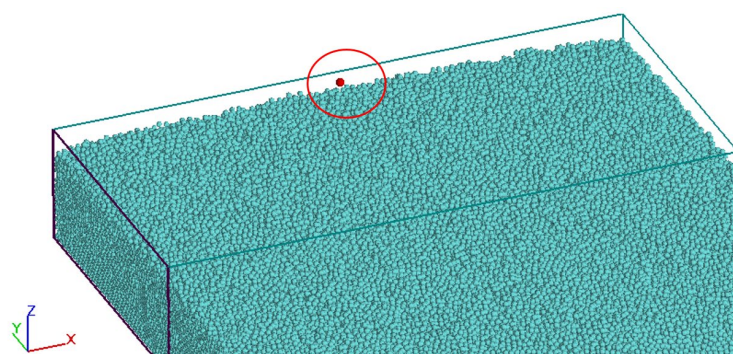


図 3. 2. 2-23 100nm 粒子モデル

Time Frame: 5.000e-04

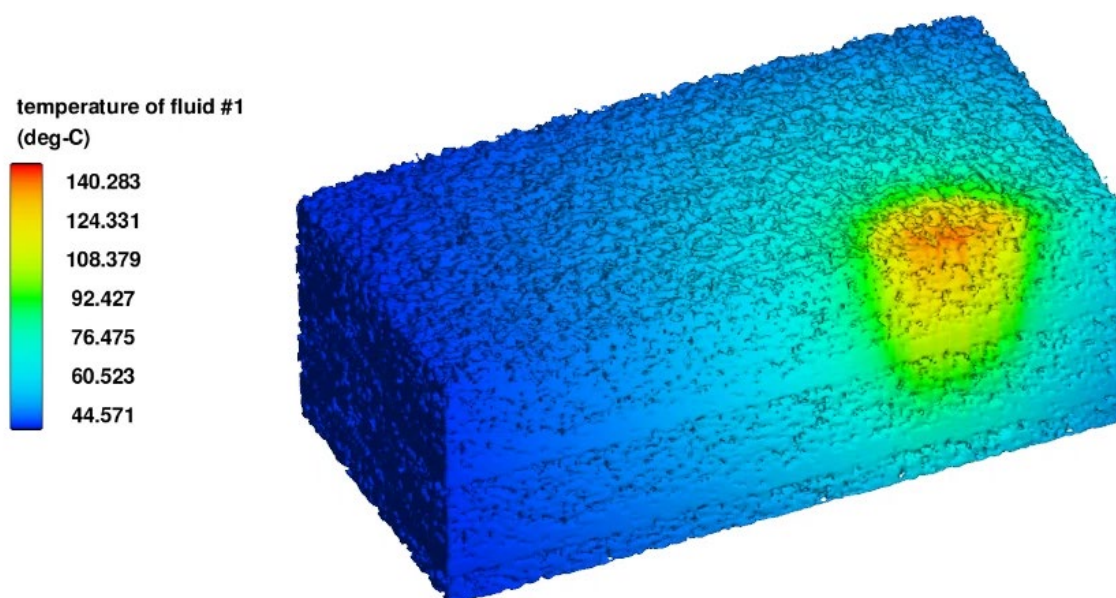


図 3. 2. 2-24 100 nm 粒子モデルのレーザ照射最終時間における温度分布(℃)

④ 実験データと解析手法の検証

レーザ照射解析の測定点（中間ポイント値）と実験で計測された SiC 熱伝導率の比較を図 3. 2. 2-25 に示す。比較してみると解析では、100 nm 粒子モデルと 100 nm+模擬流体の温度上昇は、想定された温度上昇の順になっているが、模擬流体単体は、測定の順とは逆に温度上昇の時間が早くなっている。

上記の模擬流体単体の特異的な傾向は、粒子充填モデルは空隙の分だけレーザ照射に対しての熱吸収面積が低下しているにも関わらず、模擬流体は、粒子形状を維持していないため、熱吸収を行う面積が実際よりも大きく見積もられていることに加えて、模擬流体では微粒子間の粒界における界面抵抗を考慮できず熱の伝わりやすさがが過剰に評価されていることが要因であると考えられる。

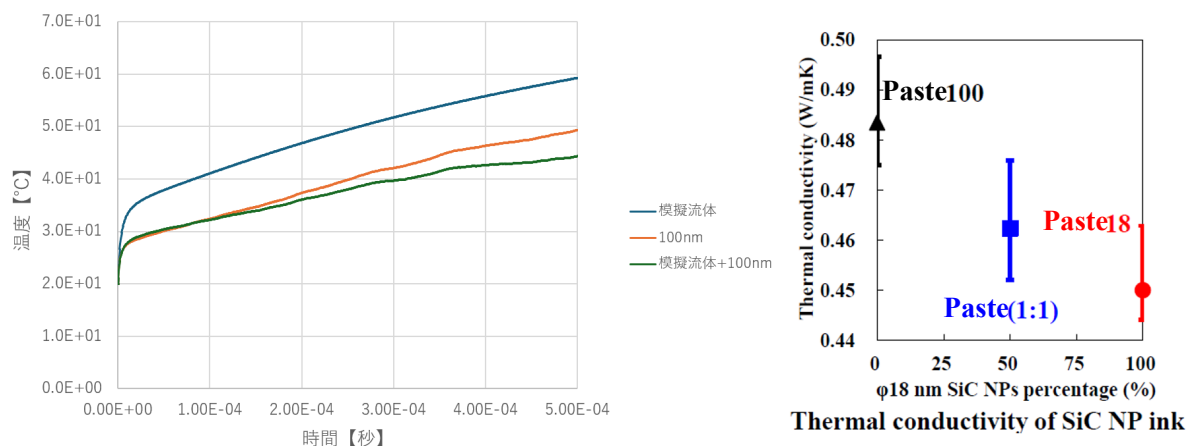


図 3.2.2-25 各解析モデルの計測点温度と、実験による SiC ペーストの熱伝導率測定結果

(5) 検証結果と今後の課題

本研究では、ナノ粒子+マイクロ粒子のレーザ照射現象を現実的な計算時間で予測するために、ナノ粒子を模擬した流体を導入した。実験による SiC ペーストの熱伝導率測定結果と、レーザ照射解析の測定点における温度上昇は、一部異なる傾向を示した。実験では、熱の伝わりやすい順に、マイクロ粒子>ナノ粒子+マイクロ粒子>ナノ粒子という結果であったのに対して、レーザ照射解析では、ナノ粒子（を模擬した流体）>マイクロ粒子>ナノ粒子（を模擬した流体）+マイクロ粒子という順番であった。つまり、マイクロ粒子のみのペーストとナノ粒子とマイクロ粒子の混合ペーストは、熱の伝わりやすさの観点で定性的な傾向を再現できた。他方で、ナノ粒子のみのペーストとナノ粒子を模擬した流体を比較すると、実験とは逆に解析では相対的な熱の伝わりやすさが最も高い傾向を示した。模擬流体単体の特異的な傾向は、粒子充填モデルは空隙の分だけレーザ照射に対しての熱吸収面積が低下しているにも関わらず、模擬流体は、粒子形状を維持していないため、熱吸収を行う面積が実際よりも大きく見積もられていることに加えて、模擬流体では微粒子間の粒界における界面抵抗を考慮できず熱の伝わりやすさが過剰に評価されていることも要因であると考えられる。

ナノ粒子焼結の細線化に関わる熱伝導率の再現のためには、上記の要因に上げた微粒子間の粒界における界面抵抗を考慮した模擬流体のモデル化が必要になる。このモデル化は、3.2.2 DEM-CFD によるフェムト秒レーザ焼結における低融点現象解析 (3) パルスから平均出力での照射 ①18nm 粉末床を置き換える模擬流体の熱伝導率の設定 における 18nm 粉末床解析モデルに粒界熱伝導の界面抵抗を設定することで、それに合わせこむ模擬流体にも界面抵抗を考慮できると考えられ、今後の課題である。

解析のモデル化として模擬流体を設定することにより解析で使用する領域を拡張できたことに加え、パルスレーザ照射から平均出力照射に変更することにより短時間で解析を行うことが可能となった。また、レーザを移動させながらの照射に対しても実際の現象に近い解析ができると考えられる。

これにより、熱拡散や密度変化を伴う解析を行うために必要な時間単位での解析が現実的な時間でのモデル化が可能となる。

今後の課題としては、上記の模擬流体への界面抵抗の考慮に加えて、(5)④実験データと解析手法の検証で述べたようにレーザの照射に対する入熱量などの調整を行う必要がある。また、今回は、ランダム充填の状態で熱伝導解析を行っているが、実際の材料はペーストとの混合物として作成されているため、粉体の充填率などを調整する方法が必要である。総じて、解析で使用する材料の状態を模擬し、より測定に近づけるための方法を検討していく必要がある。

3.3 フェムト秒レーザ焼結特性評価

3.3.1 レーザ照射時の雰囲気制御と描画特性評価【R4-R6】

【R4-R5】

SiC ナノ粒子ペーストを用い、大気中での近赤外フェムト秒レーザ描画特性を評価した。粒径<100 nm のナノ粒子と平均粒径 2~3 μm のマイクロ粒子をそれぞれ、25:75、50:50、75:25 の重量比で混合したペーストを用いた。Si/C 混合ナノ粒子の焼結特性についても同様に評価した。

【R6】

令和 6 年度は、ナノ粒子、ナノ・マイクロ混合粒子ペーストを用いて、大気中での描画特性を評価した。具体的には、レーザ照射領域に対する焼結範囲へのサイズの影響を調査した。さらに、ナノ・マイクロ粒子の混合比による焼結範囲への影響を評価し、粒子サイズが焼結範囲に与える影響を体系的に評価した。

SiC ナノ粒子ペーストを用い、大気中での近赤外フェムト秒レーザ描画特性を評価した。粒径<100 nm のナノ粒子と平均粒径 2~3 μm のマイクロ粒子をそれぞれ、25:75、50:50、75:25 の重量比で混合したペーストを用いた。図 3.3.1-1(a-c)にラインパターンを、(d)に XRD スペクトルを示す。いずれの混合比においても焼結描画条件があることが明らかとなった。ナノ粒子の増加によって線幅が増加した。FE-SEM 画像から、描画パターンの密度も向上したことが観察された。この結果は、熱容量が小さいナノ粒子が低エネルギーで容易に溶融したことを示唆している。一方、溶融しているものの、XRD スペクトルから酸化していないことも確認できた。

