



## 【研究課題名】

# 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

研究代表者：長岡技術科学大学 機械系 准教授 溝尻 瑞枝

代表機関： 長岡技術科学大学  
Nagaoka University of Technology

連携機関： 原子力機構

## 発表内容

1. 研究背景
2. 目的
3. 研究成果
4. 成果の新規性・研究効果
5. 成果の外部発表

# 本研究の要点

## フェムト秒レーザ低温焼結による3D造形技術の創成 多目的利用のための原子力セラミックスSiC/Cの3D造形

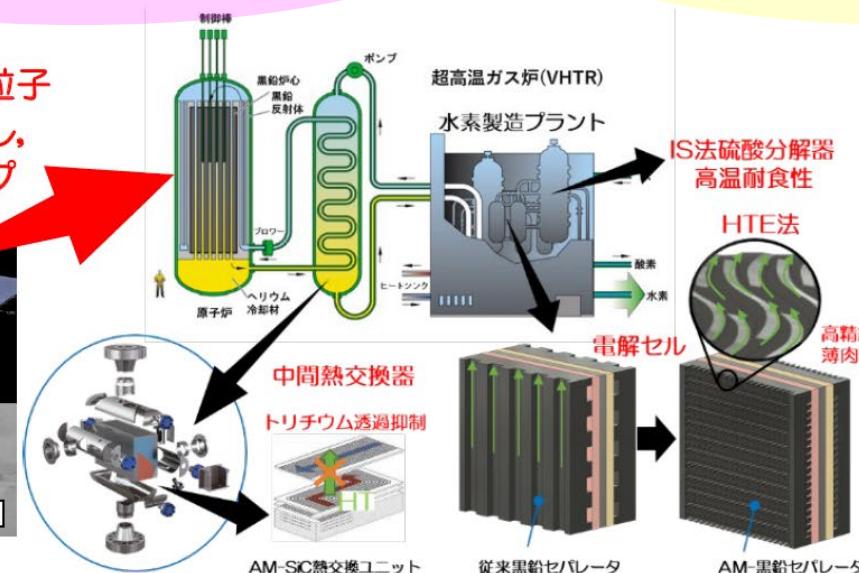
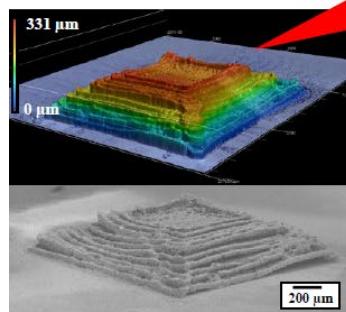
新型炉用セラミックス材料の大型・複雑形状の革新的な3D積層製造技術（Additive Manufacturing: AM）の実用化

### 原料粉末のレーザ低温焼結

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

フェムト秒レーザによる  
超短時間局所加熱

ナノ・マイクロ粒子  
混合焼結に展開し、  
スケールアップ



耐食性・耐熱性  
SiC/黒鉛材料を採用

幅広い熱媒体へ展開可能

- He/He
- He/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>
- He/溶融塩
- Na/溶融塩
- Na/CO<sub>2</sub>
- Na/H<sub>2</sub>O

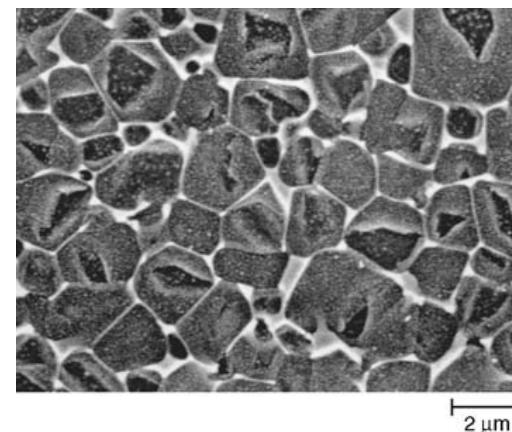
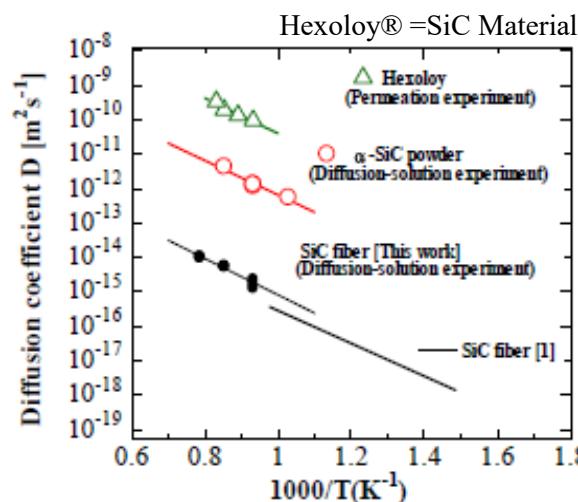
# 1. 研究背景

## 新型炉用セラミックス材料のAM造形

### トリチウム耐透過性に優れるバインダフリーSiC焼結

設置許可において水素製造設備を一般産業施設とするために、中間熱交換器のトリチウム透過量を金属の $10^{-5}$ 倍まで低減

### バインダからのトリチウム透過が問題

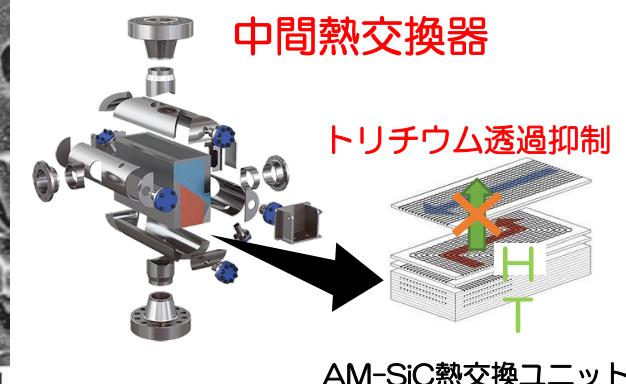


SiC繊維、粉末および板状試料における重水素拡散係数の温度依存性\*1

\*1 : 原シス平成21年成果報告会資料

Al-N助剤による液相焼結SiC\*2  
粒界への助剤析出が観察されている

\*2 : ASM Handbook Volume 9

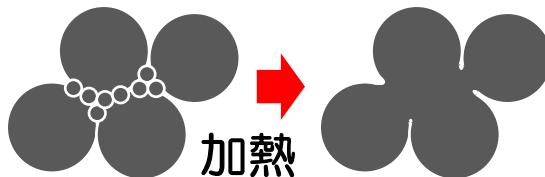


## 2. 目的

### 目的

#### 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 NEXIP企業要請「多目的利用を促進」するSiC/Cの3D造形を実現

### 1. 量子サイズ効果によるセラミック原料粒子の融点降下



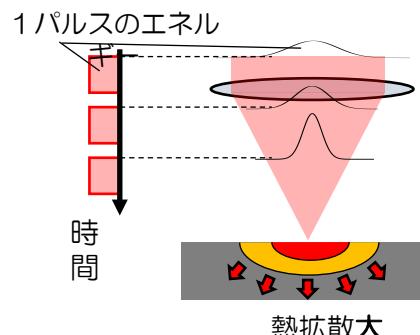
低融点でナノ粒子が溶融し、マイクロ粒子を接合

### セラミックスナノ粒子の融点降下の解明

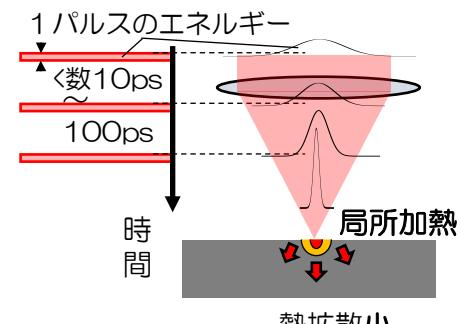
- SiCナノ粒子やSi/Cナノ粒子の低融点化 (1000°C以下)
- 溶融SiCナノ粒子によるマイクロSiCナノ粒子の接合
- Si/Cマイクロ・ナノ粒子の反応焼結

