

令和 2 年度 防衛装備庁
安全保障技術研究推進制度

研究成果報告書

優れた広帯域透光性ナノセラミックスの 革新的創製手法

令和 3 年 5 月

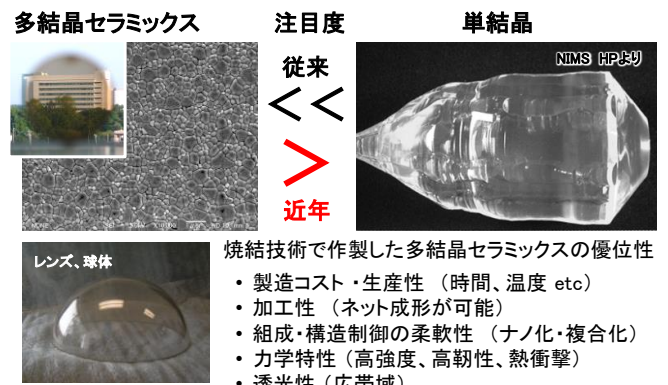
国立研究開発法人物質・材料研究機構

本報告書は、防衛装備庁の安全保障技術研究推進制度による委託業務として、国立研究開発法人物質・材料研究機構が実施した令和2年度「優れた広帯域透光性ナノセラミックスの革新的創製手法」の成果を取りまとめたものです。

0. 研究背景

赤外センサーは、近年、安心・安全な社会実現のためのキーコンポーネントとして、様々な分野・場面で活用され、車載用、医療用、農業・食品用、環境用センシングなどで、その適用範囲は急速に広がってきている。**赤外センシング技術の向上には、センサー自体の特性に加え、優れた光学特性（広帯域における透過特性）を有する光学部材が不可欠であり、その機能特性の向上に対する要求は一層高まっている。特に、赤外線センサーは、恒常的に野外で使用されるため、厳しい環境下でも安定して性能を十分に発揮することが求められており、優れた光学特性に加えて、耐熱・高強度・耐食などの耐環境性能も重畳した光学部材の実現が重要課題となる。**

光学部材の創製には、単結晶育成法や CVD 法などを用いて高品質な材料は得られるが、高温・長時間をかけて結晶を育成する必要であるため、経済性や生産性などの点でデメリットとなる課題が多い。一方、粉末原料から合成する多結晶のセラミックスは、低コスト・生産性に優れ、また最終形状のネット成形が可能で、加工が不要となる上、劈開性が無いため、単結晶に比べて優れた機械的特性が期待できる。更に、特性向上に繋がる異相材料の複合化や組織のナノ化など、柔軟な組織制御も容易であるため、**「粉末を原料とし、焼結法を駆使した透光性バルク多結晶体の創製」が、将来展望・発展性の点で非常に有望**である(図1)。



そこで本研究では、機能発現の支配因子の解明(基礎研究)により、原理・原則に裏打された、これまでにない革新的な広帯域透光性ナノセラミックスの創製手法を確立し、今後の産業技術として、上記要望に対応可能な基盤技術の構築を目指す。本研究を通じて、**『優れた赤外透過特性を有する高強度多結晶ナノバルクセラミックス創製に向けた革新的創製手法の確立』**を目指す。

1. 委託業務の目的

(1) 研究課題の最終目標

本委託業務では、高透過性・高強度赤外光学材料の実現を目的とした創製手法に関する基礎的研究を実施する。このため、3年間の業務において、まず広帯域透過特性を有するナノコンポジット及び単相セラミックスに関する研究を実施し、所定の性能を有する小型(3~10mmφ程度)のバルク体を実現する。この材料を用いて、機械的特性を評価することにより、微細組織の最適化を行い、優れた広帯域透過性ナノセラミックスの革新的創製手法の実現可能性に関する知見を得ることを最終目標とする。

まず、赤外光学材料の基礎研究において、以下 i)-iii)に示す3領域を対象に、小型バルク体の試作を行う。

- i) SWIR-MWIR-LWIR: 2相/3相のナノコンポジット (Y₂O₃-MgO など)
- ii) VIS-SWIR-MWIR: 単相ナノセラミックス (AlON, Spinel など)
- iii) VIS-SWIR-MWIR-LWIR: 単相ナノセラミックス (ZnS など)

ただし、各領域について VIS(可視)：380-800nm、SWIR(近赤外)：0.8-2.5 μ m、MWIR(中赤外)：3-5 μ m、LWIR(遠赤外)：8-15 μ m と定義する。

まず、小型バルク体が有すべき透過特性（可視から遠赤外領域における分光光度計による透過率測定）は、以下の通りである。

- ・ i) 領域を対象としたコンポジット材料においては、MWIR 域(3-5 μ m)で平均透過率 70%以上
- ・ ii) 領域を対象とした単相材においては、VIS 域(800nm)で 40%以上、MWIR 域(3-5 μ m)で平均透過率 70%以上（理論透過率の 90%）
- ・ iii) 領域を対象とした単相材においては、VIS 域(800nm)で 40%以上、MWIR 域(3-5 μ m)及び LWIR 域(8-15 μ m)で平均透過率 70%以上（理論透過率の 90%）

また、上記材料については、同時に以下の機械的特性（ビッカスもしくはヌーブ硬さ試験）を満たすことを目標とする。

- ・ i)～iii) 領域を対象とした材料において、既存の単相材料（図 2 参照）に比べ、30%以上の機械的特性（硬度）の向上

Comparison To Window Materials

Property	ALON™ Optical Ceramic	Fused Silica	Sapphire	Spinel	Magnesia	Zinc Sulfide	Ytria
Composition	Al ₂₃ O ₂₇ N ₅	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgAl ₂ O ₄	MgO	ZnS	Y ₂ O ₃
Hardness (kg/mm ²)	1850	460	2200	1520	640	250	720

図 2 既存の赤外透光単相材料の機械的特性(硬度)の比較（参照：SURMET社カタログより）。

(2) 最終目標を実現するために克服又は解明すべき要素課題

(1) で示した最終目標を実現するために克服又は解明すべき要素課題は以下の通りである。

① ナノ・アモルファスセラミックス原料粉末の創製

最終目標で示した i) 領域の目標を実現するためには、目的に則したテーラーメイドの高品質なナノ・アモルファスセラミックス粉末の合成手法の構築が課題である。

高品質なナノ・アモルファスセラミックス粉末には急冷凝固が必要であるが、セラミックスのような高融点材料を対象に、急冷凝固法を用いてアモルファス組織の実現を目指した研究は皆無であり、装置・技術そのものが存在しない。よって、高温炉、高速冷却機構など、これまでに無い新たな仕様条件を満足する装置の設計が必要となる。また、装置自体の冷却能力に加え、非晶質化を安定して実現するための組織・構造設計指針に関する知見もほぼ皆無であることから、試作材の構造評価に基づき、その支配因子を解明し、材料設計指針に反映させる必要がある。

② 透過性材料の実現に向けた新規合成技術の確立

最終目標で示した i)～iii) 領域の目標を実現するためには、原料粉末は、微細になる程、粉末同士の凝集が強固となり、均質化や緻密化の妨げとなるため、均一分散を可能とする粉末プロセスが課題となる。このような強固な凝集を解砕し、均質分散させるためには、粉末原料ごとに最適な表面電荷制御及び分散剤処理条件を解明した上で、成型体の細孔分布制御に反映させることが必要となる。

また、その後の焼結による緻密化処理では、「緻密化（高温・長時間が必須）」及び「ナノ化（低温・短時間が必須）」の実現という、相反する挙動を両立し得る新規合成技術の構築が課題である。組織粗大化が起らない低温域において、なおかつ、短時間で緻密組織を実現するためには、外場効果や添加効果などを活用することにより、従来手法では実現し得ない緻密化の加速因子を解明し、材料設計や合成手法の最適化に反映させる必要がある。

③「組織」及び「赤外透過性及び機械的特性」の相関解明

最終目標で示したi)領域に用いるナノ複合化(ナノコンポジット化)は、「機械特性」の向上が期待できるが、複合化による異相界面や界面近傍の残留ひずみ等が赤外透過性に及ぼす影響に関しては十分な知見がない。ナノコンポジット材料において、優れた赤外透過性と機械的特性を同時に実現するためには、個々の特性に対する組織やひずみ等の支配因子を解明し、最適化に向けて、構造制御及び合成技術に反映させることが肝要である。

(3) 要素課題に対する攻略手段と実施項目及びそのための体制

優れた「赤外透過性」及び「機械的特性」を同時に実現可能な精緻なナノ組織制御の実現には、原料粉末の創製から焼結処理までの各要素プロセスの高度化が不可欠である。これらの要素課題に取り組むために、物質・材料研究機構（以下「NIMS」という。）では、②ナノ組織制御による赤外透過材料の合成、③赤外透過性及び機械的特性に関する基礎物性の評価、及び④プロジェクトの総合的推進を実施する。また、超高温材料研究センター（以下「JUTEM」という。）では、①高品質ナノ・アモルファスセラミックス粉末の合成を実施する。

①高品質ナノ・アモルファスセラミックス粉末の合成（担当：JUTEM）

精緻なナノ組織制御の実現に向け、最初の課題となる高品質ナノ・アモルファスセラミックス粉末の合成を行う。

金属分野で応用されている急凝固技術をベースに、高融点セラミックスにも応用可能な2200°Cの高温熔融機能と超急凝固機構（ロール周速度0.5～2m/sec）を備えたアーク溶解式アモルファス繊維製造装置を新たに設計・開発する。開発した装置を用いて、 Y_2O_3 -MgO 等、基本的な赤外透過性を有する酸化物からなる繊維状の新規なナノ・アモルファスセラミックス原料を合成し、これを粉砕することで、目的に則したテーラーメイドのナノ・アモルファスセラミックス粉末を創製する。また、合成手法の構築に加え、試作材の構造解析を通じて、非晶質化を促進するための組織・構造因子を解明し、これを材料設計指針に反映させることで、効果的なナノ・アモルファスセラミックス粉末の合成手法を確立する。

②ナノ組織制御による赤外透過材料の合成（担当：NIMS）

精緻なナノ組織制御の実現には、粉末制御から焼結までの一連の要素プロセスの技術融合が肝要となる。まず、原料粉末の分散状態の制御に向け、コロイドプロセスによる湿式処理をベースに、機械的粉碎・混合（超音波やジェット）などを駆使して成型体の細孔分布制御を行う。3次元X線CT可視化技術等を用いた細孔分布の定量評価に基づき、粉末プロセスの最適化に反映させる。次に、緻密化とナノ化を同時に実現するため、粉体プロセスの最適化に加え、近年注目されている湿式処理や通電効果、あるいは高圧焼結法等のシーズ技術も積極的に導入し、低温・短時間で緻密

なナノ組織を実現するための焼結プロセスの確立を目指す。特に、現在NIMSで取り組んでいる外場効果（磁場、通電/電場、超高圧）などの新規アイデアを利用した、新たな合成技術の確立を目指す。本提案手法及び通常の焼結プロセスで創製した焼結体の機能特性を比較することで、提案手法の優位性及びその支配因子の原理の解明を目指す。

③赤外透過性及び機械的特性に関する基礎物性の評価（担当：NIMS）

上記②で合成した材料の赤外透過性及び機械的特性に関する基礎物性を評価し、ナノ組織との相関を明らかにすることで、その機能発現の支配因子を解明する。具体的には、小型サンプルを用いて、その残留応力をラマン分光法等で評価し、光学特性(透過率や反射率)及び機械的特性（硬度試験）に及ぼす影響を評価することで、機能発現原理を解明する。取得する知見に基づき、材料設計や焼結プロセスに反映させることで、機能向上に向けた微構造と合成プロセスの最適化を図る。

④プロジェクトの総合的推進（担当：NIMS）

3-(1)項に記載の最終目標を3年間で効率的に実現するためには、事業参画者間の密接な情報共有及び連携により、先端技術の融合を如何に達成できるかが鍵となる。代表機関であるNIMSがプロジェクトの総合的推進を行い、定期的な成果報告会等の場を設定し、情報共有や連携体制の構築等を通じて各要素課題の進捗状況を相互に確認する。新たに発生した課題点に関しては、研究者間で多面的な観点で協議し、最適な改善策を模索することで研究の停滞を防ぎ、効率的な研究推進を図る。

2. 研究開始時に設定した研究目標の達成度

本委託事業では、上記1項に記載の通り、優れた広帯域透過性と機械的特性を両立するナノコンポジット及び单相セラミックスと、これを可能にする革新的創製手法の実現を最終目標に研究を実施した。最終目標の実現に向け、代表機関であるNIMSと分担機関であるJUTEMが連携し、それぞれ以下に示す、解決すべき①~④の要素課題に取り組んだ。要素課題及び事業全体の達成度とその理由は、それぞれ以下の通りである。

① ナノ・アモルファスセラミックス原料粉末の創製（担当：JUTEM）

【達成度：80%】

セラミックス液体急凝固装置がテーラーメイドのナノ・アモルファスセラミックス原料を創製可能な能力を有することを証明した。特に、候補材である $50\text{Y}_2\text{O}_3\text{-}50\text{MgO}$ 及び $67.5\text{MgO}\text{-}32.5\text{Al}_2\text{O}_3$ 組成物は、融点が非常に高く、繊維化処理が非常に困難であったが、装置構成に改良を加えることで、アモルファス組織の実現には至らなかったものの、急凝固処理を実現し、ナノ組織を有する連続繊維化を達成した。また、プラズマ溶射技術を利用し、均質な非平衡ナノ組織を有する急凝固粉末の量産し、連携機関への提供を実現した。アモルファス繊維の実現には至らなかった点を踏まえ、「達成度80%」と評価した。

② 透過性材料の実現に向けた新規合成技術の確立（担当：NIMS）

③ 「組織」及び「赤外透過性及び機械的特性」の相関解明（担当：NIMS）

i) 領域を対象としたコンポジット材料

【達成度：120%】

$\text{MgO}/\text{Y}_2\text{O}_3$ コンポジット材を対象に、通電焼結法における通電効果と高圧効果を駆使して

焼結することで、MgO/Y₂O₃ 2相ナノコンポジット材料の低温・短時間焼結を実現し、70nm程度の緻密なナノ組織の達成に至った。その結果、組織のナノ化による透過特性の向上（MWIR域で～80%）とナノ複合組織による高強度化（>16GPa：単相材の2倍）が同時に達成された。不純物に由来した吸収に関して課題は残るが、得られた成果はいずれも設定目標を大きく上回っていると判断でき、「達成度120%」と評価した。

ii)領域を対象とした単相材

【達成度：130%】

本別紙2の成果報告書・本冊にて記載した材料系においては、必ずしも透過特性と機械的特性を同時に満足し得る材料の実現には至らなかったと判断せざるを得ない。ただし、これら以外のii)領域を対象にした取り組みにおいて、VIS域で60%以上、MWIR域で平均透過率80%以上の透過特性に加え、既存の単相材料（図2）に比べて200%程度の機械的特性（硬度）の向上を同時に達成する材料、ならびに、これを実現するための新規創製手法の確立に至った。本成果では、特許出願や論文創出にも繋がる知見が十分に得られたことなどを総合的に判断し、「達成度130%」と評価した。

iii)領域を対象とした単相材

【達成度：85%】

ZnSを対象に、通電焼結法において、焼結条件の最適化を図ることで、1μm程度の緻密なナノ組織を有する透明ZnSの低温・短時間焼結を達成した。その結果、市販のCVDグレードZnSに較べ可視透過特性はやや劣るものの、これに匹敵する広帯域透過特性（VIS域で～25%、MWIR域-LWIR域で概ね70%）に加え、HPグレードZnSと同等以上の高硬度化（260-290kg/mm²：CVDグレードZnSの1.3倍）が同時に達成されたと考えられる。可視透過特性に課題があることなどを総合的に判断し、「達成度85%」と評価した。

④プロジェクトの総合的推進（担当：NIMS）

【達成度：95%】

本事業の最終目標の達成に向け、成果報告会などの定期的な開催を通じてプロジェクト全体の進捗状況の把握、研究者間の意見交換などを通じて、計画の合理化や推進策などの検討を実施し、研究の停滞を防ぐ取組を行った。その結果、特筆すべき複数の研究成果が得られ、学協会での口頭発表や論文を通じて成果の周知を図った。一方で、完全な目的の達成に至らなかった課題もあり、この点は今後に向けた反省材料である。さらに、関連研究会などの企画や研究継続に向けた各種取組なども併せて行い、今後の事業展開も図られている。これらを総合的に判断し、「達成度95%」と評価した。

3. 委託業務における研究の方法及び成果

上記2項で示した①～④の要素課題毎に、その「達成度」の根拠となる研究成果を以下に説明する。

① ナノ・アモルファスセラミックス原料粉末の創製（担当：JUTEM）

本要素課題では、赤外透過特性を有するナノコンポジット材料の原料となり得る、準安定相のナノ・アモルファスからなる粉末の合成を急冷凝固（液体急冷）により目指した。

Al、希土類金属元素及びOを含む一部の共晶組成^{*1}融液を繊維状に急凝固させることで、ガラス化範囲の組成でないにも拘らずアモルファスの繊維が得られ、さらに、得られたアモルファス繊維を特定の温度で加熱することで、数十ナノメートルの安定相の結晶粒が析出することが知られている[1,2]。本委託事業における最終目標である多結晶ナノバルクセラミックスおよびナノコンポジットセラミックスの創製には、ナノ・アモルファスセラミックスを原料粉末として用いることが有効と考えられる。そこで本要素課題では、まず、ナノ・アモルファスセラミックス原料粉末の実現に向け、セラミックス液体急凝固装置の製作に取り組んだ。

【セラミックス液体急凝固装置の製作】

新規な赤外透過ナノコンポジット材料の創製に向けて、テーラーメイドのナノ・アモルファスセラミックス原料の創製を実現するために、知見に基づいて、セラミックス液体急凝固装置（アーク溶解式アモルファス繊維製造装置）を新たに作製した。図 3(a)と(b)に、それぞれ装置の全体像と急凝固処理部を示す。また、図 4 に同装置の急凝固処理部の模式図を示して、試料の溶解から急凝固までのプロセスを概説する。本急凝固装置では、非消耗タングステン電極と水冷銅モールドとの間にアルゴンプラズマアーク（以下、プラズマアーク）を発生させて、アーク熱により水冷銅モールドにチャージした原料を溶融させる。プラズマアーク

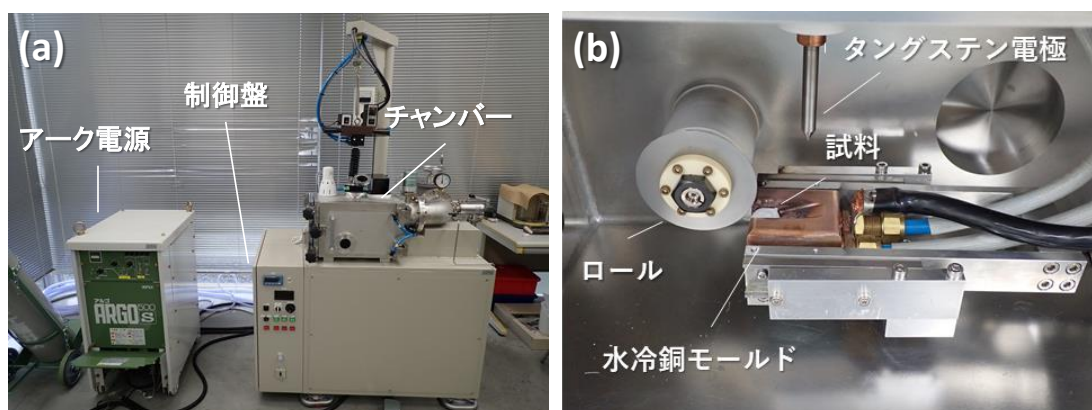


図3 セラミックス液体急凝固装置 ((a)装置全体 (b)急凝固処理部)

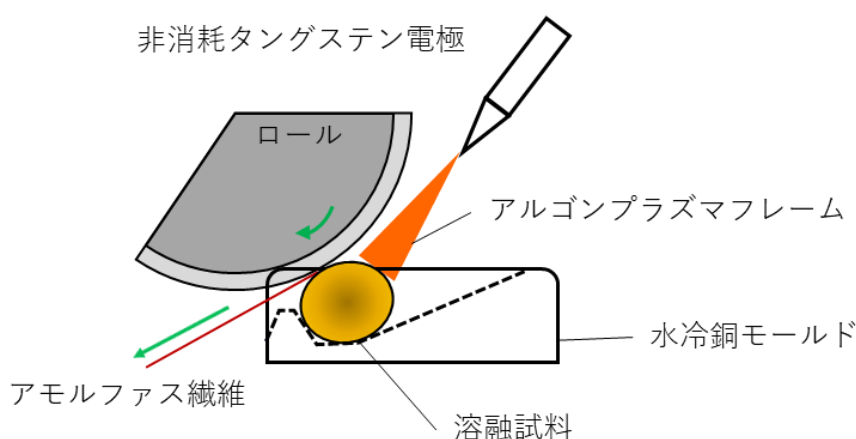


図4 セラミックス液体急凝固装置急凝固処理部の模式図

^{*1}共晶組成とは、2種類以上の成分系において、2つの液相線が下がり、横方向の固相線と交差する点（共晶点）において共融混合物を生成する組成で、この交点上では液相と固相が共存する。この共晶点で融点が最も低くなり、液相から固相へ直接凝固反応が期待できることから、アモルファス化が期待できる。

は数千°C以上の高温になるため、高融点の原料を溶融させ、尚且つ、その溶融状態を安定して維持することが可能である。アーク熱により原料の溶融状態を維持したまま、水冷銅モールドを移動させ、溶融状態にある原料に高速回転するロールの鋭いエッジを接触させて、融液を繊維状に引き出して急速に凝固させる。この急凝固処理により、アモルファス相及び／又はナノ結晶相からなるナノ・アモルファスセラミックスの製造を目指す。プラズマアークによる溶融状態の維持に加え、本装置において重要なことの一つは、試料とロールとの接触を精密に制御して、融液を微小径繊維状に引き出して凝固させることで、試料全体の急凝固速度を一様にすることである。そのため、水冷銅モールドはその位置を微調整できる低速の移動機構も備える設計とした。