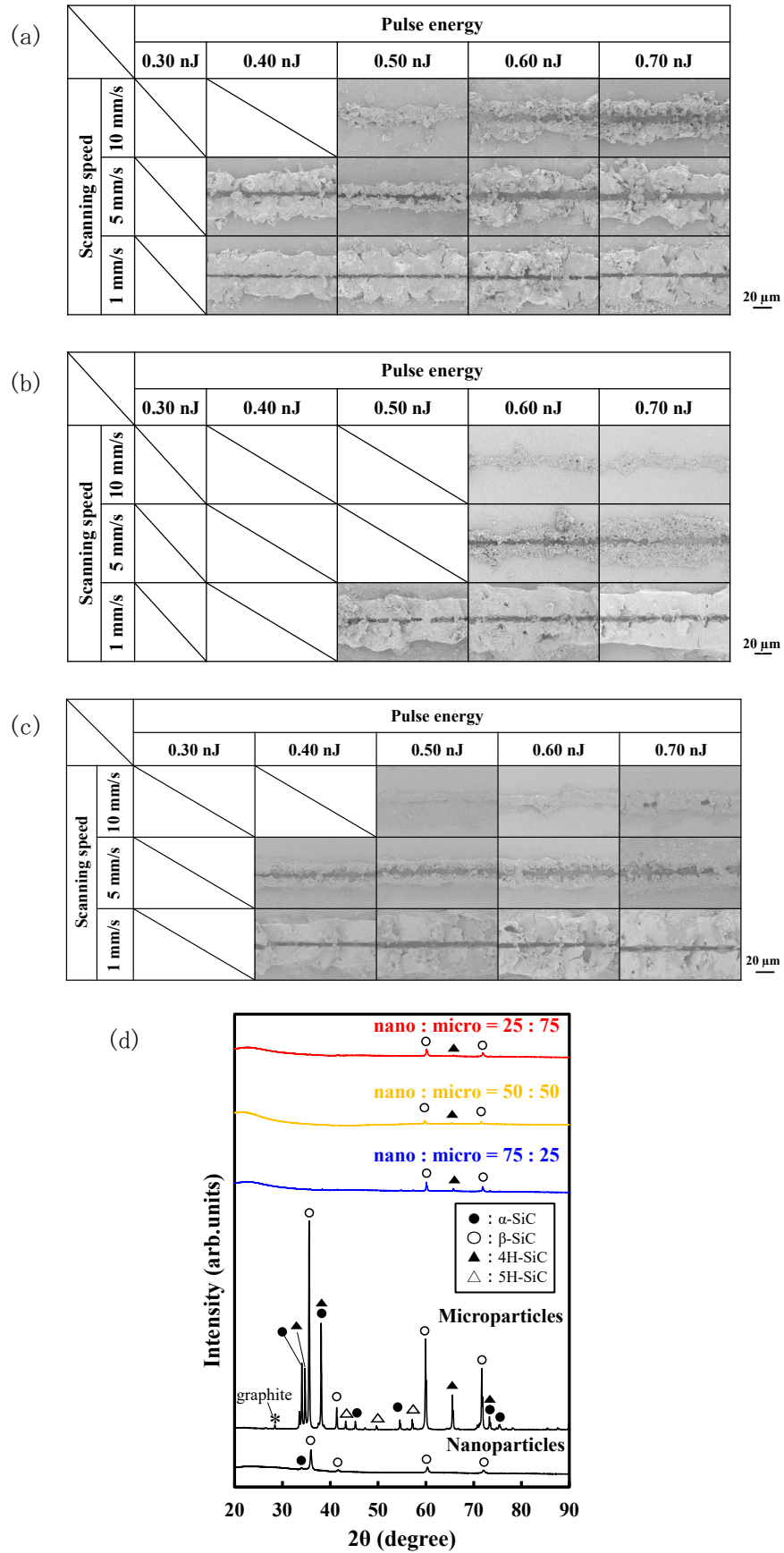


図 3. 3. 1-1 ナノ・マイクロ混合比(a)25:75、(b)50:50、(c)75:25の混合ペーストを用いて描画したラインパターンと(d)それらの XRD スペクトル

Si/C 混合ナノ粒子ペーストを用い、Ar ガス噴射雰囲気下での近赤外フェムト秒レーザ描画特性特性を評価した。Ar ガス流量を 100–400 mL/min としてラスタ描画したパターンを図 3.3.1-2(a-e)に示す。これらの XRD と XPS スペクトルを図 3.3.1-2(f)から、未噴射時の SiC ピーク比から Ar ガス流量 200 mL/min で最も SiC 生成が増加することが明らかとなった。Ar ガス流量の過剰な供給により冷却され SiC の反応焼結が抑制され、少ないと酸化するという関係がある可能性を示唆している。Ar 雰囲気において、不活性雰囲気の焼結特性が明らかとなったため、真空中での検討は不要と判断した。

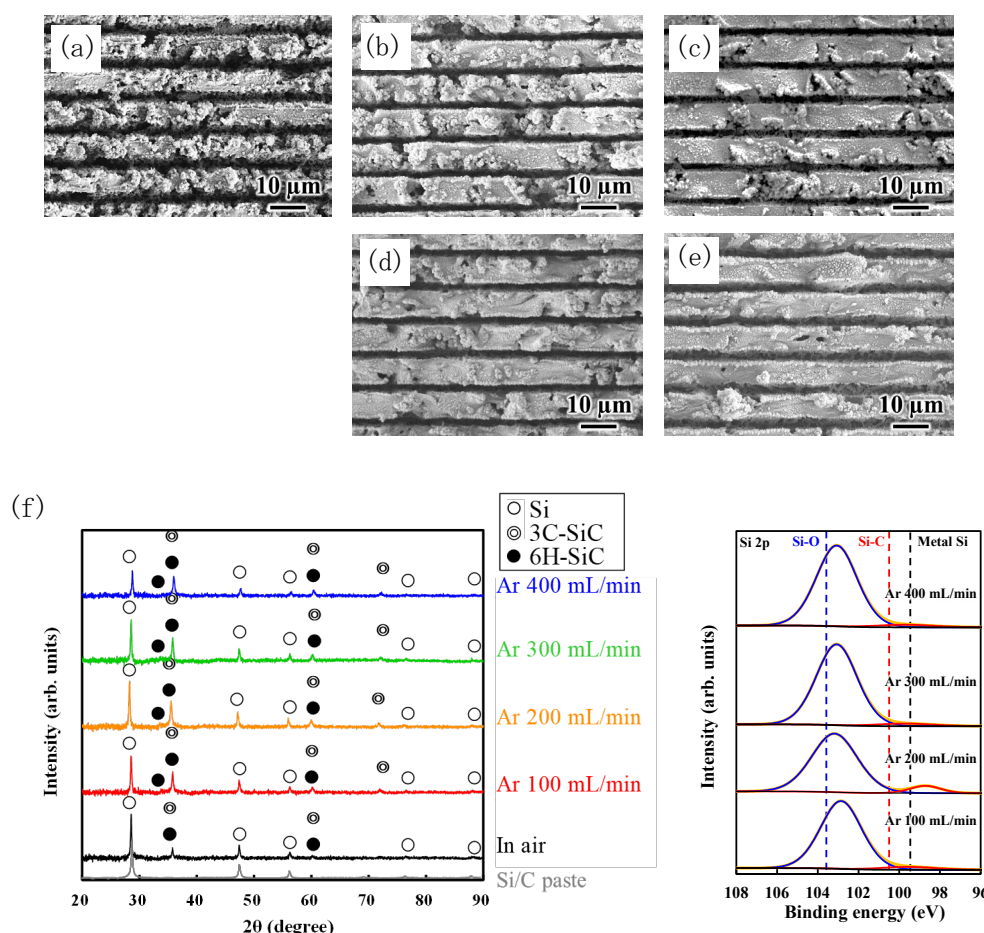


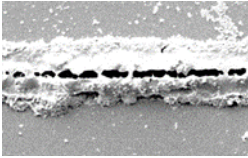
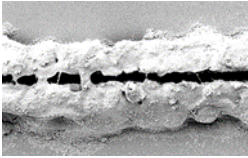
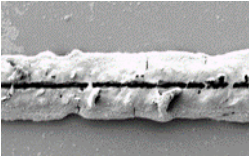

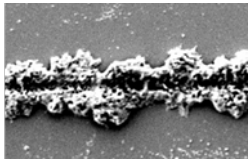
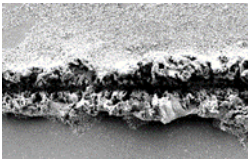
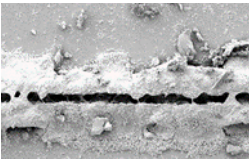
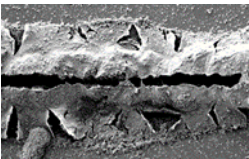

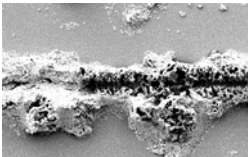
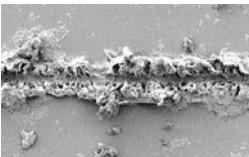
図 3.3.1-2 (a-e)Ar ガス流量 100、200、300、400 mL/min 雰囲気下で描画形成したパターン表面と、(f)その XRD、XPS スペクトル

SiC ナノ・マイクロ粒子混合ペーストのフェムト秒レーザ焼結をチャンバ中の雰囲気制御下で行った。不活性 Ar ガス雰囲気下中で焼結を行ったがパターンの酸化が顕著となった。これは、Ar ガスパージにより分散液が乾燥し、雰囲気中の酸素との反応が促進されたためと考えられる。そこで以降、大気中におけるレーザ焼結特性のみ、各種ペーストを用いて評価した。造形精度を決める基礎データとして利用するため、ガラス基板上に塗布した各種ペースト膜をライン状に焼結し、その線幅を評価した。表 3.3.1-1 にフェムト秒レーザ描画条件を、図 3.3.1-3 に各種ペーストを用いてライン状に焼結したパターンの SEM 画像を示す。パルスエネルギー0.30 nJ の場合、ペースト 1、ペースト 3、ペースト 2、ペースト 4

ト 4 の順に線幅が増大した。ペースト 1、2、3 の熱伝導率を非定常熱伝導測定器 (TRIDENT) にて測定したところ、それぞれの熱伝導率は、0.42、0.50、0.48 W/mK となった。この結果から、含有粉末サイズが小さいほど熱伝導率は低下することが明らかとなった。この結果は、微小粒子ほど粒子界面の増加により熱抵抗が増加し、熱伝導率が低下したと考えられる。焼結範囲は、微小粒子ほど小さくなることから熱拡散の抑制により焼結範囲は減少し、細線化が実現できたと考えられる (描画速度 10 mm/s)。一方、ペースト 4 ではこの傾向とは異なり、他のペーストと比較して焼結領域が増大した (描画速度 5 mm/s)。これは、熱伝導率による熱拡散距離の違いではなく、原料ナノ粒子自体が焼結しやすくなっていることを示唆しており、微小化粒子の高い反応性を示した TG-DTA の結果と一致した。

表 3.3.1-1 レーザ焼結条件

Laser writing condition	
Laser wavelength	780 nm
Pulse duration	120 fs
Repetition frequency	80 MHz
Numerical aperture of objective lens	0.45
Pulse energy	0.2、0.3、0.5 nJ
Writing speed	1、5、10 mm/s

		Pulse energy: 0.30 nJ			
		Paste 1 (18 nm)	Paste 2 (100 nm)	Paste 3 (18 nm:100 nm =1:1)	Paste 4 (miniaturized)
Writing speed (mm/s)	1				
	5				
	10				No pattern

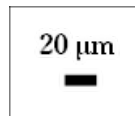


図 3.3.1-3 各種ペーストを用いたライン状パターンの SEM 画像

パルスエネルギー、描画速度による焼結領域への影響を評価するため、各レーザ描画条件でラインパターンを形成し、その焼結領域（線幅）を評価した。図 3.3.1-4 に平均粒径 18 nm（ペースト 1）、100 nm（ペースト 2）、混合粒子（18:100 nm = 1:1、ペースト 3）、微小化粒子（ペースト 4）を用いて評価した線幅を示す。いずれのペーストにおいても、低描画速度、高パルスエネルギーほど線幅は増加した。これは、単位面積あたりに照射されるエネルギーの増加によるものと考えられる。一方、ペースト 4 では、描画速度の違いによる影響はほとんど見られなかった。これは、粒子界面の増加により熱伝導率は低下する一方、粒子自体の反応性は向上しており、低温で焼結されることを示唆している。このように、粒子サイズは焼結特性へ大きく寄与することを明らかにした。

