

# 超高温固体熱膨張計測技術と標準に関する調査研究

折笠勇\*

(2024年1月31日受理)

## A Survey of Measurement Methods and Reference Materials for Thermal Expansion of Ultra-High Temperature Solids

ORIKASA Isamu

### Abstract

Evaluation of thermal expansion of ultra-high-temperature refractory materials, from 1000 °C to over 3000 °C, is essential for the stable operation of high-efficiency aerospace and energy equipment. On the other hand, ultra-high temperature solids are highly reactive, and it is difficult to measure their thermal expansion using common contact methods such as pushrod dilatometry. In this paper, the recent progress in the development of thermal expansion measurement techniques and reference materials is reviewed, mainly at National Metrology Institutes (NMI), focusing on optical methods that have realized ultra-high temperature measurements. In addition, issues unique to ultra-high temperature solids, such as intense thermal radiation and thermal strain, and their solutions are discussed, as well as future prospects, such as the need to increase the measurement speed in response to data-driven material developments.

### 1. はじめに

次世代の航空・宇宙・エネルギー機器の実現に向けて、超高温で安定稼働する次世代耐熱合金の実用化が待たれている。耐熱合金の熱膨張特性は、合金の構造部材としての安定稼働性だけでなく欠陥を抑えて精密に合金を製造するために重要な情報である。そのため、次世代耐熱合金の実用化に向けて、超高温固体に対応する熱膨張計測技術開発の重要性が増している。

こうした背景から、各国の国立計量標準研究所（標準研）をはじめ、様々な研究機関において、1000 °C から 3000 °C を超える超高温での固体材料の熱膨張特性を正確に評価するための熱膨張計測技術の開発が進められている。本稿では、耐熱合金開発での熱膨張計測の必要性や計測の概略に触れたのち、超高温固体計測での問題や開発技術、標準の整備状況を紹介し、最後に、弊所における開発展望や近年加速するデータ駆動型材料開発に対する計測技術の立ち位置などについて言及する。

\* 物質計測標準研究部門 熱物性標準研究グループ

### 2. 超高温固体熱膨張計測技術の必要性

近代化された現代社会において、高度化された社会システムを将来にわたって維持するには、様々な社会課題を解決することが必要である。例えば、2015年のパリ協定で掲げられた世界の平均気温上昇を産業革命前から1.5度に抑えるという目標に対して、日本は2021年時点でのNDC（Nationally Determined Contribution）において、2030年度の日本の温室効果ガス排出量を2013年度比で46%削減することを目標とし、2050年のカーボンニュートラルの実現を目指している<sup>1)</sup>。

その一方で、温室効果ガスの排出の原因となる化石エネルギーを早急にゼロにすることは不可能であるので、省エネルギー化の技術開発も重要である。また国際政治が混沌とするなかで経済面から化石燃料の高騰が近年に顕著となり、エネルギーの消費削減も喫緊の課題となってきた。それに対して、ジェットエンジンや発電用ガスタービンなどの熱機関には、燃費向上が求められており、運転温度の高温化<sup>2),3)</sup>が進められている。

例えば、航空機用ジェットエンジンでは、運転温度を40℃あげると燃費が1%向上し、燃料代に換算すると、1機あたり年間1億円を削減できると言われている<sup>4)</sup>。そのため、ジェットエンジンの運転温度は年々高温化が進み、軍用機のみならず商用機においても燃焼器の出口温度は1600℃以上に達している<sup>5),6)</sup>。発電用ガスタービンの運転温度も1650℃以上が達成されており<sup>7)</sup>、1700℃を超える超高温運転の実現が目指されている。

こうした熱機関の高温化を支えるのが耐熱合金である。例えば、ジェットエンジンで最も高温に晒される部品であるタービンブレードには、融点が1450℃程度の高融点金属であるニッケル(Ni)を主成分としたNi基超合金が長らく利用され、数十℃単位での耐熱温度の向上が進められている。また、近年では、さらなる高温環境への適用を目指すために、Ni基超合金に替わる次世代型の耐熱合金の開発も進んでいる。

具体的には、融点が2600℃を超えるモリブデン(Mo)を主成分としたMo基合金<sup>8)-10)</sup>や、5種以上の高融点金属を同等の組成比で混ぜ合わせることで各々の欠点を補い特定の機能を発現させること(カクテル効果)を狙った耐熱ハイエントロピー合金(RHEAs; Refractory High Entropy Alloys)<sup>11)</sup>の開発が代表的である。

超高温での固体熱膨張計測技術は、こうした耐熱材料の安全稼働のために必須である。例えば、Ni基超合金は耐用温度が1050℃程度であり、1500℃以上の高温燃焼ガスに耐えるために、微細孔による冷却構造と併せて、トップコート(TC)として低熱伝導性セラミックス(YSZ; ZrO<sub>2</sub>-6~8 wt.% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>など)で外面が覆われる<sup>12)</sup>。このとき、超高温環境下では材料は大きく熱膨張するため、コーティングと基材との熱膨張特性のミスマッチングは、大きな熱ストレスによる亀裂や剥離の原因となる。そのため、熱膨張を緩和させる目的として、TCであるセラミックスと基材との間に金属結合層(ボンドコート)が導入され、Thermal Barrier Coating(TBC)と呼ばれる遮熱構造が形成されている(図1)。耐熱部材の安全稼働性に直結するTBCについては、有限要素法を用いた数値シミュレーションによる寿命予測<sup>13)</sup>が行われており、必須パラメータである耐熱合金の熱膨張特性を正確に評価することは不可欠である。

そのほか、宇宙空間への現在唯一の輸送手段であるロケットの燃焼室の内壁<sup>14)</sup>や航空・宇宙開発において特にサンプルや宇宙飛行士の地球への帰還で重要な位置を占める大気圏再突入機の先端部材<sup>15),16)</sup>、将来的なエネルギー供給源として期待される核融合炉の重要部材である

ダイバータ<sup>17)</sup>などの各種の航空・宇宙・エネルギー機器は、いずれも1000℃から3000℃を超える超高温環境に曝される。

したがって、耐熱部材が曝される超高温環境の温度を考慮すると1000℃から3000℃以上の超高温固体に対応する計測技術が必須な状況となっている。

### 3. 熱膨張計測の概略

温度上昇に伴い、材料は熱膨張する。例えば、鉄やアルミニウムなどの金属材料の多くは、1℃の温度上昇で初期長さに対して0.001%程度の長さ変化を示す。これは、1mの金属部材がおよそ10μmだけ伸長することに相当する。熱膨張計測では、固体試料を任意の方法で加熱して、温度変化とともに、試料のごくわずかな長さ変化を計測する。このとき、温度変化に対する基準長さからの平均的な長さ変化率の割合は、以下のような平均線熱膨張率として定義できる。

$$\alpha_m = \frac{(L_2 - L_1)/L_0}{T_2 - T_1} = \frac{1}{L_0} \frac{\Delta L}{\Delta T}$$

ここで、 $L_0$ は基準温度 $T_0$ における固体試料の初期長さ、 $L_1$ および $L_2$ はそれぞれ温度が $T_1$ および $T_2$ のときの固体試料の長さ、 $\Delta L = L_2 - L_1$ は温度変化 $\Delta T = T_2 - T_1$ 前後における固体試料の長さ変化量である(図2)。例えば、先の例における平均熱膨張率は、 $10 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 程度となる。また、線熱膨張率は実用面などの観点から、温度変化前後での寸法変化率を表した、

$$\alpha_{m*} = \frac{(L_2 - L_1)/L_1}{T_2 - T_1} = \frac{1}{L_1} \frac{\Delta L}{\Delta T}$$