### 2. フェムト秒レーザ超短時間局所加熱

【従来法】  
連続波発振/ナノ秒レーザ  
パルス幅 > 熱拡散時間

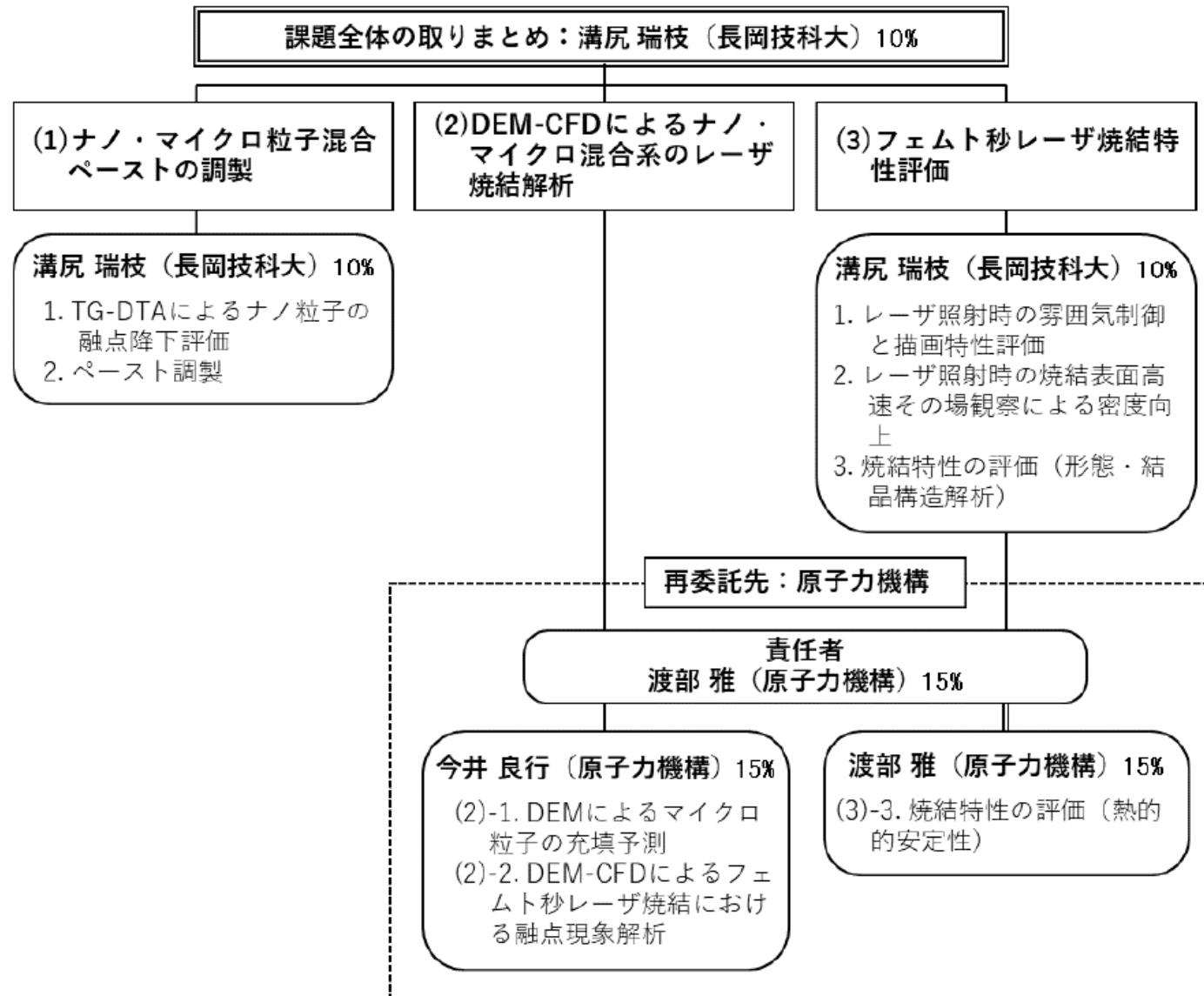


【本研究】  
フェムト秒レーザ  
パルス幅 << 熱拡散時間

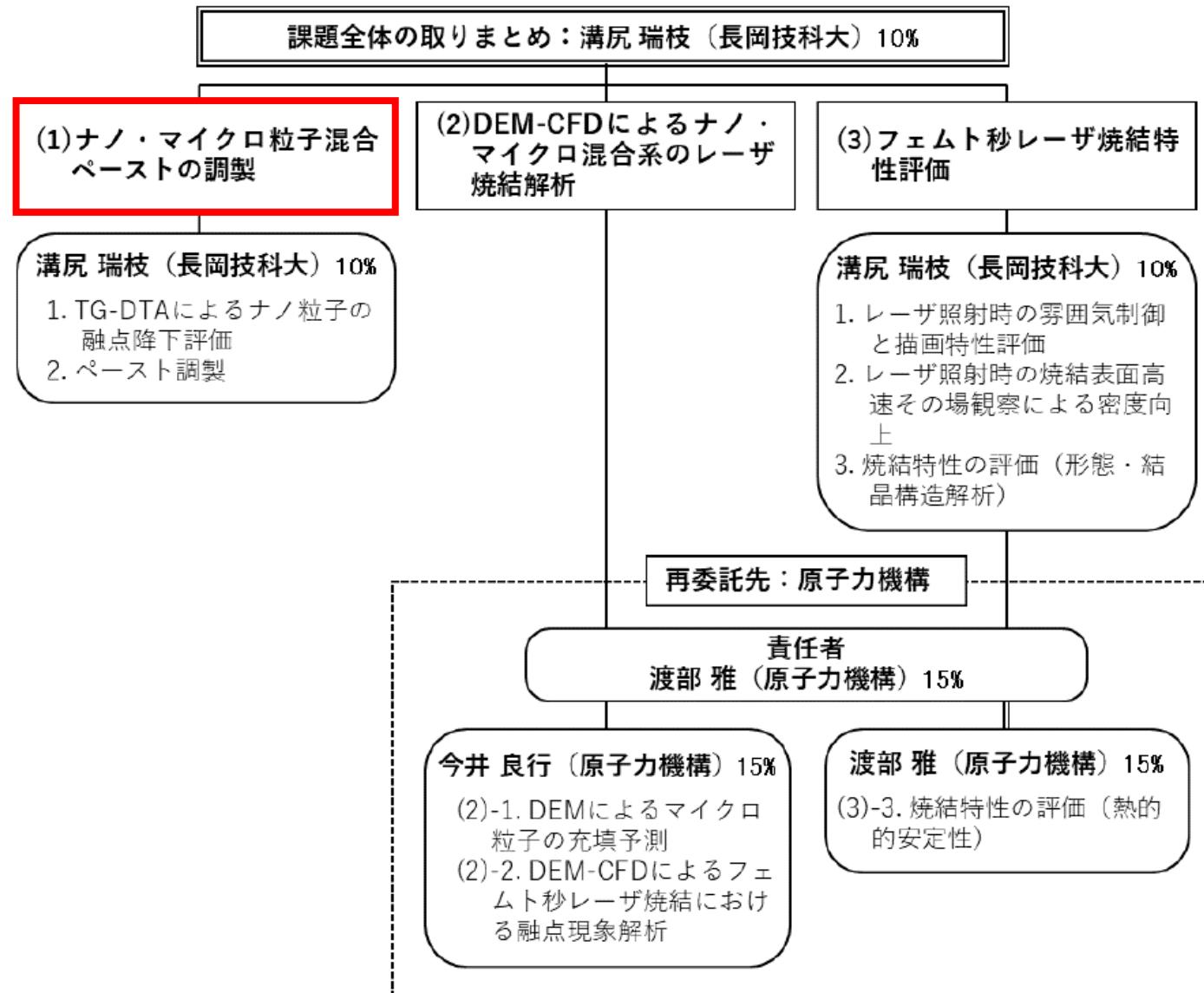


熱拡散時間 (1ps) よりも短いパルス幅 (約100 fs) のレーザパルス照射により局所加熱が期待

# 3. 研究成果



# 3. 研究成果



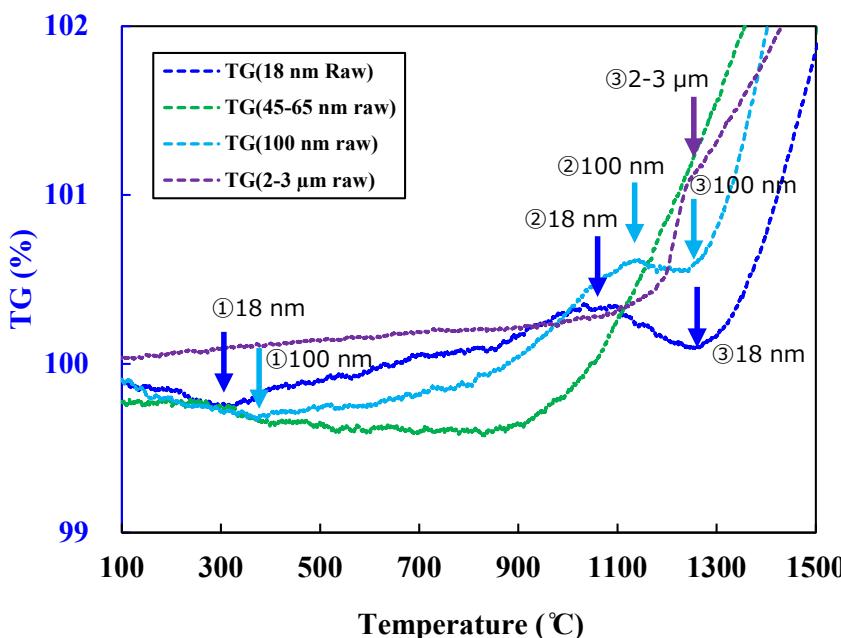
# 3. 研究成果

## (1) ナノ・マイクロ粒子混合ペーストの調製

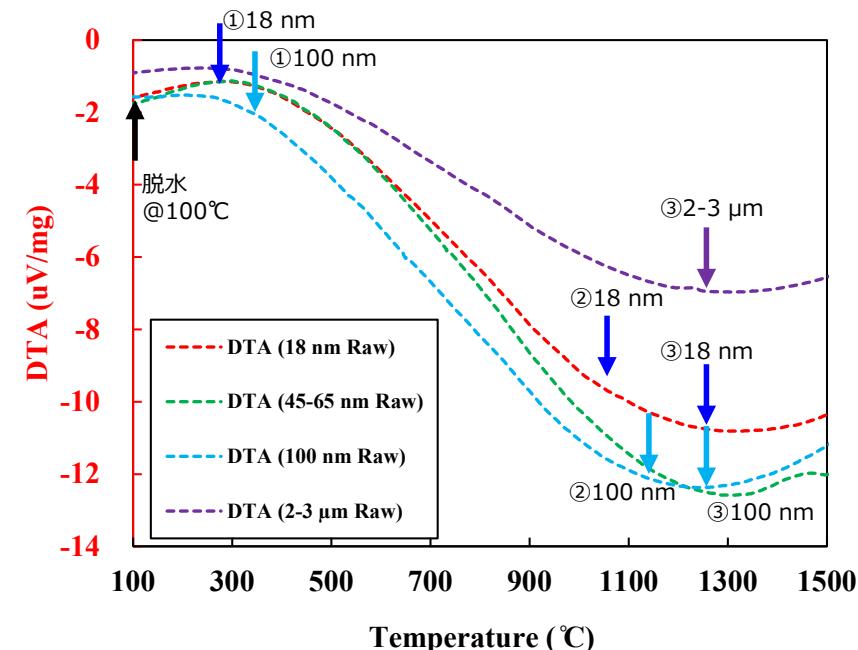