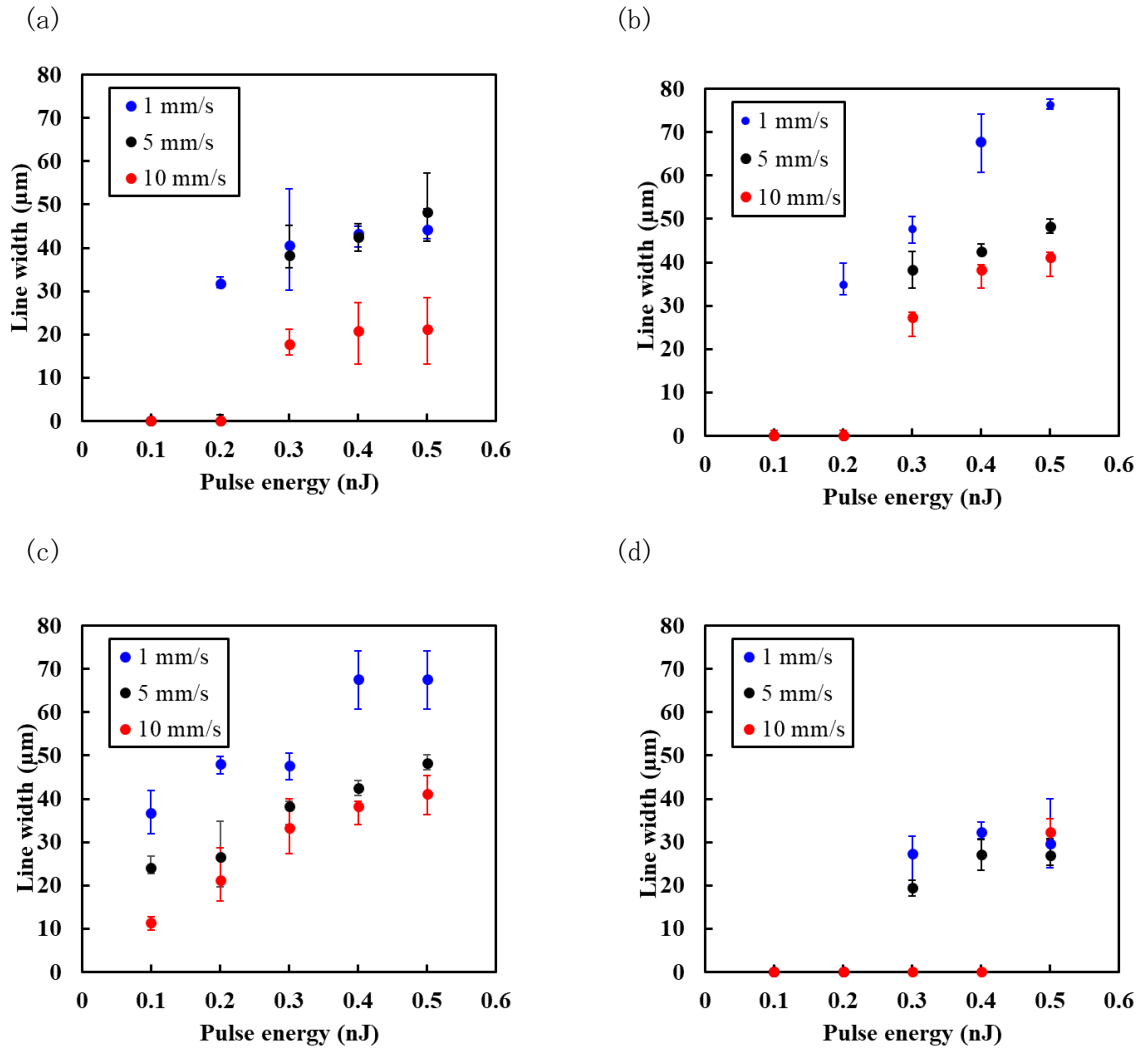


図 3.3.1-4 各種ペーストを用いたライン状パターン

(a) 平均粒径 18 nm (ペースト 1)、(b) 100 nm (ペースト 2)、(c) 18:100 nm 混合粒子 (ペースト 3)、(d) 微小化粒子 (ペースト 4)

グリーンフェムト秒レーザを用いて、分散剤を一定割合とした異なる粒径からなる SiC ナノ粒子ペーストの焼結特性を評価した。グリーンフェムト秒レーザ焼結条件を表 3.3.1-2 に、ライン状パターンの線幅を図 3.3.1-5 に示す。その結果、18 nm 粒子の割合が多いほど線幅は小さくなった。これは、ペーストの熱伝導率と同じ傾向を示し、熱伝導率が低いほど細線化された。粒径の小さい粒子により熱抵抗による熱拡散を抑制し、熱影響部を制御できたためと考えられる。

表 3.3.1-2 レーザ焼結条件

Laser writing condition	
Laser wavelength	515 nm
Pulse duration	256 fs
Repetition frequency	10 MHz
Numerical aperture of objective lens	0.30
Pulse energy	1.02-2.56 nJ
Writing speed	1、5、10 mm/s

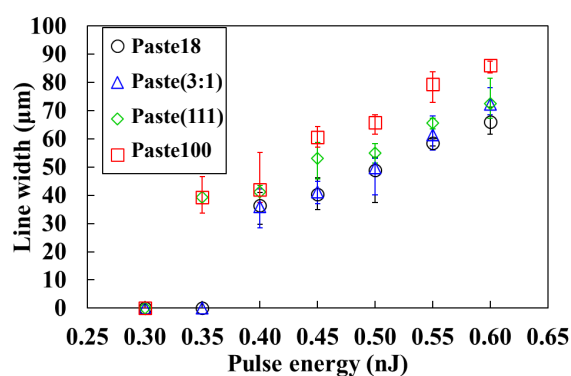


図 3.3.1-5 グリーンフェムト秒レーザを用いたライン状パターン

3.3.2 レーザ照射時の焼結表面高速その場観察による密度向上【R5-R6】

【R5】

励起により蛍光発光したローダミンBの失活から温度計測するための光学系を構築した。

【R6】

令和5年度に構築した光学系を用いて、レーザ焼結時の表面形態変化を高速度カメラでその場観察し、ペーストの流れを理解した上で分散剤調製に反映した。

表面平滑造形には、レーザパルス照射中のパターン表面の観察が重要と考える。そこで令和6年度は、描画中を高速度カメラで観測し、その流動性を評価するため、レーザ描画装置へ高速度カメラ観察用同軸光学系を構築した。構築した光学系の写真と、高速度カメラによる表面変形の観察画像（参考）を図3.3.2-1に示す。レーザ光は除去された明瞭な画像観測が可能な光学系構築に成功した。

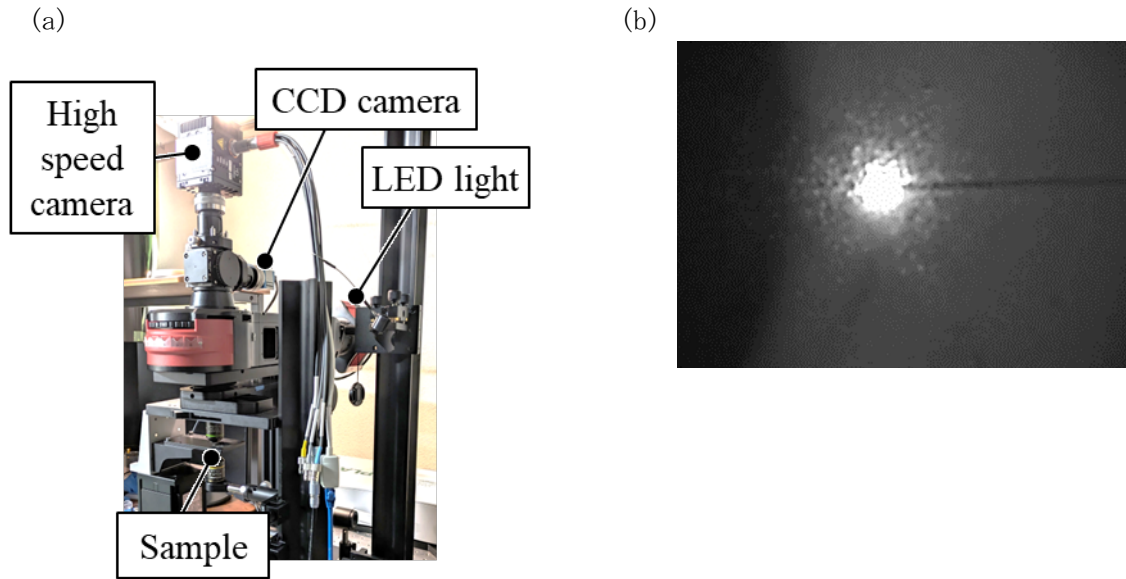


図 3.3.2-1 (a)構築した高速度カメラ観測用光学系写真と(b)観察画像

次に、この光学系を用いて焼結中の失活画像を観察した。図 3.3.2-2 に描画速度 1 mm/s と 10 mm/s の条件で描画中の温度失活領域の観測画像と、それぞれの条件における領域のコントラストを示す。描画速度 1 mm/s において失活領域は増大し、熱蓄積による熱影響部の増大が観測された。この監察結果をもとに分散剤濃度を調整した結果、レーザ走査完了部分において失活領域はライン状となり、流動の影響は見られなかった。

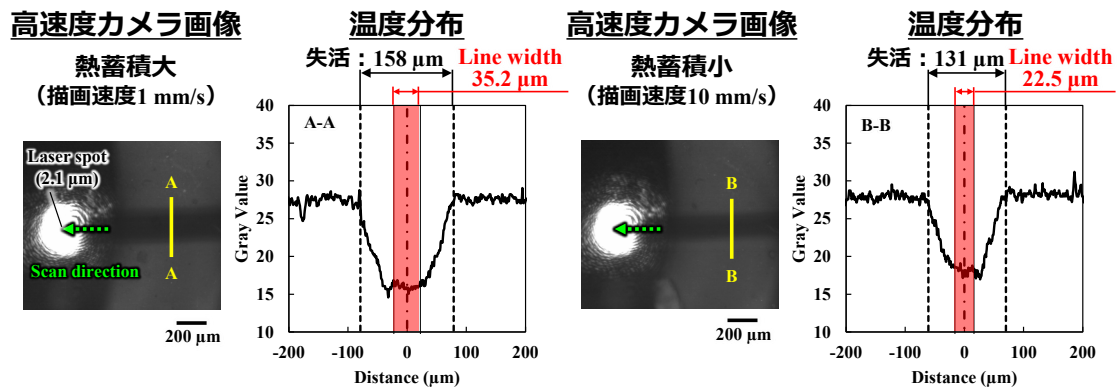


図 3.3.2-2 異なる描画速度で焼結した場合の熱影響領域の違い

3.3.3 焼結材料の分析：形態・結晶構造解析【R4-R6】

【R4】

SiC ナノ粒子 (<100 nm) を用いた近赤外フェムト秒レーザ焼結において、結晶構造評価、XPS 分析結果を示す。パターン描画速度を 1 mm/s、5 mm/s としたとき図 3.3.3-1 に XRD スペクトルを示す。描画時のラスタピッチをオーバーラップ率 0 % (50 μm @1 mm/s、30 μm @5 mm/s) で描画形成した場合、SiC のピークが見られた。Si/C 混合粉末の SiC 反応焼結については、XRD スペクトル結果から酸化抑制は確認できた。