製作した本急凝固装置の機能特性を実証するため、アモルファス繊維化の実績がある既知材料である $78\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}22\text{Gd}_2\text{O}_3$ をモデル材に用い、アモルファス繊維の試作を行った。まず平衡凝固により Al_2O_3 及び GdAlO_3 が晶出する共晶組成 ($78\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}22\text{Gd}_2\text{O}_3$, 融点 1760°C 程度) に原料粉末を調製した。その後、その成形体試料を水冷銅モールドにチャージした後、アプラズマアークにより溶融させた。溶融状態の試料を周速度 1m/sec で回転する 60° のナイフエッジを有する Mo 製ロールに接触させて、融液を繊維状に引出すことで急凝固処理を行い、連続繊維を得た。得られた繊維の写真を図 5 に、その表面及び断面の反射電子像をそれぞれ図 6(a)と(b)に示す。本試作により得られた連続繊維の表面は極めて良好な平滑性を示しており、また、繊維内部に明瞭な組織構造は観察されなかった。また、図 7 に示した X 線回折スペクトルでも、明確な回折ピークが確認されず、ブロードなハローパターンのみが確認された。これらのことから、得られた連続繊維がアモルファスであることが確認された。製作したアーク溶解式アモルファス繊維製造装置が、アモルファス繊維の製造に有効な機能を備えていることが証明された。



図5 $78\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}22\text{Gd}_2\text{O}_3$ 組成物の急凝固繊維。

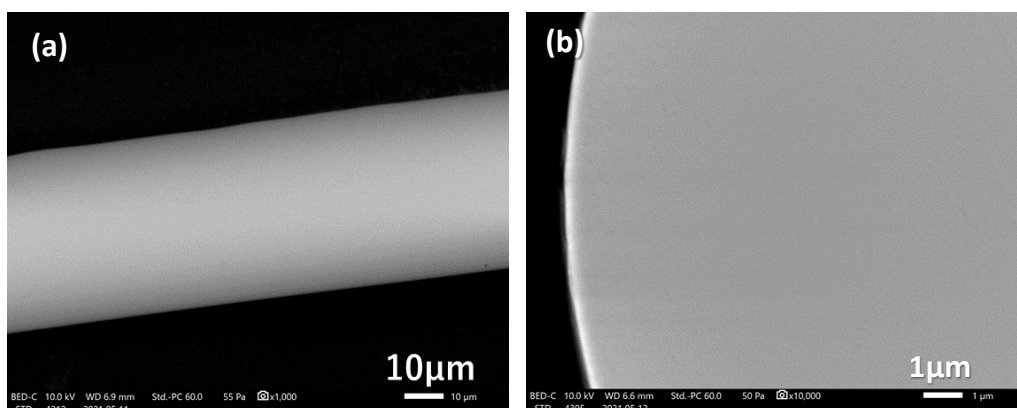


図6 $78\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}22\text{Gd}_2\text{O}_3$ 組成物の急凝固繊維の (a)表面と(b)断面の反射電子像。

【赤外透過コンポジット材料用ナノ・アモルファスセラミックス繊維の試作】

本委託事業では、赤外透過コンポジット材料として、平衡凝固において Y_2O_3 と MgO が晶出する共晶組成を有することに着目し、 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ ナノコンポジット材料を想定し、研究を開

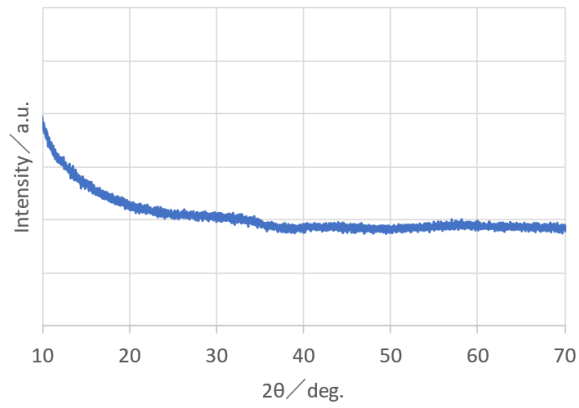


図7 78Al₂O₃-22Gd₂O₃組成物の急冷凝固繊維のX線回折スペクトル.

始した。図8に候補材である Y₂O₃-MgO の代表的な 2 つの平衡状態図[3,4]を示す。報告されている状態図では、図8(a)と(b)に示す通り、アモルファス化実現のカギとなる共晶組成が、50Y₂O₃-50MgO と 60Y₂O₃-40MgO (いずれも mol%) と異なっている。そこで、まずボタンアーク溶解試験を実施して共晶組成の特定を行った。ボタンアーク溶解試験によって得られた各組成の凝固体の断面 SEM 写真を図9(a)と(b)に示す。この結果をもとに、共晶組成を 50Y₂O₃-50MgO と特定し、実際にアーク溶解式アモルファス繊維製造装置を用いた連続繊維の作製を実施した。

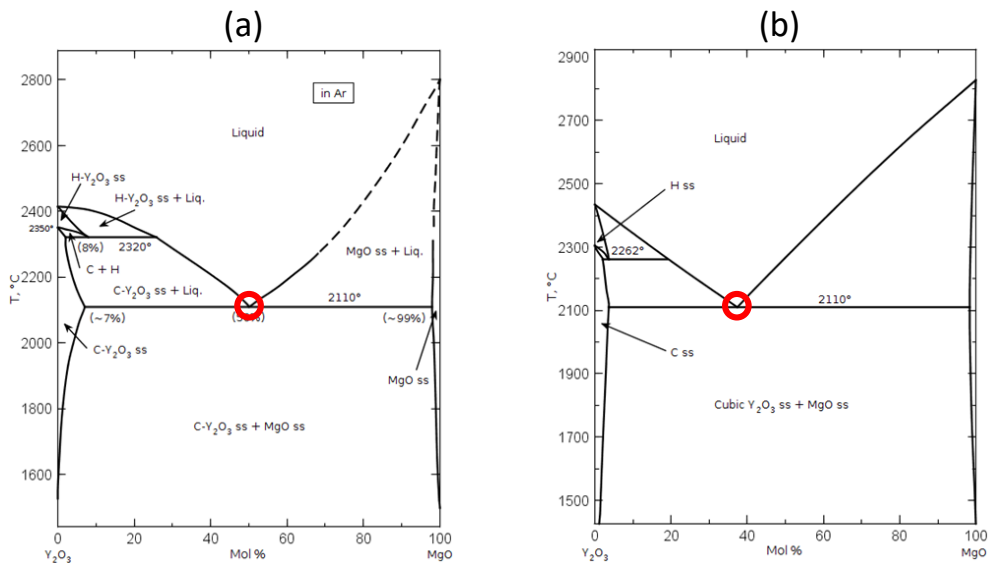


図8 Y₂O₃-MgO平衡状態図.

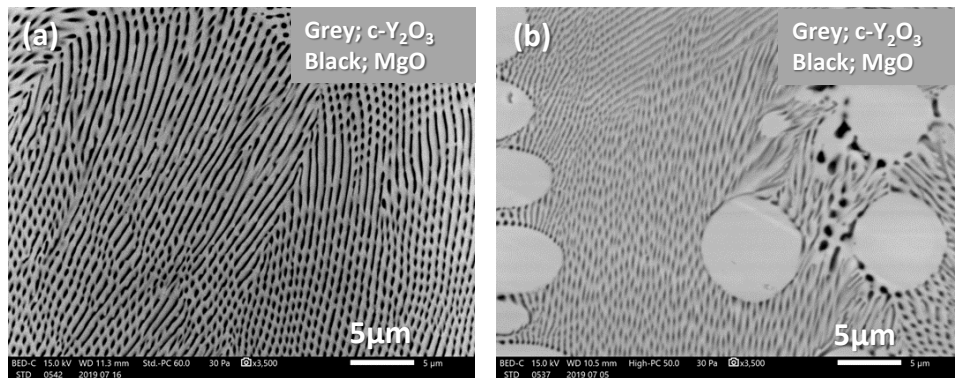


図9 Y₂O₃-MgO組成物のボタンアーク凝固試料.

上述の結果をもとに、 $50Y_2O_3-50MgO$ 組成になるように Y_2O_3 粉末と $Mg(OH)_2$ 粉末を混合した後、 $1300^\circ C$ で熱処理して $Mg(OH)_2$ より H_2O を除去（脱水）して混合粉末を調製した。得られた混合粉末を成形した後、上述した試作試験と同様の手順でアモルファス化処理を実施した。まず、アーク溶解式アモルファス繊維製造装置の水冷銅モールドに成形体した混合原料をチャージし、プラズマアークによる溶解を試みた。殆どの酸化物セラミックスは、固体状態では絶縁性が高く、アーク溶解では試料がその底部まで完全に溶融しないと、プラズマアークが試料以外の装置構成部材にも飛びやすくなるため、プラズマアーク自体を安定させることが困難になる。つまり、アモルファス化を目指した本試験では、試料全体を溶融させることが必須である。しかし、候補材の Y_2O_3-MgO 系は、比較的融点が高い共晶組成の $50Y_2O_3-50MgO$ 組成物でも、溶融温度が $2100^\circ C$ 程度と高く、これを十分溶融させるには、モデル試験に用いた $78Al_2O_3-22Gd_2O_3$ の場合と比べてアーク電流をかなり大きくする必要がある。しかし、アーク電流を大きくして $50Y_2O_3-50MgO$ 組成物の試料全体を溶融させようとしたところ、試料全体が溶融に至る前に、プラズマアークが不安定となり、アークが水冷銅モールド上部の屈曲部や磁性流体シールの水冷ジャケットにも飛び、それらの箇所を溶融させる事態となった（図 10 参照）。



図10 試験後の急冷凝固処理部

この問題の発生によりアーク電流を大きくすることができず、高融点の $50Y_2O_3-50MgO$ 組成物全体を十分溶融させることが困難となった。得られた融液の温度を高くできないものの、限られた条件下において Y_2O_3-MgO 系連続繊維の試作を試みたが、Mo 製ロールを溶融試料に接触させると、ロール接触箇所の融液がすぐに凝固してしまうため、仮に繊維化できた場合でも短繊維が僅かに得られる程度に留まった。そこで、アーク電流を大きくしても発生したプラズマアークが水冷銅モールドや水冷ジャケットに飛ぶことを防ぐため、装置構成の改良を行った。まず、水冷銅モールドの構造は、図 11 (a)に示すような浅くて開口面積が大きいものから、図 11 (b)に示すように深くて開口面積が小さいものに変更した。図 12(a)と(b)に実際の改良品とセッティング時の位置関係を示す。改良により、タングステン電極の先端をモールド内に収め、側面の開口面積をロールがギリギリ収まる程度まで小さくすることで、アークがモールド

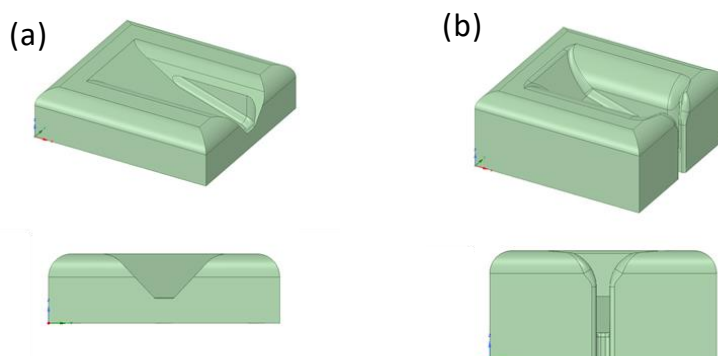


図11 水冷銅モールドの形状 ; (a) 変更前 (b) 変更後.

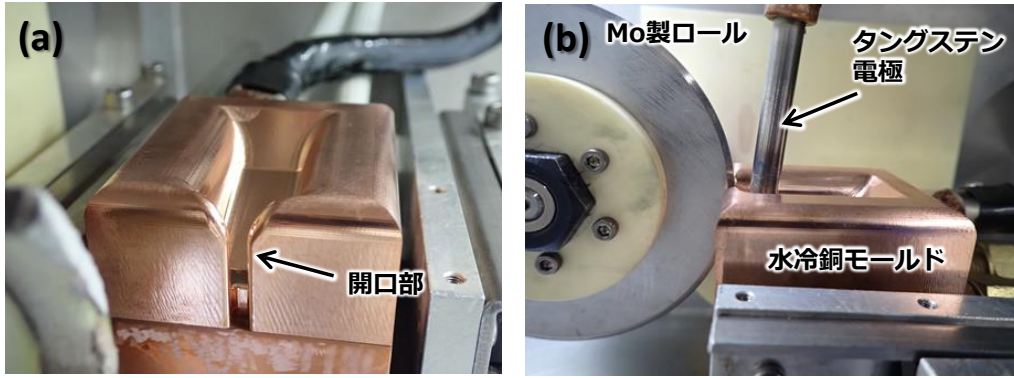


図12 変更後の水冷銅モールド ; (a) 変更前 (b) 変更後.

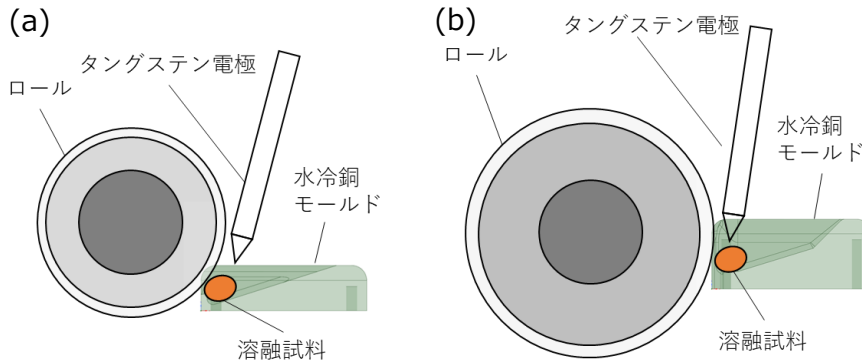


図13 急冷凝固処理部の配置 (a) 変更前 (b) 変更後

ド外に飛ぶことを抑制することが期待できる。さらに、Mo 製ロールを大口径化して、試験時の水冷銅モールドやタングステン電極の位置関係を図 13(a)から図 13(b)に変更し、試料とタングステン電極の距離を近づけることで、ロールが接触する試料位置に効率的にプラズマアークを飛ばすことができるようにした。Mo 製ロールの大口径化は、電極と水冷ジャケットの距離を取ることも可能になるため、プラズマアークからの影響を抑えることにもつながる。

上述の水冷銅モールドの改良によって、プラズマアークがモールド外に飛ばなくなり、安定化したことで、アーク電流を大きくすることも可能になった。また、水冷銅モールドの配置変更によって、想定した通り、試料のロール接触箇所近傍にプラズマアークを飛ばすことができるようになり、融液にロールが接触しても容易に凝固することを抑制することが出来た。表 1 は、改良前後の試験条件と結果をまとめたものである。アーク電流を大きくして試料を融解し、ロール周速度を 1~2m/sec にした場合に、高融点の 50Y₂O₃-50MgO 組成物であっても、比較的多くの繊維を安定して得ることができるようになった。

表 1 急冷凝固試験の試験条件及び試験結果 ; 50Y₂O₃-50MgO組成)

水冷銅モールド	電流値 (A)	ロール径 (mm)	ロール周速度 (m/sec)	結果
従来型 (浅型)	120	70	0.5	ロール接触箇所がすぐに凝固して全く繊維化できない
			1	
			2	
改良型 (深型)	160	90	1	数cm程度の短繊維が僅かに得られる
			2	
	190		0.5	繊維化できない(但し試験回数は少ない)
			1	数~10cm程度の繊維が少量得られる
			2	数~10cm程度の繊維が得られる
			3	繊維化できない

電流値 190A、ロール周速度 2m/sec にて急凝固処理して得られた連続繊維の写真を図 14 に、同繊維の表面及び断面の反射電子像を図 15(a) と(b)に示す。また、同繊維の X 線回折スペクトルを図 16 に示す。表面に凹凸が多く、X 線回折スペクトルからは安定相である立方晶 Y_2O_3 と MgO に起因する回折ピークが確認された。その繊維内部は、ナノサイズの共晶組織を呈しており、アーク溶解による急凝固繊維化処理により、ナノサイズの微細組織を有する立方晶 Y_2O_3 - MgO 共晶セラミックス繊維を得ることができた。

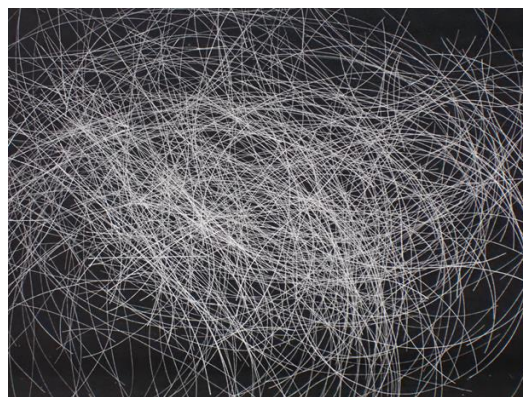


図14 50Y₂O₃-50MgO組成物の急凝固繊維.

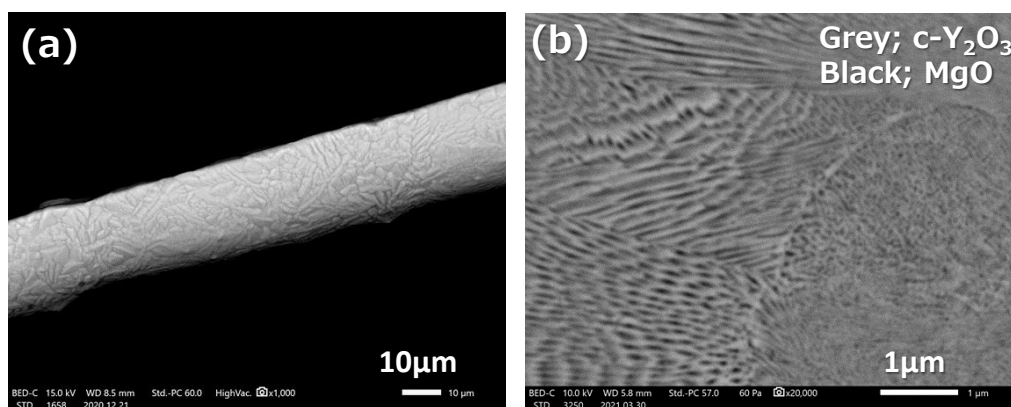


図15 50Y₂O₃-50MgO組成物の急凝固繊維(a) 表面 と (b) 断面の反射電子像.

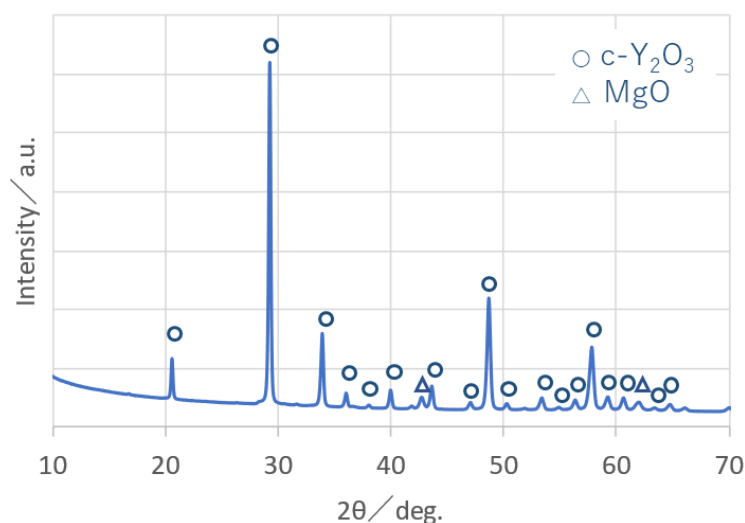


図16 急凝固繊維(50Y₂O₃-50MgO組成)のX線回折スペクトル.

また、赤外透過材料として期待される $MgAl_2O_4$ に関しても、平衡凝固により $MgAl_2O_4$ と MgO が晶出する共晶組成において、急凝固繊維製造装置によるナノ・アモルファスセラミックス繊維の作製を試みた。代表的な MgO - Al_2O_3 平衡状態図を図 17[5]に示す。急凝固試験には、この平衡状態図において共晶組成とされている $67.5MgO$ - $32.5Al_2O_3$ 組成に調製した原料を用いた。まず、 $67.5MgO$ - $32.5Al_2O_3$ 組成になるように $Mg(OH)_2$ 粉末と Al_2O_3 粉末を混合した後、 $1300^{\circ}C$ で熱処理を施して $Mg(OH)_2$ より H_2O を除去 (脱水) して混合粉末を調製し

た。得られた混合粉末を成形した後、急凝固繊維製造装置の水冷銅モールドにチャージして、急凝固試験を実施した。図 18(a)と(b)に、得られた急凝固繊維の表面と断面の反射電子像を示す。また図 19 に、同繊維の X 線回折スペクトルを示す。表面には凹凸が確認でき、また、X 線回折スペクトルには安定相である $MgAl_2O_4$ と MgO のみの回折ピークが確認された。しかし、繊維内部はナノサイズの共晶組織を呈しており、急凝固繊維化処理により、ナノサイズの微細組織を有する $MgAl_2O_4$ - MgO 共晶セラミックス繊維を得ることができた。

【プラズマ溶射技術を利用したナノ・アモルファスセラミックス粉末の試作】

アーク溶解による急凝固繊維化処理に加え、水中へのプラズマ溶射により溶融粒子を急凝固することで、ナノ・アモルファスセラミックス粉末の製造を試みた。はじめに、急凝固繊維製造装置による急凝固試験の場合と同様、 $78Al_2O_3$ - $22Gd_2O_3$ 共晶組成物をモデル材に、そのアモルファス化を検討した。

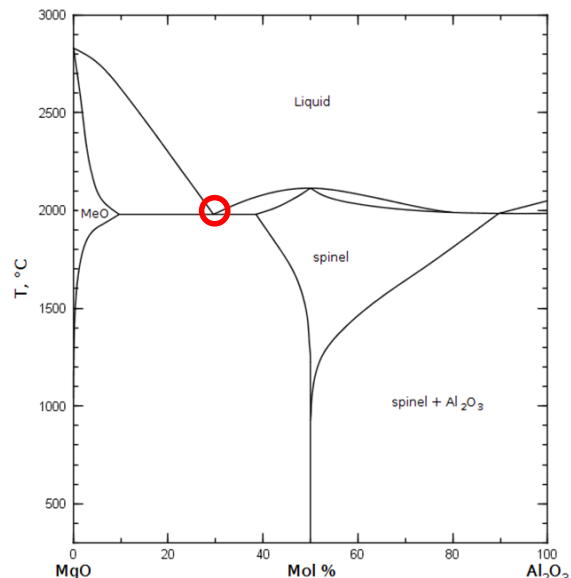


図17 MgO - Al_2O_3 平衡状態図 [5].