### ① ペースト調製

ナノ粒子のサイズによる融点降下を評価. 粒径2~3  $\mu\text{m}$ , 100 nm, 45~65 nm, 18 nm, 12 nm (微小化18 nm)を比較し, 微小粒子の高い反応性を明らかにした.

#### TG (12 nm以外)



#### DTA (12 nm以外)



令和6年度成果報告書5頁参照

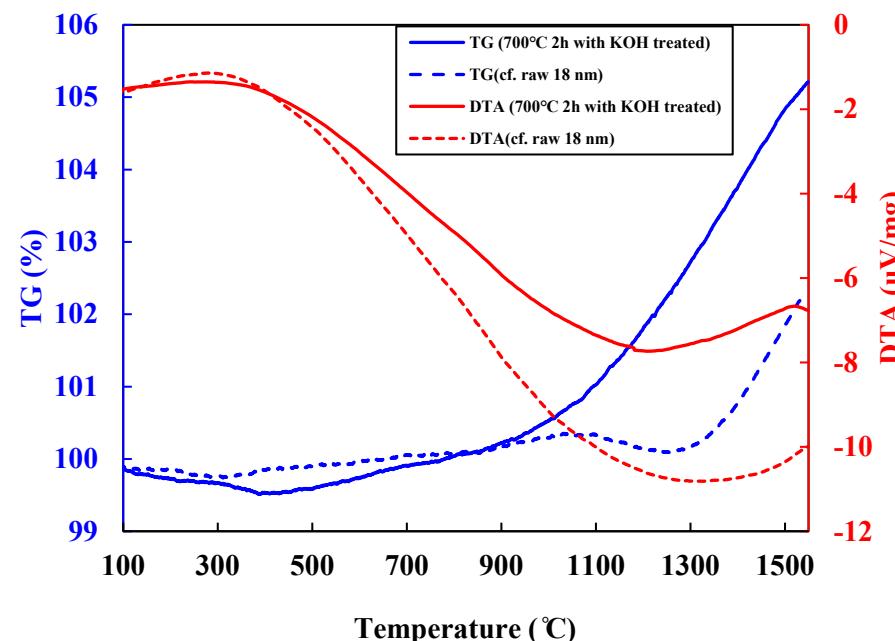
### 3. 研究成果

#### (1) ナノ・マイクロ粒子混合ペーストの調製

##### ① ペースト調製

ナノ粒子のサイズによる融点降下を評価. 粒径2~3  $\mu\text{m}$ , 100 nm, 45~65 nm, 18 nm, 12 nm (微小化18 nm)を比較し, 微小粒子の高い反応性を明らかにした.