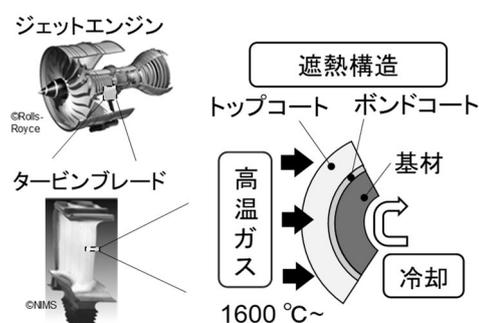


図1 航空機用ジェットエンジンの高温タービンブレードにおける遮熱構造の概略図

という形式や、より正確な熱膨張特性を表すために長さの温度微分形式を用いた、

$$\alpha_{L,T} = \frac{1}{L_0} \frac{dL}{dT},$$

などいくつかの定義が存在するため<sup>18)</sup>、データブックなどで値を参照する際には、その定義を十分確認する必要がある。

### 3.1 固体試料の加熱および測温方法

固体試料の加熱方法は、電気炉を用いた間接的な加熱方式か固体試料に大電流を流して直接加熱する通電加熱方式かに大別される。電気炉加熱はあらゆる固体に適用可能である一方で、比較的その昇温速度が緩やかであり一般的な商用機器では、最大でも 100 °C/min 程度である。通電加熱は、基本的には、導電性物質以外には不適

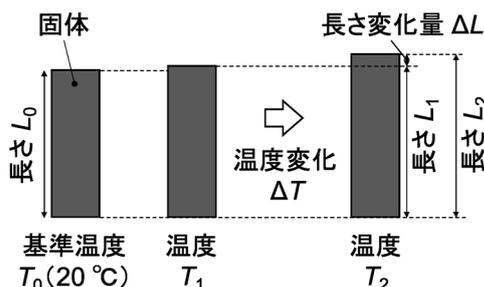


図2 固体熱膨張の概念図

であるが、昇温速度が比較的大きく、1秒以内に数千°Cの昇温が可能であり、後述の通り、超高温金属・合金系材料の熱膨張計測に非常に適した加熱方法である。

試料温度は、主に熱電対や放射温度計によって計測される。熱電対は、2箇所の接続点を有する2種類の金属導体（+側導体および-側導体）から構成され、両接続点間の温度差から電位差（熱起電力）が生じる Seebeck 効果を利用して、熱起電力を測定することから温度差を推定するものである。熱電対に関する日本産業規格（JIS ; Japanese Industrial Standards）である JIS C 1602 をもとに、表1に1000 °C以上での高温利用が可能な熱電対をまとめた。

最も高温対応可能なものとしては、タングステン（W）とレニウム（Re）の合金で構成されるC熱電対（W5Re/W26Re）が利用できる。C熱電対は、還元雰囲気や不活性ガス下での使用が想定されたものはあるが、2000 °Cを超える超高温環境での使用が可能であり、R. R. AsamotoとP. E. Novakにより、3000 °Cまで適用可能なW5Re/W26Re型熱電対についての温度と起電力（EMF ; Electromotive Force）との関係式が示されている<sup>19)</sup>。

放射温度計は、固体から発せられる熱放射光の波長と明るさ（分光放射輝度）が Planck の放射則と呼ばれる温度に依存した一定の関係性をもつことを利用して、ある波長における熱放射光の分光放射輝度を測定することから、固体温度を推定するものである。3000 °Cを超える超高温に対応する商用機器も存在し、高温計測で広く使用される温度計である。

表1 1000 °C以上での高温利用が可能な熱電対の種類と構成材料（JIS C 1602より）

種類	構成材料		過熱使用限度
	+側導体	-側導体	
B	ロジウム 30 % を含む白金ロジウム合金	ロジウム 6 % を含む白金ロジウム合金	1700 °C
R	ロジウム 13 % を含む白金ロジウム合金	白金	1600 °C
S	ロジウム 10 % を含む白金ロジウム合金	白金	
N	ニッケル、クロムおよびシリコンを主とした合金	ニッケルおよびシリコンを主とした合金	1000 °C から 1250 °C
K	ニッケルおよびクロムを主とした合金	ニッケルおよびアルミニウムを主とした合金	1050 °C から 1200 °C
C	レニウム 5 % を含むタングステン・レニウム合金	レニウム 26 % を含むタングステン・レニウム合金	

※過熱使用限度：空気中において短時間使用できる温度の限度。

※NおよびK熱電対の加熱使用限度は、素線径がそれぞれ1.00 mm から 3.2 mm、1.60 mm から 3.2 mm に対応する。

※C熱電対は、空気中での使用が想定されておらず、過熱使用限度が定義されていない。

実際には、固体試料の分光放射率に応じた補正を行うことで正しい温度測定が可能となる。また、チャンバー内の高温固体試料の温度を光学窓越し測定する場合には、試料や加熱ヒーター材の蒸発による光学窓の汚染により、光学窓の透過率が変化することで、分光放射輝度を正しく評価できないといった問題が生じるなど<sup>20)</sup>、その利用には注意が必要である。

そのほか、放射温度計の詳しい原理や高温計測での諸問題については、渡辺による解説記事を参照されたい<sup>20)</sup>。

### 3.2 固体試料の長さ変化の測定方法

長さ変化量の測定方法は、加熱方法や測温方法に比べて、種類が多岐にわたる。図3に固体熱膨張計測における一般的な長さ変化量の計測方法をまとめた。これらは接触式とそれ以外の非接触式に大別される。

接触式では、試料に検出棒を押し当てて、その棒の変位を差動トランスなどにより測る、いわゆる押し棒法が最も一般的である。熱機械分析装置（TMA；Thermal Mechanical Analysis）をはじめ、後述する商用機器でも主に利用されている。TMAによる線熱膨張計測に関連するJISとしては、プラスチック材料（K 7197）、セラミックス材料（R 1618）、金属材料（Z 2285）が対象として整備されている。

そのほか、この原理を利用して固体試料の微小変位を拡大してその変位量を測る「機械てこ法」や、温度変化に対する試料のひずみ（初期長さに対する長さ変化量の割合）を試料に直接貼付した金属抵抗材料の伸縮による抵抗値の変化から見積もる「ひずみゲージ法」が接触式の代表である。特に、ひずみゲージ法は、最近では、

コンクリートの体積の大きな割合を占める粗骨材の熱膨張計測に利用された例が報告されている<sup>21)</sup>。

非接触式はさらに、固体試料の一部に設けた鏡面の位置変化を計測する鏡面系と、試料の長さ変化を光・画像信号として計測する光・画像系とに大別される。鏡面系としては、試料鏡面に照射したレーザ光と試料外の参照面に照射したレーザ光との試料熱膨張に伴う跳ね返り距離（光路長）の変化を、光の干渉現象を利用することで光の波長をものさしにして、ナノメートルオーダーの長さ分解能で測る「光干渉法」が代表的である。特に、計量標準総合センター（NMIJ；National Metrology Institute of Japan）で開発されたヘテロダイン式2重光路干渉計では、音響光学素子（AOM；Acousto-optic Modulator）を用いたヘテロダイン技術をマイケルソン型の干渉計に適用しさらに光路を多重化させることで計測感度を高め、サブナノメートルの長さ変化を検知することが可能となっている<sup>22)</sup>。上記の技術は長さの実用的な基準として広く工業的に利用されているブロックゲージの熱膨張特性の校正にも利用されている<sup>23)</sup>。また、光干渉法に関するJISとしては、低熱膨張ガラスのレーザ干渉法による線熱膨張率の測定方法（R3251）が整備されている。