【R5】

令和 4 年度の結果より、オーバーラップ率を 1%として、各種ペーストを用いて各種レーザ描画条件にて焼結特性を評価した。低描画速度であるほど酸化されることが明らかとなった。これは熱蓄積により、大気中酸素と反応したためと考えられる。

焼結幅を考慮して焼結領域がオーバーラップしない条件でレーザスポットをラスタ走査し、基板上に面パターンを造形してその結晶構造を評価した。図 3.3.3-2 に XPS スペクトルを示す。パルスエネルギーを 0.30 nJ とし、描画速度を 1 mm/s、5 mm/s とした。原料ペーストと比較し、造形された面パターンは低角にハローピークが見られ、いずれも酸化物が生成されたことを示唆している。

そこで、造形物の酸化状態を評価するため、XPS 解析により表面からの酸化状態を評価した。1 回のエッチングレートは 0.29-0.43 μm としたところ、描画速度 1 mm/s では 5 回エッチングした表面からの深さ 1.45-2.15 μm においても表面と変わらず酸化したが、描画速度 5 mm/s では表面から 1.16-1.72 μm で原料 SiC ペーストと同等の酸化状態となり、表面からの酸化は抑制されたことが明らかとなった。この結果は、低描画速度では熱蓄積による過熱により表面から広範囲において酸化されるが、高描画速度では過熱を抑制でき、酸化領域を抑制されたことを示唆している。

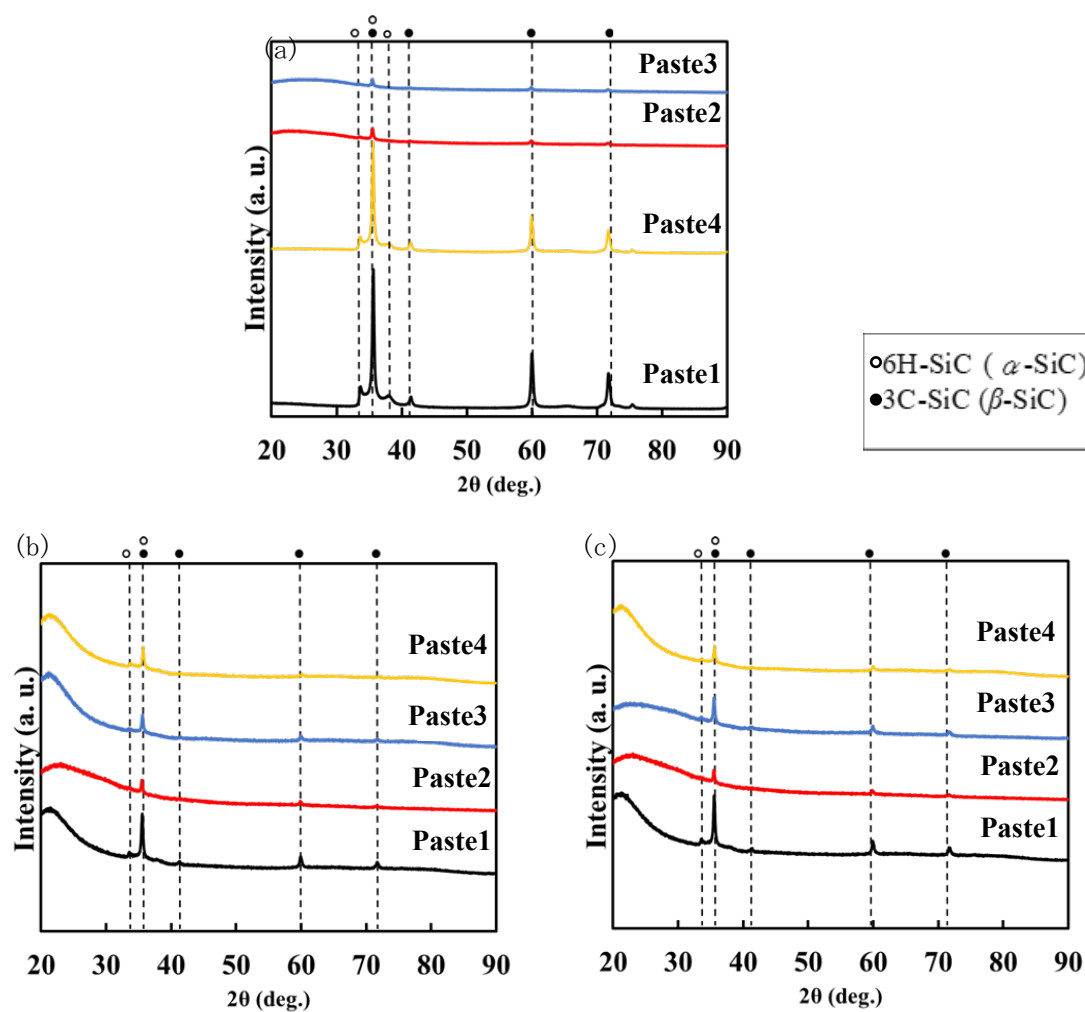


図 3.3.3-1 XRD スペクトル。(a)各種ペースト、(b)描画速度 1 mm/s、(c)5 mm/s

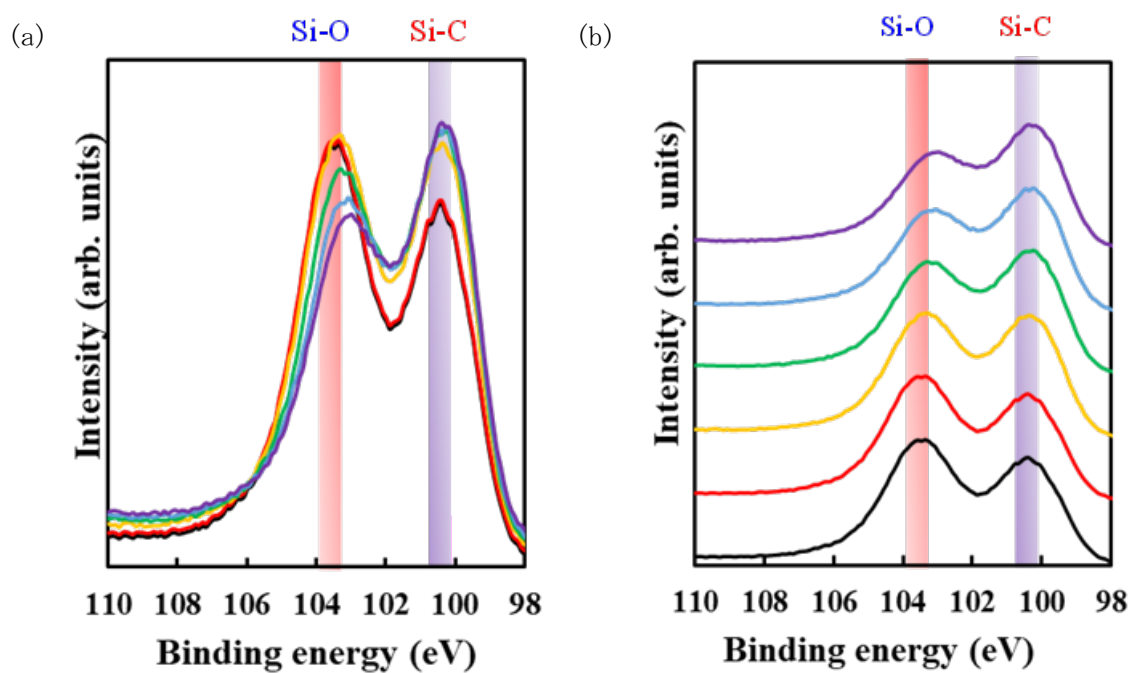


図 3.3.3-2 XPS スペクトル(a)描画速度 1 mm/s、(b)5 mm/s。

【R6】

令和 6 年度は、3.3.1 と同条件にて面状パターンを作製し、その形態と結晶構造を評価した。具体的には、形態評価は、FE-SEM を用いて観察した。XRD 回折装置を用いて結晶構造を調査するとともに、XPS 分析を用いて結合を評価した。

次に、レーザ波長の影響を調査するため、波長 515 nm のグリーンフェムト秒レーザパルスを用いて同様に焼結パターンを形成し、結晶構造及び結合を評価した。表 3.3.3-1 にレーザ描画条件を示す。FE-SEM および光学顕微鏡で観察した。ここでは全体像が分かりやすい、観察した造形した面パターンの光学顕微鏡画像を図 3.3.3-3 に示す。平均粒径 18 nm (Pastel18)、100 nm (Paste100)、混合ペースト (18 nm : 100 nm = 1 : 1、Paste(1:1)) を用いたところ、微小粒子ほど表面にラスタ走査跡のない平滑なパターンが造形された。

表 3.3.3-1 レーザ焼結条件

Laser writing condition	
Laser wavelength	515 nm
Pulse duration	100 fs
Repetition frequency	40 MHz
Numerical aperture of objective lens	0.30
Pulse energy	0.25-0.5 nJ
Writing speed	1、5、10 mm/s

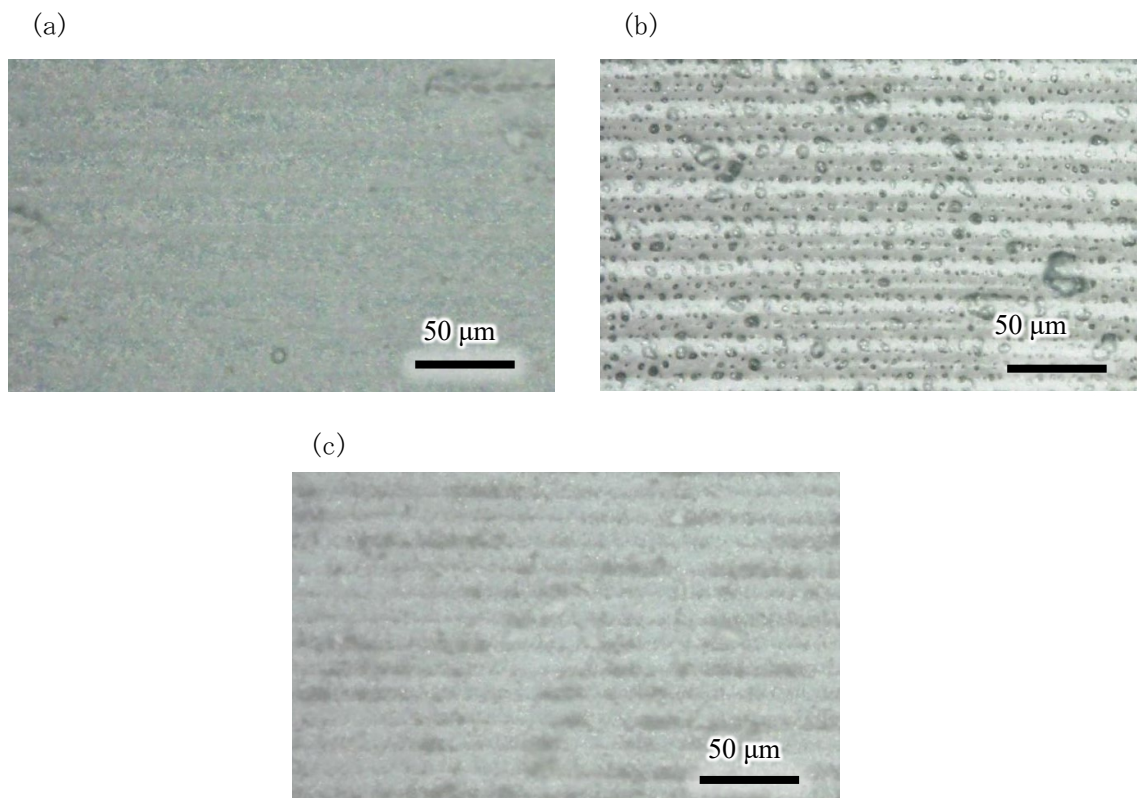


図 3.3.3-3 面パターンの光学顕微鏡画像
(a)Paste18、(b)Paste100、(c)Paste(1:1)