##### DTA (18 nmと12 nmの比較)



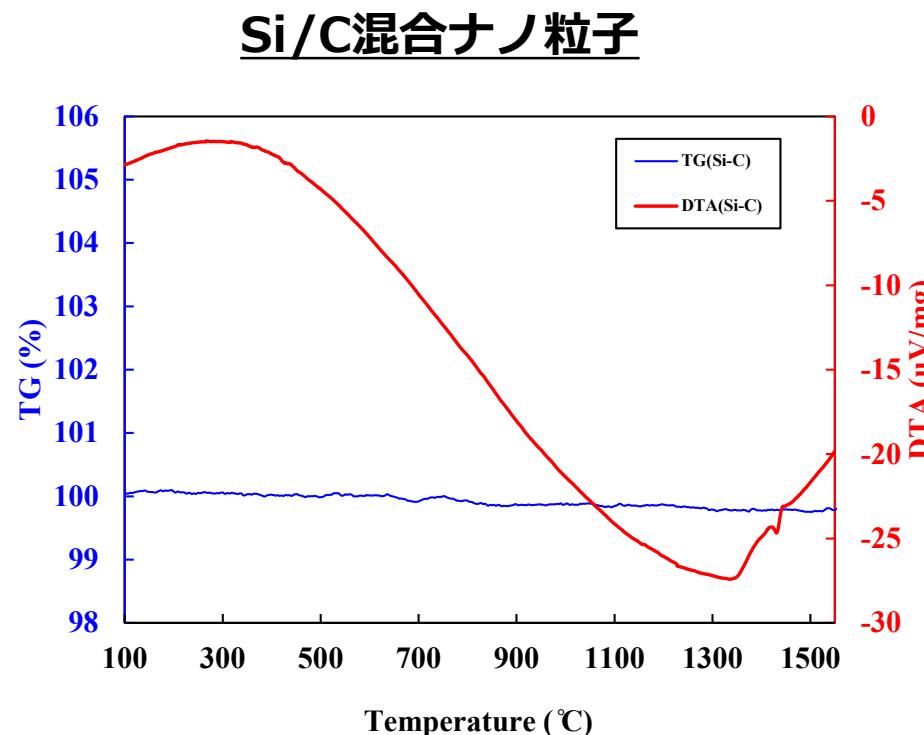
令和6年度成果報告書7頁参照

### 3. 研究成果

#### (1) ナノ・マイクロ粒子混合ペーストの調製

##### ① ペースト調製

Si/C混合ナノ粒子のTG-DTA結果から、反応によるSiC生成困難であることが分かった。



令和4年度成果報告書7頁参照

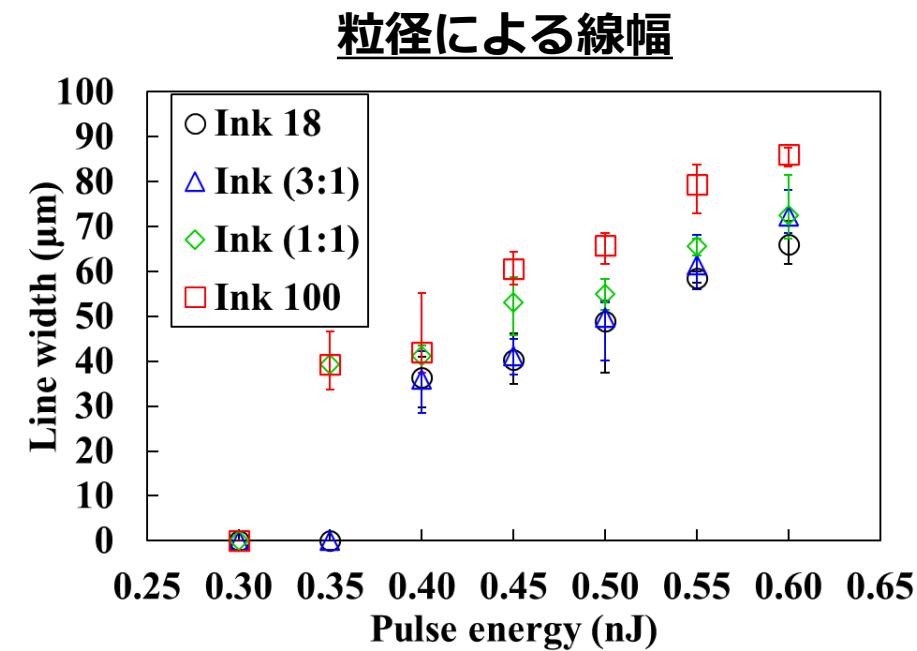
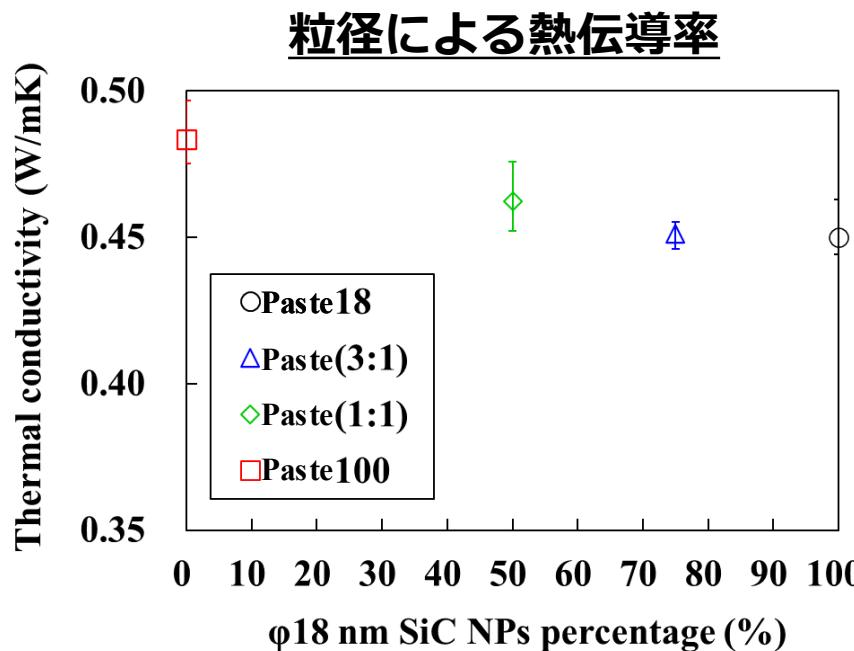
# 3. 研究成果