そのほか、試料熱膨張に伴う、試料の鏡面部分と対面に配置した鏡面部材との間隔の変化を電気容量の変化として測る「電気容量法」<sup>24)</sup>は比較的高感度な計測が可能とされ、特に室温以下の低温領域で利用されている。

光・画像系では、試料に設けた切り欠けや端部の変位を測微望遠鏡で観察する「測微望遠鏡法」が代表的であり、特に高温固体用の熱膨張計測手段として、1960年代後半に当時の米国の標準研である National Bureau

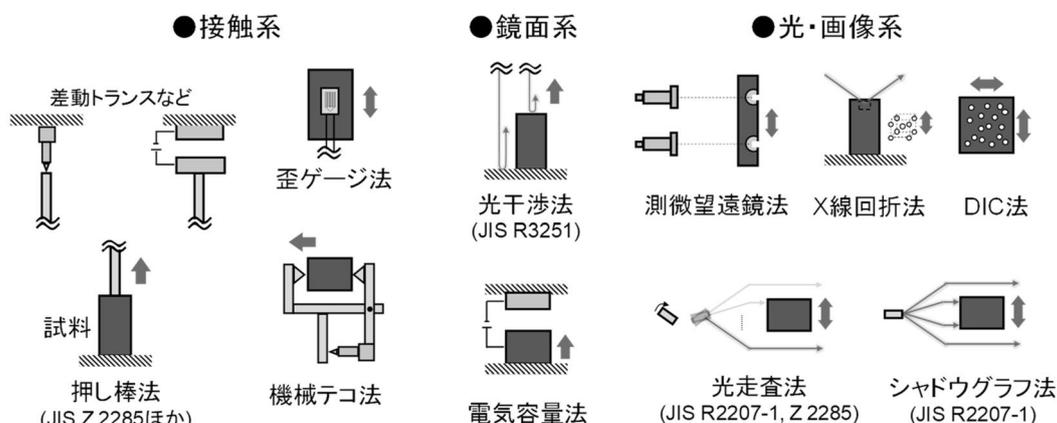


図3 固体熱膨張計測における一般的な長さ変化量の計測方法。括弧内の英数字は該当するJISに対応する。

of Standards ( 現 在 の NIST ; National Institute of Standards and Technology ) で開発された<sup>25)</sup>。後述するように、現在でも、ロシアの標準研である The D.I. Mendeleev All-Russian Institute for Metrology (VNIIM) では、高温計測の主要手法として開発、整備が進められている。

試料に走査したレーザー光の遮断時間を計測する「光走査法」やレーザー光を試料背面から照射して試料の影絵像を高画素なイメージセンサを用いて画像取得しその画像変位を解析する「シャドウグラフ法」も光・画像系として代表的である。光走査法は、JIS の R2207-1 や Z 2285 において、耐火物や金属材料の熱膨張計測方法として標準化されている。シャドウグラフ法に関連する JIS としては、R 2207-1 に投影法として、受光部に直読式検出器を使用する測定法が標準化されている。

そのほか、近年では、試料表面に形成したパターンの画像変化を測る「デジタル画像相関法 (DIC ; Digital Image Correlation)」なども熱膨張計測に応用されている<sup>26)</sup>。また、結晶材料の格子間隔の増加に由来する微視的な熱膨張特性を測る手段としては、「X 線回折法 (XRD ; X-ray Diffraction)」が開発され、XRD は高温対応する商用機器としても普及している。XRD は、結晶材料に入射した X 線の反射角  $\theta$  が格子間隔  $d$  と X 線の波長  $\lambda$  に対して、

$$2d\sin\theta = n\lambda$$

の関係 (ブラッグの法則) で与えられることを応用し、

温度変化による格子間隔の変化量を、反射角の変化量を測定することにより見積もる方法である。

この XRD による微視的な熱膨張計測とほかの巨視的な熱膨張計測とを併用することで、固体の長さ増分に占める格子間隔の増分の差し引きから、固体中の欠陥の増分による熱膨張特性を抽出することができる<sup>27)</sup>。これは、differential dilatometry と呼ばれる手法で、材料強度に重要な情報である欠陥濃度を調べる方法として活用されている。

以上の加熱方法や長さ変化量測定方法の組み合わせにより、多数の熱膨張計測手法が提案されている。これらのうち、超高温に対応する代表的な計測手法について、本稿の第 4 章で取り上げる。また、上記で言及した各手法のより詳しい説明については、熱物性ハンドブック<sup>28)</sup>の「D.6 熱物性値測定法の手引き」や J. D. James らの解説記事<sup>18)</sup>などを参照されたい。

#### 4. 超高温計測技術の現状

国内外の研究機関あるいは計測機器メーカーにおいて、1000 °C を超える超高温固体に対応する熱膨張計測手法が開発および商品化されている。以下では、その代表的なものを紹介する。なお、ここで紹介する技術以外にも、電気容量法や各種画素計測法、X 線や中性子線などの放射線回折法による高温対応の熱膨張計測技術が開発されている。これらの詳しい説明については、1990 年代後半頃までの開発事例に限られるものの、J. D. James らの解説記事<sup>18)</sup>が大変参考になる。

表 2 1000 °C 以上の超高温固体に適用されている代表的な熱膨張計測技術。適用温度は各文献で報告されている計測固体の最高温度であり、0 °C を 273 K として計算

分類	加熱手法	長さ変化量計測手法	適用温度	計測精度	研究機関など
接触系	電気炉	押し棒法	2427 °C	相対拡張不確かさ 1 % 程度	NMIJ <sup>36)</sup>
			1727 °C		NMIJ <sup>32)</sup>
鏡面系	パルス通電	光干渉法	3227 °C	相対拡張不確かさ 4.5 % 程度	NIST <sup>31)</sup> , P. Reitor ら <sup>33)</sup>
			1527 °C		NMIJ <sup>35)</sup>
光・画像系	電気炉	光走査法	2427 °C	相対標準不確かさ 1 % から 2.5 % 程度	NMIJ <sup>36)</sup>
		測微望遠鏡法	2727 °C		VNIIM <sup>40)</sup>
		デジタル画像相関 (DIC) 法	2600 °C		X. Guo ら <sup>41)</sup>

#### 4.1 各種研究機関で開発されている計測技術

表2に各研究機関などにおいて開発されている超高温固体用の代表的な熱膨張計をまとめた。表中の適用温度は、文献上で公開されている各機器で実測された固体試料あるいは雰囲気の高温度を示している。

米国の標準研であるNISTでは、1970年までにはその前身組織であるNBSにおいて、T. A. Hahnによってフィゾー光干渉法に基づく熱膨張計が開発され<sup>29)</sup>、1976年代後半までにはR. K. Kirbyらによって800℃程度までのタングステンや単結晶アルミナ（サファイア）などの高融点金属や酸化物材料の熱膨張計測に使用されていた<sup>30)</sup>。1990年までには、A. P. MüllerとA. Cezairliyanによって試料加熱にパルス通電を採用した光干渉技術が開発され、最大3300℃程度までのタングステンの熱膨張計測が実施されている<sup>31)</sup>。

日本の標準研であるNMIJは、2001年までに図4に示すような光ヘテロダイン式二重光路レーザ干渉計と電気炉による超高温対応の熱膨張計を整備し、ガラス状炭素の熱膨張率を相対不確かさ1%程度で1700℃程度まで決定した<sup>32)</sup>。