これらパターンの材料特性として、結晶構造と結合を評価した。図 3.3.3-4 に XRD スペクトルと XPS スペクトルを示す。いずれのパターンも SiC 結晶構造を保持した。XPS スペクトルから、微小粉末 (Paste18) ほど表面の Si-C 結合ピークは小さく、Si-O 結合ピークが大きいことから、酸化されやすいことがわかった。一方、表面からの深さ 0.58-0.86 μm (エッチング回数 2 回) 以上では酸化の影響が極めて低いことがわかった。これは、反応性が高いため、表面が酸素ゲッタとして寄与し、膜内部への酸化が抑制されたことを示唆している。最も平滑で酸化が抑制された Paste18 (平均粒径 18 nm) を用いて、以下の熱的安定性を評価した。

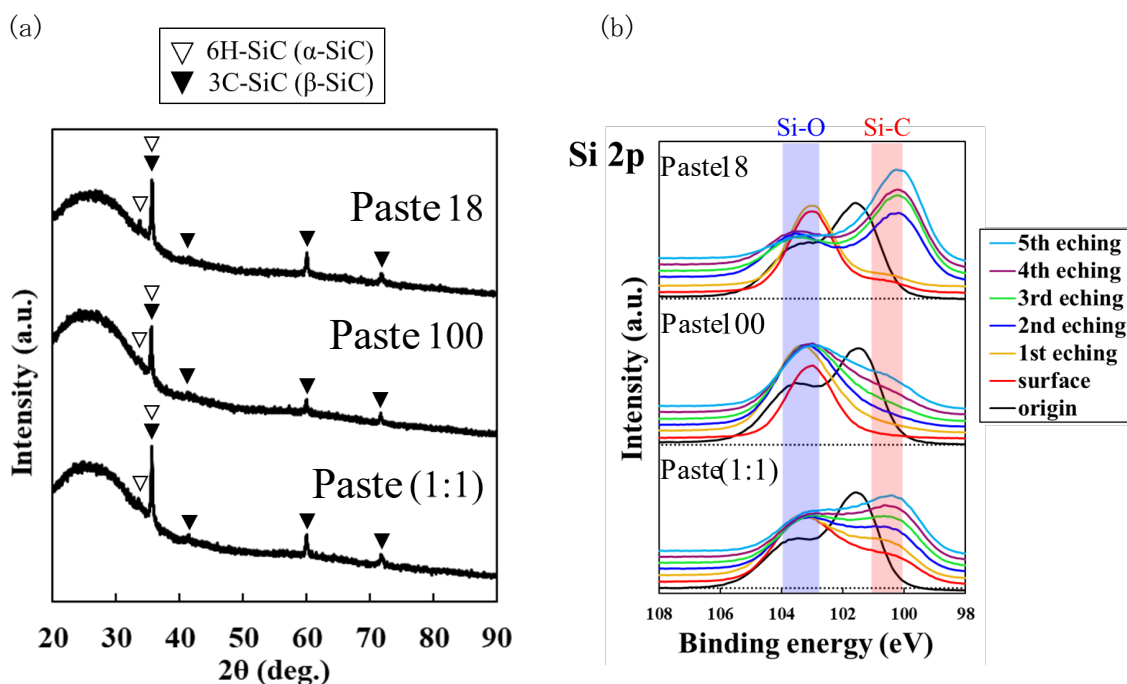
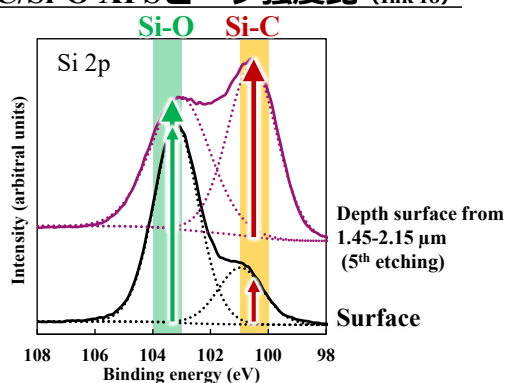


図 3.3.3-4 各種ペーストを用いて形成した面パターンの (a) XRD と (b) XPS スペクトル

SiC ナノ粒子ペーストにおける分散の割合を一定とし、異なる粒径で同じ SiC 割合を有するペーストを用いた場合の材料の酸化割合を比較した。図 3.3.3-5 に示すように、表面から 1.45—2.15 μm では表面と比較して酸化が抑制されたことが明らかとなった。更に、Paste18, (1:1), 100 で比較をしたところ SiC ナノ粒子 18 nm と 100 nm の混合割合が 1 : 1 の時に最も酸化が抑制された。これは、100 nm の SiC ナノ粒子を溶融させることなく、より反応性の高い 18 nm の SiC ナノ粒子で接合したことを示唆している。

Si-C/Si-O XPSピーク強度比 (Ink 18)



Peak intensity ratio (Si-C/Si-O)

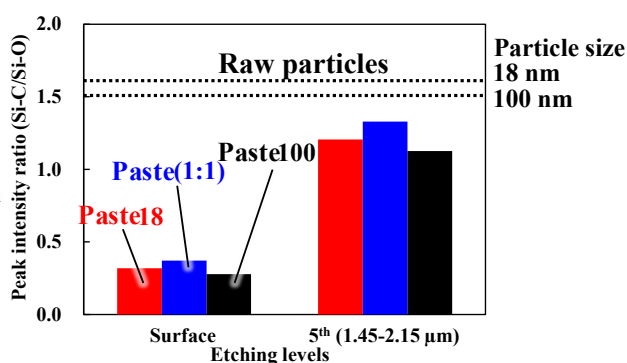


図 3.3.3-5 各種ペーストを用いて形成した面パターンの (a) XRD と (b) XPS スペクトル

3.3.4 焼結材料の分析：熱的安定性（再委託先：原子力機構） 【R4-R6】

本研究ではフェムト秒レーザ低温焼結による 3D 造形技術によって新型炉用の複雑形状を有する SiC/黒鉛部材を創成することを目指した研究開発を進めているが、本技術は炭化物セラミックスの焼結で一般的に用いられる焼結助剤を用いた液相焼結手法と異なり、フェ

ムト秒レーザによる局所高温加熱とナノ粒子融点降下を組み合わせた新たな手法であるため、両手法で得られる焼結体の微細組織や相状態には差異があると考えられる。また、機械特性や熱特性についても液相焼結等の従来手法で得られる焼結体とは異なることが予想される。

以上の理由から、本研究項目においては、SiC レーザ焼結体に対して機械特性及び熱特性の測定・評価を実施した。令和 4 年度～令和 6 年度において得られた成果を以下に示す。

【R4】

令和 4 年度は、小サイズレーザ焼結試作体（幅 10 mm × 長さ 10 mm × 厚さ 5 μ m）に対して適用可能な機械特性及び熱特性の測定手法を検討し、機械特性についてはナノインデンテーション法、熱特性（熱伝導率）についてはパルス光加熱サーモリフレクタンス法が導入できることを考案した。

【R5】

令和 4 年度に考案した機械特性及び熱特性の測定手法を SiC レーザ焼結試作体の特性評価に適用した。ナノインデンテーション法を用いて押し込み硬さと押し込み弾性率を測定したところ、それぞれ 42.6 MPa, 3.92 GPa となり、液相焼結法で形成した多結晶 SiC の約 27 Pa、410-470 GPa と比較して非常に低い値となった。これは、レーザ焼結パターンの密度が低いこと、及び酸化物を含有することに起因していると推測した。また、パルス光加熱サーモリフレクタンス法を用いて熱伝導率を測定したところ、1.7～1.9 W/m·K となり、高密度 SiC 多結晶体の値（107 W/m·K）と比較すると非常に低いことがわかった。これは、酸化膜（SiO₂）が形成されたことや焼結が不十分であったことに起因していると推測した。

レーザ焼結体の諸特性に与える微細組織の影響について調査し、SiC の機械特性及び熱伝導率を制御するためには、密度（気孔率）と結晶粒径が主要なパラメータとなることがわかった。

【R6】

令和 6 年度は、令和 5 年度から引き続き、令和 4 年度に考案した手法を用いて、SiC レーザ焼結試作体の機械特性及び熱特性の測定及び評価を行った。また、透過型電子顕微鏡（TEM）を用いて当該試料の微細組織の観察を行い、レーザ照射領域の差異が焼結に与える影響を考察した。以下に測定・評価結果を示す。

（1）機械特性の測定評価結果

ガラス基板上に成膜した 2 種の SiC レーザ焼結体（18 nm の粉末のみを使用：Paste18、18 nm 及び 100 nm の粉末を 1:1 で混合：Paste(1:1)）に対して超微小押し込み硬さ試験機（エリオニクス社製、ENT-1100）を用いて押し込み硬さ及び押し込み弾性率の測定を実施した。各試料の表面における測定箇所は図 3.3.4-1 の赤枠で示す領域とし、試験条件は以下の通りとした。

- ・試験荷重：0.2 mN
- ・保持時間：10 sec
- ・試験温度：26 °C
- ・使用圧子：バーコヴィッチ圧子（三角錐、対稜角 115 deg）

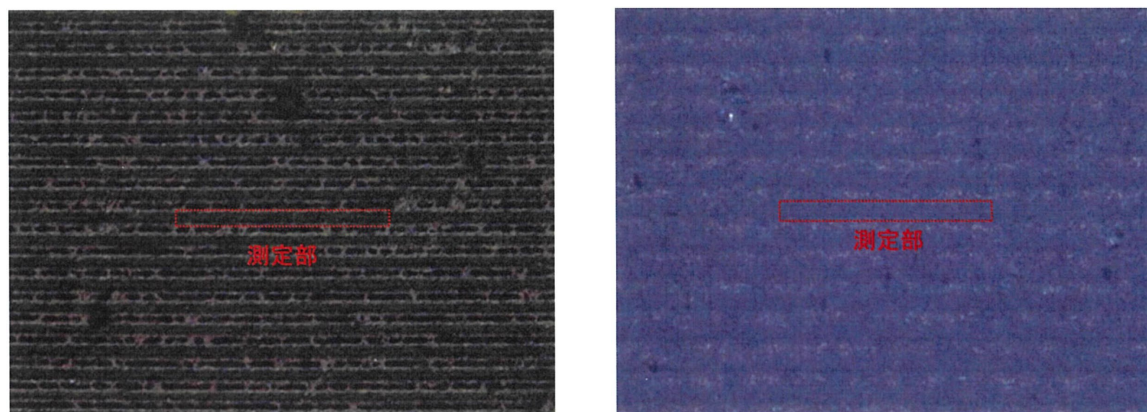


図 3.3.4-1 試料表面と測定箇所（左図：Pastel8、右図：Paste(1:1)）

各試料の押し込み硬さ H_{IT} 及び押し込み弾性率 E_{IT} を表 3.3.4-1 に示す。また、Pastel8 及び Paste(1:1)の押し込み荷重と押し込み深さのプロットを図 3.3.4-2 及び図 3.3.4-3 にそれぞれ示す。押し込み硬さ及び押し込み弾性率は、図 3.3.4-2 のプロットを解析することで得ることができる（導出の詳細は令和 5 年度の成果報告書[1]を参照）。どちらの試料も押し込み硬さと押し込み弾性率はバラツキが大きい結果となった。これは、レーザ焼結の描画パターン幅とバーコヴィッチ圧子の押し込みサイズがどちらも 10 μm と同程度であったため、描画パターンの凹凸に押し込み挙動が大きく影響を受けたことに起因する。測定値はバルクの多結晶 SiC（押し込み硬さ：27 GPa、押し込み弾性率：410–470 MPa）と比較して非常に低い値であった。