## (1) ナノ・マイクロ粒子混合ペーストの調製

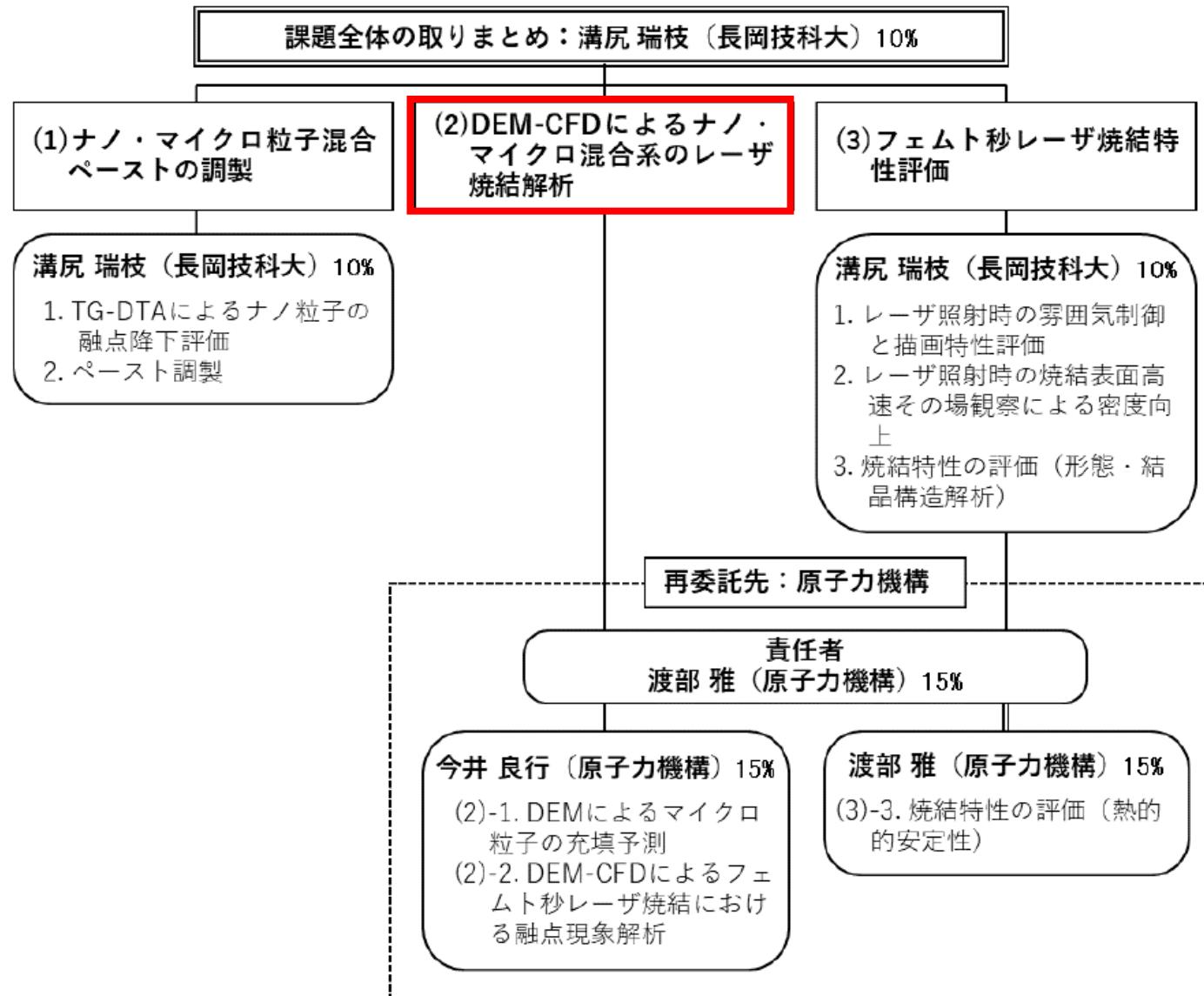
### ① ペースト調製

- 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細線化。
- 微小化粒子を用いた場合には反対に線幅は増加。

反応性向上による低温での焼結可能性を示唆



# 3. 研究成果



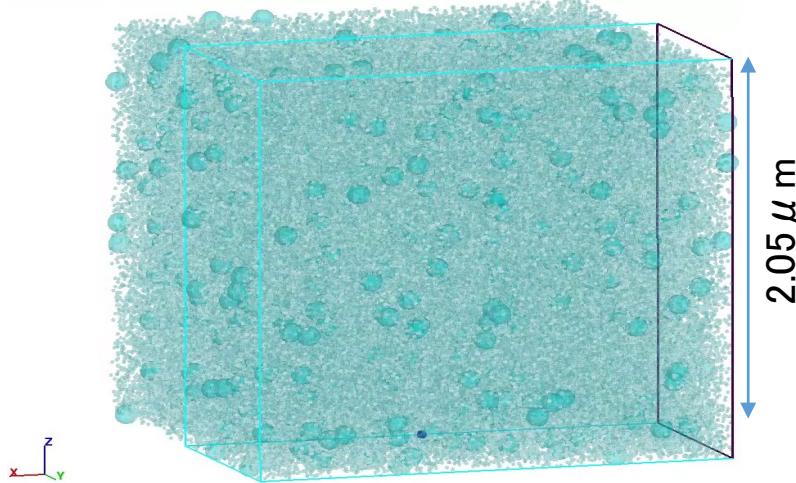
### 3. 研究成果

#### (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

##### ① DEM-CFDによるフェムト秒レーザ焼結における融点現象解析

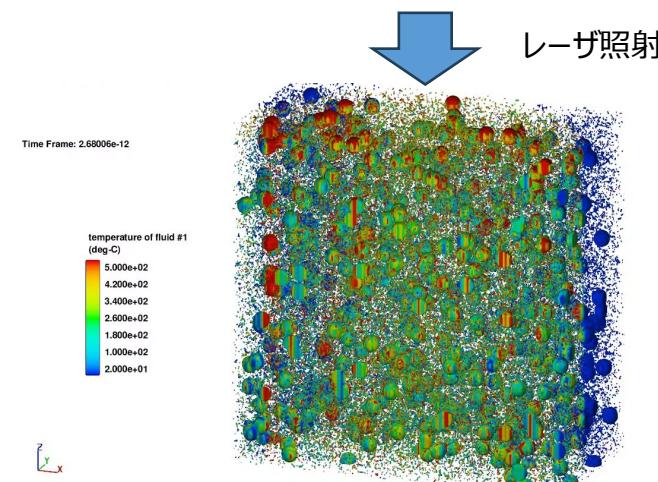
- DEMにGeneral Purpose GPUソルバを適用し,CPUコア並列計算に比べ,粒子充填で約50倍の高速化を達成.
- 粉末床の温度・密度分布予測するDEM-CFDモデルを構築  
**マイクロ粒子の再配置による密度変化(レーザ焼結)を解析可能に**