一方で、1600℃以上では、試料により反射したレーザ光の信号強度が検出器の下限値以下まで低下する現象が見られている。この原因としては、超高温保持中の温度分布に伴い、試料や試料支持体に熱的なゆがみが生じたことで、信号が光路からずれたことなどが考えられている。そのため、さらなる高温計測あるいは再現性の確保のためには、試料や支持体の温度均一性の確保や試料鏡面性状、鏡面角度の維持などが課題とされる。

オーストリアの研究機関においては、2002年までにはP. ReitorとE. Kaschnitzが、図5に示すようなパル

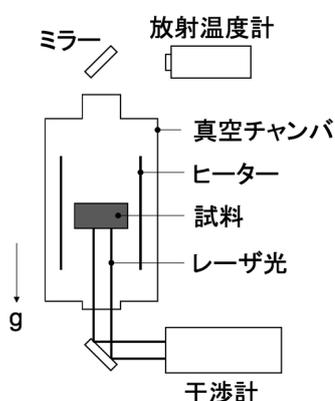


図4 NMIJで開発された光ヘテロダイン式二重光路レーザ干渉計による高温熱膨張計の構成概略図

ス通電を採用したマイケルソン型光干渉熱膨張計を開発し、2000℃程度までのモリブデンと3200℃程度までのタングステンの熱膨張率を計測している<sup>33)</sup>。パルス通電により試料の超高温保持時間をごく短時間に抑えることで、上述のような超高温保持中の諸問題に対処し、光干渉法の適性を高めている。

一方で、相対拡張不確かさは4.5%程度にとどまっている。この不確かさのほとんどは、パルス通電での瞬間的な加熱に伴う試料の0.2°程度のわずかな回転による見かけの熱膨張が占めているとされている。また、今回の調査では、パルス通電加熱を取り入れた光干渉法による2002年以降の新たな計測事例について見つけることはかなわなかった。

光干渉法に替わる高温計測技術として、NMIJでは、2010年までには、1500℃程度までの金属材料に対応できるシャドウグラフ法<sup>34),35)</sup>や2400℃程度までの炭素材に適用可能な光走査法<sup>36),37)</sup>に基づく光・画像計測技術が開発・整備されている。特にシャドウグラフ法は、平行な背景光が固体試料により遮られた結果として形成される試料の影絵画像（シャドウグラフ）がカメラで撮像され、熱膨張に伴う影絵像の画像変位がエッジ検出などで解析されるため、固体試料の熱膨張特性を2次元的に計測することが可能である。

渡辺らによる実験<sup>35)</sup>では、パルス通電で加熱された、長さ40mm、幅4mm、厚み0.3mmから0.6mmの短冊形状の金属試料がカメラで撮像され、加熱前後での影絵画像の面積変化の解析から、幅方向の試料の長さ変化

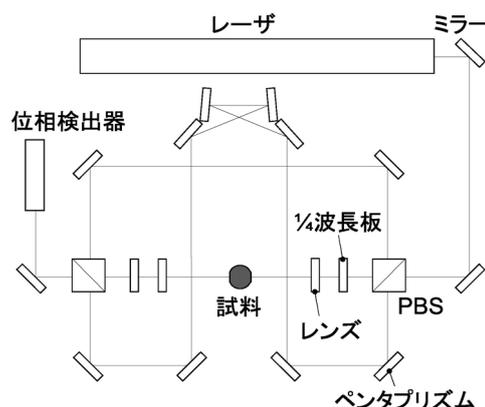


図5 オーストリアのP. ReitorとE. Kaschnitzが開発した修正マイケルソン型干渉計による熱膨張計測装置の配置概略図。PBS (Polarizing Beam Splitter) は偏光ビームスプリッター。試料加熱は、パルス通電加熱方式が採用されている。参考文献<sup>33)</sup>の図を修正。

量が計測された(図6)。これにより、最大1500℃程度までのバナジウムやコバルト、タングステンなどの各種高融点金属に対して、0.25%から4.58%の標準不確かさで熱膨張率が計測された。なお、鉄やジルコニウムなどの高温での相変態を伴う金属材料を除けば、標準不確かさはおおよそ1.5%以下が達成されている。

一方で、1500℃以上の温度域では、固体試料から発せられた高輝度な光が試料撮像用のカメラに入射することで、画像コントラストが低下し、試料像の明瞭な取得が難しくなることが分かっている。

ロシアの標準研であるVNIIMでは、光干渉法に替わる超高温対応の計測手段として、2010年から2018年までに、測微望遠鏡法に基づく熱膨張計を開発・整備している<sup>38)-40)</sup>。測微望遠鏡法の概念自体は光・画像計測としては、古典的なものであり、1970年代にはNISTにおいても1500℃程度までの標準物質の値付けに利用されていた<sup>30)</sup>。

T. A. Kompanらの実験<sup>40)</sup>では、比較的大型の固体丸棒試料(長さ40mmから110mm)に目印としてあけたドリル穴の長さ方向の変位が、試料から400mm離れた場所にある測微望遠鏡により観測された(図7)。試料は電気炉で加熱された。試料温度がおおよそ1000℃以上の時には試料からの熱放射光で形成される試料像を観測し、熱放射光強度が少ない低温領域では、背景光でドリル穴を照射することで、シャドウグラフのような原理で試料観測が行われた。

この技術により、タングステン、モリブデン、炭化タンタル、ジルコニア、等方性黒鉛(GIP-4)およびc軸方向に59°傾けて切り出された単結晶アルミナの最大

2700℃程度までの熱膨張率が計測された<sup>40)</sup>。変位分解能は1μmから2μm程度であり、熱膨張率の標準不確かさは $1.2 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ 以下と報告されている。計測された熱膨張率( $4.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ から $11.6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ )程度を考慮すると、本測定手法による熱膨張率の相対標準不確かさは1%から2.5%程度と見積もられる。

そのほか、超高温固体の変位計測法として、上海交通大学のX. Guoらは、試料表面に吹き付けたタングステン粉末のパターン変位をカメラで撮像し、デジタル画像相関法(DIC)で解析することにより、炭素繊維材料の2600℃までの変位計測を行った(図8)<sup>26),41)</sup>。試料温度が2600℃の時には、試料表面からの高輝度な光により、パターンを検出が困難になる問題が生じている。これに対して、試料から発せられる光の特性に合わせて、

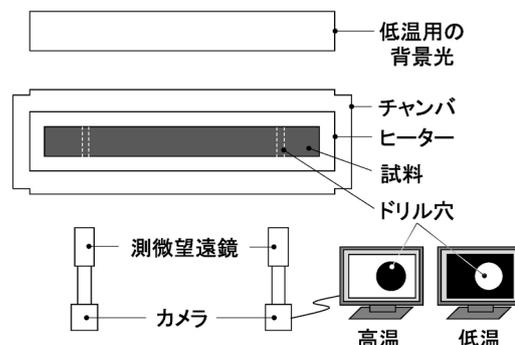


図7 ロシアの計量研VNIIMで開発された測微望遠鏡法の装置構成概略図。試料が高温(1000℃程度以上)のときには試料自体の熱放射光を観測し、低温のときには背景光を照射して試料を影絵画像として観測する。

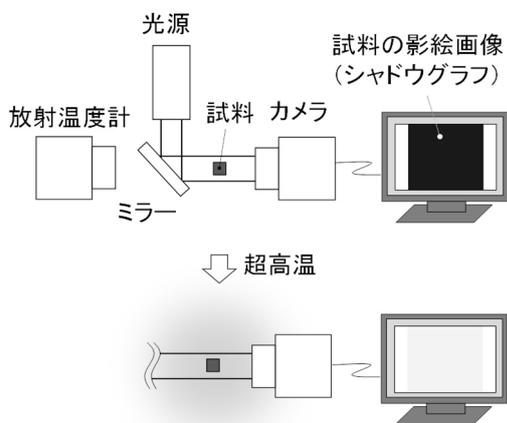


図6 計量標準総合センター(NMIJ)で開発された高温シャドウグラフ法と熱放射光による画像コントラスト低下の概略図。試料加熱は、パルス通電加熱方式が採用されている。