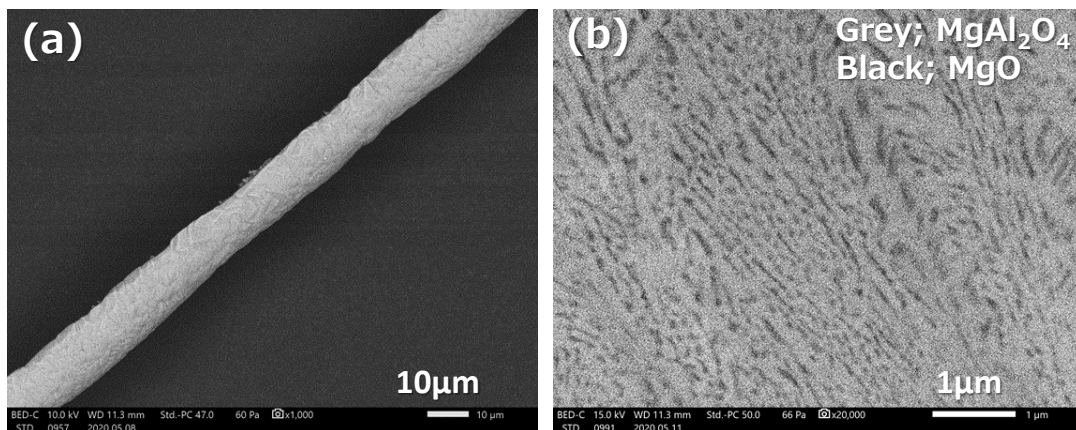


図18 67.5 MgO -32.5 Al_2O_3 組成物の急凝固繊維 (a) 表面 と (b) 断面の反射電子像.

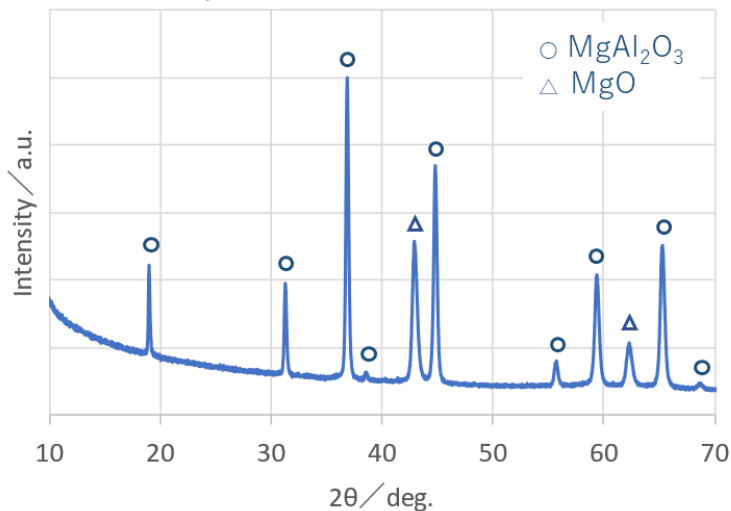


図19 67.5 MgO -32.5 Al_2O_3 組成物の急凝固繊維のX線回折スペクトル.

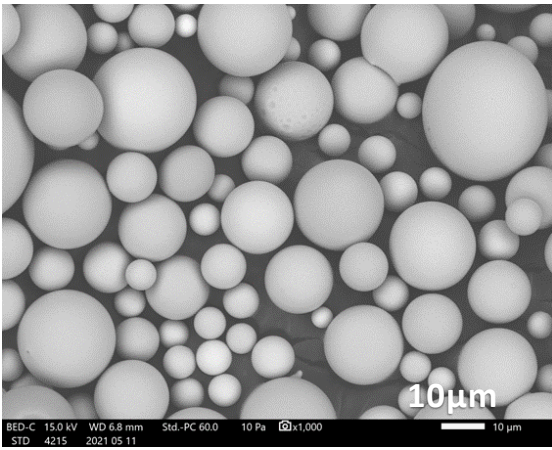


図20 78Al₂O₃-22Gd₂O₃組成物の急凝固粉末の反射電子像。

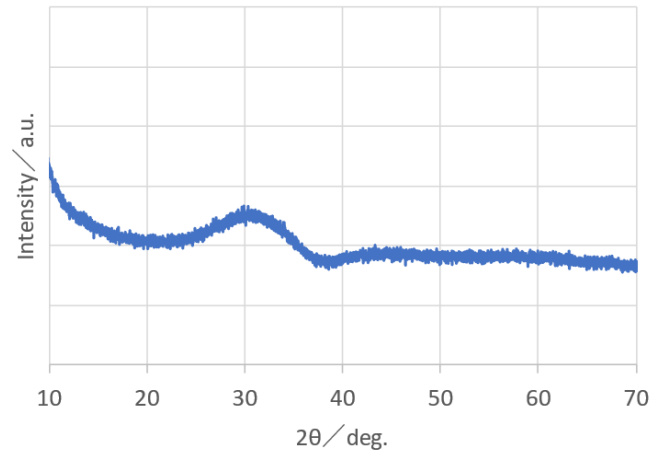


図21 78Al₂O₃-22Gd₂O₃組成物の急凝固粉末のX線回折スペクトル。

スプレードライにより 78Al₂O₃-22Gd₂O₃ 組成の造粒粉末（平均粒径 25µm 程度）を調製し、1300°Cにて仮焼して溶射材料とした。次に、同溶射材料をステンレス容器に張った静水中にプラズマ溶射して急凝固粉末を試作した。溶射条件は、作動ガスを酸素、同ガスの流量を 20L/min、電圧を 240V、電流を 110A、溶射距離を約 200mm として実施した。得られた急凝固粉末の反射電子像及び X 線回折スペクトルを図 20 と図 21 に示す。得られた粉末は、連続繊維の試作の場合と同様、アモルファス材料に特有な極めて良好な平滑性と球形度を有していることが確認できる。さらに、X 線回折スペクトルの結果からも、アモルファスを示唆するブロードなスペクトル以外に回折ピークは確認されなかった。これらのことから、水中へのプラズマ溶射により、急凝固試験の場合と同様に 78Al₂O₃-22Gd₂O₃ 組成物のアモルファス化が可能であることが確認された。

そこで、赤外透過コンポジット材料の候補材である 50Y₂O₃-50MgO 組成物についても、水中へのプラズマ溶射によるアモルファス化の可能性を検証した。図 22 は実際の溶射試験時の写真を示したものである。静水への溶射では、大きなガス流速により水撥ねが大きくなり、溶射距離が安定しない。そこで本試験では、滝状に水が流れる流水装置を別途設置して、流水までの距離を約 100mm としてプラズマ溶射を実施した。流水対策以外の処理は、78Al₂O₃-22Gd₂O₃ 組成の溶射試験の場合と同様にして急凝固粉末を試作した。



図22 プラズマ溶射による50Y₂O₃-50MgO組成物の急凝固試験。

得られた急凝固粉末の反射電子像を図 23 に、X 線回折スペクトルを図 24 に示す。X 線回折スペクトルには、安定相である立方晶 Y₂O₃（以後、c-Y₂O₃）の回折ピークに加えて、単斜晶 Y₂O₃（以後、m-Y₂O₃）の回折ピークが確認された。Y₂O₃ は、低温相である立方晶の安定領域が広く、1800°C付近で立方晶→単斜晶、2200°C付近で単斜晶→六方晶へと相転移することが知られている [6]。したがって、今回得られた粉末の m-Y₂O₃ は、

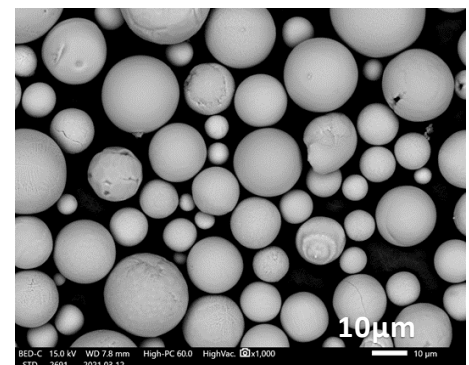


図23 プラズマ溶射により得られた50Y₂O₃-50MgO組成物の急凝固粉末の反射電子像。

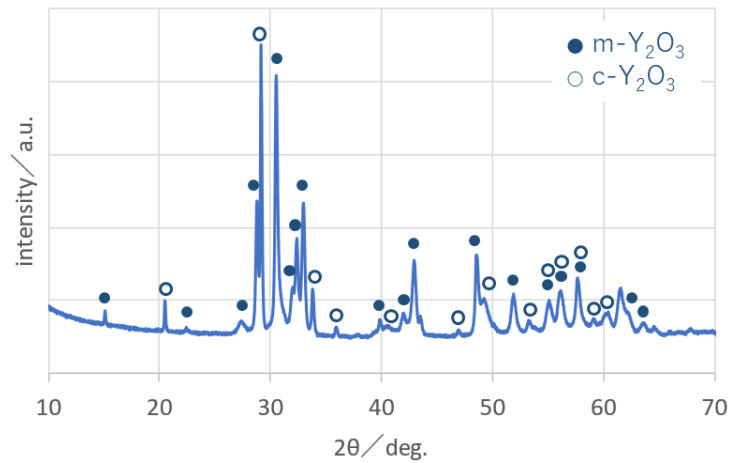


図24 50Y₂O₃-50MgO組成物の急凝固粉末のX線回折スペクトル.

急凝固により形成された準安定相であると考えられる。また、安定相の MgO の主要回折ピークは、m-Y₂O₃ の回折ピークの一部と重なるためその区別が困難ではあるが、主要回折ピーク以外のピークの存在も明確でないことから、MgO は結晶性が低い可能性と思われる。

そこで、アモルファス化の可能性を検討するため、示差熱分析(DTA)と高温X線回折試験を実施した。図25は得られたDTA曲線、図26は50°C、900°C、950°C、1000°C、1050°C及び1100°CにおけるX線回折スペクトルを示したものである。DTA曲線から、過冷却液体領域の存在を示す明確な吸熱反応は確認されないものの、950°C付近より現れる発熱ピークが確認される。この発熱ピークは、50°C~1100°CのX線回折スペクトルからも、準安定相のm-Y₂O₃からc-Y₂O₃への相転移、およびMgO相の結晶化によるものと推察される。

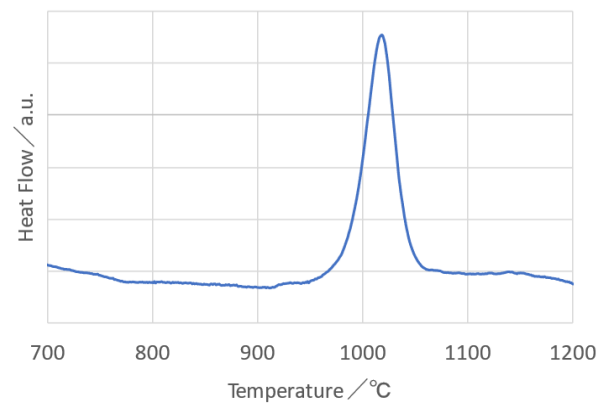


図25 50Y₂O₃-50MgO組成物の急凝固粉末の示差熱(DTA)曲線.

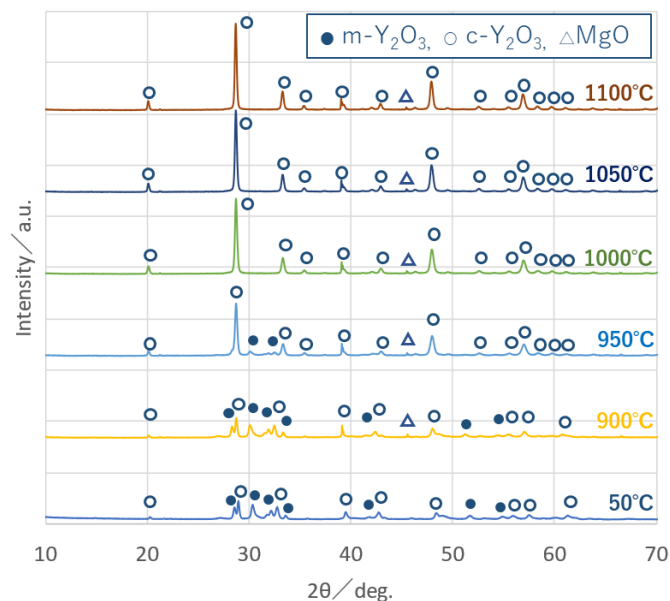


図26 50Y₂O₃-50MgO組成物急凝固粉末の50°C~1100°CにおけるX線回折スペクトル.

図 27(a)-(d)は、得られた粉末と、その粉末を 1000°C、1200°C及び 1400°Cで 1 時間加熱処理した（昇温速度 300°C/hr）後の粒子断面の SEM 像を示したものである。また、図 28 に各温度にて熱処理した粉末の X 線回折スペクトルを示す。加熱前の粉末と 1000°C×1 時間の加熱後の粒子断面から明確な微細組織が確認されないのに対して、1200°C×1 時間および 1400°C×1 時間の加熱後の粒子は、c-Y₂O₃中に MgO 微細粒子が分散して存在する微細組織を呈していることが確認できた。その粒径は、1200°C×1 時間加熱後では数十 nm 程度、1400°C×1 時間加熱後では 200nm 程度であった。このことは、水中へのプラズマ溶射により得られた 50Y₂O₃-50MgO 組成物の急冷凝固粉末を原料とした場合には、c-Y₂O₃粒子と MgO 粒子同士が互いを内包し合う粒内ナノコンポジット構造が形成できる可能性があることを示唆している。

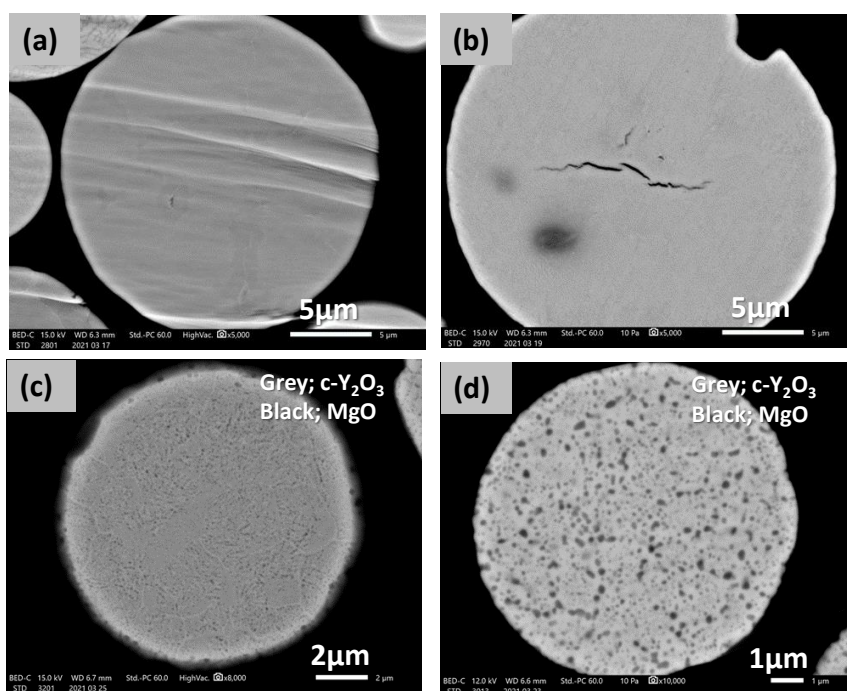


図27 50Y₂O₃-50MgO組成物急冷凝固粉末の熱処理前後の断面の反射電子像；(a)熱処理前、(b)1000°Cx1h加熱後、(c)1200°Cx1h加熱後、および(d)1400°Cx1h加熱後。

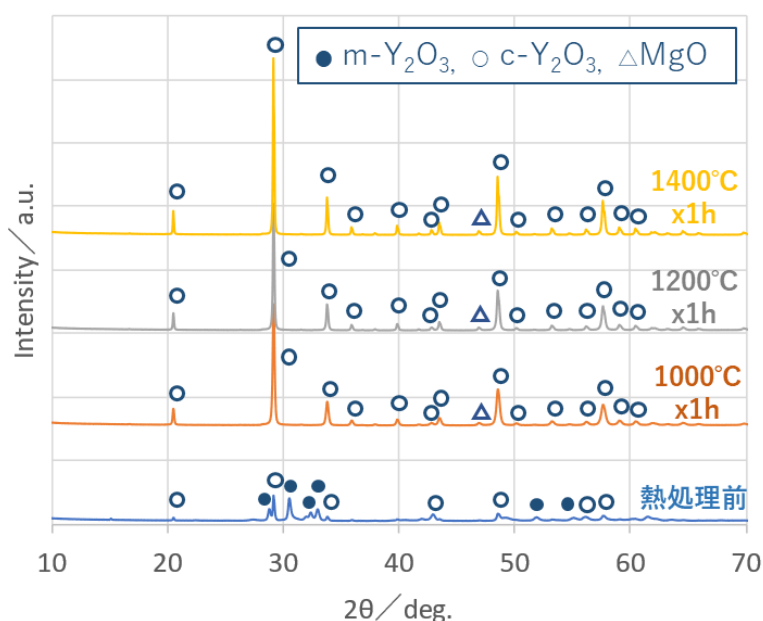


図28 50Y₂O₃-50MgO組成急冷凝固粉末の熱処理前後のX線回折スペクトル。

【まとめ】

本要素課題の成果をまとめると、新たに作製したセラミックス液体急凝固装置がテーラーメイドのナノ・アモルファスセラミックス原料を創製可能な能力を有することを証明した。具体的には、候補材としてアモルファス化に取り組んだ $50\text{Y}_2\text{O}_3\text{-}50\text{MgO}$ および $67.5\text{MgO-}32.5\text{Al}_2\text{O}_3$ 組成物は、融点が高く繊維化処理が困難であったが、装置構成に改良を加えることで、アモルファス組織の実現には至らなかったものの、急凝固処理を実現し、ナノ組織を有する連続繊維化を達成した。また、プラズマ溶射技術を利用し、均質な非平衡ナノ組織を有する急凝固粉末の量産を実現した。

参考文献

- [1] 宇部興産株式会社,井上明久, 非晶質無機繊維, 特開平 11-189926, 1999-7-13
- [2] 宇部興産株式会社,井上明久, 高強度無機繊維, 特開 2000-45129, 2000-2-15
- [3] S. G. Tresvyatskii, L. M. Lopato, A. A. Ogorodnikova, A. V. Shevchenko, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.*, 7[11] (1971) 2020-2024; *Inorg. Mater. (Engl. Transl.)*, 7[11] (1971) 1798-1801.
- [4] Y. Du, Z. P. Jin, *J. Alloys Compd.*, 176[1] (1991) L1-L4.
- [5] T. Jantzen, K. Hack, E. Yazhenskikh, M. Mueller, *CALPHAD: Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem.*, 62 (2018) 187-200.
- [6] 池上隆康, “イットリアの物理と化学”, *Gypsum & Lime*, 251 (1994) 291-298.