表 3.3.4-1 測定結果

試料名	n	H_{IT} (MPa)	E_{IT} (GPa)
Pastel8	1	35.3	3.39
	2	38.3	6.15
	3	48.0	3.36
	4	54.7	4.20
	5	36.8	2.48
	平均	42.6	3.92
Paste(1:1)	1	29.3	1.99
	2	82.7	4.95
	3	40.8	2.73
	4	41.4	3.21

	5	27.7	1.60
	平均	44.4	2.90

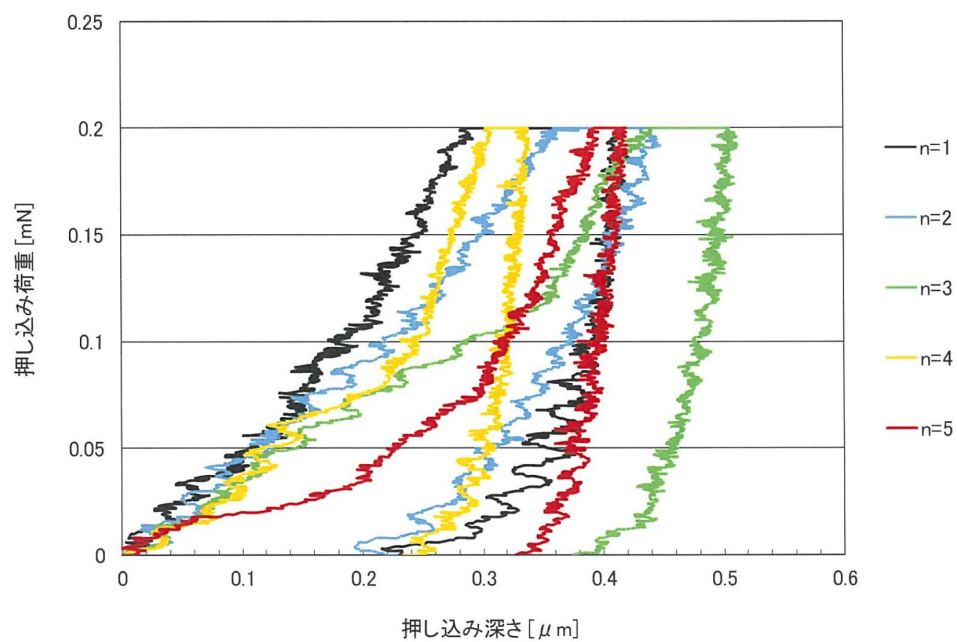


図 3.3.4-2 Paste18 の押し込み荷重-押し込み深さのプロット

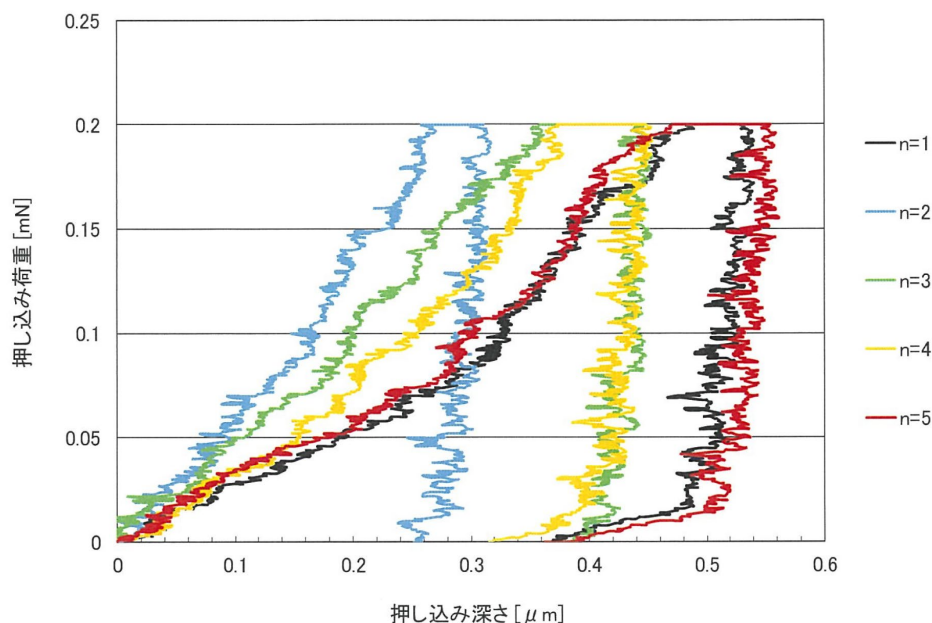


図 3.3.4-3 Paste(1:1)の押し込み荷重-押し込み深さのプロット

(2) 熱特性の測定・評価結果

Mo を成膜したガラス基板上に Paste18 及び Paste(1:1)をレーザ焼結したものを供試材とした。試料の詳細は表 3.3.4-2 に示す。

表 3.3.4-2 供試材の詳細

No.	試料名	構成
1	Paste18	石英ガラス/Mo(100.3 nm)/SiC(4 μm)
2	Paste(1:1)	石英ガラス/Mo(100.3 nm)/SiC(4 μm)

薄膜熱物性測定装置 (NETZSCH 製、PicoTR) を用いてパルス光加熱サーモリフレクタンス法の裏面加熱/裏面測温 (RR) 方式により薄膜断面方向の熱浸透率を計測した。当該装置で測定した各試料の温度履歴曲線を図 3.3.4-4 及び図 3.3.4-5 に示す。図中の青線は測定結果であり、赤線は後述する時間応答解析法で測定結果をフィッティングした曲線である。

得られた温度履歴曲線を時間応答解析法[2-4]にてフィッティングを行い、薄膜の熱浸透率及び層間の界面熱抵抗を算出した。測定対象薄膜の冷却時間が長いため、Mo-測定対象薄膜の界面熱抵抗、測定対象薄膜の熱浸透率を変数とした 2 層モデルでシミュレーション計算を実施し、実測の位相信号へのフィッティングを実施した。解析に用いた Mo 薄膜及び SiC 薄膜のパラメータを図 3.3.4-3 に示す。また、解析結果を図 3.3.4-4 に示す。

令和 5 年度と同様に、バルクの SiC 多結晶体と比較すると、非常に低い値であることがわかった。これは SiO₂ が形成されたことや原料のナノ粒子が残存していたこと、等が考えられる。Paste18 と Paste(1:1) でわずかながら熱伝導率に差異が見られ、18 nm 粉末粒子の割合

が少ない Paste(1:1) は Paste18 よりも熱伝導率が高い結果となった。

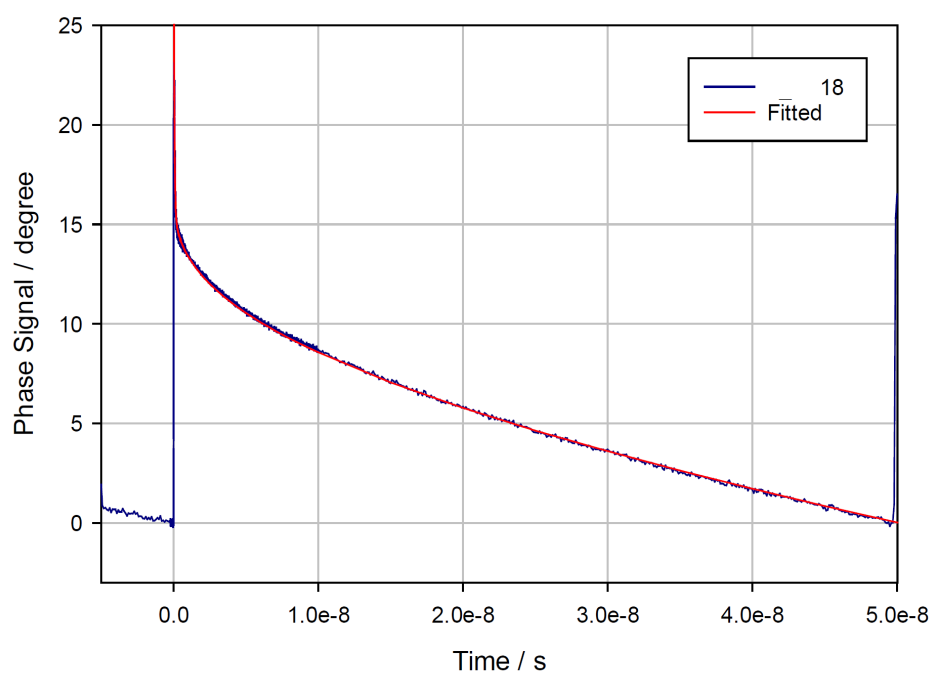


図 3.3.4-4 試料 No. 1 の温度履歴曲線

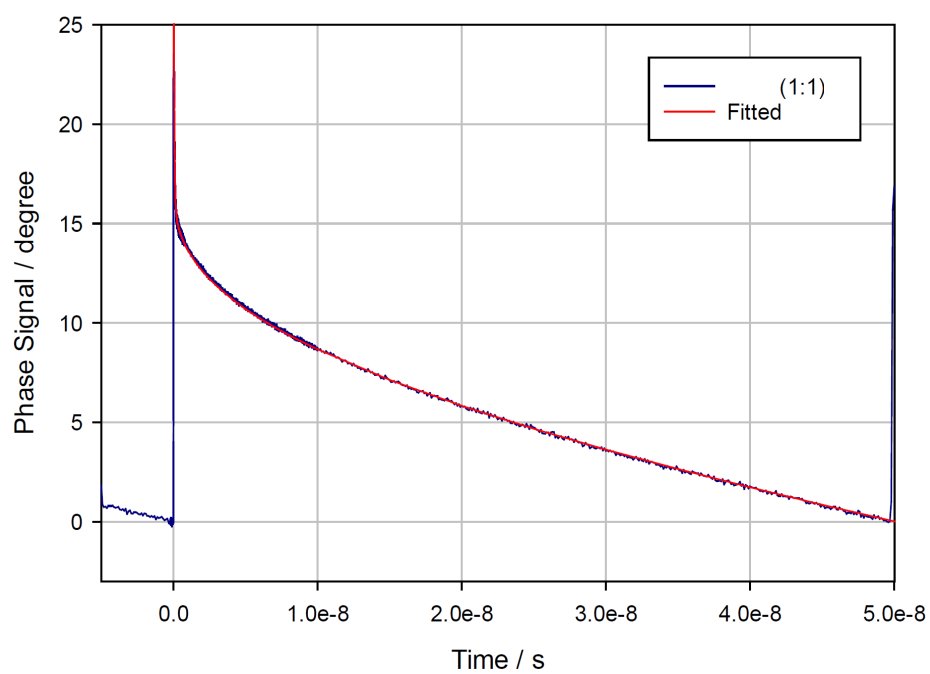


図 3.3.4-5 試料 No. 2 の温度履歴曲線

表 3. 3. 4-3 Mo 薄膜及び SiC 薄膜の諸元

材質	密度 (kg/m ³)	比熱容量 (J/kg·K)	膜厚 (nm)	熱拡散率 (m ² /s)
Mo 薄膜	10220	249 * ¹	100.3 * ²	2.70×10^{-5} * ²
SiC 薄膜	2570 * ³	640 * ⁴	4×10^3 * ³	—