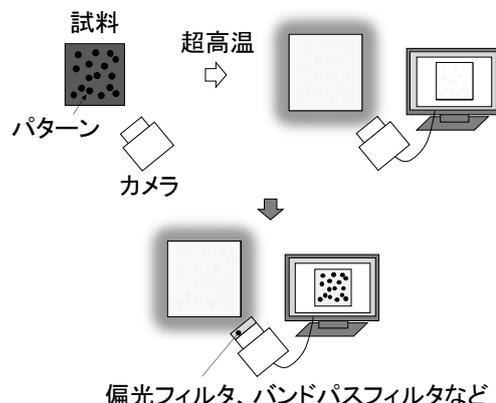


図8 上海交通大学のX. Guoらにより開発されたDICによる高温固体の変位計測の概略図。光学系の工夫がない場合には、高温試料からの熱放射光でパターンが不明瞭となるが、フィルタ類を最適化し明瞭化を実現。

偏光フィルタやバンドパスフィルタ、NDフィルタの組み合わせを最適化することで、パターンの明瞭化を可能にした。また、超高温固体の熱膨張計測への適用例は報告されていないものの、物体の2次元ひずみ計測を非接触かつ高分解能で実現可能な方法としてサンプリングモアレ法<sup>42)</sup>なども開発されている。

#### 4.2 商用販売されている計測機器・サービス

図9に国内で取り扱いのある代表的な商用機器をまとめた。図中の横軸は、各機器の最高対応温度であり、カタログや各メーカーのWebサイトの公開情報をもとに記載している。

商用機器では、電気炉加熱方式が一般的であり、変位計測方法には、押し棒式を中心に、いくつかの光・画像計測系も存在する。押し棒式では、アドバンス理工株式会社のDL9700、TA Instruments社のDIL821/822、NETZSCH社のDIL402が室温から2000℃前後までに対応している。

中でも、NETZSCH社のDIL402は、グラファイト製の加熱炉およびサンプルホルダーを取り付けることにより最大2800℃までの超高温環境での計測に対応できるとされ、1200℃を超える高温領域で酸化物系<sup>43)</sup>や金属合金系<sup>44)</sup>の計測事例が報告されている。

光・画像系では、TA Instruments社から室温から最大で1400℃に対応可能なシャドウグラフ法に基づく熱膨張計DIL802が商品化されている。超高温材料研究センター(JUTEM)からは光走査法に基づく熱膨張計SL-2000M(品川白煉瓦(株)製)による1950℃までの熱膨張計測サービスが提供されている。JUTEMではそのほか、押し棒式や株式会社リガクの高温X線回折装置に

よる、最大2300℃での熱膨張計測サービスを展開している。

NMIJの熱物性標準研究グループでは、光干渉技術を用いた熱膨張計により、室温から800℃程度までの固体熱膨張計測を有償にて実施している。そのほか、最大2700℃程度までの固体材料に関する、各種高温熱物性計測の有償利用も可能である。

#### 5. 超高温固体の熱膨張計測における諸問題

4章で示した計測技術の現状を踏まえると、超高温固体特有の性質に伴う、主に3つの計測上の問題がうかがえる。

1つ目は、固体試料の表面反応である。一般に、温度上昇によって原子や分子の運動が活性化するのに伴い、高温固体同士の反応性は高くなる。例えば、同種の金属間では、融点の半分程度の温度において、大きな変形を加えずとも固相接合を生じることが知られている<sup>45)</sup>。また、押し棒式の熱膨張計において高温計測用の検出棒として利用されるグラファイト(炭素)は、モリブデンやタングステンなどの高融点金属と、共晶組成において、それぞれの融点よりも低い温度で化合物を生じることが知られている<sup>46), 47)</sup>。

2つ目は、固体試料からの熱放射光である。3章でも触れたように、固体からは、それを構成する原子や分子の熱運動の大きさに依存した電磁波(光)が放出され、これは、熱放射光と呼ばれる。この熱放射光の輝度は、固体温度の上昇に伴い、プランクの放射則に従って急激に増大する。図10に温度 $T$ の黒体が発する熱放射光の波長と分光放射輝度との関係を示す。

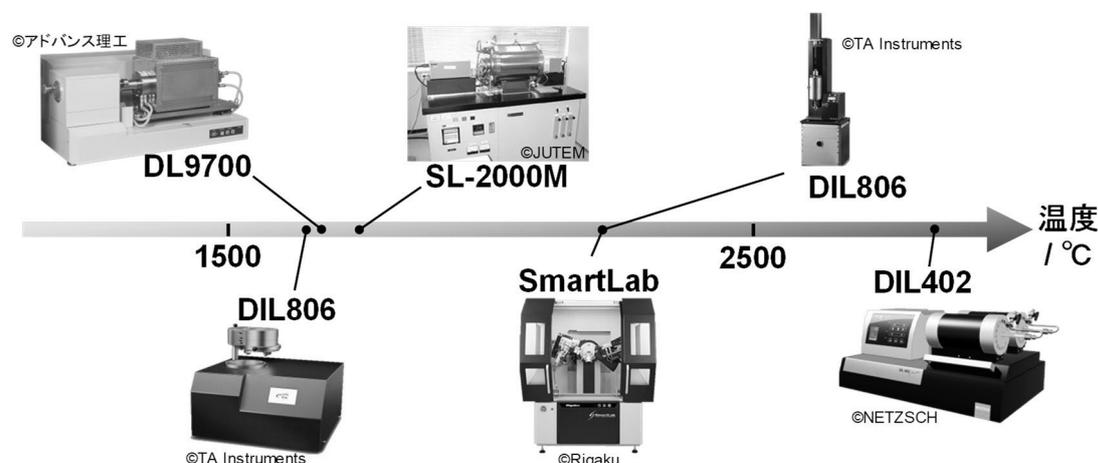


図9 計測機器メーカーで商品化あるいは計測機関で提供されている高温対応の熱膨張計測技術

光・画像系による熱膨張計測では、表面反応に由来する計測上の問題を解決できる一方で、撮像用のカメラに固体試料からの強烈な光が入射することで、光・画像信号の大きさが相対的に小さくなり、その検出が困難になる問題が顕在化する。また、通電加熱に比べて、電気炉を用いた加熱の場合には、固体試料だけでなく、試料周辺のヒーター材や壁面、固体を支持するための躯体なども超高温状態となり、強烈な熱放射光を発するため、より一層の対策が必要となる。

3つ目は、固体試料あるいは試料支持体の熱ひずみである。高温環境では、構成部材の温度分布が大きくなり、部材間に熱ひずみが生じ、試料や支持体がゆがむことで、意図しない試料の移動や、光・画像信号の光路からのずれなどが生じる。これは、光干渉法や電気容量法などの試料に鏡面状態を要する計測手法において、特に問題になると考えられる。VNIIMの測微望遠鏡法においても、支持体の熱ひずみによる、意図しない見かけ熱膨張の発生が懸念されている<sup>40)</sup>。