② 透過性材料の実現に向けた新規合成技術の確立 (担当：NIMS)

③ 「組織」及び「赤外透過性及び機械的特性」の相関解明 (担当：NIMS)

本委託業務では、研究の対象領域を以下の i)～iii)領域に分け、個々の領域毎に最終目標である「優れた赤外透過特性を有する高強度多結晶ナノバルクセラミックス創製に向けた革新的創製手法の確立」の実現を目的に実施した。

- ・ i) SWIR-MWIR-LWIR: 2相/3相のナノコンポジット
- ・ ii) VIS-SWIR-MWIR: 単相ナノセラミックス
- ・ iii) VIS-SWIR-MWIR-LWIR: 単相ナノセラミックス

以下に、各領域ごとに要素課題②および③の結果について説明する。

【i) SWIR-MWIR-LWIR: 2相/3相のナノコンポジット】

i)領域を対象としたコンポジット材料においては、赤外透過材料として知られるマグネシア (MgO) とイットリア (Y_2O_3) の2相コンポジット材[7]を候補材に、100nm以下のナノ組織を有し、MWIR域で70%程度の透過特性を有する赤外透過セラミックスの実現を目的とした。特に、分担機関との連携を通じて、要素課題①のアモルファスセラミックス繊維から作製した粉末を出発粉末に用いることで、ナノ・アモルファスセラミックス組織の実現を目指した。しかしながら、上述した通り、技術的課題が妨げとなり、バルク材を創製するだけのアモルファスセラミックス繊維の創製が困難となったことから、「要素課題①においてプラズマ溶射技術を利用して作製した $\text{MgO-Y}_2\text{O}_3$ 急凝固処理粉末」と「市販の酸化マグネシウム (MgO) と酸化イットリウム (Y_2O_3) 粉末」を用い、優れた広帯域透過性と機械的特性を両立するナノコンポジットの実現を目指した。

まず、「50Y₂O₃-50MgO組成の急凝固処理粉末」を利用した2相コンポジット材の創製に関しては、期待した成果が得られなかった。具体的には、原料となる急凝固粉末の熱安定性に関する事前調査で得られた結果から、1200°C程度の温度域における焼結がナノ組織の維持に必要であることが確認された。しかしながら、実際には、緻密化を達成するには1600-1700°C程度の高温における焼結処理が必要であることが分かった。また、焼結後の組織を調査すると、図29に示す様に、

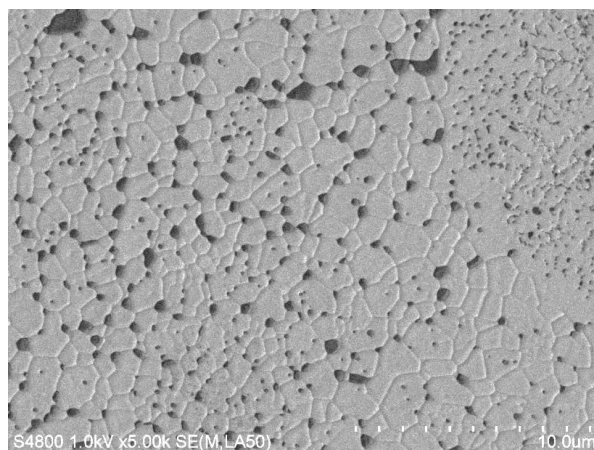


図29 50Y₂O₃-50MgO組成物急凝固粉末の通電焼結後のSEM像。

その一部で原料粉末中の共晶組織を反映した微細組織も確認できるものの、その大部分の領域において結晶粒子径は2 μm程度まで粗大化しており、ナノコンポジットの実現は困難であることが予想された。また、原料粉末の初期組織から予想されたように、c-Y₂O₃粒子とMgO粒子同士が互いを内包し合う粒内ナノコンポジット構造の形成も確認されることから、機械的特性の評価を実施した。その結果、その硬度特性は7 GPa程度で、Y₂O₃とMgOの単相材料のそれと大きく変わらないことが確認された。コンポジット組織は実現できたものの、組織の粗大化が特性低下の大きな原因と考えられる。

そこで、市販のMgOとY₂O₃のナノ粉末を出発原料に、粉末プロセス法（コロイダルプロセス）と新規導入した機械混合法（ボールミル）を組合せた粉末均質化処理を施し、均質な50MgO-50Y₂O₃ナノ混合粉末を作製した[8-10]。得られたナノ混合粉末は、通電焼結法を用いて緻密化条件の最適化を行い、得られた緻密体の透過特性の評価を行った。図30(a)と(b)は、それぞれコロイダルプロセス処理を行ったMgO/Y₂O₃混合粉末と未処理材を通電焼結したMgO/Y₂O₃コンポジット材のSEM像を示したものである。図30(b)の均質化処理を施していないコンポジット材料では、緻密化処理後の組織に不均質性が残るものの、通電焼結法を駆使し、1250°C-10分間程度の焼結処理により緻密なナノ組織が得られていることが確認できる。これに、均質化処理を施すことで、図30(a)に示すような組織となり、透過特性や機械的特性に影響を及ぼすことが懸念される不均質性の無い緻密なナノ組織を有するMgO/Y₂O₃2相コンポジット材が実現できることを確認した[8]。

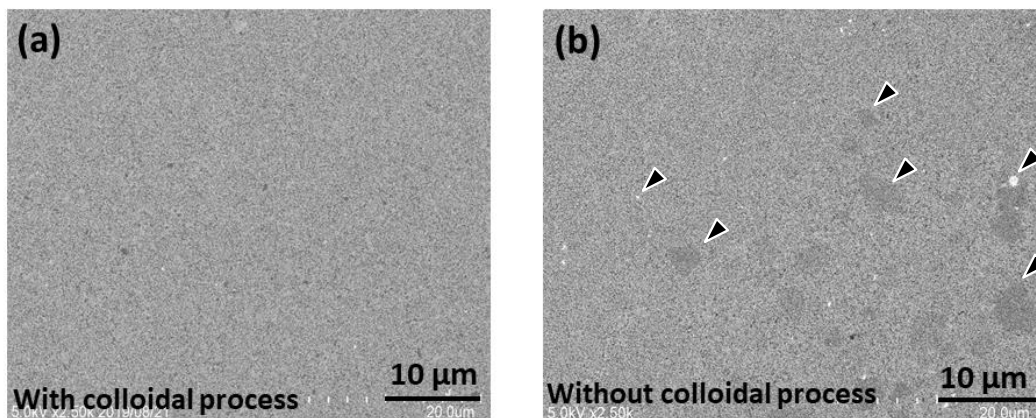


図30 通電焼結したMgO/Y₂O₃コンポジット材のSEM像；コロイダルプロセス(a)処理材と(b)未処理材。

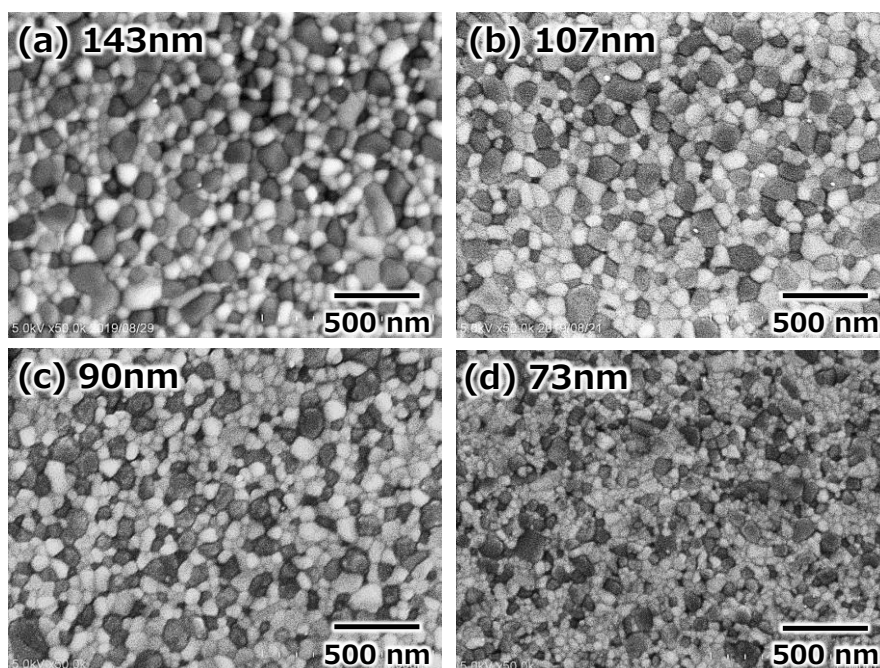


図31 70-300MPaの荷重条件で通電焼結したMgO/Y₂O₃コンポジット材のSEM像；(a) 1250°C×70MPa、(b) 1240°C×100MPa、(c) 1200°C×200MPa、(d) 1130°C×300 MPa .

次に、この均質化処理を施した50MgO-50Y₂O₃ナノ混合粉末を用いて、ナノ組織の実現に向けた低温焼結の検討を実施した。図31は、70MPa~300MPaの様々な加圧条件下で作製したMgO/Y₂O₃コンポジット材のSEM像を示したものである。上述と同様、いずれの条件においても極めて均質なナノ組織を維持したまま緻密化が実現できていることが確認できる。注目すべきは、焼結する際の加圧力を増加させるに従って、緻密化に必要な焼結温度の低温化が実現できている点である。例えば、70MPaの圧力下で通電焼結を行うこと、1250°C程度の温度が必要なため、結晶粒組織は140nm程度まで成長している。焼結圧力を上げていくと、それに伴い緻密化に要する温度も低下させることが可能となり、300MPaの高圧条件下では、1130°C-10分間の低温・短時間焼結を実現した。その結果、結晶粒組織も半分程度の70nmの極めて微細な緻密組織を有するコンポジット焼結体の合成に成功した。

電子顕微鏡（TEM）を用いてさらに詳細な組織観察の結果、図32(a)の低倍率像に示す通り、残留気孔などの欠陥はほとんど観察されず、緻密で均質なナノ組織を呈し

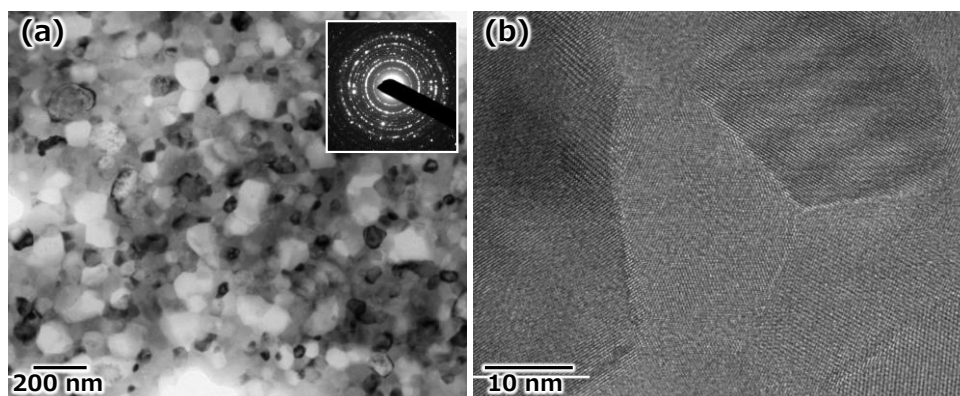


図32 高圧通電焼結したMgO-Y₂O₃コンポジット材料のTEM像；(a)低倍の明視野象と電子線回折及び(b)高分解能像。

ていることが確認される。また、図32(b)の高分解能像に示す通り、MgO/MgOとY₂O₃/Y₂O₃の結晶粒界、MgO/Y₂O₃の異相界面、及びこれらの多重点においても非晶質相などの不純物相は確認されなかった。

MgO/Y₂O₃コンポジット材において、低温焼結が実現できた要因として、上述の焼結圧力の効果に加え、焼結の際に利用する通電効果が影響していることが確認された。本受託研究において、焼結に用いた通電焼結装置（SPS）は、次世代高速焼結法として期待される手法で、粉末を充填した焼結型に直接DCパルス電流を通電させ焼結を行う方法である。焼結する際、パルス電流を印加することで粉末間に微弱電流が流れ、焼結が促進されることが指摘されてきた。ただ、セラミックス材料においては、通電効果に関しては懐疑的な考えが主流であった。今回、この通電効果の可能性をMgO/Y₂O₃コンポジット材の焼結で検証した。ここでは、簡単のため、Y₂O₃単相をモデル材料に、通電効果の検証を実施した。

図33(a)に示す様に、原料となるY₂O₃粉末を内径10mmφのグラファイト製の焼結型に充填する際、一つは離型材としてカーボンペーパー（導電性セッティング）を、もう一つはBN粉末（絶縁セッティング）を用いた。その後、100MPaの一軸応力のもと、真空中において昇温速度：25°C/min、温度940-1100°Cで10minの焼結を実施した。図33(b)に導電および絶縁セッティングにより得られたSPS処理中のY₂O₃粉末の収縮挙動の結果を示す。同じ温度プロファイルにもかかわらず、BN粉末の有無だけでその焼結挙動は大きく異なる。図中に矢印で示したように、BN粉末を用いた絶縁セッティングに比べ、カーボンペーパーを用いた導電セッティングでは、赤熱が開始された直後（①）と800°C以上の温度域（②）において急激な収縮を示し、935°C付近（③）で収縮が完了していることが分かる。一方、BN粉末を用いた絶縁セッティングでは、赤熱開始直後（①）における収縮が小さく、また、800°C以上の温度域（②）の収縮も緩やかに進行し、1060°C付近（③）まで続いていることが確認できる。この違いは、BN粉末を用いグラファイトダイスとY₂O₃粉末間の絶縁を図ることで、Y₂O₃粉末への通電の効果が消失するために生じていると推察される。同様な現象は、MgO単相

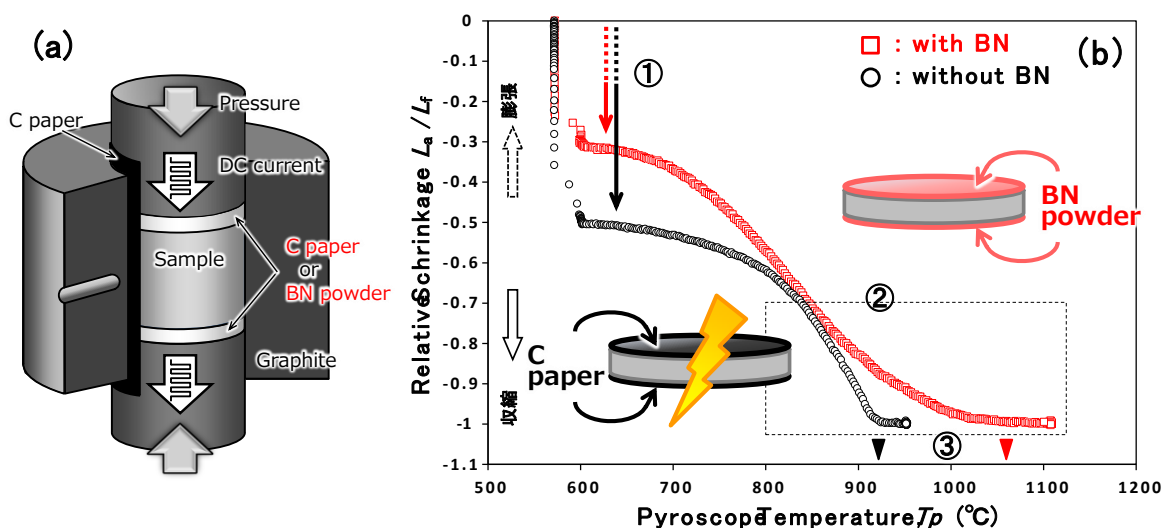


図33 Y₂O₃を通電焼結した際の(a)焼結型のセットアップの模式図と(b)焼結中の収縮曲線；赤は絶縁セットアップ、黒は導電性セットアップ。

材に加え、MgO/Y₂O₃ 2相混合粉末でも確認されたことから、MgO/Y₂O₃ 2相ナノコンポジット材料の低温焼結の実現に至ったと考えられる[10]。

次に、緻密ナノ組織を実現したMgO/Y₂O₃ 2相ナノコンポジット材の透過特性の結果を図34に示す[9]。ナノスケールの微細な緻密組織を実現することで、MWIR域(3-5μm)において80%程度の透過特性の実現に至った(図34(b))。しかしながら、7μm程度のLWIR域では、カーボネート基(O-C=O)に起因した大きな吸収が生じるため、透過率は大きく低下している。これは、混合及び通電焼結処理過程で生じる炭素由来の不純物が極微量に残存しているためと考えられる。また、100nm以下のナノ組織が得られたことから、VIS域(800nm)での透過特性も期待されたが、その透過率は30%程度に留まっている(図34(a))。これは、MgO/Y₂O₃の異相界面における散乱による影響が最も大きな原因と考えられるが、これに加え、材料中に形成された数十ナノスケールの無数の気孔(図35[9])による散乱が影響していると考えられる。理論的には、組織のナノ化がさらに進めば、VIS域での直線透過も期待できるが、20nm程度の粒子径組織が必要で[7]、実現は容易ではない。特性の更なる向上に向けては、組織の更なる微細化と高純度化が課題となる。

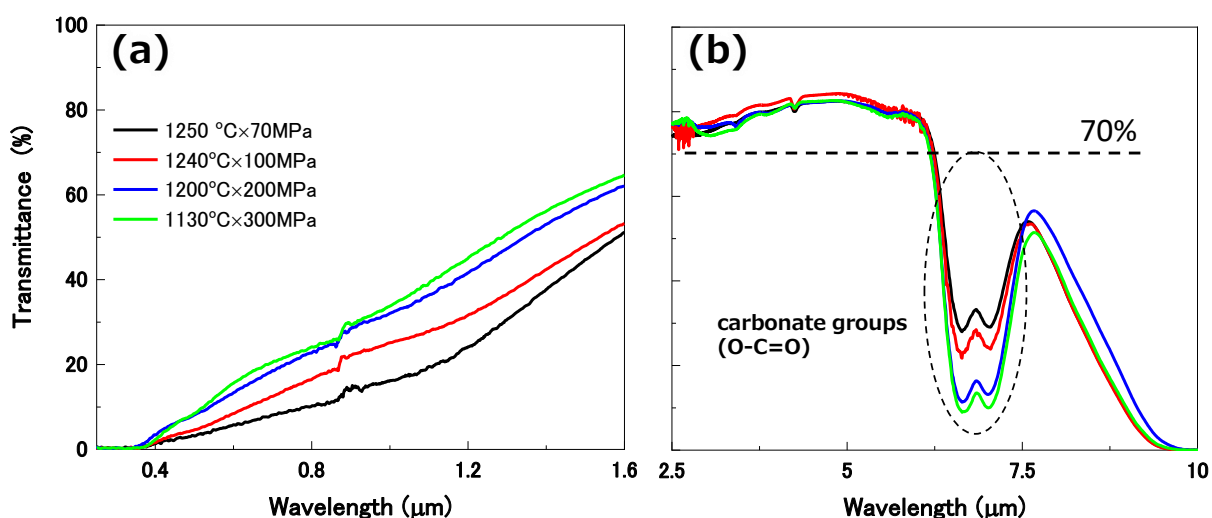


図34 高圧通電焼結した MgO-Y₂O₃コンポジット材料の透過特性; (a)可視光(VIS)域と(b)赤外(IR)域 [9].

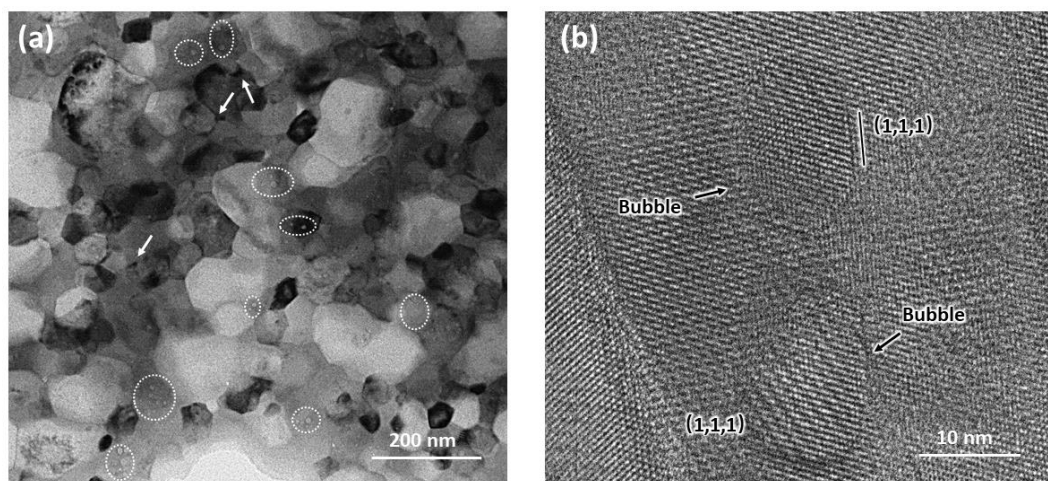


図35 高圧通電焼結したMgO-Y₂O₃コンポジット材料中に形成されたナノ気孔のTEM像; (a)低倍の明視野象と (b)高分解能像。

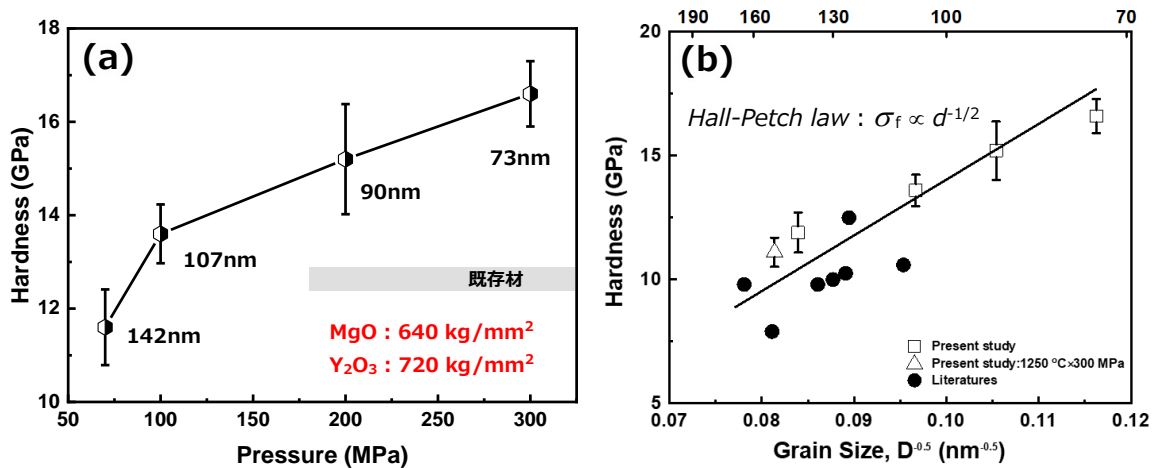


図36 MgO-Y₂O₃コンポジット材の(a)結晶粒子サイズおよび機械特性(硬度)と焼結圧力との相関 と (b) 硬度の結晶粒子径依存性 (ホール・ペッチ則) [9].