*¹ 文献値 (Mo バルクの値) [5]*² 実測値*³ 推定値 (密度 : 80%TD (β -SiC) と仮定、膜厚 : 焼結前後でスパインコート厚が変化しないと仮定)*⁴ 文献値[6]

表 3. 3. 4-4 解析結果

No.	試料名	Mo-薄膜界面熱抵抗 (m ² K/W)	測定対象薄膜 熱浸透率 (J/m ² s ^{0.5} K)	測定対象薄膜 換算熱伝導率 (W/m·K)
1	Paste18	1.0×10^{-9}	1517	1.4
2	Paste(1:1)	1.0×10^{-9}	1571	1.5

(3) 微細組織観察の結果

ガラス基板上に Paste(1:1) を成膜した試料を供試材とした。集束イオンビーム加工観察装置 (日立ハイテック製 FB-2200) を用いて、供試材の薄膜加工及びマイクロサンプリングを行い TEM 用の試料とした。微細組織観察及び元素分析は、電界放射透過電子顕微鏡 (日立ハイテック製 HF-2200) 及びエネルギー分散型 X 線分析装置 (NORAN 製 Vantage) を用いてそれぞれ実施した。

レーザ照射によって試料表面に形成する凸部と凹部の断面の微細組織と元素分析が観察できるように薄膜加工を行い、図 3. 3. 4-6 に示す TEM 観察用の試料を得た。観察は微細組織が大きく異なる 2 領域とし、図 3. 3. 4-6 における観察領域①は凸部、観察領域②は凹部に対応する。観察領域①と②の代表的な高倍率写真を図 3. 3. 4-7 及び図 3. 3. 4-8 にそれぞれ示す。図 3. 3. 4-7 に示すように観察領域①では格子縞が観察されたことから、レーザ照射後も結晶性を有する組織となっていることがわかった。一方、観察領域②では格子縞が観察できなかった。図 3. 3. 4-9 に観察領域①及び②の元素分析結果を示す。観察領域①では酸素 (O) がほとんど検出されず、観察領域②ではケイ素 (Si) が検出された箇所酸素が検出された。これらの結果から、観察領域②では SiO₂ が形成されている可能性が高いことが示唆された。