熱放射光の場合と同様に、固体試料の局所的な加熱が可能な通電加熱に比べて、試料周辺の比較的広い領域が超高温状態になる電気炉加熱において、熱ひずみの問

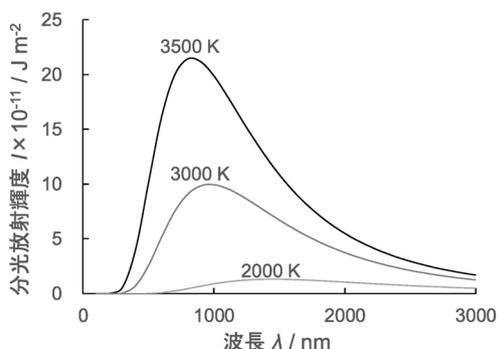


図 10 温度  $T$  の黒体が発する熱放射光の波長と分光放射輝度との関係（プランクの放射則にもとづいて計算）。

題は顕在化すると考えられる。実際、NMIJ による電気炉加熱を利用した光干渉法では、1700 °C までに熱ひずみが原因と考えられる光信号の減衰が見られた一方、P. Reiter らのパルス通電加熱を利用した光干渉法では、こうした問題は報告されず、3200 °C 程度までの計測を実現している。また、P. Reiter らの実験では、拡張不確かさ 4.5 % のうち、9 割以上を占める要因が加熱中の試料の回転による光信号のずれとされていることから、熱ひずみの問題を限りなく抑えられていると考えられる。

表 3 に各種長さ変化量計測手法と諸問題との関係を示した。以上をまとめると、押し棒法に代表される接触系は、熱放射光の問題は解決される一方で、表面反応による固体試料と検出機器との接合が最大の問題となる。表面反応は、高温固体の本質的な現象であり、特に金属材料など反応性の高い材料においては、避けることは難しいと言える。

光干渉法に代表される鏡面系では、熱ひずみによる信号の消失のほか熱放射光による光信号のコントラスト低下が問題になる。これに対しては、パルス通電加熱により超高温の保持時間をごくわずかにしたり、試料と信号検出の機器とを一定距離離したりすることで、問題を解決することが可能である。

シャドウグラフ法に代表される光・画像系では、熱放射光による画像コントラストの低下が最大の問題になる。この対策手段としては、X. Guo らが有用性を示した光学フィルタの最適化が挙げられる。そのほか、高温金属融体の熱物性計測分野において、背景光に熱放射光成分として比較的割合が小さな短波長成分のレーザー光源の利用が有効であることが示されている<sup>48), 49)</sup>。

## 6. 標準開発・整備の現状

商用機器として一般的な押し棒式熱膨張計などの比較測定法に分類される熱膨張計は、熱膨張特性が既知であ

表 3 超高温固体熱膨張計測における諸問題に対する各種長さ変化量計測手法の適用性。諸問題（表面反応、熱ひずみ、熱放射光）が計測に与える影響が極めて小さいと考えられる場合に“○”の表記

分類	手法	諸問題への適用性		
		表面反応	熱ひずみ	熱放射光
接触系	押し棒法, ひずみゲージ法, 機械てこ法など	×	△	○
鏡面系	光干渉法, 電気容量法など	△	△	△
光・画像系	測微望遠鏡法, 光走査法, シャドウグラフ法, デジタル画像相関 (DIC) 法など	○	△	△

る参照試料の計測結果と比較して評価が行われるため、計測温度領域においてできる限り類似した熱膨張特性を有する標準物質が必要となる。また、光干渉計に代表される参照試料を必要としない絶対測定法においても、各計測機器の計測信頼性の評価のためには、熱膨張特性が既知な標準物質が必要となる。

図 11 に、現在供給あるいは過去に供給されていた標準物質をまとめた。標準物質は、基本的には、ひとつひとつの固体材料に対して、各国の標準研による計測のもと、その熱膨張率が拡張不確かさの範囲内で保証されたものである。

NMIJ では、現在、単結晶シリコンやガラス状炭素を含む計 4 種類の高温熱膨張計測向けの標準物質 (CRM 5801-a, CRM 5802-a, RM 1101-a, RM 1102-a) を整備および頒布しており、室温から最大 800 °C 程度までの温度域に対応している。詳しい整備状況については、Web サイトの情報を参照されたい<sup>50)</sup>。

NIST では、高温熱膨張計測向けの標準物質として、単結晶アルミナ (サファイア; SRM 732)<sup>51)</sup> とタングステン (SRM 737)<sup>30)</sup> を 1970 年代後半に開発し、頒布を行っていた。特に、タングステンの熱膨張率は相対不確かさ 1 % 程度での値付けが行われていた。現在では、その頒布は終了しており、新規で入手することはかなわない状況である。これら NIST の標準物質に関するより詳しい記述は、G. K. White による解説記事<sup>52)</sup> を参照されたい。そのほか、今回の調査では詳細な技術資

料の入手にはかなわなかったものの、ドイツの標準研である Physikalisch-Technische Bundesanstalt National Metrology Institute (PTB) から高温熱膨張計測向けのサファイアの標準物質の頒布が行われていた。

これに対して、複数の計測手法により多面的に計測が行われ、統計的にその値が信頼に足るものとして扱われている熱膨張率の実用的な標準値が存在する。高温領域におけるその代表的なものについて図 11 に示した<sup>53)</sup>。これらは、いわゆる標準物質のように固体差を考慮したものではなく、それぞれの物質に対して平均的な情報を与えるものであるが、計測の標準となる実用的な値として広く利用されるものである。また、科学技術データ委員会 (CODATA; Committee on Data for Science and Technology) により、主要な材料については、熱膨張率の推奨値が示されている<sup>54)</sup>。

## 7. まとめと今後の展望

本調査研究では、高効率化に向けて常用温度の高温化が進む各種熱機関や超高温環境での安全作動が必須な各種航空・宇宙・エネルギー機器の開発において、今後ますますその重要性が高まる超高温固体の熱膨張計測技術に関して、計測上の潜在的な問題や計測技術および標準の開発現状について調査を行い、以下を明らかにした。