一方、MgO/Y₂O₃ 2相ナノコンポジット材の機械特性をビッカース硬さ試験法で評価した結果、硬度特性は結晶粒子サイズの減少とともに増加し、最高で>16GPa程度の硬度特性を示すことが分かった(図36(a))。これまでに報告されているMgO及びY₂O₃単相材(いずれも図2参照)やMgO/Y₂O₃コンポジット材の硬度特性がそれぞれ6GPa、7GPaおよび<13GPa程度[11-14]であることから、今回得られたMgO/Y₂O₃ナノコンポジット材料は、これら単相材やコンポジット材に比べ大きな硬度特性を示すことが確認できた。機械特性も透過特性同様、いずれも緻密化や結晶粒子径などの組織因子の影響を強く受ける。先行研究において、セラミックスの機械的特性(硬度)も金属材料と同様、粒子径の-1/2乗に比例して増加する、所謂ホール・ペッチ則(Hall-Petch Law)に従うことが報告されている。図36(b)に示す通り、MgO/Y₂O₃ 2相ナノコンポジット材の硬度特性もこのホール・ペッチ則に従い、粒子径の減少に伴い直線的増加することが確認された。機械特性の向上に関しては、コンポジット化による効果が大きく寄与していると考えられる。しかし、今回の試作材において、優れた透過特性に加え、機械特性を同時に達成できた要因としては、低温・短時間の通電焼結により、緻密組織と70nm程度の微細組織(図31)を同時に達成できたことに起因すると考えられる。

さらに、MgO/Y₂O₃ 2相ナノコンポジット材の特性向上の可能性を検討するため、MgO/Y₂O₃の組成比の影響を検証した。MgO/Y₂O₃の組成比が0:100~70:30の混合粉末に対し、50MgO/50Y₂O₃の場合と同様の均質化を行った後、1250°C-10minの通電焼結を行って緻密なコンポジット材を作製した[10]。図37に得られたMgO/Y₂O₃ 2相コンポジット材のSEM像を示す。いずれにおいても残留気孔の無い緻密な組織が得られているものの、MgO/Y₂O₃の組成比に依存し、結晶粒径は変化する。MgO/Y₂O₃の組成比が0:100、つまりY₂O₃単相の場合は、500nm程度まで粒成長が進んでいるが、MgOの増加に伴い、ピン止め効果により粒成長は抑制され、MgO/Y₂O₃の組成比が50:50で極小値を示す。MgO比が増加すると、ピン止め効果が小さくなるため僅かに粒成長は進行するものの、結晶粒子径は160nm程度を維持できている。透過電子顕微鏡(TEM)を用いてさらに詳細な組織観察の結果、図38(a)の低倍率像に示す通り、残留気孔などの欠陥はほとんど観察されず、緻密で均質なナノ組織を呈していることが確認される。また、図38(b)と(c)の高分解能像に示す通り、MgO/MgO、Y₂O₃/Y₂O₃の結晶粒界、

MgO/Y₂O₃の異相界面、及びこれらの多重点においても非晶質相などの不純物相は確認されなかった。

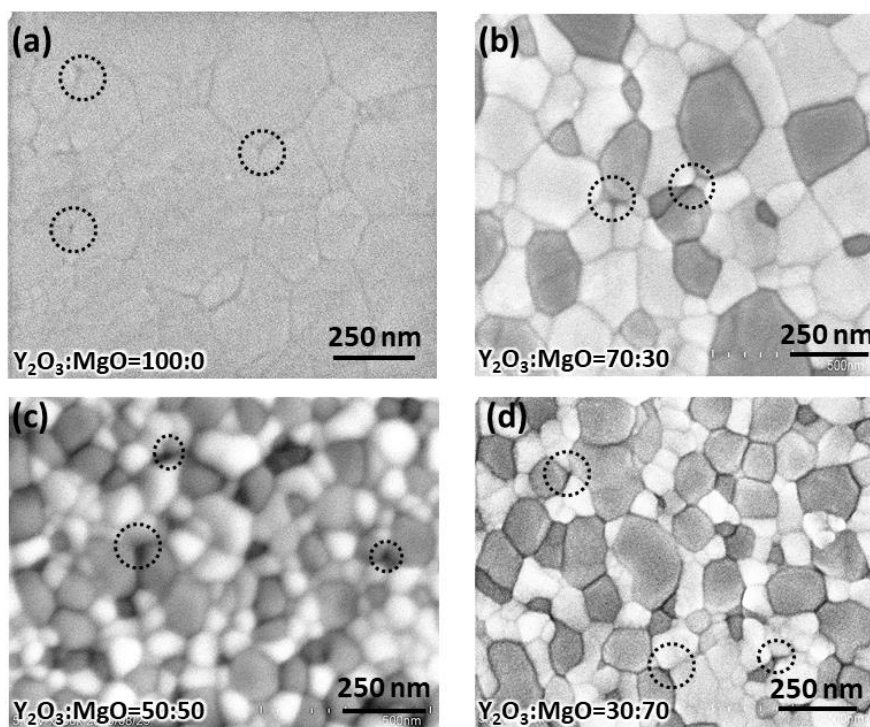


図37 種々のMgO/Y₂O₃比のMgO-Y₂O₃コンポジット材のSEM像；MgO/Y₂O₃= (a) 100:0、(b) 70:30、(c) 50:50、(d) 30:70 [10].

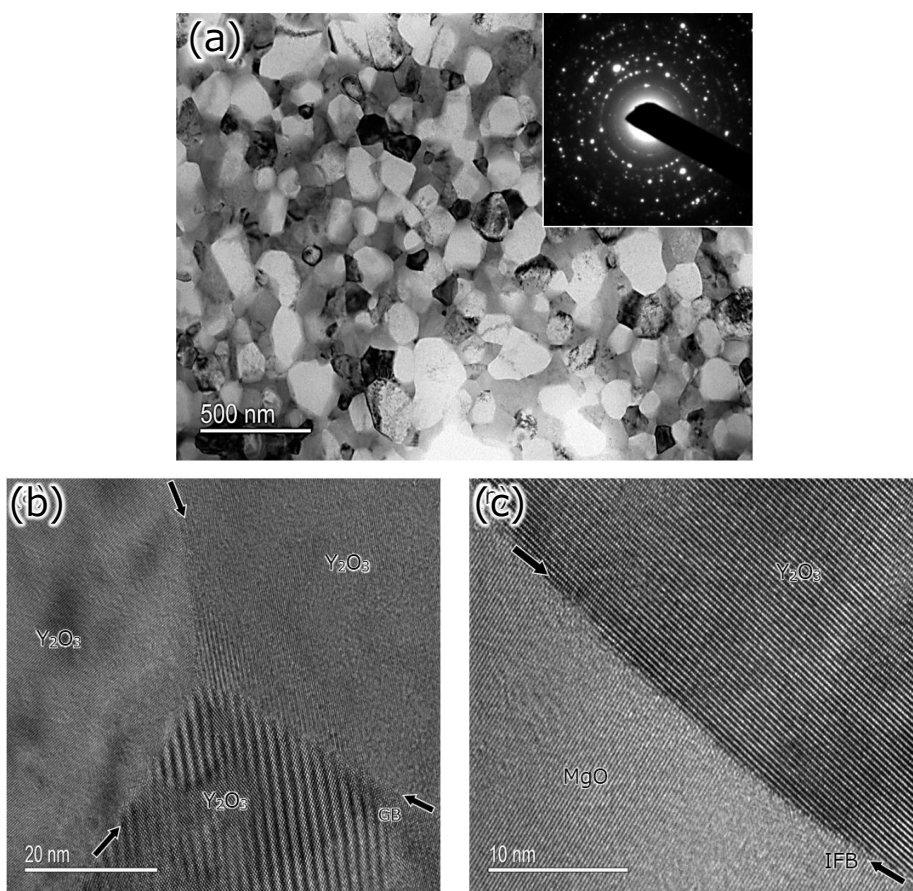


図38 70MgO/30Y₂O₃ナノコンポジット材の(a)低倍率TEM像, (b) Y₂O₃/Y₂O₃/Y₂O₃3重点、および(c)MgO/Y₂O₃界面の高分解能TEM像 [10].

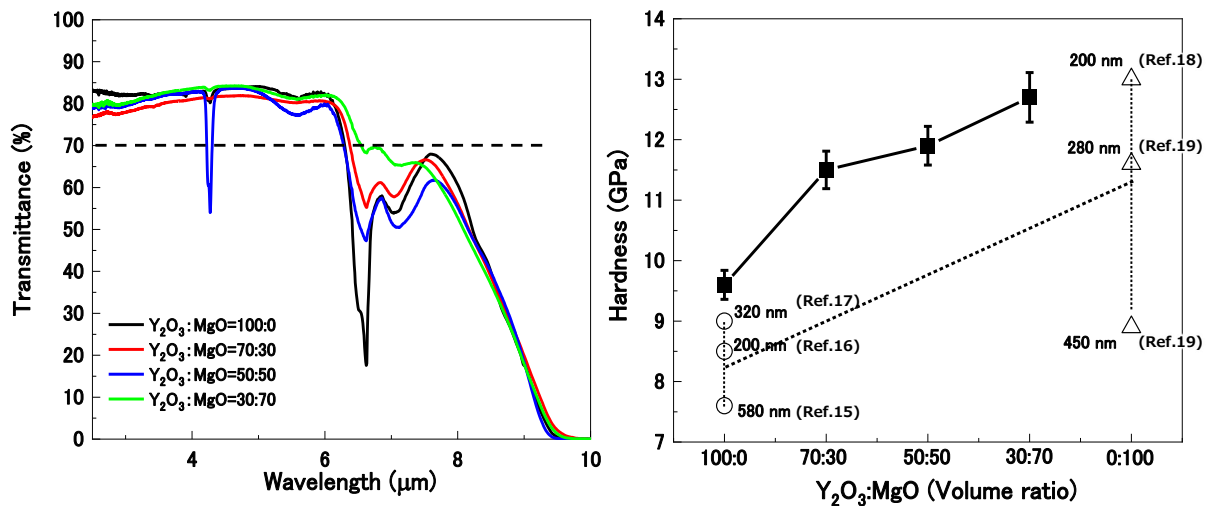


図39 MgO/Y₂O₃ナノコンポジット材の(a)赤外透過特性と(b)機械特性(硬度)のMgO/Y₂O₃比依存性[10].

図39(a)と(b)に、それぞれMgO/Y₂O₃組成比と透過特性及び機械的特性の関係を示す。図39(a)の透過特性では、いずれの組成比においても優れた透過特性を示すことが確認できる。特に、MgOリッチの組成比70：30において、図34(b)で課題となったカーボネート基（O-C=O）に起因する吸収が大きく抑制されていることが分かる。これは、MgO相に比べY₂O₃相の方がカーボネート基との親和性が高く、汚染されやすいことが原因と考えられる。さらに、機械的特性もMgO/Y₂O₃組成比に依存し、MgO比が増加するにつれて直線的に増加し、MgOリッチの組成比70：30で>12.5GPaを達成できた。この組成比依存性は、MgO相とY₂O₃相本来の機械的特性に由来していると考えられる。図39(b)中にMgOとY₂O₃単相材の機械的特性の報告値[15-19]を比較のために示したが、Y₂O₃相よりもMgO相の方が機械的特性に優れることが分かる。つまり、高強度のMgO相の分散量を増やすることによる複合効果に加え、組織をナノ化することで、ホール・ペッチ効果により、MgO/Y₂O₃ 2相ナノコンポジット材の機械的特性の向上が達成できたと考えられる[10,20,21]。

【まとめ】

以上のことから、通電焼結法における通電効果と高圧効果を駆使して焼結することで、MgO/Y₂O₃ 2相ナノコンポジット材料の低温・短時間焼結を実現し、70nm程度の緻密なナノ組織を実現した。その結果、組織のナノ化による透過特性の向上（MWIR域(3-5μm)で~80%）とナノ複合組織による高強度化（>16GPa：単相材の2倍）が同時に達成されたと考えられる。

【ii) VIS-SWIR-MWIR: 単相ナノセラミックス】

ii)領域を対象とした単相材においては、代表的な赤外透過セラミックスである、酸窒化アルミニウム（AlON）、スピネル（MgAl₂O₄）およびジルコニア（ZrO₂）などが有望な候補材として考えられる。表2は、これら候補材の諸特性を比較してまとめて示したものである。これらの中では、最も機械的特性に優れるAlONが広く利用されている。しかしながら、スピネルとジルコニアの焼結温度が1300°C以下であるのに対し、AlONの焼結温度は他の2つの材料に比べ500°C以上高く、製造上の課題となる。また、焼結温度が高くなると、組織の粗大化も起こ

表2 酸化アルミニウム (AlON)、スピネル (MgAl₂O₄) およびジルコニア (ZrO₂) の特性比較.

	AlON	Spinel	ZrO ₂
Transmission range (μm)	0.22-6.0	0.25-6.5	0.4~6.5
Density (g/cm ³)	3.69	3.58	6.0
Flexural strength (MPa)	300-700	70-350	~1000
Hardness* (kg/mm ²)	1850	1500	~1250
Young's modulus (GPa)	323	277	210
Fracture toughness (MPa√m)	2.4 ± 0.11	1.72 ± 0.06	7~8
Sintering Temperature (°C)	>1800	<1300	<1300

* Knoop @ 2N load

り易く、機械的特性の改善に向けた組織改良の余地も小さくなると予想される。そこで、本委託事業では、開発の余地が残るスピネルとジルコニアを候補材として研究を実施した。

まず、スピネルでは、単相材に加え、強度の向上を期待し、Al₂O₃ 粒子を微細析出させた Al₂O₃-MgAl₂O₄ コンポジット材の可能性に関して検討を行った。図 40(a)は、図 17 に示した MgO-Al₂O₃ の平衡状態図の一部を拡大して示したものである。MgO/Al₂O₃ 組成比を Al₂O₃ 過剰とすることで Al₂O₃-MgAl₂O₄ コンポジット材の創製が可能となる。具体的には、図中に赤線で示したように、室温において MgAl₂O₄ と Al₂O₃ の 2 相組織となる Al₂O₃ 過剰 MgAl₂O₄ を MgAl₂O₄ 単相となる温度域 (1350°C) で焼結した後、室温まで急速に冷却させると Al₂O₃ 過剰 MgAl₂O₄ 単相材を得ることができる。図 40(b)は、この手法により得られた Al₂O₃ 過剰 MgAl₂O₄ の XRD パターンを示したものであり、Al₂O₃ 相に起因した回折ピークは認められず、MgAl₂O₄ 単相であることが分かる。一方、同じ組成の Al₂O₃ 過剰 MgAl₂O₄ でも、図中に青線で示したように、一旦単相域に昇温した後、Al₂O₃ 相の析出が期待される固相境界線以下の温度 (1330°C) で保持後に冷却させると、図 40(b)の XRD パターンで示されたとおり、Al₂O₃ 相に起因した回折ピークが確認できるようになる。この結果は、図 40(c)に示したように、同じ MgO/Al₂O₃ 組成比の MgAl₂O₄ であっても、組成比や焼結条件を上手く制御することで、MgAl₂O₄ マトリックス中に Al₂O₃ 粒子が微細析出したことを示唆している。図 41 は、得られた Al₂O₃ 過剰 MgAl₂O₄ 単相材とコンポジット材の透過特性を示したものである。単相材では、VIS 域(800nm)において 40%以上、MWIR 域(3-5μm)で 70%以上の透過特性を実現することができた。一方、コンポジット材においては、単相材に比べ透過特性は劣るものの、VIS 域及び MWIR 域において、一定の透過特性を実現できることを確認した。また、ビ

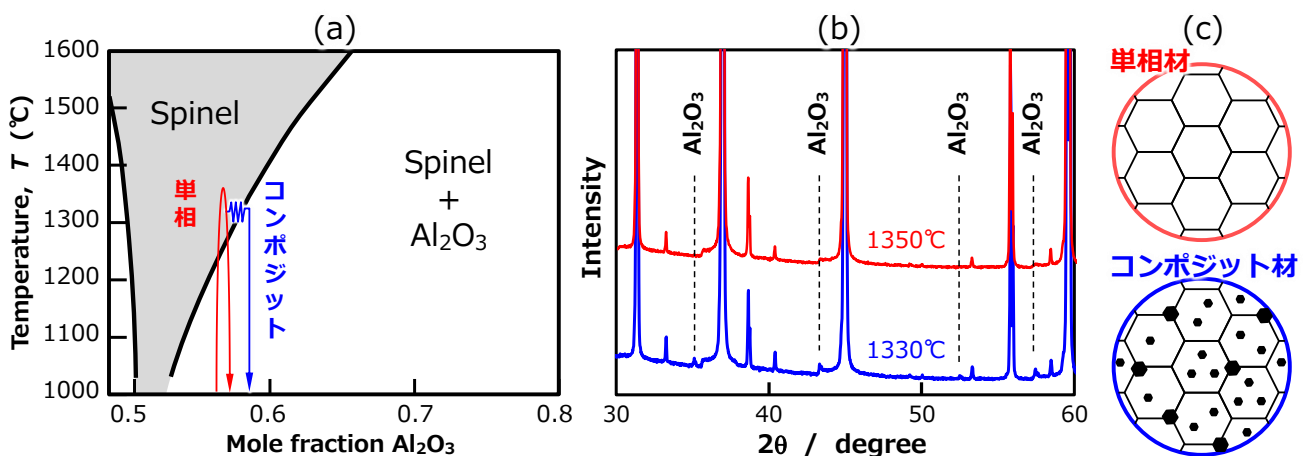


図40 (a) MgO-Al₂O₃平衡状態図²⁾の化学両論組成近傍の拡大図、(b)1350°Cと1330°Cで焼結したAl₂O₃ 過剰 MgAl₂O₄のXRDパターン、及び(c)XRDから予想されるMgAl₂O₄単相材とコンポジット材の組織の模式図。

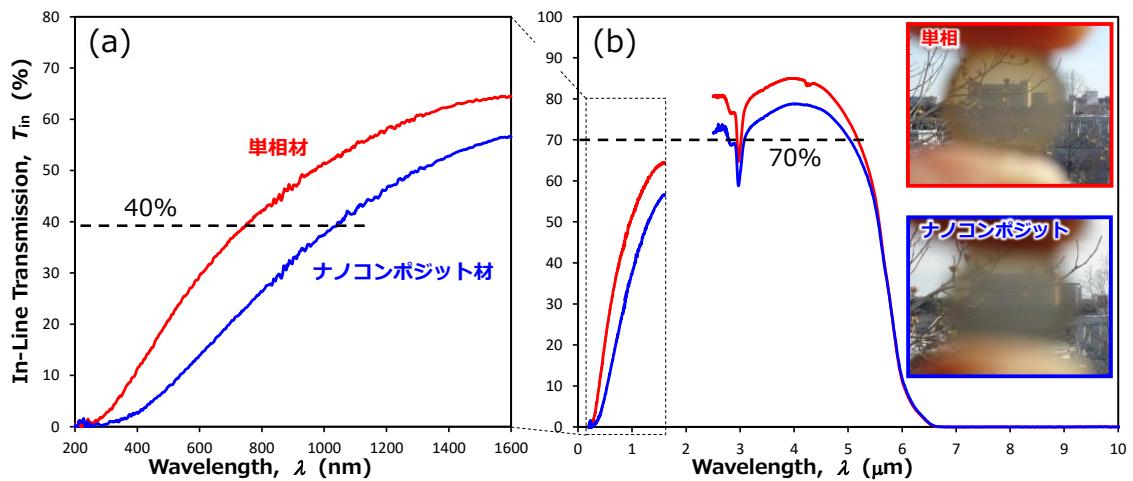


図41 Al_2O_3 過剰 MgAl_2O_4 の透過特性; (a)可視光(VIS)域の直線透過率と (b)赤外(IR)域の透過率。挿入写真は、 Al_2O_3 過剰 MgAl_2O_4 単相材及びコンポジット材。

ツカース硬さ試験を用いた機械特性（硬度）評価では、単相材において $1550\text{kg}/\text{mm}^2$ 、コンポジット材において $1680\text{kg}/\text{mm}^2$ 程度の硬度特性を示し、いずれも図2の既存材に比べ、特性の向上が期待できることが分かった。

一方、高強度・高靱性セラミックスとして知られる $3\text{mol}\%\text{Y}_2\text{O}_3$ 添加正方晶ジルコニア (3Y-ZrO_2) について、その広帯域透過性材料としての可能性について検討した。その結果、通電焼結法を駆使し、 1200°C -5 分間の低温・短時間焼結条件を確立し、 3Y-ZrO_2 多結晶材の緻密化を図ることにより、VIS-MWIR 域において優れた透過特性を発現し得ることを確認した（図42）。通常は白色を示すが、通電焼結ままの状態では、図42(a)に示すように褐色を示す。これは、減圧環境下における焼結処理のため、焼結中に多量の酸素欠損が材料内部に形成されたためと考えられる。しかし、褐色の 3Y-ZrO_2 多結晶材でも、波長 $\lambda = 800\text{nm}$ 程度の VIS 域で 10%程度、波長 $2.5\text{-}5\mu\text{m}$ の NWIR-SWIR 域において 55%程度の透過特性を発現することを確認した（図43）。

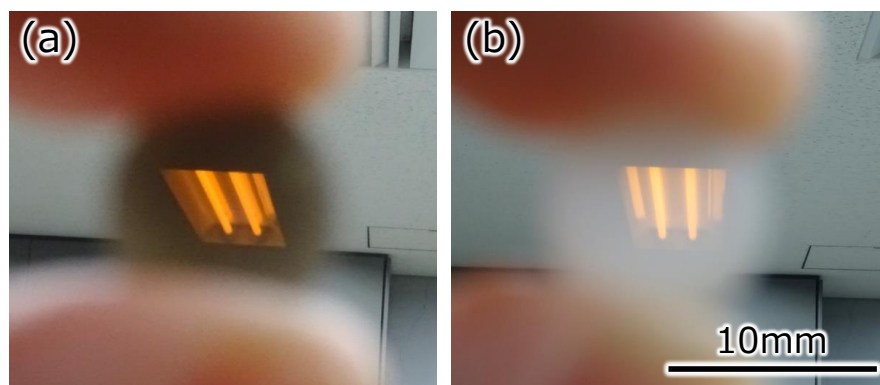


図42 通電焼結した 3Y-ZrO_2 ; (a) 焼結材と (b) アニール材。

このサンプルを大気中、 900°C で1時間程度のアニール処理を施すと、図43(b)に示すように褐色の着色を除去することができる。その結果、 3Y-ZrO_2 多結晶材の透過特性を VIS-MWIR 域の全透過領域において 10%程度向上でき、 $\lambda = 800\text{nm}$ 程度で 20%程度、 $\lambda = 2.5\text{-}5\mu\text{m}$ において $\sim 80\%$ 程度の透過特性を発現することを確認した（図43）。また、 3Y-ZrO_2 多結晶材の機械特性（硬度）をビッカース圧子を用いて評価した結果、 $1500\text{kg}/\text{mm}^2$ 程度の硬度特性を示すことが分かった。 $1300\text{-}1400^\circ\text{C}$ 程度で創成される一般的な 3Y-ZrO_2 多結晶材の硬度は、 $1250\text{kg}/\text{mm}^2$ 程度となる [22]。

