

技術解説



高効率火力発電用耐熱材料の最近の動向

竹山雅夫*

Recent Trend on Materials Development for A-USC Power Plants

Masao Takeyama

Synopsis

Thermal power plants have been recognized as an important energy supply source to maintain sustainable and safe society since the disastrous nuclear power plant accident last year in Japan. In the mean time, renewable energy issue is fanatically being on the table, but it is no doubt that thermal power plant is the major energy source even in the year 2030. Thus, the improvement of energy efficiency by raising the steam temperature is an urgent issue for thermal power plants. In this paper, current activities and trends of materials development for advanced ultra-super critical (A-USC) power plant to be operated above 700°C will be briefly reviewed. Focus is placed on design concept and superior creep properties of novel austenitic heat resistant steels strengthened by equilibrium intermetallic phases, TCP (topologically close-packed) Laves and GCP (geometrically close-packed) phases. A new strengthening mechanism "Grain-boundary precipitation strengthening" by the Laves phase is shown to be important to obtain long-term creep rupture strength. The results clearly show that the Fe₂Nb Laves phase is not detrimental but promising as a strengthener for austenitic heat resistant steels.

1. はじめに

自然エネルギーが我国の経済を牽引して持続可能な社会を構築するエネルギー源としての主役になれるだろうか。答えは「否」である。自然エネルギーは大いに活用すべきであるが東日本大震災による原発事故から我々は何を学んだか。エネルギーの安定供給の重要性である。答えはそれで充分であろう。

資源の乏しい我国が国際競争力を維持するためには、エネルギーの安定供給による経済発展は不可避である。震災以前の我国の発電電力量の電源構成は、約 60 % が火力（石炭火力約 25 %、LNG 火力約 29 %、石油等火力約 8 %）によるものであり、原子力は 30 % 弱、残り 10 % がその他のエネルギーである。その他の大半は水

力（揚水）発電であり、風力や太陽光などの自然エネルギーは 1 % にも満たない¹⁾。大震災前年に策定された我国のエネルギー政策では、2030 年までに 14 基の原子力発電プラントを建設して総発電量の 50 % を原子力で賄うものであった。しかし、大震災以降、この政策の見直しが行われ、電源構成のベストミックスの議論が行われている²⁾。その議論の中で複数の選択肢が挙げられ、再生可能エネルギーの割合を 2020 年までに 20 % にするという。その内訳は水力 10 %（現状 8 %）、風力 2 %（0.4 %）、太陽光 3 %（0.4 %）、バイオマス 2.4 %（1.4 %）、地熱 1 %（0.3 %）である。これらを 2030 年までに 35 % にするという選択肢もある。20 % という目標も相当難しいが、達成出来たととしても主役にはなりえない。原子力の依存度が現状より上がることは社会が許さないであろう。主役は火力である。

2012 年 6 月 25 日受付

*東京工業大学大学院理工学研究科材料工学専攻、工博 (Dr., Eng., Graduate School of Science and Engineering, Dept. of Metallurgy and Ceramics Science, Tokyo Institute of Technology)

火力発電は化石燃料を用いるため、地球温暖化の原因といわれる CO₂ ガスを排出する。我国の総排出量の 30% は発電部門からであり、その大半が火力発電である。このため、低炭素化社会の実現に向けて火力依存度を下げて原子力あるいは自然エネルギーに頼ろうという議論になる。しかし、火力発電は原子力発電のような放射性物質を放出することもなく安全安心な技術に基づいており、且つ、自然に左右されずにエネルギーを安定供給出来る社会の安全装置である。原発事故により現状我国全ての原発が運転停止にある今、エネルギー供給不足を回避するためにフル稼働しているのは火力発電であることを我々はしっかりと認識すべきであろう。その時、どこの大マスコミや新聞が「地球温暖化に悪いから火力発電は控えよ」という報道をしたらどうか。散々火力発電を悪者扱いにしておいて、いざとなったら火力頼み。CO₂ 排出削減の議論などこの程度のものである。再生可能エネルギーの有効利用は目指す方向としては結構だが、社会の安全装置である火力発電が後ろ盾にあって初めて成立つものである。

我国の火力発電技術は世界最高であり、蒸気温度は 620℃、発電効率も 43% に達している。この社会の安全装置であり電力供給の主役である火力発電における発電効率の更なる向上こそが、低炭素且つ持続可能な社会の構築に向けてまず取組むべき喫緊の課題である。その実現には蒸気温度 700℃以上の高温に耐え得る新たな材料の開発が不可欠である。本稿では 700℃級火力発電プラントへの取組みと材料開発の現状に触れ、特に著者が取組んでいるオーステナイト系耐熱鋼の高温化のための組織設計指導原理と高強度化の機構について述べるとともに、800℃級への可能性についても言及する。