- 各国の国立計量標準研究所を中心として、1000 °C から 3000 °C を超える超高温固体の熱膨張計測技術

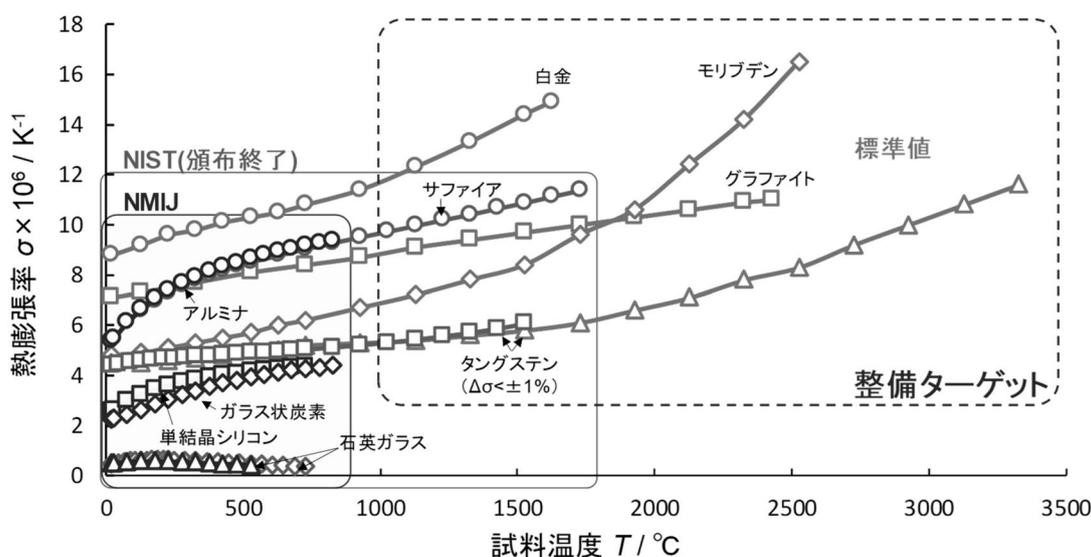


図 11 現在あるいは過去に頒布されていた高温固体熱膨張計測のための標準物質と熱膨張率の標準値<sup>53)</sup>

開発が進められている。

- 様々存在する固体熱膨張計測技術の中でも、超高温固体の高い物質反応性によらず試料の長さ変化量を正確に計測できる手段として、特に、測微望遠鏡法やシャドウグラフ法に代表される光・画像計測手法や光干渉法の開発が中心的となっている。
- 中でも、パルス通電技術を組み入れた光干渉法とシャドウグラフ法は、それぞれ熱放射光による画像コントラスト低下と加熱中の試料回転という計測不確かさを持つものの、その改善により、精密な超高温計測が期待できる計測手法である。
- また、1000 °C から 3000 °C を超える超高温領域の固体熱膨張計測において、各種計測法での参照試料として必要な標準物質が不足している。

以上を踏まえると、産業技術総合研究所計量標準総合センター (NMIJ) では、今後の技術開発として、特に高精度な計測が見込まれるパルス通電加熱を統合した光干渉法やシャドウグラフ法が有望な開発候補と言える。とりわけ、シャドウグラフ法については、同様の計測システム体系で比熱や熱伝導率など多種の熱物性を同時に計測する技術が確立されている<sup>55)-58)</sup>。次世代の高効率な航空・宇宙・エネルギー産業において非常に重要となる次世代耐熱合金の熱物性評価という観点に対しても、拡張性の高い計測システムの構築を目指すことが可能である。

熱放射光による画像コントラスト低下については、光学フィルタの最適化や背景光として使用するレーザ光源の高出力化や短波長化が有効であると考えられ、改善の余地は大きい。一方で、プランクの法則に従い固体温度の上昇に伴って急激に増加する熱放射光の強度に対して、光源を際限なく高出力化あるいは短波長化することは、現実的ではない。そのため、長期安定した計測技術の運用の観点からも、熱放射光を根本的に解決するような計測上の工夫が必要となる。

また、現在不足している 1000 °C から 3000 °C を超える超高温領域での長期安定した標準物質の開発は重要な項目となる。標準物質の主な要件としては、長期にわたり化学的に安定であり、比較的安定した入手が可能で、比較的取り扱いが容易な高融点材料であることが挙げられる。その中で、計測事例も豊富なタングステンやモリブデンは、有望な標準物質候補と考えられる。

標準物質に値付けされる熱膨張率の不確かさの開発目標は、少なくとも 1 % 程度が目指されるべきである。これは、米国の標準研である National Institute of Standards and Technology (NIST) がかつて 1500 °C

程度までのタングステンの標準物質で達成していた水準であり、同等の精度で温度範囲を拡張することが想定される。例えば、タングstenは、室温から 1000 °C までの温度上昇に伴い、平均で 0.3 % 程度だけ伸びる<sup>53)</sup>。仮に、初期長さを先行事例<sup>35)</sup>の 4 mm としたときの伸び量は 12 μm 程度となるため、これを熱膨張率にして不確かさ 1 % 程度で計測するには、少なくとも変位分解能は 0.1 μm 程度以下が要求される。

光干渉法は、変位分解能がサブナノメートルとされることから、潜在的に許容の範囲内である。また、変位分解能がカメラのイメージセンサ性能に大きく依存するシャドウグラフ法においても、画素ピッチが数 μm のイメージセンサに対してサブピクセルのエッジ検出技術などを取り入れることにより、0.1 μm 程度以下の変位分解能を達成することは、原理的に十分可能である。熱放射光に対する背景光の短波長化という観点から、X 線の活用が考えうる。近年の X 線イメージング技術の進歩により、画素ピッチが数十 μm の超高分解能イメージングが可能 X 線検出器が開発されている<sup>59)</sup>。こうした技術に拡大撮影やサブピクセルエッジ検出技術を組み合わせることによっても、サブマイクロメートルレベルの変位分解能をもつ超高温固体熱膨張計測の実現が期待される。

他方で、近年では、マテリアルズ・インフォマティクスと呼ばれるデータ駆動型の材料開発手法が大きな潮流である。例えば、物質・材料研究機構 (NIMS) では、これまで蓄積した金属組成比と金属寿命に関するデータに機械学習を適用することで、世界最高性能の耐熱タービンブレードの作製を実現している<sup>60)</sup>。2021 年には、新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の主導で、航空機エンジン向けの情報科学を活用した革新的な合金探索手法の開発を目指す研究開発事業が進められている<sup>61)</sup>。また、材料設計、製造、評価をラボベースで循環させることで材料設計の精度を高めるスマートラボも登場している<sup>60)</sup>。

このように、材料開発の種類や速度が飛躍的に向上している中で、今後、熱膨張計測をはじめとした各種の熱物性計測技術には、その正確性と併せて計測の高速性や自動性がますます求められる。超高温固体計測の課題の 1 つは加熱に要する時間であり、従来のスタンダードである電気炉では、一度の計測に数十分から数時間を要することも珍しくない。その点、パルス通電加熱は、固体サンプルの 1 秒以内の短時間加熱が可能であり、データ駆動型材料開発の早いスピード感にも対応可能な加熱技術であると言える。

## 謝辞

本調査研究報告書の作成にあたり、渡辺博道主任研究員、山田修史主任研究員ならびに八木貴志グループ長をはじめ熱物性標準グループの皆様から有益なご意見を賜りました。分析計測標準研究部門の岩下哲雄上級主任研究員から超高温固体熱膨張計測の諸問題に関して、製造技術研究部門の廣瀬伸吾上級主任研究員から最新の合金製造技術に関して、宇宙航空研究開発機構の石川毅彦教授から高温融体熱物性計測技術に関して、東北大学の吉見享祐教授から最新のMo基合金に関して貴重な情報提供を頂きました。ここに感謝申し上げます。