##### マイクロ・ナノ粒子充填モデル



令和6年度成果報告書14頁参照

##### パルス照射時の粉末床温度 予測するDEM-CFDモデル



令和6年度成果報告書20頁参照



### 3. 研究成果

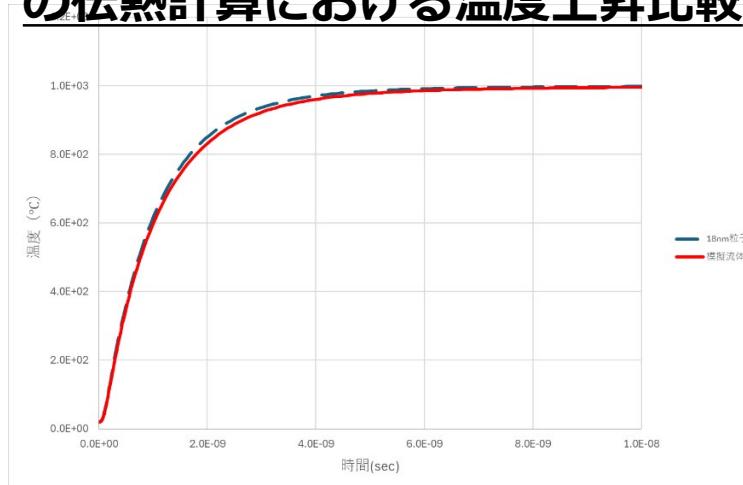
#### (2) DEM-CFDによるナノ・マイクロ粒子混合系のレーザ焼結解析

##### ① DEM-CFDによるフェムト秒レーザ焼結における融点現象解析

- ・ナノ粒子粉末床と同等の熱伝導率・比熱を与えた模擬流体で置換し、混合系のレーザ焼結解析を高速化。
- ・レーザ走査時温度上昇を予測するDEM-CFDモデルを構築