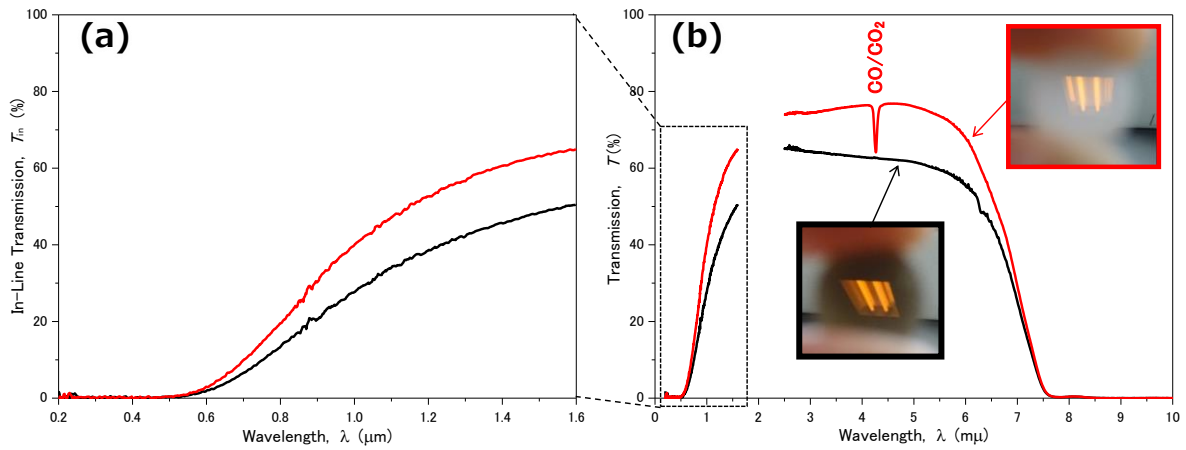


図43 通電焼結した3Y-ZrO₂多結晶体の (a)VIS-SWIR域 と (b)MWIR-LWIR域の透過特性；
 — 通電焼結まま と — 900℃で1時間の大気中アニール。

透過特性と機械特性は、いずれも緻密化や結晶粒子径などの組織因子の影響を強く受ける。今回の試作材において、優れた透過特性と機械特性を同時に達成できた要因としては、低温・短時間の通電焼結により、緻密組織と 100-150nm 程度の微細組織（図 44）を同時に達成できたことに起因していると考えられる。

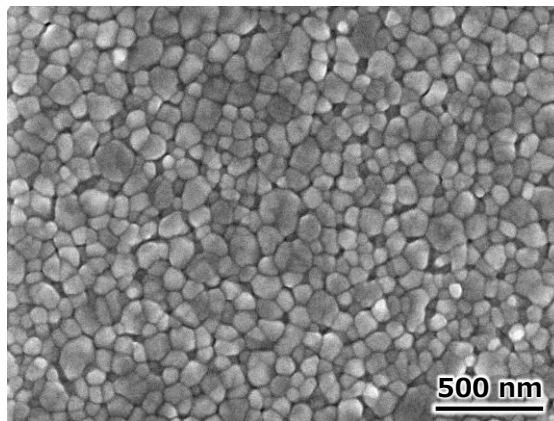


図44 通電焼結した3Y-ZrO₂のSEM像。

ジルコニアセラミックスの更なる特性の向上を目指し、図 45(a)に示すベルトタイプの超高压合成装置を用いた低温固化を実施した。図 45(b)に示した特殊な高压セル内に原料となる粉末を充填した後、超高压装置のアンビル内にセットし、加圧力 5.5GPa、焼結温度 900℃、保持時間 20min で合成した。図 46(a)に高压合成したジルコニアセラミックスを示す。得られたジルコニアは高い透明度を示し、サンプルを通して対象物を明瞭に確認する事が出来る。図 46(b)は、得られたジルコニアの TEM 像を示したもので、20-50nm 程度の極めて微細な結晶粒組織を有していることが分かる。得られたナノジルコニアセラミックスの機械特性（硬度）をビッカース圧子を用いて評価した結果、1640kg/mm²程度の硬度特性を示すことが分かった。一般的なジルコニア多結晶体の硬度 1250kg/mm²と比較すると 1.3 倍の硬度値が得られていることが分かった。このことは、緻密なナノ組織が得られていることを示唆している。そこで、得られたナノジルコニアの透過特性を評価した結果、図 47 のようになった。通電焼結法を用いて得られた、100-150nm 程度の粒子径を有するジルコニアと比較すると、800nm 程度の可視域の透過特性は優れているものの、1μm 以降の SWIR 域の透過特性は 50%程度に留まり、2.8μm 以降の MWIR 域では透過性が失われる。同様な傾

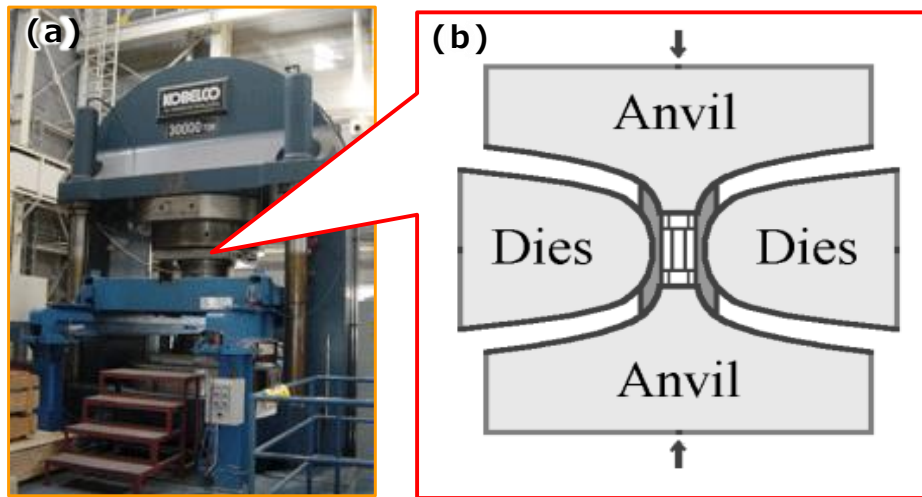


図45 (a)ベルト型超高压合成装置の外観と(b)合成に使用する高圧セルの模式図。

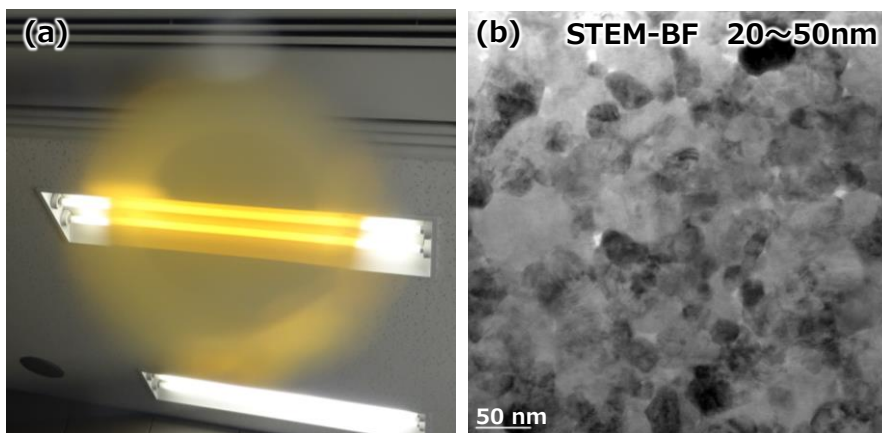


図46 (a)5.5GPaの超高压条件下で合成したジルコニアセラミックスの外観 と (b)合成組織のBF-STEM像。

向は、超高压合成法で作製したスピネル[23]や Y_2O_3 [24] ナノ多結晶体でも確認されていることから、ナノ多結晶あるいは超高压合成法特有の課題かもしれない。

【まとめ】

アルミナ (Al_2O_3) 過剰 $MgAl_2O_4$ 単相材に関しては、いずれも緻密化を実現し、VIS-MWIR 域の広帯域において優れた透過特性を発現し得ることを確認した。一方、強度の向上を期待し、 Al_2O_3 粒子を微細析出させた Al_2O_3 過剰 $MgAl_2O_4$ に関しては、一定の透過特性を示すものの、僅かに白濁化が認められ、VIS 域の透過特性に課題が残る結果となった。

3mol% Y_2O_3 添加正方晶ジルコニア ($3Y-ZrO_2$) について、その広帯域透過性材料としての可能性について検討した。その結果、通電焼結法を駆使し、 $1200^\circ C$ -5 分間の低温・短時間焼結条件を確立し、 $3Y-ZrO_2$ 多結晶材の緻密化を図ることにより、VIS-MWIR 域において優れた透過特性を発現し得ることを確認した。超高压合成法を用いた低温合成によりジルコニアナノ多結晶体の合成に成功した。機械的特性は改善が図られたが、赤外域の透過特性が極端に損なわれる結果となった。

【iii) VIS-SWIR-MWIR-LWIR: 単相ナノセラミックス】

ii) 領域を対象とした単相ナノセラミックスにおいては、代用的な広帯域赤外透過材料として知られる硫化亜鉛 (ZnS) を候補材に、100nm以下のナノ組織を有し、VIS域 (800nm) で40%以上、MWIR域 (3-5 μm) 及びLWIR域 (8-15 μm) で平均透過率70%以上

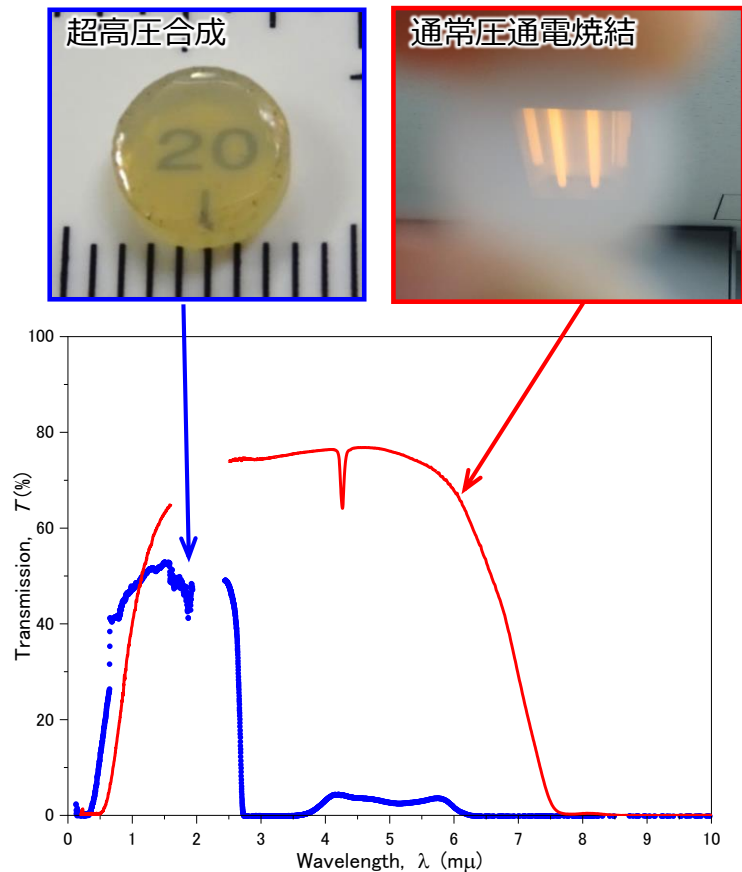


図47 5.5GPaの超高压合成と100MPaの通常圧力通電焼結で合成したジルコニアセラミックスの透過特性.

の透過特性を有する赤外透過セラミックスの実現を目的とした。

図48は、ZnSの状態図を示したものである。状態図から分かるように、ZnSの結晶構造は、温度によって変化し、1020°C以上で六方晶系のウルツ鉱型 (Wurtzite: Wu)、1020°C以上で立方晶系の閃亜鉛型 (Zinc Blende: ZB) となる。透過特性を実現するには、等方的な結晶構造である閃亜鉛型を有する緻密なZnSが重要である。つまり、焼結を行う場合、1020°C以下で効率的に緻密化を実現する必要がある。そこで、最終目標の達成に向け、まず通電焼結法を駆使して焼結条件の最適化の検証を実施した。

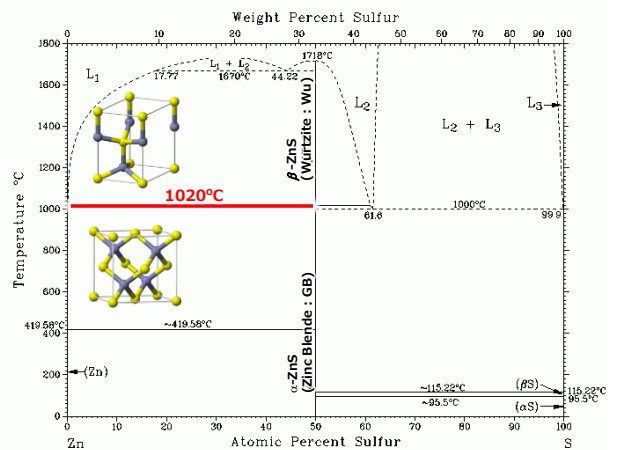


図48 硫化亜鉛 (ZnS)の状態図.

図49は、焼結に要する温度、保持時間および昇温時間を変化させて得られたZnS 焼結体を示したものである。同じ焼結温度、保持時間、昇温速度および荷重値であっても、焼結荷重を負荷する温度を変化させただけで全く異なる様相を示すことが分かる。一般的な通電焼結プロセスでは、室温から焼結荷重を負荷し、焼結中は荷重を保持するプロセスが用いられるが、この処理で作製したZnS多結晶体は白濁色を呈する (図49(a))。今回の試作において、同じ焼結温度・時間条件でも荷重の負荷開始条件を最適化し、高温において荷重を負荷することにより、同じ850°C-30分間の焼結条件でも、透過性を発

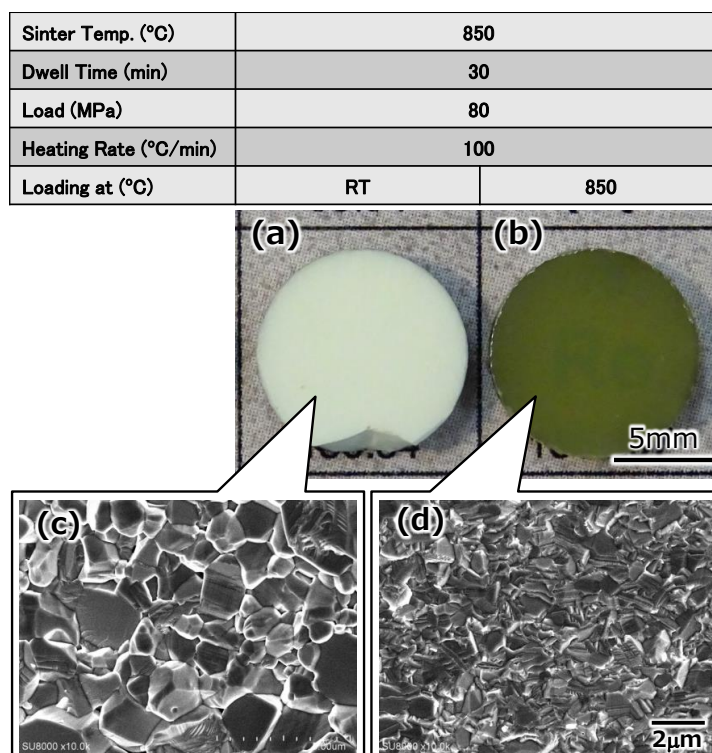


図49 荷重開始温度を変えて通電焼結したZnS多結晶体；室温（RT）と高温（850°C）で焼結荷重を負荷した場合の(a)(b)外観と(c)(d)微細組織。

現するようになることを確認した（図49(b)）。

焼結条件によるこの透過特性の違いは、焼結中に形成される微視組織に起因している。図49(c)と(d)は、それぞれ荷重負荷条件を変えることで得られた図49(a)と(b)の微視組織のSEM像を示したものである。荷重を室温から負荷した図49(a)のサンプルは、結晶粒子サイズが2-3 μm 程度まで粗大化していることに加え、粒界多重点に無数の粗大な気孔が残留していることが分かる。一方、焼結温度となる850°Cにおいて荷重を負荷した図49(b)のサンプルでは、ナノスケールの残留気孔がわずかに認められるものの、緻密な1 μm 以下の微細組織が得られていることが分かる。荷重負荷条件が組織形成に及ぼす影響については不明であるが、この結果は、通電焼結法において、荷重負荷温度を最適化することで、1020°C以下の低温においても、短時間で緻密化が達成できることを示唆している。

図50は、上記の荷重負荷条件を用い、種々の温度条件で焼結したZnSとその透過スペクトルを示したものである。焼結温度に依存し、可視域と赤外域の透過特性は大きく変化し、800-900°Cで比較的良好な広帯域透過性を示すが、この温度から外れた温度域では透過特性が極端に低下することが分かる。また、可視域と赤外域の透過特性に注目すると、可視域は850°C、赤外域は900°Cで優れた透過性が得られていることが確認された。上述の通り、透過特性は焼結中に形成される微視組織に依存することから、この温度依存性を検証するため、800-900°Cで焼結したZnSの組織観察を実施した。図51は、800-900°Cの焼結で得られたZnSのSEM像を示したものである。焼結温度の上昇に伴い、残留気孔は減少し、結晶粒子サイズは増加する傾向が認められるが、図50に示した透過特性の違いを説明できる程の明確な焼結組織の相違は確認できない。

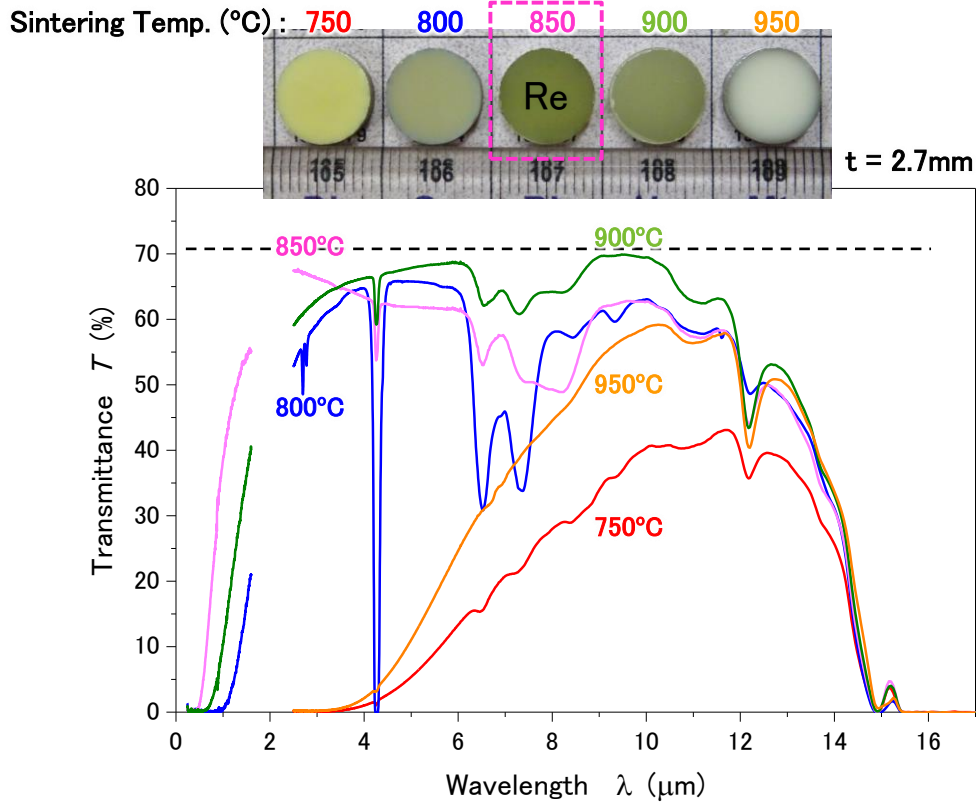


図50 750-950°Cの条件で通電焼結したZnS多結晶体（上）と その透過スペクトル（下）。

そこで、結晶相の変化を検討するため、XRDによる焼結組織の結晶相の同定を行った。図52(a)は、 $2\theta = 25-34^\circ$ の回折ピークを拡大して示したものである。閃亜鉛型に起因する回折ピークに加え、ウルツ鉱型の回折ピークが確認できる。そこで、閃亜鉛型の $(111)_{ZB}$ 回折ピークに対するウルツ鉱型の $(100)_W$ の回折ピークの比 $I_{(100)W}/I_{(111)ZB}$ をとり、焼結温度に対してプロットすると、図52(b)のようになった。原料粉末に僅かに認められるウルツ鉱型の回折ピークは、焼結温度の増加に伴い僅かに減少するものの、900°C以上の温度において急激に増加することが分かった。上述した通り、ZnSにおける閃亜鉛→ウルツ鉱への状態図上の相変態温度は、1020°Cと焼結温度より100°C以上高いが、焼結中は何らかの理由で変態の臨界温度が低温度側にシフトしていることを示唆している。緻密化を促進させるには、より高温での焼結が不可欠であるが、上述した図50の透過特性の温度依存性の結果も踏まえて検討すると、焼結温度の上限値として875°C付近が最適であるとの結論に至った。