## 参考文献

- 1) 外務省, 日本の排出削減目標, [https://www.mofa.go.jp/mofaj/ic/ch/page1w\\_000121.html](https://www.mofa.go.jp/mofaj/ic/ch/page1w_000121.html), (2024年1月29日閲覧).
- 2) 角野好邦, *Materia Japan*, 42 (4) (2003) 276.
- 3) 高橋耕雲, *日本航空宇宙学会誌*, 54 (634) (2006) 9.
- 4) 物材機構, コラム・インタビュー「材料のチカラ」- もっと知りたい材料研究 超合金, <https://www.nims.go.jp/chikara/column/superalloy.html>, (2023年10月19日閲覧).
- 5) 館野昭, *日本航空宇宙学会誌*, 50 (587) (2002) 23.
- 6) 森合秀樹, 三宅慶明, *日本燃焼学会誌*, 50 (153) (2008) 225.
- 7) 高村啓太, 飯島高善, 若園進, 羽田哲, 由里雅則, 片岡正人, *三菱重工技報*, 56 (3) (2019) 1.
- 8) 吉見享祐, 中谷伸也, 須田智和, 原口友秀, 花田修治, *Materia Japan*, 41 (3) (2002) 146.
- 9) M. Higashi and K. Yoshimi, *Mater. Design*, 209 (2021) 110010.
- 10) T. Hatakeyama, S. Ida, N. Sekido and K. Yoshimi, *Corros. Sci.*, 176 (2020) 108937.
- 11) W. Xiong, Amy X. Y. Guo, S. Zhan, Chain-Tsuan Liu and S. C. Cao, *J. Mater. Sci. Technol.*, 142 (2023) 196.
- 12) 松本一秀, 川岸京子, 原田広史, *Materia Japan*, 52 (10) (2013) 469.
- 13) 松原秀彰, *Materia Japan*, 58 (7) (2019) 383.
- 14) Z. Rui, W. Dan and W. Jianping, *Chinese J. Aeronautics*, 29 (1) (2016) 15.
- 15) 森野美樹, 芳仲敏成, *応用物理*, 64 3 (1995) 259.
- 16) 松山新吾, 藤田和央, 第49回流体力学講演会 / 第35回航空宇宙数値シミュレーション技術シンポジウム論文集, (2017) 111.
- 17) H. Bolt, V. Barabash, G. Federici, J. Linke, A. Loarte, J. Roth, K. Sato, *J. Nucl. Mater.*, 307-311 (2002) 43.
- 18) J. D. James, J. A. Spittle, S. G. R. Brown and R. W. Evans, *Meas. Sci. Technol.*, 12 (2001) R1.
- 19) R. R. Asamoto and P. E. Novak, *Rev. Sci. Instr.*, 38 (8) (1967) 1047.
- 20) 渡辺博道, *計量研究所報告*, 49 (2) (2000) 197.
- 21) 山田宏, 徳永拓哉, 杉原大祐, *J. Soc. Mater. Sci.*, 70 (8) (2021) 604.
- 22) M. Okaji, N. Yamada and H. Moriyama, *Metrologia*, 37 (2000) 165.
- 23) 山田修史, *精密工学会誌*, 80 (2014) 638.
- 24) G. K. White, *Cryogenics*, 1 (1961) 151.
- 25) B. D. Rothrock and R. K. Kirby, *J. Res. Natl. Bur. Stan. - C. Eng. Instr.*, 71 (1967) (2) 85.
- 26) B. Pan, D. Wu, Z. Wang and Y. Xia, *Meas. Sci. Technol.*, 22 (2011) 015701.
- 27) R. O. Simmons and R. W. Balluffi, *Phys. Rev.*, 117 (1) (1960) 52.
- 28) 日本熱物性学会, *新編熱物性ハンドブック*, (2018) 686.
- 29) T. A. Hahn, *J. Appl. Phys.*, 41 (13) (1970) 5096.
- 30) R. K. Kirby and T. A. Hahn, *National Bureau Standards Certificate Standard Reference Material 737 Tungsten - Thermal Expansion*, (1976).
- 31) A. P. Miiller and A. Cezairliyan, *Int. J. Thermophys.*, 11 (1990) 619.
- 32) H. Watanabe, N. Yamada and M. Okaji, *Int. J. Thermophys.*, 22 (4) (2001) 1185.
- 33) P. Reiter and E. Kaschnitz, *Int. J. Thermophys.*, 23 (5) (2002) 1327.
- 34) H. Watanabe, S. Okada and M. Kano, *2nd Int. Symp. Therm. Prop. Elec. Energy (Dec. 15-17)*, (2010) 107.
- 35) 渡辺博道, 山下雄一郎, *32nd Japan Symp. Thermophys. Prop. (Nov. 21-23)*, A108 (2011) 30.
- 36) 岩下哲雄, *TANSO Technical Rep.*, 268 (2015) 135.
- 37) N. Iwashita, *TANSO*, 289 (2019) 148.
- 38) T. A. Kompan, S. V. Kondrat'ev, A. S. Korenev, N. F. Pukhov, F. M. Inochkin, S. K. Kruglov and I. G. Bronshtein, *Meas. Techniques*, 58 (12) (2016) 1341.
- 39) I. G. Bronshtein, F. M. Inochkin, S. K. Kruglov, T. A. Kompan, S. V. Kondrat'ev, A. S. Korenev and N. F.

- Pukhov, Meas. Techniques, 58 (12) (2016) 1347.
- 40) T.A. Kompan, S. V. Kondratiev, A. S. Korenev, N. F. Pukhov, F. M. Inochkin, S. K. Kruglov and I. G. Bronshtein, Int. J. Thermophys., 39:40 (2018).
- 41) X. Guo, J. Liang, Z. Tang, B. Cao and M. Yu, Opt. Eng., 53 (6) (2014) 063101.
- 42) 津田浩, 李志遠, 王慶華, 精密工学会誌, 83 (12) (2017)1071.
- 43) B. Li, Z. Yang, J. Jia, P. Zhang, R. Gao, T. Liu, R. Li, H. Huang, M. Sun and D. Mazhao, Ceramics Int., 44 (2018) 10069.
- 44) X. Nan, S. Ida, N. Sekido, K. Yoshimi and J. H. Perepezko, Corros. Sci., 214 (2023) 110990.
- 45) 橋本達哉, 田沼欣司, 溶接学会誌, 36 (12) (1967)14.
- 46) H. W. Hugosson, O. Eriksson, L. Nordström, U. Jansson, L. Fast, A. Delin, J. M. Wills and B. Johansson, J. Appl. Phys., 86 (7) (1999) 3758.
- 47) A. S. Kurlov and A. I. Gusev, Inorganic Materials, 42 (2) (2006) 121.
- 48) 大石佑治, 日本原子力学会誌, 60 (12) (2018) 749.
- 49) 石川毅彦, 小山千尋, 田丸晴香, 猿渡英樹, 大塩正人, 中村裕広, Int. J. Microgravity Sci. Appl., 35 (2) (2018) 350205.
- 50) 産業技術総合研究所計量標準総合センター物質計測標準研究部門熱物性標準研究グループ, 標準供給, [https://unit.aist.go.jp/mcml/rg-tp/ja/hyoujun/hyoujun\\_index.html](https://unit.aist.go.jp/mcml/rg-tp/ja/hyoujun/hyoujun_index.html), (2024年1月31日閲覧).
- 51) T. A. Hahn, National Bureau Standards Certificate Standard Reference Material 732 Single Crystal Sapphire- Thermal Expansion, (1977).
- 52) G. K. White, Thermochemica Acta, 218 (1993) 83.
- 53) Y. S. Touloukian, R. K. Kirby, R. E. Taylor and P. D. Desai, Thermophysical properties of matter (the TPRC data series volume 12).
- 54) G. K. White and M. L. Mingos, Int. J. Thermophys., 18 (5) (1997) 1269.
- 55) H. Watanabe and T. Baba, Appl. Phys. Lett., 88 (2006) 241901.
- 56) H. Watanabe and Y. Yamashita, Rev. Sci. Instrum. 83 (2012) 014904.
- 57) H. Watanabe, K. Morimoto, M. Watanabe, M. Kato, Y. Arita and K. Konashi, Thermochemica Acta, 693 (2020) 178763.
- 58) H. Watanabe, Thermochemica Acta, 728 (2023) 179594.
- 59) 藤原健, 非破壊検査, 73 (5) (2024) 175.
- 60) 橋本和仁, NIMS データ駆動型研究成果事例 資料 1-2a, <https://www8.cao.go.jp/cstp/material/7kai/siryol-2a.pdf>, (2023年10月18日閲覧).
- 61) 国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構, 航空機エンジン向け国産材料の開発と競争力強化を目指し, 2件の研究開発に着手—革新的な合金開発や材料データベースを構築, 航空機の燃費改善に貢献—, [https://www.nedo.go.jp/news/press/AA5\\_101431.html](https://www.nedo.go.jp/news/press/AA5_101431.html), (2023年1月26日閲覧).