**レーザ焼結時の照射位置温度上昇・周辺伝熱を解析可能に**

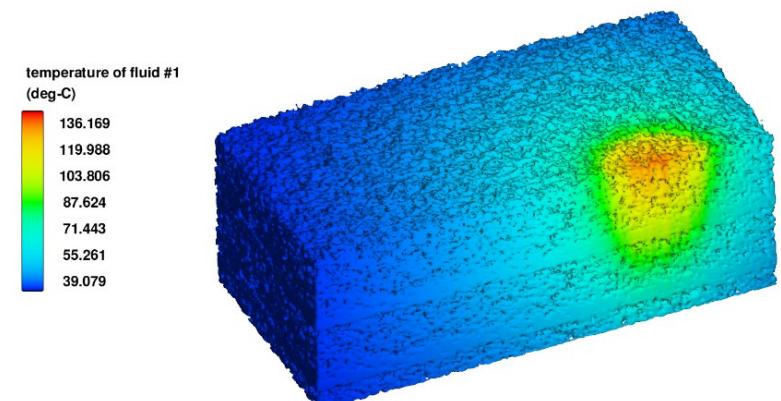
##### ナノ粒子粉末床(青)と模擬流体(赤)の伝熱計算における温度上昇比較



令和6年度成果報告書21頁参照

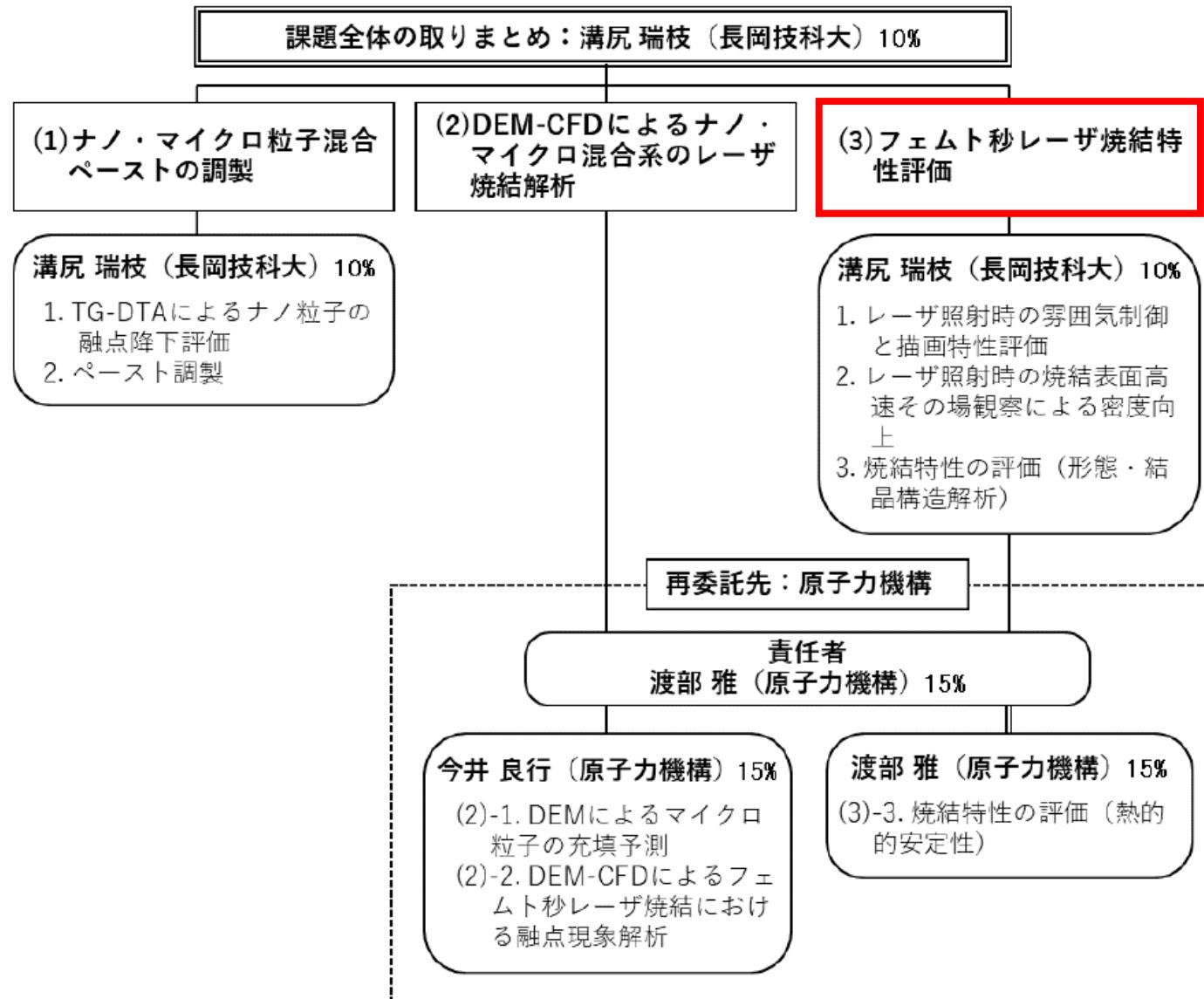
##### レーザ走査時の温度上昇を予測するDEM-CFDモデル

100nmと模擬流体の混合モデル



令和6年度成果報告書25頁参照

# 3. 研究成果

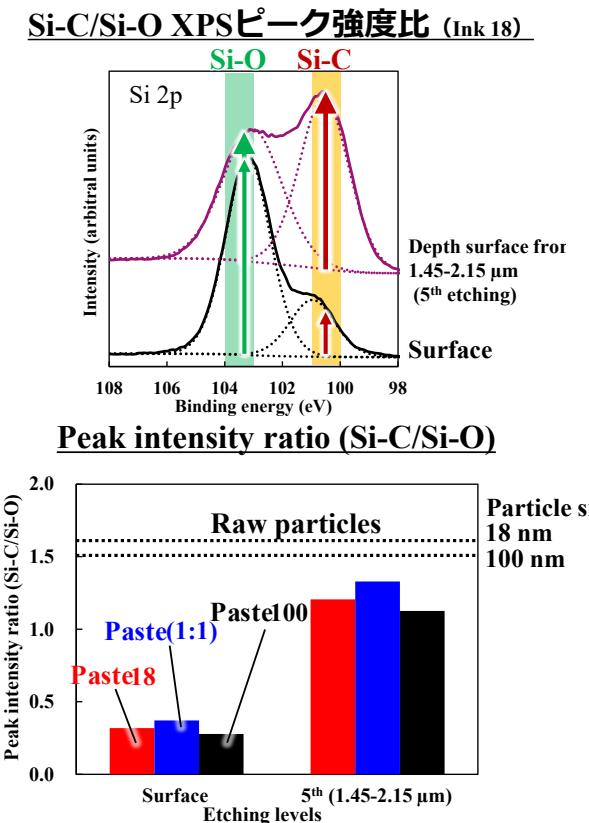
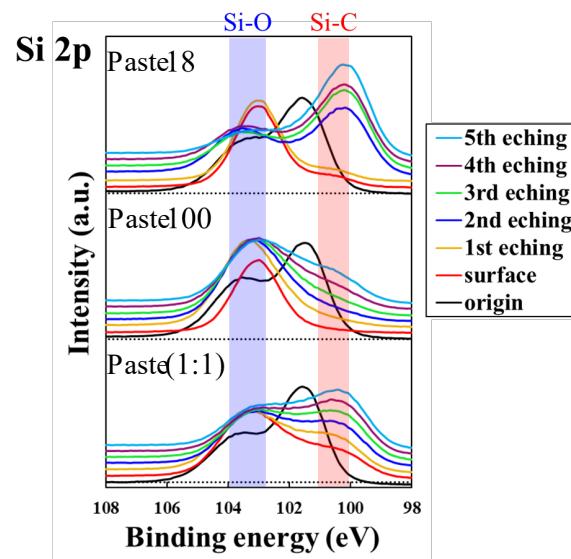
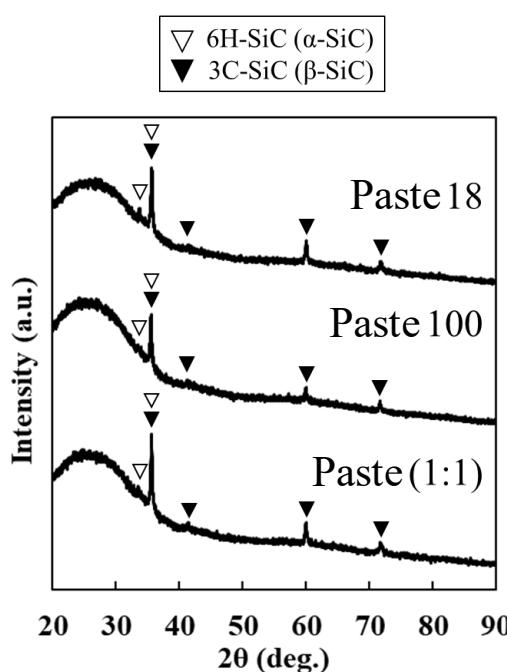


# 3. 研究成果

## (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

異なる3種類の粒度分布を有するSiCナノ粒子を用いて大気中で焼結  
**18 nm粒子と100 nm粒子混合粒子で最も酸化抑制した焼結を実現**



令和6年度成果報告書41頁参照

# 3. 研究成果

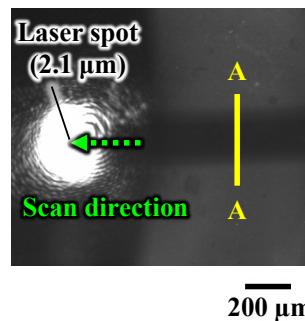
## (3) フェムト秒レーザ焼結特性評価

### 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

描画中の温度失活領域の観測画像観察 (描画速度1 mm/s, 10 mm/s)  
 描画速度1 mm/s: 失活領域は増大, 熱蓄積による熱影響部の増大  
**レーザ走査完了部分において失活領域は流動の影響なし.**

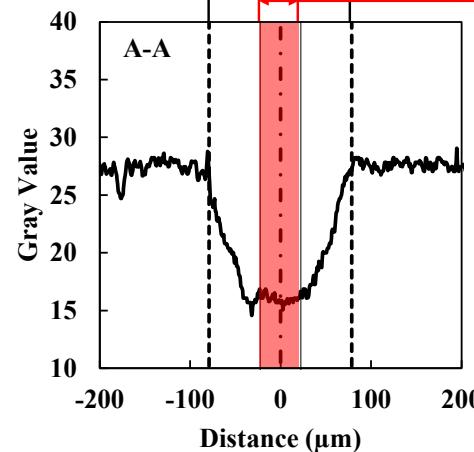
#### 高速度カメラ画像

熱蓄積大  
(描画速度1 mm/s)



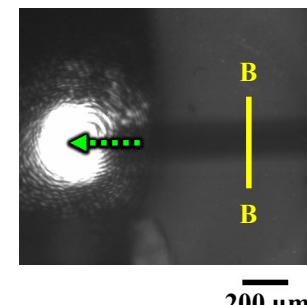
#### 温度分布

失活 : 158 μm  
Line width 35.2 μm



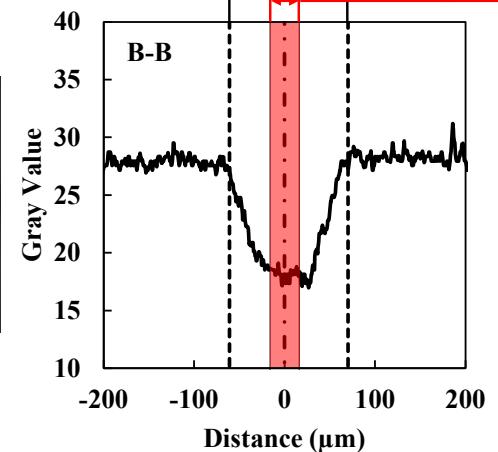
#### 高速度カメラ画像

熱蓄積小  
(描画速度10 mm/s)