2. A-USC に向けて

2. 1 蒸気条件の変遷

Fig. 1 に我国の火力発電における蒸気条件の変遷を示す³⁾。1950年代初頭においてボイラーからタービンに送られる蒸気の温度と圧力は 450℃、4 MPa であったが、60年には 566℃、17 MPa まで一挙に上昇し、温度だけからいえば水の超臨界から超々臨界状態での発電が実現した。ここで、水の超臨界とは、気体と液体の境界が無くなり単一相になる状態であり、物理的には水の温度 373.95℃、圧力 22.06 MPa 以上の状態である。しかし、超々臨界とは物理的な定義は存在せず、米国によって温度が 1050°F (566℃) 以上、圧力が 3500 psi (24.1

MPa) 以上と決めているだけである。

さて、ここで興味深いのは、その後約 30 年間、わずかに圧力の上昇はあるものの、蒸気温度は 566℃と一定のままであり、蒸気温度の上昇による発電効率の向上がなされてこなかったことである。この時期は丁度我が国において原子力発電が台頭してきた時期に対応する。ところが、1990年代に入ると再び蒸気温度の高温化が始まった。これは、1979年のスリーマイル島の原発事故及び1986年のチェルノブイリの原発事故から約十年後に相当する。すなわち原子力の安全性が問題視され、それ以降世界で原子力発電プラントが建設されてこなかったことを考えると、安全でしかも安定に電力を供給できる火力の高温化による発電効率の向上が求められたためと考えてもよい。その後、蒸気条件の高温高压化が進み、現在では磯子の火力発電プラントにおいて世界最高レベルである蒸気温度 620℃、蒸気圧力 25 MPa、発電効率 43% を達成している。歴史は繰り返すではないが、東日本大震災を経験し、世界で原子力の安全性が再び問題視される中、今後火力の高温化は益々進むであろう。

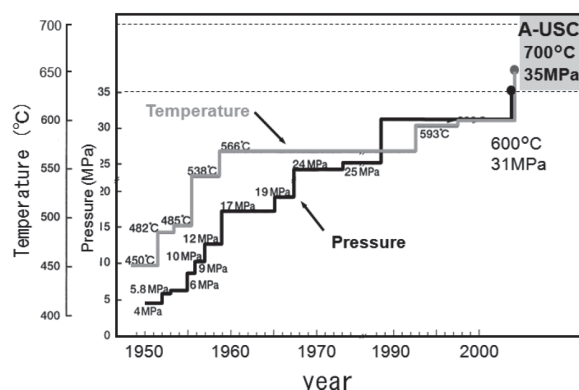


Fig. 1. Trend of steam conditions in thermal power plants in Japan.

2. 2 700 °Cへの取組み

21世紀に入ってから日米欧において700 °C級火力発電プラント（A-USC：Advanced Ultra-Super Critical 先進超々臨界圧発電）の実現に向けた材料開発への取組みが行われるようになってきた³⁾。詳細は割愛するが、我国では経産省主導の国家プロジェクトが開始され、「鉄鋼材料の革新的高強度・高機能化基盤研究開発」（平成19年度～23年度）において700 °C級の材料開発の基礎研究⁴⁾が、また、「先進超々臨界圧火力発電実用化要素技術開発」（平成20年度～28年度）では、2025年を目標に700 °C超級A-USCプラントを実現するための要素技術研究開発が推進されている⁵⁾。これらは言うまでも無く、蒸気温度を高めて発電効率を約50 %まで引上げるためである。Fig. 2にA-USCプラントの構成を、また、Table 1に現在検討されている候補合金を示す。A-USCに用いられるボイラー及びタービンローター材料には、700 °Cにおいて優れた長時間クリープ破断強度が必要とされる。したがって、現用の高Crフェライト系耐熱鋼は利用出来ず、新たな耐熱材料が必要であり、その開発がA-USC実現の鍵を握っているといっても過言ではない。現在、我国を代表する材料メーカーと重工会社が共同して新たな材料開発に取り組んでいる。その基本となる合金の大半はジェットエンジン用として開発されて既存

のNi基鍛造超合金の中からスクリーニングによって候補材料を選定し、その組成を多少modifyすることで開発が進められている⁶⁾。例えば、Table 1に示すローター材では、10万時間クリープ破断強度が約100 MPa以上の高温長時間強度が要求されるが、FENIX-700はAlloy 706を基本とし、Al, Ti, Nb添加量を制御してその強化相をNi₃Nb-γ"相からNi₃Al-γ'相にしたものである⁷⁾。また、TOS1XはAlloy 617を基本としてγ'相形成元素を最適化した合金⁸⁾である。LTES 700Rは熱膨張型合金として大同特殊鋼と三菱重工が開発したNi基合金であり^{9, 10)}、Laves相生成を抑制する目的で熱膨張係数野低減に有効なMoの一部をWに置換えたものである。一方、ボイラー材料に求められる特性は、10万時間クリープ破断強度が、肉厚大径管に対してはフェライト系において650 °C、80 MPa以上、Ni基において700 °C、90 MPa以上、また、過熱器管、再熱器管に対してはそれぞれ750 °C、90 MPa及び60 MPaである。