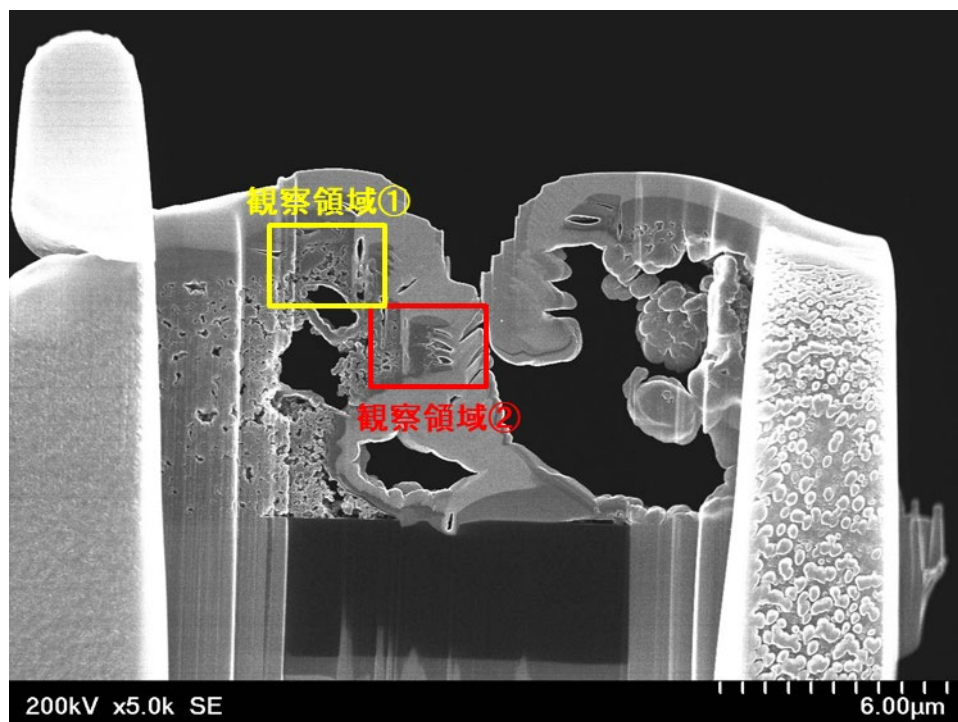


図 3. 3. 4-6 薄膜加工後の二次電子像と観察領域

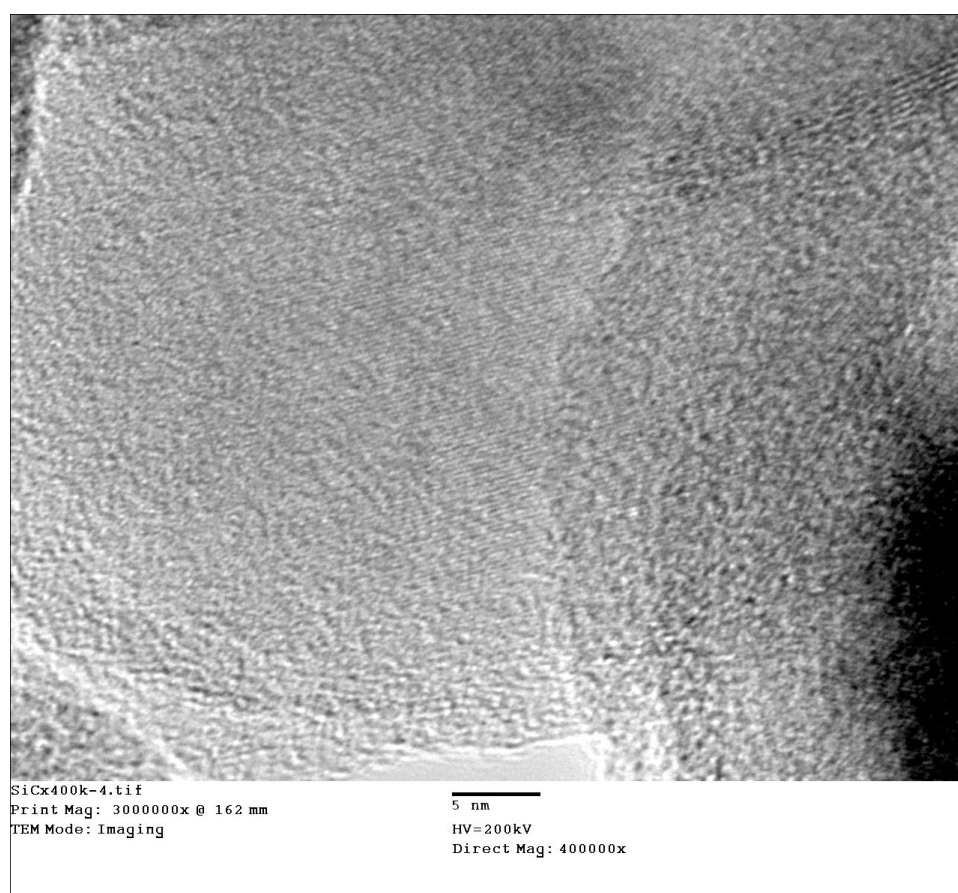


図 3. 3. 4-7 観察領域①の高倍率写真

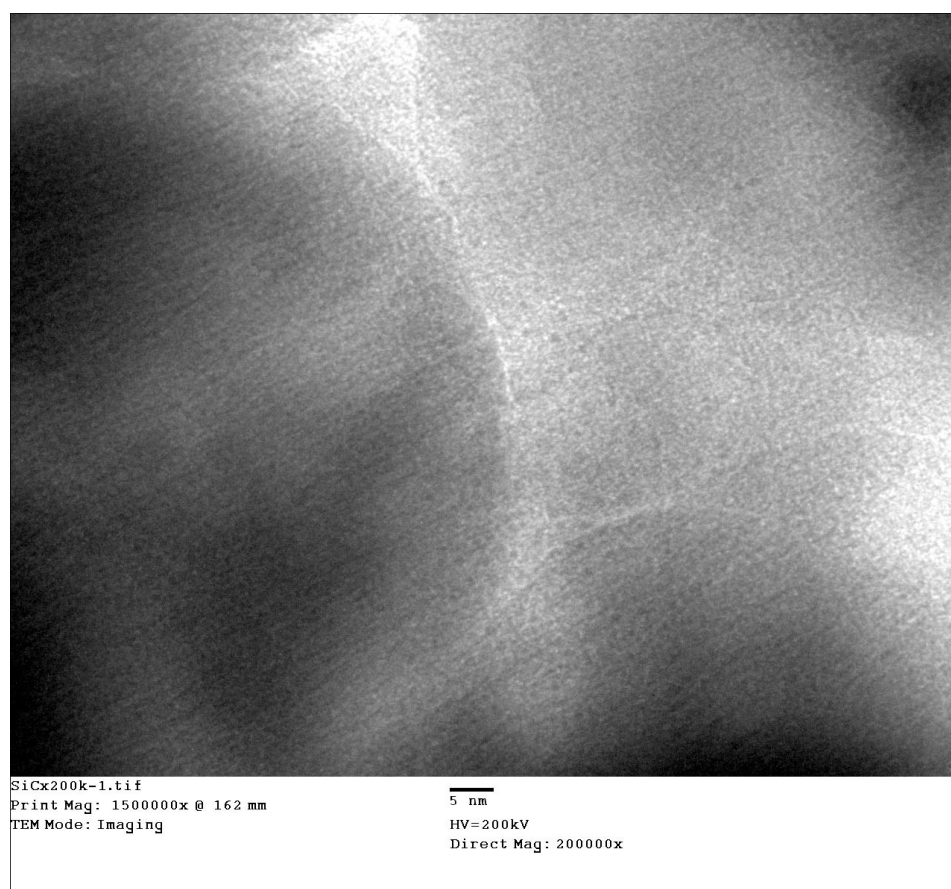


図 3. 3. 4-8 観察領域②の高倍率写真

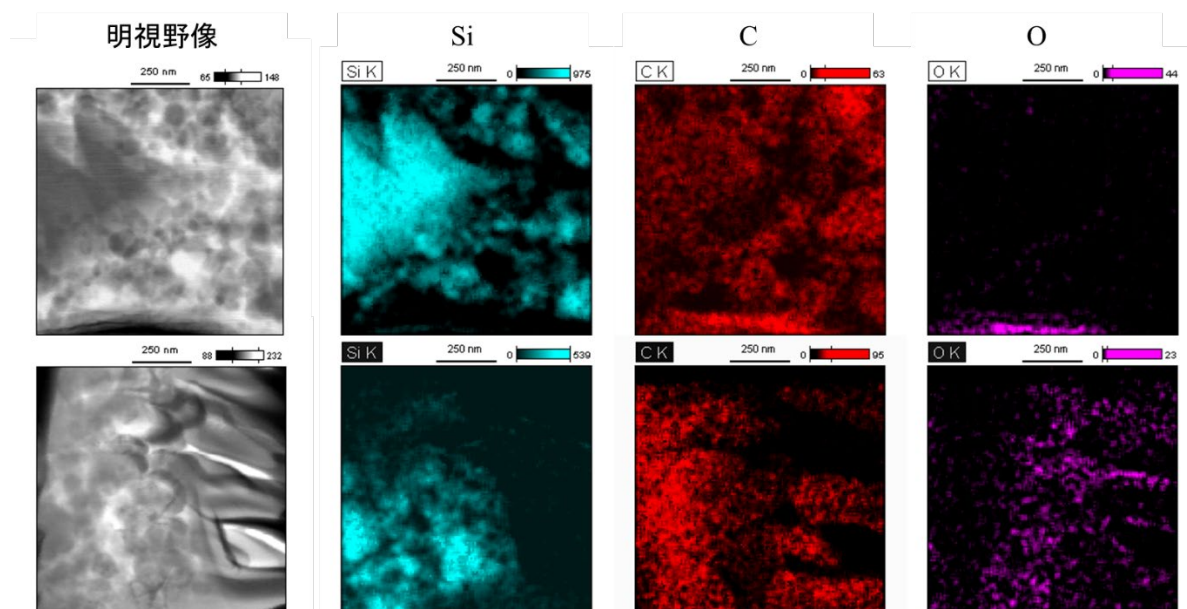


図 3. 3. 4-9 元素分析結果（上段：観察領域①、下段：観察領域②）

参考文献

- [1] 令和5年度 文部科学省 国家課題対応型研究開発推進事業 原子力システム研究開発事業 新型炉用セラミック材料の選択的レーザ低温焼結技術の開発 成果報告書
- [2] T. Yagi et al., Proc. 34th Jpn. Symp. Thermophys. Prop., (2013).
- [3] T. Yagi et al., Proc. 35th Jpn. Symp. Thermophys. Prop., (2014).
- [4] T. Yagi et al., Proc. 38th Jpn. Symp. Thermophys. Prop., (2017).
- [5] 日本熱物性学会編, 新編 熱物性ハンドブック, 養賢堂, (2008) 21.
- [6] Lisa J. Porter, Ju Li, and Sidney Yip, Atomistic modeling of finite-temperature properties of β -SiC. I. Lattice vibrations, heat capacity, and thermal expansion, Journal of Nuclear Materials, 246 (1997) 53-59.

3.4 研究推進

研究代表者の下で各研究項目間における連携を密に行い、定期的に研究打合せで情報、知見及びデータを共有しながら研究を進めた。

令和6年5月27日 第1回研究打ち合わせ会議

令和6年6月28日 第2回研究打ち合わせ会議

令和6年8月1日 第3回研究打ち合わせ会議

令和6年9月11日 第4回研究打ち合わせ会議

令和6年10月8日 NEXIP 交流会ポスター発表会

令和6年12月28日 第5回研究打ち合わせ会議

令和7年1月30日 第6回研究打ち合わせ会議

令和7年3月21日 第7回研究打ち合わせ会議

以下、学会発表実績を示す。

<学会発表>

1. Kairi Nishisaka, Amarsaikhan Khaliun, Masashi Watanabe, Yoshiyuki Imai, Shohei Ueta, Xing Yan, Mizue Mizoshiri, "Size effect of SiC nanoparticles on SiC patterning properties in green femtosecond laser direct writing", The 5th Smart Laser Processing Conference 2024 (SLPC2024), Pacifico Yokohama, 2024/4/25.
2. 西坂 海里, 石田 大也, Amarsaikhan Khaliun, 渡部 雅, 今井良行, 植田 祥平, Yan Xing, 溝尻 瑞枝, "グリーンフェムト秒レーザ SiC 焼結における熱拡散領域と焼結の検討", 第15回「マイクロ・ナノ工学シンポジウム」, 仙台国際センター, 27P3-PN-24, 2024/11/27.
3. 石田 大也, 西坂 海里, 渡部 雅, 今井 良行, 植田 祥平, ヤン ジングロン, 溝尻 瑞枝, "多分散 SiC ナノ粒子を用いたペーストの熱伝導制御とフェムト秒レーザ焼結特性評価", 日本機械学会北陸信越支部 2025 年合同講演会, 新潟大学, P01-020, 2025/3/7.

4. 結言

この研究では、新型炉用セラミックス材料の大型・複雑形状の革新的な三次元積層製造技術 (Additive Manufacturing: AM) の実用化に資する原料粉末のレーザ低温焼結を実現するため、セラミックス原料粒子の量子サイズ効果による融点降下とフェムト秒レーザによる超短時間局所加熱を利用したフェムト秒レーザ低温焼結による AM 技術を創成する。成果の概要と今後の展望について以下に示す。

《成果の概要》

- (1) 平均粒径 18 nm の商用 SiC ナノ粒子を微小化するため、粒子の表面酸化と酸化膜のエッチングを施し、平均粒径を 12 nm へ減少させることに成功した。熱分解特性の結果、微小化前と比較して反応性が向上したことを明らかにした。
- (2) 平均粒径 18 nm を用いたペーストのライン描画において、微小化粒子ほど粒界の増加により熱伝導率が低下したため低パルスエネルギー照射により焼結が可能となるため細線化されたが、同じレーザ照射条件下では反対に線幅は増加した。
- (3) レーザ照射下におけるナノ粒子の溶融シミュレーションに資するため、DEM (個別要素法) で、マイクロ・ナノ粒子混合物の配置モデルを構築した。ナノ・マイクロ粒子混合ペーストの調製の実験条件設定にフィードバックするために、マイクロ・ナノ粒子の粒径比や体積比に応じた混合物の空間充填率を予測するモデルを構築した。
- (4) DEM による充填予測手法を用いて、マイクロ粒子間の間隙にナノ粒子を充填し、CFD によりレーザ照射で生じるナノ粒子の溶融、熱拡散、密度変化を解析した。限定された解析領域において、溶融ナノ粒子及び周囲の空隙を模擬的な気液混相の流体として置換する解析手法を整備した。
- (5) 溶融ナノ粒子を置換した模擬流体とマイクロ粒子の相互作用を CFD により解析するとともに、マイクロ粒子間相互作用を DEM で取り扱うことで、マイクロ粒子の再配置を解析した。レーザ照射によるナノ・マイクロ混合粉末収縮挙動を解析可能な DEM-CFD カップリング解析手法を構築し、3.3 の実験データにより解析手法の検証を行った。比較してみると解析では、100 nm 粒子モデルと 100 nm+模擬流体の温度上昇は、想定された温度上昇の順になっているが、模擬流体は、測定の間とは逆に温度上昇の時間が早くなった。模擬流体単体の特異的な傾向は、粒子充填モデルは空隙の分だけレーザ照射に対しての熱吸収面積が低下しているにも関わらず、模擬流体は、粒子形状を維持していないため、熱吸収を行う面積が実際よりも大きく見積もられていることに加えて、模擬流体では微粒子間の粒界における界面抵抗を考慮できず熱の伝わりやすさが過剰に評価されていることも要因であると考えられる。
- (6) レーザ焼結試作体 (幅 10 mm × 長さ 10 mm × 厚さ 5 μ m) に対して適用可能な機械特性及び熱特性の測定手法を検討し、機械特性についてはナノインデンテーション法、熱特性 (熱伝導率) についてはパルス光加熱サーモリフレクタンス法が導入できることを考案した。
- (7) 令和 4 年度に考案した機械特性及び熱特性の測定手法を SiC レーザ焼結試作体の特性評価に適用した。ナノインデンテーション法を用いて押し込み硬さと押し込み弾性率を測定し

- たところ、それぞれ 42.6 MPa, 3.92 GPa となり、液相焼結法で形成した多結晶 SiC の約 27 Pa、410-470 GPa と比較して非常に低い値となった。これは、レーザ焼結パターンの密度が低いこと、及び酸化物を含有することに起因していると推測した。また、パルス光加熱サーモリフレクタンス法を用いて熱伝導率を測定したところ、1.7~1.9 W/m·K となり、高密度 SiC 多結晶体の値 (107 W/m·K) と比較すると非常に低いことがわかった。これは、酸化膜 (SiO₂) が形成されたことや焼結が不十分であったことに起因していると推測した。
- (8) レーザ焼結体の諸特性に与える微細組織の影響について調査し、SiC の機械特性及び熱伝導率を制御するためには、密度 (気孔率) と結晶粒径が主要なパラメータとなることがわかった。
- (9) 透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて当該試料の微細組織の観察を行い、レーザ照射領域の差異が焼結に与える影響を考察した。原料ナノ粒子の結晶性を保持している部分と、溶融し酸化したと考えられる SiO₂ 領域が観察された。
- (10) マイクロ・ナノ混合粒子を用いた焼結のメリットは、ナノ粒子の高い反応性と低い熱伝導率を利用することで、平均粒径 100 nm のサブマイクロ粒子の元の結晶性を保持したまま、ナノ粒子による焼結を実現できた点である。本成果は、難焼結材の焼結手法の基礎的な成果であり、加工精度数 μm の造形技術はマイクロデバイスやコーティング等、原子力以外の分野でも応用展開が期待できる。
- (11) 研究の発展性の観点で、原子力セラミック材料には、熱交換器等の機器における核分裂生成物等の閉じ込めに有効な手法として、焼結助剤を排除した AM 技術が求められていると考察した。このような原子力分野における要請に応えるため、焼結助剤を必要としないセラミック AM 技術としてレーザ焼結技術の開発を展開した。本研究では、SiC レーザ焼結試作体の機械特性・熱特性評価、TEM による微細組織観察を実施したことにより、上記のような原子力セラミック材料としての適用における課題を明らかにできた。

《今後の課題》

- (1) 実験的に 2 種類の平均粒径を有する SiC ナノ粒子を原料として混合し、混合比 1 : 1 の場合に原料の SiC 結合を保持する割合が最大となることがわかったが、最適な割合についてはシミュレーション結果と比較することで、必要最小限の微小粒子の混合割合を探索する必要がある。
- (2) ビッカース硬度は SiC ではなく SiO₂ の値に近く、ナノ粒子の焼結は酸化により生じている可能性が高い。この後、ナノ粒子表面の酸化物を完全に除去し、不活性雰囲気下で焼結することで SiC の焼結の可能性を検討する必要がある。
- (3) シミュレーションにおいては、模擬流体への界面抵抗の考慮に加えて、レーザの照射に対する入熱量などの調整を行う必要がある。また、今回は、ランダム充填の状態での熱伝導解析を行っているが、実際の材料はペーストとの混合物として作成されているため、粉体の充填率などを調整する方法が必要である。総じて、解析で使用する材料の状態を模擬し、より測定に近づけるための方法を検討していく必要がある。
- (4) 焼結助剤を用いた液相焼結法による多結晶 SiC と比較して、レーザ焼結試作体の強度および熱伝導率は低く、密度 (焼結) 不足および酸化物含有が技術課題と特定した。解決方法

として、表面酸化・エッチングプロセスによりさらなる微小化を施したナノ粒子 (Paste 4) が、密度 (焼結) 向上、酸化防止に有効であることが示唆されたことから、今後、微小化ナノ粒子の SiC レーザ焼結への適用性について検討していく必要がある。

- (5) TEM 観察では、レーザ照射領域により SiC 結晶領域と酸化物領域に分かれたことから、SiC の結晶性を保持するためのレーザ照射条件を解明することが期待される。加えて、この解明には、微小化ナノ粒子からなる粉末床の温度分布予測が役立つと考えられるため、上記の界面抵抗を考慮した模擬流体モデル改良を含めて、レーザ照射解析の高度化を行っていく必要がある。