#### 温度分布

失活 : 131 μm  
Line width 22.5 μm



令和6年度成果報告書36頁参照

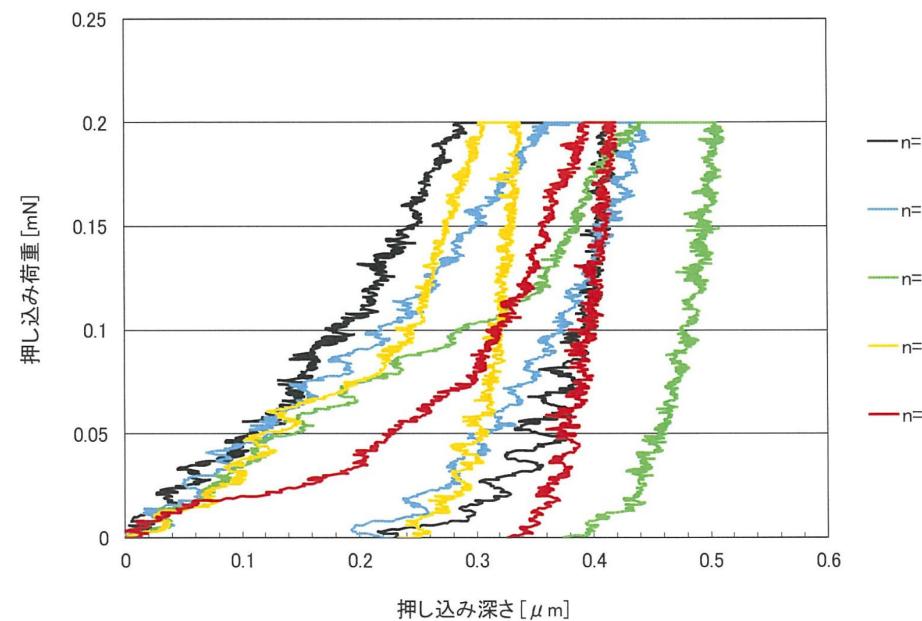
# 3. 研究成果

## (3) フェムト秒レーザ焼結特性評価

### ③ 焼結材料の分析：熱的安定性

レーザ焼結試作体の機械特性（硬さ、弾性率）及び熱特性（熱伝導率）をそれぞれナノインデンテーション法及びパルス光加熱サーモリフレクタンス法を用いて測定した。

機械特性は液相焼結法で作製した多結晶SiCと比較して低い値となった。また、熱伝導率についても多結晶SiCと比較すると非常に低い値を示した。これは、レーザ焼結パターンが低密度なこと、酸化膜 ( $\text{SiO}_2$ ) が形成されたこと等に起因すると推測した。



ナノインデンテーション法による試験結果（抜粋）

令和6年度成果報告書42頁参照

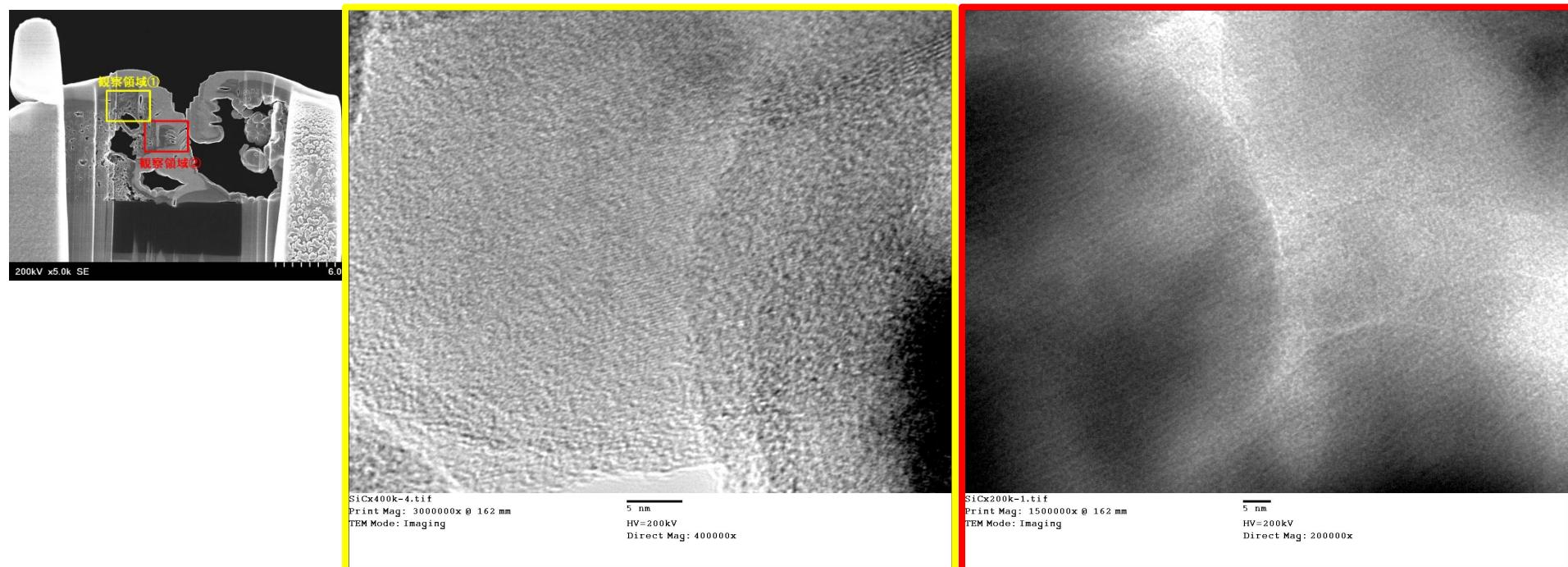


# 3. 研究成果

## (3) フェムト秒レーザ焼結特性評価

### ③ 焼結材料の分析：熱的安定性

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 $\text{SiO}_2$ 領域が観察された。



令和6年度成果報告書47頁参照



## 4. 成果の新規性・研究効果

### 成果の新規性

#### 難焼結材SiCの焼結

原料粒子にナノ粒子を利用することで、表面約1.5  $\mu\text{m}$ 以下の層で酸化が抑制できることを示し、TEM画像から焼結体の一部は原料ナノ粒子の結晶構造を保持していることを確認した。

### 研究効果

#### 原料粉末のレーザ低温焼結を実現

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技術の創成を目指した。その結果、難焼結材であるSiCを、SiCナノ粒子原料を用いて焼結することに成功した。原料ナノ粒子の導入とフェムト秒レーザによる局所加熱を利用した本手法は、多用途の造形技術として応用できるものである。



# 5. 成果の外部発表

## 論文発表：2件

1. Tatsuru Kawabori, Masashi Watanabe, Yoshiyuki Imai, Shohei Ueta, Xing Yan, Mizue Mizoshiri, "Investigation of potential of vacuum-free femtosecond laser sintering for direct printing using silicon carbide nanoparticles without inorganic binder", Applied Physics A, 129 (2023) 498. <https://doi.org/10.1007/s00339-023-06774-z>
2. Khaliun Amarsaikhan, Tatsuru Kawabori, Masashi Watanabe, Yoshiyuki Imai, Shohei Ueta, Xing L. Yan, Mizue Mizoshiri, "Femtosecond laser direct writing using SiC nanoparticle ink containing finer nanoparticles", Proceedings of The 24th International Symposium on Laser Precision Microfabrication (LPM2023).

## 口頭発表：7件

## 特許出願：なし