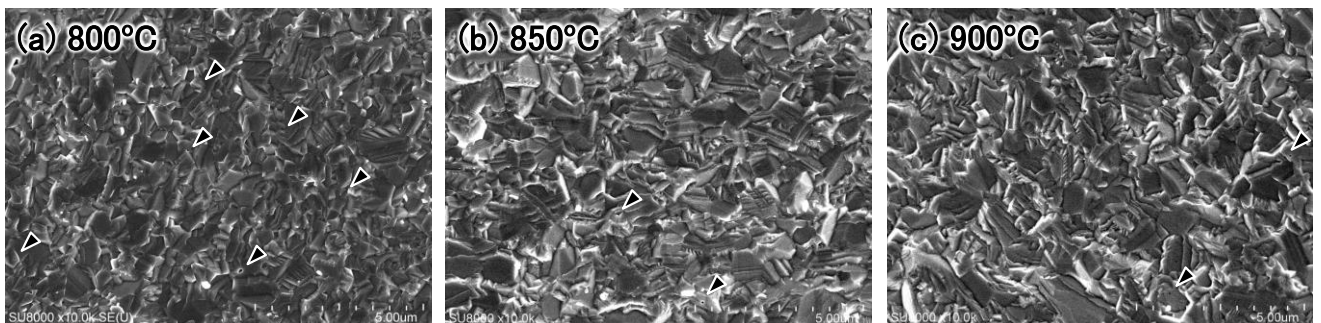


図51 (a)800°C、(b)850°C、及び(c)950°Cの各条件で通電焼結したZnS多結晶体のSEM像。

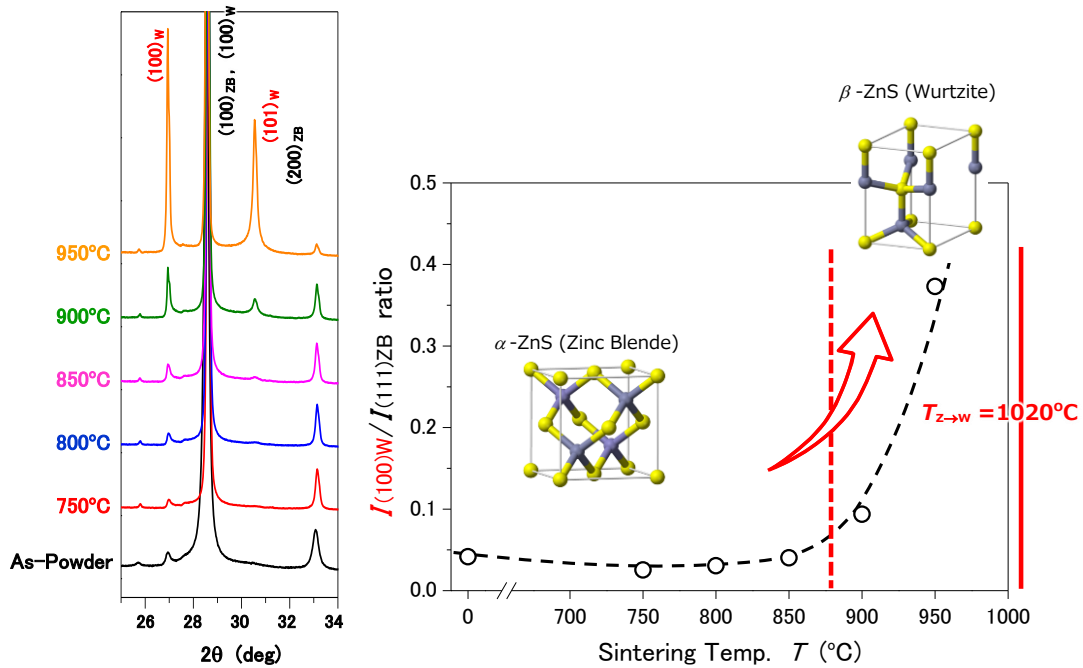


図52 (a)750-950°Cの各条件で通電焼結したZnS多結晶体のXRD と (b)閃亜鉛型の回折ピークに対するウルツ鉱型の回折ピークの比 $I_{(100)W}/I_{(111)ZB}$ の焼結温度依存性。

さらに、焼結性の促進を図るため、焼結温度を875°C付近に設定するとともに、焼結圧力をこれまでの80MPaから200MPaに増加させて焼結処理を実施した。図53は、200MPaの荷重の下、焼結温度850°Cで30minの焼結条件で得られたZnSバルク体である。高压下通電焼結条件の最適化を図ることで、反対側の文字が見える程に透明なZnSバルク体を得られた。図54に得られた透明ZnSの可視および赤外透過スペクトルを示す。比較のため、200MPaの荷重の下、焼結温度875°Cで10minの焼結条件で得られたZnSの透過スペクトルも示す。875°C-10minの焼結で得られたZnSは、800nmの可視域で50%の直線透過率が得られるものの、赤外域では炭素由来の吸収に起因して広帯域の透過特性が得られなかった。一方、850°C-30minの焼結で得られたZnSは、800nmに可視域では25%の直線透過率に留まるものの、赤外域では概ね70%程度の広帯域透過特性が認められた。



図53 高荷重 (200MPa) で通電焼結したZnS多結晶体。

図55に、機械特性の焼結温度依存性を示す。750°C-850°Cの焼結で得られたZnSの機械的特性 (硬度) は260-290kgf/mm²の高い値を示すものの、焼結温度の増加に伴い徐々に低下し、950°Cで~180kgf/mm²まで現象した。750°C-850°Cの焼結において、高硬度特性が達成できた理由は、低温焼結処理に伴う微細組織に起因すると考えられる。一方、高温域における強度低下は、閃亜鉛型からウルツ鉱型への相変態に起因していると考えられる。図52において得られた閃亜鉛型とウルツ鉱型の回折ピークの比 $I_{(100)W}/I_{(111)ZB}$ から求めた先の相変態挙動の結果を重ねると、硬度の低下挙動と良く対応することが分かる。このことから、機械特性の低下は、相変態に伴う組織変化によるものと結論できる。

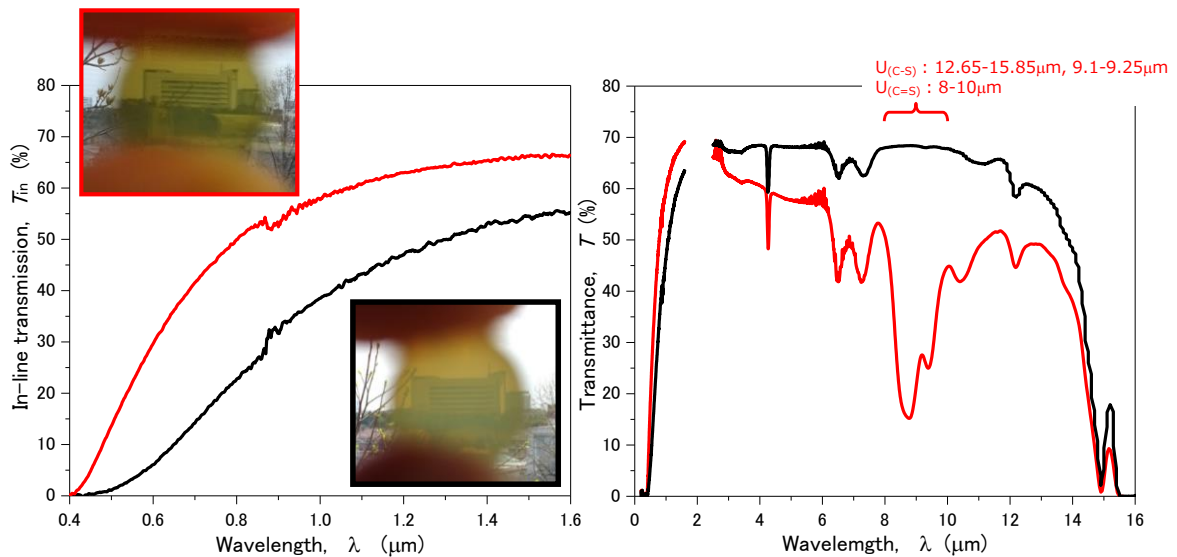


図54 高荷重（200MPa）で通電焼結したZnS多結晶体の(a)可視域と(b)赤外域の透過スペクトル；
 — 850°C-30min、— 875°C-10min.

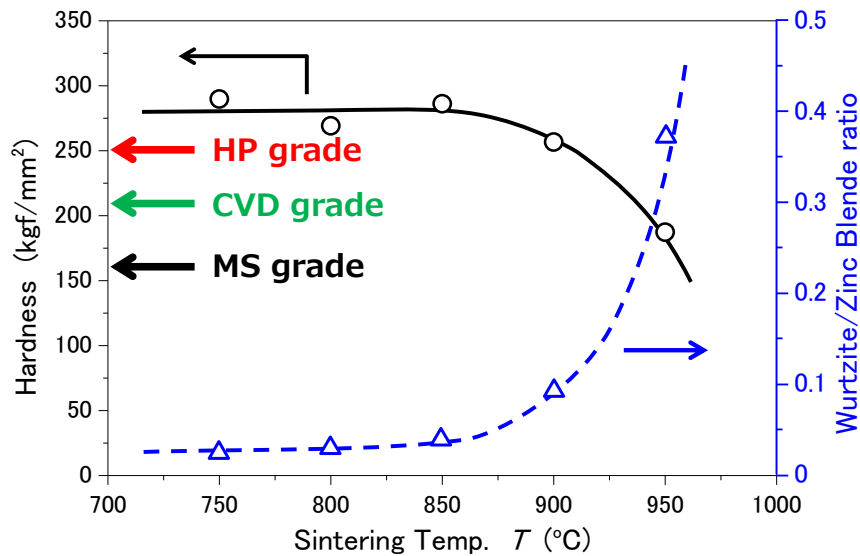


図55 通電焼結したZnS多結晶体の機械的特性（硬度）とX線回折強度比 ($I_{(100)W}/I_{(111)ZB}$)の焼結温度依存性.

表3 ZnSの市販材の外観写真（上）とその機械的特性（下）.

	HP grade	CVD grade (CVD or melt)	MS grade (CVD+HIP)
Knoop hardness (kg/mm ²)	>250	>210	>160
Bending strength (MPa)	>120	>100	>68

Reference: www.optocreate.com/ZnS_jpn.pdf

ここで、750°C-850°Cで得られた硬度値260-290kg/mm²を、表3に示した市販のZnS材の特性と比較すると、単結晶材料（CVDグレード）に匹敵する透過特性を持ちつつ、市販のホットプレスグレードの機械特性（>250kg/mm²）を僅かに上回る強度特性を同時に実現していることを示唆している。具体的には、600nmのVIS域において30%程度、2-12μmのSWIR-LWIR域において~70%程度の透過特性に加え、260-290kg/mm²程度の硬度特性を同時に発現することに成功した。しかし、図53に示したように、通電焼結法で得られたZnS多結晶では、不純物由来の吸収に加え、黄色の着色が顕著に認められ、これが透過特性の向上に向けて、大きな課題であると考えられる。

そこで、その原因究明に向けて、TEM法によるナノ組織の評価を行った。図56に通電焼結処理したZnS多結晶のTEM低倍像を示す。通電焼結処理により得られたZnS多結晶は、緻密で1μm以下の微細組織有しているものの、その粒子内部に欠陥に由来する無数のコントラストが観察できる。その一部を拡大すると、図57(b)に示す様に板状の面欠陥であるナノ双晶が形成されていることが分かった。

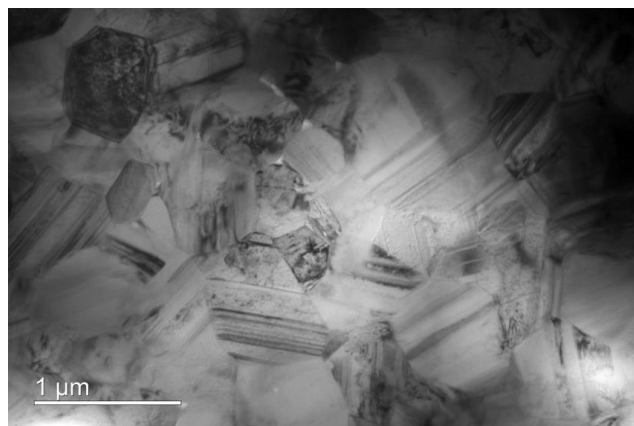


図56 通電焼結した ZnSのTEM低倍像.

また、図57(a)の電子線回折図形に示す様に、同じ結晶粒でも、一部ではナノ双晶の回折スポットに加え、その1/2の周期で散漫な回折スポット(▲印)が観察される。ZnSの結晶構造には、上述したように閃亜鉛型とウルツ鉱型の2つの多形が存在する。前者の閃亜鉛型は低温において安定で、透過特性の実現に有利な等軸結晶構造を有する。後者のウルツ鉱型は、対照的に高温において安定で、透過特性の実現に不利な六方晶系の構造を有する。両者のエネルギー差は小さく、積層欠陥状の構造として共存していることが知られている。今回の焼結は、前者の閃亜鉛型が安定な低温域で行ったものの、高圧通電焼結処理中の相変態などにより形成され、これらが着色の原因になっていると推察される。しかしながら、この**ナノ双晶の形成は、同時にナノ組織化に繋がり、硬度特性の改善**に寄与していると思われる。

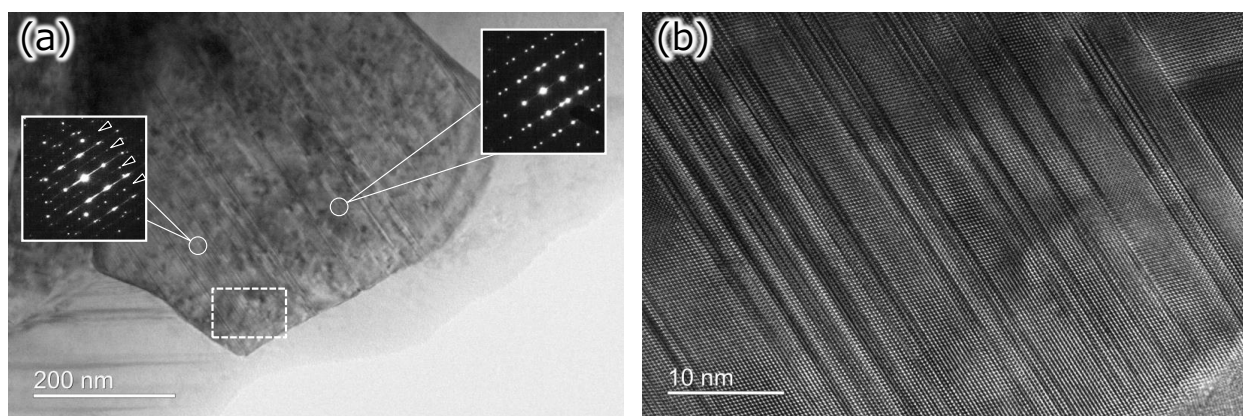


図57 通電焼結した ZnSのTEM像；(a)欠陥が形成された結晶粒の低倍像とその電子線回折図形、及び(b)白線部分の高分解能像.

【まとめ】

以上のことから、通電焼結法において、焼結条件の最適化を図ることで、1 μ m程度の緻密なナノ組織を有する透明ZnSの低温・短時間焼結をした。その結果、市販のCVDグレードZnSに比べ可視透過特性はやや劣るものの、これに匹敵する透過特性（VIS域(800nm)で \sim 25%、MWIR域(3-5 μ m)-LWIR域(8-15 μ m)で概ね70%)に加え、HPグレードZnSと以上の高硬度化（260-290kg/mm²：HPグレードの1.3倍）が同時に達成されたと考えられる。高圧通電焼結処理中の相変態により形成されるナノ双晶は、着色の原因となり得るが、同時にナノ組織化による硬度特性の改善に寄与すると考えられる。

参考文献

- [7] Harris et al., J. Am. Ceram. Soc., 96[12] 3828-3835 (2013).
- [8] L. Liu, K. Morita, T.S Suzuki, B.N. Kim, Ceram. Int. 46[9] (2020) 13669-13676, [10.1016/j.ceramint.2020.02.153](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.02.153)
- [9] L. Liu, K. Morita, T. S.Suzuki, B.N.Kim, J. Euro. Ceram. Soc., 40[13] (2020) 4547-4555, <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.05.046>.
- [10] L. Liu, K. Morita, T. S.Suzuki, B.N.Kim, J. Eur. Ceram. Soc., 41[3] (2021) 2096-2105. (<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.05.046>).
- [11] J. W. Wang, L. C. Zhang, D. Y. Chen, E. H. Jordan, M. Gell, J. Am. Ceram. Soc., 95 (2012) 1033-1037.
- [12] S. Q. Xu, J. Li, C. Y. Li, Y. B. Pan, J. K. Guo, J. Am. Ceram. Soc. 98 (2015) 2796-2802.
- [13] H. J. Ma, W. K. Jung, C. Baek, D. K. Kim, J. Eur. Ceram. Soc., 37 (2017) 4902-4911.
- [14] L. Huang, W. L. Yao, J. Liu, A. K. Mukherjee, J. M. Schoenung, Scripta Mater., 75 (2014) 18-21.
- [15] B. Ahmadi, S. R. Reza, M. Ahsanzadeh-Vadeqani, M. Barekat, Ceram. Int., 42 (2016) 17081-17088.
- [16] T. Tani, Y. Miyamoto, M. Koizumi, M. Shimada, Ceram. Int., 12 (1986) 33-37.
- [17] L.Q. An, A. Ito, T. Goto, J. Eur. Ceram. Soc., 32 (2012) 1035-1040.
- [18] T. Nishida, T. Shiono, H. Fujioka, and T. Nishikawa, MgO and MgO-SiC whisker composite ceramics prepared by hot-forge processing, Japan J. Mater. Sci. 38(1989) 1241-1246.
- [19] D. Ehre, and R. Chaim, Abnormal Hall-Petch behavior in nanocrystalline MgO ceramic, J. Mater. Sci. 43(2008) 6139-6143.
- [20] L. Liu, K. Morita, T. S.Suzuki, B.N.Kim, Ceramics, 4[1] (2021) 56-69. <https://doi.org/10.3390/ceramics4010006>.
- [21] L. Liu, K. Morita, T. S.Suzuki, B.N.Kim, to be submitted to J. Jpn. Soc. Powder Powder Metall. (2021).
- [22] 藤崎浩之、河村清隆、今井 紘、平東ソー研究・技術報告、56 (2012) 67-61.
- [23] J. A. Wollmershauser et al., Acta Mater., 69 (2014) 9-16.
- [24] Z. Huang et al., Scripta Mater., 182 (2020) 57-61.

4. 委託業務全体の成果

4. 1 計画時に想定していなかった成果（副次的成果）や、目標を超える成果

本委託研究に取り組む過程で、新たな方法論の創出があり、現在特許化に向けて準備を進めている。取得知見は、優れた赤外透過特性と高強度の両立を実現する上で、特殊な原料、装置あるいは手法を必要としない汎用的な創製手法の提案に関する内容であり、本委託事業の最終目標である革新的創製手法の達成に資する成果である。

4. 2 研究課題の発展性（間接的成果を含む）

研究成果の今後の発展や波及にあたり障害となるような**ボトルネック**やその解決の見通しに関しては、以下の課題が明らかになった。

まず、要素課題①の「ナノ・アモルファスセラミックス原料粉末の創製」においては、その主要課題であるナノ・アモルファスセラミックス繊維の作製において課題が残った。新たに作製したセラミックス液体急凝固装置自体は、テーラーメイドのナノ・アモルファスセラミックス原料を創製可能な機能と能力を有することが証明された。候補材としてアモルファス化に取り組んだ $50\text{Y}_2\text{O}_3$ - 50MgO および 67.5MgO - $32.5\text{Al}_2\text{O}_3$ 組成物は、融点が非常に高く、これが繊維化処理の実現を困難なものにした。装置構成に改良を加えることで、急凝固処理を実現し、ナノ組織を有する連続繊維化の作製までを達成したものの、アモルファス組織の実現には至らなかった。その大きな要因として、候補材の融点が高かったことが課題ではあるが、今回作成した液体急凝固装置のサイズや容量にも問題があったと考えられる。セラミックス溶融体からの繊維化処理は実現できているため、サイズや容量の問題が今後解決されれば、ナノ・アモルファスセラミックス繊維の作製に繋がると成果と十分期待できる。

次に、要素課題②の「透過性材料の実現に向けた新規合成技術の確立」および要素課題③の「機械的特性」に関しては、本委託業務の最終目標である『**優れた赤外透過特性を有する高強度多結晶ナノバルクセラミックス創製に向けた革新的創製手法の確立**』を達成した。革新的な創製法を確立し、組織のナノ化および複合化の実現を通じて、「優れた赤外透過特性と高強度を両立」するセラミックス材料の創製に至った。また、組織と諸特性の相関関係の解明を通じて、当初の想定通り組織と諸特性が相互に強く関連していることが確認でき、当初提案した研究方針は概ね正しいことが確認できた。しかしながら、それと同時に、以下に示す1)~4)の課題が新たに見えてきた。具体的には、

1) ナノ化、複合化を実現するには「ナノスケールの原料粉末が不可欠」

優れた赤外透過特性と高強度を両立には、ナノ化あるいはナノ複合組織の実現が有効であるが、その様なナノ組織を実現するには、後述する低温合成手法に加え、まず高品質のナノスケール原料粉末が不可欠である。これは、低温合成手法の高度化が図られたとしても、原料粉末の初期粒子径以下の組織を作りこむことは不可能であるためである。その様なナノ原料の創製には複雑な合成手法が必要であるため、実験室レベルの研究には即しているが、応用を見据えた大量生産には大きな課題となる。

2) ナノ組織を実現する低温合成手法のための「特殊な大型高圧合成装置が不可欠」

「ナノスケールの原料粉末」が入手できても、これらを低温において緻密化するための低温

合成手法としては、数万気圧（数ギガパスカル）以上の高圧環境を実現できる特殊な合成装置が不可欠である。高圧科学の領域で使用される「超」高圧合成は、数十万気圧（数十ギガパスカル）環境下で材料合成を行うことが多い。しかし今回は、ジルコニアセラミックスを対象に、緻密ナノ組織の実現に向け5.5万気圧（5.5GPa）程度の高圧科学では比較的低压条件において合成を実施した。これは、商業ベースで稼働している高圧合成装置の下限の圧力レベルを意識したもので、実用化も望める条件になる。しかし、それでもベルト型やマルチアンビル型などの特殊な大型高圧合成装置が不可欠となる。

3) 高圧合成可能な「サンプルサイズが限定される」

「特殊な大型高圧合成装置」があっても、合成可能なサンプルサイズには限界がある。これは、上述の通り、低温合成には数万～数十万気圧が必要となるため、この超高圧環境を封じ込めることができるサイズには限界があり、材料の大型化に課題が残る。

4) 複合化、ナノ化に伴い機械特性は改善できるが「光学特性が低下する可能性がある」

「特殊な大型高圧合成装置」によって、ナノ組織あるいはナノ複合組織が達成されても、透過特性が損なわれる可能性が否めない。具体的には、別紙2・本冊にて報告の通り、複合化に関しては、複合組織の細粒化によって短波長域の透過特性の改善に加え、ホール・ペッチ則に従い機械的特性（硬度）を効果的に改善することが可能になる。しかし、可視光域の透過特性は、複合組織の異相界面において光散乱が避けられないため、目標値を達成することは困難である。理論的には、組織を20nm程度までナノ化することができれば、可視域での透過特性の実現も期待[7]できるが、現実問題として20nmの粒子径組織の実現は容易ではない。逆に、単相材に関しては、超高圧合成法により、数十nm程度の緻密なナノ化の実現によって短波長域の透過特性と機械的特性の改善が実現でき、目的の達成に繋がった。しかしながら、3 μ m以上の長波長域において透過特性が急激に損なわれることが新たな課題となった。

上述した通り、組織のナノ化およびナノ複合化の実現を通じて、「優れた赤外透過特性と高強度を両立」するセラミックス材料の創製に成功することで、本委託業務の目標は達成できたと言える。しかしながら、今後の実用化を目指す上では、新たに見えてきた1)～4)の課題を克服することが更なる特性向上に向けて不可欠となることが再認識できた。本委託業務では、業務を実施する過程で上記1)～4)の課題を同時に克服し得る新たな材料設計指針ならびにその汎用的な創製手法を見出した。

【汎用的な創製手法の提案】では、本委託事業の目的である、「優れた赤外透過特性と高強度を両立」することに成功し、2件の特許化に繋がる汎用的な創製手法の提案に至りました。本手法は、特殊な原料、装置あるいは手法を必要としないため、産業応用も十分可能な一般的な創製手法のみで実現可能であることが大きな特徴であり、学術・産業分野の発展に幅広く寄与し得ると期待できる。

また、【研究成果の発展に向けた取り組み】に関しては、本委託事業以外での取り組みとして、関連機関と連携して光学セラミックスの情報交換の場として「オプトセラミックス研究会」を企画し、国内の光学セラミックス並びにセラミックス原料粉末を取り扱う企業数十社を集め、今後の技術開発や国内連携に向けた検討を行った。この中で、本委託事業の代表機関である物材機構も幹事機関として研究会の企画の段階から積極的に協力してきました。研究会の企画及

び立上の際は、代表機関における透明セラミックスに関する取組、国内外の研究動向に加え、本委託事業に関する紹介などを行った。本研究会の開催を通じた連携体制の構築により、分担機関として提案した研究プロジェクト「ジャイアント・マイクロフォニクスによる高出力極限固体レーザー（代表：平等拓範・理化学研究所）」が防衛装備庁・令和2年度安全保障技術研究推進制度のタイプSへの採択に至った。さらに、新たに見出した知見を発展させるため、これとは別に、研究継続のための新たなプロジェクト提案中である。

4. 3 研究成果の発表・発信に関する活動

【情報発信】本委託研究の実施により得られる成果の外部への情報発信等の活動全般については、委託契約書の定めに従い、当該委託事業の担当機関である防衛装備庁に対して事前に発表内容を通知し、承認を得た上で、以下の7-(1)項に示す通り、国内外の学会ならびに論文等において積極的に発表し、本委託研究により得られた成果の周知に努めてきた。また、得られた新規な知見について、現在、特許化に向けて補足データの取得を進めており、1件は5月25日付で出願するとともに、もう1件は8月頃を目途に出願に向けて取り組んでいる。

これに加え、「汎用的な創製手法の提案」、「アウトリーチ活動」、「人材育成」および「人的ネットワークの構築」などの活動にも誠意取り組んできました。

まず、**【汎用的な創製手法の提案】**では、本委託事業の目的である、「優れた赤外透過特性と高強度を両立」することに成功し、2件の特許化に繋がる汎用的な創製手法の提案に至りました。本手法は、特殊な原料、装置あるいは手法を必要としないため、産業応用も十分可能な一般的な創製手法のみで実現可能であることが大きな特徴である。

【アウトリーチ活動】に関しては、学協会における成果発信に加え、一般あるいはエンドユーザー向けの技術展示会において、取得知見に関する情報発信を予定していた。具体的には、2020年4月22日～24日の3日間の日程で、赤外・紫外応用技術展2020（主催：NPO日本フォニクス協議会）がパシフィコ横浜で開催する予定であった。当該展示会では、本委託事業の重要テーマでもある「赤外」に関連する赤外・紫外に関する応用技術を一堂に集め、製品の展示および情報交換を行うことで、わが国の発展に資すると共に、ユーザーの方々には赤外・紫外に関する内外の最新製品情報に直接触れて頂く機会を提供することを目的としたもので、2011年より定期的で開催されているものである。研究代表者は、最新の技術動向の紹介を目的とした特別セミナーのIR-3「赤外線のアプリケーション(1)」において、「焼結法による赤外透過多結晶セラミックスの創製」と題し、これまでの研究活動ならびに本委託事業で得られた研究成果を紹介する予定であったが、コロナ禍の蔓延に伴う状況の悪化、および緊急事態宣言の発令などを受け、直前で中止となり、経過周知の機会を失った。

【人材育成】に関しては、ポスドク研究員の雇用を通じて、関連分野の人材育成に貢献した。本委託事業で実施する基礎研究がポスドク研究員のキャリアパスの場となることを念頭に、学術論文による成果発表を積極的にサポートしてきました。その結果、2年間の限られた期間にもかかわらず、既に国内・国際欧文誌に複数の学術論文の発表（発表済4報、投稿中2報、準備中1報：計7報）および上述の特許成果（出願済1件、出願予定1件）に至った。なお、投稿中および準備中の論文に関しては、特許出願に関連し、意図的に内容の公表を控えたため、未発表状態に留まっている。また、今後の進路に関しては、当機関及び他機関のパーマネント

ポストに応募中で状況となっている。

最後に、【人的ネットワーク】に関しては、本委託事業に参画した研究者間では、後述の通り、制約のある中での取組となってしまったが、定期的な報告会等の開催を通じて研究者間の連携強化に努めてきた。さらに、成果報告会にはセンサーに関わっておられる研究者を外部有識者として招き、エンドユーザーの視点でコメントを頂く機会も設けることで、多面的に評価検討していく取組を実施してきた。

また、本委託事業以外での取り組みとして、関連機関と連携して光学セラミックスの情報交換の場として「オプトセラミックス研究会」を企画し、国内の光学セラミックス並びにセラミックス原料粉末を取り扱う企業数十社を集め、今後の技術開発や国内連携に向けた検討を行った。この中で、本委託事業の代表機関である物材機構も幹事機関として研究会の企画の段階から関連企業への呼びかけなどに積極的に協力してきました。研究会の企画及び立上の際は、代表機関における透明セラミックスに関する取組、国内外の研究動向に加え、本委託事業に関する紹介などを行った。本研究会の開催を通じた連携体制の構築により、分担機関として提案した研究プロジェクト「ジャイアント・マイクロフォトンクスによる高出力極限固体レーザー（代表：平等拓範・理化学研究所）」が防衛装備庁・令和2年度安全保障技術研究推進制度のタイプSへの採択に至った。

5. プロジェクトの総合的推進

5. 1 研究実施体制とマネジメント

効率的な研究実施体制（責任体制、人的充足、研究機関の役割分担、研究環境等）の確保については、

本事業の最終目標の達成に向け研究マネジメントについては、プロジェクト全体の進捗状況を参画機関の研究者間で相互に確認するとともに、課題解決に向けた意見交換の場として、研究進捗報告会、中間及び最終成果報告会などを定期的に開催した。また、その内容を踏まえて、計画の合理化や推進策などの検討を実施することで、研究の停滞を防ぐ取組を行った。特に、2020年3月以降は、コロナ禍に伴う代表機関及び分担機関の移動制限措置に従い、それまで対面で定期開催していた各種報告会の全てをTV会議にて開催することで、プロジェクト全体の進捗状況を継続的に確認し、計画の推進策などの検討を行った。具体的な開催状況は、後述する7.(3)項に記載の通りである。

さらに、次の5.2項にて記載する研究経費の効率的執行に加え、研究の更なる推進を図るため、物材機構内の事業参画者が中心となって機構内の提案型研究プロジェクトに応募し、研究推進に向けた研究予算を獲得した。具体的には、特当機構内の重点研究課題に応募し、研究費「高輝度発光材料創製（代表：鈴木GL）」の獲得を実現した。獲得研究費をもとに、本委託研究における要素課題である外場効果を利用した低温焼結技術の確立に向け、既存のベルト型超高压合成装置に通電加熱用の電源装置を新たに整備することで、研究の進捗を図った。

5. 2 経費の効率的執行

限られた期間内で本委託事業において掲げた最終目標を達成するため、研究経費の効率的執行に心がけた。具体的には、物材機構内、あるいは再委託先との成果報告会等の開催で確認した進捗状況等を把握し、計画の合理化や推進策などの検討を実施した。その検討結果を踏まえ、柔軟かつ迅速に研究計画の修正や推進策を見直し、改善に向けて必要な設備の整備等を行った。具体的には、研究設備の整備では、本委託事業を進める過程で課題となった原料粉末の均質化処理のための混合装置、原料粉末中に含まれる、あるいは処理中に混入する不純物を除去するための雰囲気環境下熱処理装置、あるいは、透過特性を左右する研磨装置などの整備を、進捗状況を見極めながら、必要に応じ当初予定を変更するなどして対処した。

6. まとめ、今後の予定

高透過性・高強度赤外光学材料の実現を目的とした創製手法に関する基礎的研究を実施し、本委託事業の実施期間2018-2020年度に以下の成果及び知見を得た。

「①高品質ナノ・アモルファスセラミックス粉末の合成」では、セラミックス液体急凝固装置がテーラーメイドのナノ・アモルファスセラミックス原料を創製可能な能力を有することを証明した。特に、候補材である $50\text{Y}_2\text{O}_3\text{-}50\text{MgO}$ 及び $67.5\text{MgO}\text{-}32.5\text{Al}_2\text{O}_3$ 組成物は、融点が非常に高く繊維化処理が非常に困難であったが、装置構成に改良を加えることで、アモルファス組織の実現には至らなかったものの、急凝固処理を実現し、ナノ組織を有する連続繊維化を達成した。また、プラズマ溶射技術を利用し、均質な非平衡ナノ組織を有する急凝固粉末の量産に成功し、連携機関へ試作原料としての提供を実現した。

「② 透過性材料の実現に向けた新規合成技術の確立」と「③「組織」及び「赤外透過性及び機械的特性」の相関解明」における赤外光学材料の基礎研究においては、i)-iii)の3領域を対象に小型バルク体の試作を行い、以下の成果を得た。

「i)領域を対象としたコンポジット材料」では、 $\text{MgO}/\text{Y}_2\text{O}_3$ コンポジット材を対象に、通電焼結法における通電効果と高圧効果を駆使して焼結することで、 $\text{MgO}/\text{Y}_2\text{O}_3$ 2相ナノコンポジット材料の低温・短時間焼結を実現し、70nm程度の緻密なナノ組織の達成に至った。その結果、組織のナノ化による透過特性の向上 (MWIR域(3-5 μm)で $\sim 80\%$)とナノ複合組織による高強度化 (>16GPa:単相材の2倍)が同時に達成された。不純物に由来した吸収に関してまだ課題は残るが、得られた成果はいずれも設定目標を大きく上回っていると判断できる。

「ii)領域を対象とした単相材」では、本別紙2の成果報告書・本冊にて記載した材料系においては、必ずしも透過特性と機械的特性を同時に満足し得る材料の実現には至らなかったと判断せざるを得ない。ただし、これら以外のii)領域を対象にした取り組みにおいて、VIS域(800nm)で60%以上、MWIR域(3-5 μm)で平均透過率80%以上の透過特性に加え、既存の単相材料(図2)に比べて200%程度の機械的特性(硬度)の向上を同時に達成する材料、ならびにこれを実現するための新規創製手法の確立に至った。本成果では、特許出願や論文創出にも繋がる多くの知見が得られており、高く評価できる。

「iii)領域を対象とした単相材」では、ZnSを対象に、通電焼結法において、焼結条件の最適化

を図ることで、1 μm 程度の緻密なナノ組織を有する透明ZnSの低温・短時間焼結を達成した。その結果、市販のCVDグレードZnSに比べ可視透過特性はやや劣るものの、これに匹敵する広帯域透過特性（VIS域(800nm)で $\sim 25\%$ 、MWIR域(3-5 μm)-LWIR域(8-15 μm)で概ね70%)に加え、HPグレードZnSと同等以上の高硬度化（260-290kg/mm²：CVDグレードZnSの1.3倍）が同時に達成されたと考えられる。

最後に、「④プロジェクトの総合的推進」では、本事業の最終目標の達成に向け、成果報告会などの定期的な開催を通じてプロジェクト全体の進捗状況の把握、研究者間の意見交換などを通じて、計画の合理化や推進策などの検討を実施し、研究の停滞を防ぐ取組を行った。その結果、特筆すべき複数の研究成果が得られ、学協会での口頭発表や論文を通じて成果の周知を図った。一方で、完全な目的の達成に至らなかった課題もあり、この点は今後に向けた反省材料である。さらに、4.3項に記載したように、今後の研究継続に向けた新たな取組も既に始めており、これまでに構築されたネットワークなども活用しながら、新たな材料や創製技術の創出や残された課題の解決も含め、関連分野の発展に取組んでいく予定である。

今後の具体的な予定として、本委託研究を通じて得られた基礎知見の高度化を図るためには、委託事業終了後も継続した研究の実施が不可欠である。そこで、本委託事業により得られた研究成果「広帯域透光性ナノセラミックスおよびその創製手法」の更なる展開に向けた取り組みとして、研究資金の獲得を目指し、新たな研究プロジェクトの提案を行った。具体的には、上述した人的ネットワークの構築を通じ、関連機関と連携して防衛装備庁・令和2年度安全保障技術研究推進制度において、タイプSの委託事業「ジャイアント・マイクロフォトンクスによる高出力極限固体レーザー」の分担機関として参画し、別途研究の継続を進めている。

さらに、赤外透過セラミックスの赤外センサー技術への利用を念頭に、研究資金の獲得を目指して新たな研究プロジェクトの提案を行った。具体的には、物材機構が代表研究機関として防衛装備庁・令和3年度安全保障技術研究推進制度のタイプSに「データ科学と単粒子診断法の融合による赤外蛍光材料の学理構築」で応募中である。申請中の研究プロジェクトの中で、取得知見は「センサー用の広帯域光源のホスト材の試作」に活用する。センサー用の高輝度・広帯域光源は、透明ホスト・バインダー材中に様々な発光スペクトルの蛍光体を均質分散・一体化させて使用する。ここで重要なのは、固化させる過程で分散させた蛍光体自体が分解・劣化しない600 $^{\circ}\text{C}$ 程度の低温でも固化・透明化し得るホスト材とその低温合成手法の構築がカギとなる。本委託研究で取組んできた外場効果（磁場、通電/電場、超高圧）を利用した低温合成技術は、この低温固化を実現する上で極めて有効であることから、さらに技術を高度化させることで、高機能広帯域光源のホスト材の実現を目指す予定である。

7. 研究発表、知的財産権等の状況

(1) 研究発表等の状況

種別	件数
学術論文	5
学会発表	11
展示・講演	該当無し
雑誌・図書	該当無し
プレス	該当無し
その他	該当無し

(2) 知的財産権等の状況

「該当なし」

(3) その他特記事項

本事業の最終目標の達成に向け、プロジェクト全体の進捗状況を参画機関の研究者間で相互に確認するとともに、課題解決に向けた意見交換の場として、研究進捗報告会、中間及び最終成果報告会などを定期的で開催した。また、その内容を踏まえて、計画の合理化や推進策などの検討を実施することで、研究の停滞を防ぐ取組を行った。特に、2020年3月以降は、コロナ禍に伴う代表機関及び分担機関の移動制限措置に従い、それまで対面で定期開催していた各種報告会の全てをTV会議にて開催することで、プロジェクト全体の進捗状況を継続的に確認し、計画の推進策などの検討を行った。具体的な開催状況は、以下の通りである。

年月日	開催名称	実施場所	備考
2018年 9月12日 15:00-17:00	PO面談およびサイトビジット（3年間の実施計画、最終目標、体制の整備状況、および分担機関との連携等の説明）	物材機構 千現地区 研究本館8F 特別応接室	出席者氏名（敬称略） 工藤（PO）、北川専門官（以上、装備庁） 目特命研究員、金 GL、鈴木 GL、森田（以上、物材機構）
2018年 11月2日 9:30-12:30	キックオフミーティング（事業全体の実施計画、NIMS及びJUTEMにおける実施計画、内容および体制（期間全体および2018年度））	株式会社 超高温材料研究センター（JUTEM） 会議室	出席者氏名（敬称略） 大坪、中川、田中、歳谷（以上 JUTEM） 鈴木、金、目、森田（以上 NIMS）
2019年 2月18日 15:00-17:00	2018年度 PO サイトビジット（H31/R1年度の研究進捗および R2年度計画の説明）	物材機構 千現地区 研究本館 8F 特別応接室	出席者氏名（敬称略） 工藤 PO、千葉専門官（以上、装備庁） 目特命研究員、金 GL、鈴木 GL、森田（以上、物材機構）

2019年 3月6日 10:00-12:00	研究打合せ (装備庁POサイトビジット(2/18)の報告、及び最終報告会に向けた状況確認と調整)	物質・材料研究機構 竹橋会議室(学術総合センター内)	出席者氏名(敬称略) 大坪(以上JUTEM) 鈴木、森田(以上NIMS)
2019年 3月28日 10:00-12:00	2018年度成果報告会 (NIMS及びJUTEMにおける2018年度の研究成果及び2019年度の研究計画について)	株式会社 超高温材料研究センター(JUTEM) 会議室	出席者氏名(敬称略) 大坪、中川、田中、歳谷(以上JUTEM) 金、鈴木、森田(以上NIMS)
2019年 8月8日 13:30-17:00	第1回オプトセラミックス研究会勉強会	日本自動車会館ビル内 会議室	出席者氏名(敬称略) JFCA、NIMS、その他国内の光学セラミックス、ならびにセラミックス原料粉末を取り扱う企業数十社
2019年 9月6日 13:30-16:30	2019年度の間接成果報告会(2019年度の進捗状況の確認と研究計画、および急冷凝固装置の視察)	株式会社 超高温材料研究センター(JUTEM) 会議室	出席者氏名(敬称略) 大坪、中川、田中、歳谷(以上JUTEM) 鈴木、金、目、森田(以上NIMS)
2019年 10月23日 14:00-16:40	第2回オプトセラミックス研究会勉強会	分子科学研究所 明大寺キャンパス	出席者氏名(敬称略) JFCA、NIMS、その他国内の光学セラミックス、ならびにセラミックス原料粉末を取り扱う企業数十社
2020年 1月14日 13:30-15:30	2019年度の進捗状況に関する打合せ (装備庁POサイトビジット及び最終報告会に向けた状況確認と調整)	物質・材料研究機構 5F 小セミナー室	出席者氏名(敬称略) 中川、大坪、青廣(以上JUTEM) 目、金、鈴木、森田(以上NIMS)
2020年 1月22日 13:00-15:00	2019年度POサイトビジット(R2年度の研究進捗及びR3年度計画の説明)	物材機構 千現地区 研究本館8F特別応接室	出席者氏名(敬称略) 工藤PO、千葉専門官(以上、装備庁) 目特命研究員、金GL、鈴木GL、森田(以上、物材機構)
2020年 5月12日 13:30-15:30 ※3月開催 から順延	2019年度成果報告会 (NIMS及びJUTEMにおける2019年度の研究成果及び2020年度の研究計画について)	TV会議にて実施 株式会社 超高温材料研究センター、及び 物質・材料研究機構	出席者氏名(敬称略) 大坪、中川、田中、歳谷(以上JUTEM) 金、鈴木、森田(以上NIMS)

2020年 9月11日 13:30-15:30	2020年度の中間成果報告会(2020年度の進捗状況の確認と研究推進に向けた研究計画)	TV会議にて実施 株式会社 超高温材料研究センター、及び 物質・材料研究機構	出席者氏名(敬称略) 大坪、中川、田中、歳谷(以上JUTEM) 金、鈴木、森田(以上NIMS)
2020年 11月5日 13:30-15:00	2020年度の進捗報告会議(NIMSの進捗状況の共有と急凝固サンプルの準備状況の確認)	TV会議にて実施 株式会社 超高温材料研究センター、及び 物質・材料研究機構	出席者氏名(敬称略) 大坪、中川(以上JUTEM) 金、鈴木、森田(以上NIMS)
2020年 12月21日 13:30-15:00	2020年度の進捗報告会議(急凝固サンプルの調整に向けた打合せ)	TV会議にて実施 株式会社 超高温材料研究センター、及び 物質・材料研究機構	出席者氏名(敬称略) 大坪、中川、田中、歳谷(以上JUTEM) 鈴木、森田(以上NIMS)
2021年 2月5日 17:00-18:00	2020年度の進捗報告会議(急凝固サンプルの結果報告と最終報告会に向けた調整)	TV会議にて実施 株式会社 超高温材料研究センター、及び 物質・材料研究機構	出席者氏名(敬称略) 大坪、中川(以上JUTEM) 鈴木、森田(以上NIMS)
2021年 4月7日 13:00-15:00	最終成果報告会(事業全体の最終報告会と装備庁POサイトビジットに向けた状況確認と調整)	TV会議にて実施 株式会社 超高温材料研究センター、及び 物質・材料研究機構	出席者氏名(敬称略) 大坪、中川、田中、歳谷(以上JUTEM) 鈴木、森田(以上NIMS)
2021年 2月末~5月	2020年度POサイトビジット(事業全体の最終成果の説明)	物材機構 千現地区 研究本館8F 特別応接室	※コロナの状況を鑑み、中止