ところで、オーステナイト系耐熱鋼はどうして候補材料として挙がらないのであろうか。結論から言えば非平衡な炭化物を強化相に用いているため、組織の安定に乏しいからである。しかし、オーステナイト系耐熱鋼もその強化相に平衡相である金属間化合物を用いれば充分強化出来るというのが著者の考えである。以下ではその考え方と最近の成果について述べる。

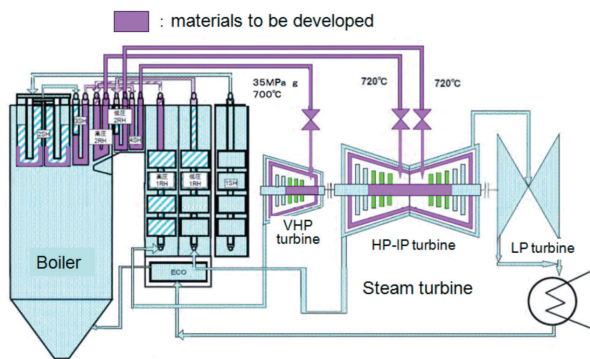


Fig. 2. Schematic illustration of A-USC power plant and materials to be developed.

Table 1. Composition of candidate alloys and their application for A-USC power plant.

Section	Applications	Candidate alloys	Alloy compositions (wt%)	Remarks		
Boiler	Heat exchanger	Ni base	HR35	Ni-30Cr-4W-Ti		
			Aloy 263	Ni-20Cr-20Co-6Mo-2Ti-Al		
	Pipe & Tube		IN 740	Ni-25Cr-20Co-2Nb-2Ti-Al		
			USC 141	Ni-20Cr-10Mo-2Ti-Al		
			IN 617	Ni-22Cr-12Co-9Mo-2Nb-Ti-Al	main steam pipe, crossfire	
			HR35	Ni-30Cr-4W-Ti	tube, reheater	
			Ni-Fe base	HR6W	Ni-25Fe-23Cr-7W	up to 650°C
			Feritic steel	High B-9Cr	Fe-9Cr-3W-3Co-Nb-V-B	
			Low C-9Cr	Fe-9Cr-2.4W-1.8Co-Nb-V-0.035C		
			SAVE12AD	Fe-9Cr-3W-2.6Co-Nb-V-B		
Turbine	Rotor	Ni base	LTES700R	Ni-12Cr-6.2Mo-7W-1.5Al-1Ti-0.03C		
			TOS11	Ni-20Cr-12.5Co-9Mo-Ta-Nb-Ti-Al-B		
		Ni-Fe base	FENIX-700	Ni-37Fe-16Cr-2Nb-1.2Al-1.8Ti		
	Casing	N base	IN 617	Ni-22Cr-12Co-9Mo-2Nb-Ti-Al		
			IN 625	Ni-22Cr-9Mo-5Fe-3.5Nb-Ti-Al		
			IN 740	Ni-26Cr-20Co-2Nb-2Ti-Al-Fe-Mo		
	Blade	Ni base	USC 141	Ni-20Cr-10Mo-1.6Ti-1.2Al		
		Volt	U520	Ni-20Cr-13Co-6Mo-1W-2Al-3Ti-B		
		Valve	M252	Ni-20Cr-10Co-2.5Ti-1Al-5Fe-B-Zr-C		
			X750	Ni-16Cr-10Mo-7Fe-1Nb-2.5Ti-Al		

3. 化合物強化型オーステナイト系耐熱鋼

3. 1 設計哲学

なぜ金属間化合物を強化相とするオーステナイト系耐熱鋼はこれまで開発されなかったのか。その理由を Fig. 3 に Fe-Ni-Cr 3 元系の等温断面図上に Nb を含む主要な耐熱鋼および耐熱合金の組成をプロットして説明しよう。

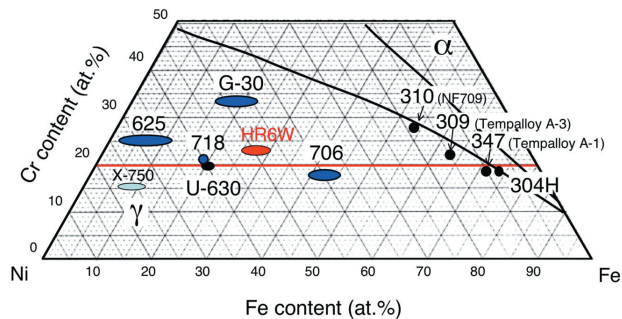


Fig. 3. Commercially developed Ni base alloys containing Nb and some austenitic heat resistant steels plotted in Fe-Cr-Ni ternary isothermal section.

オーステナイト系耐熱鋼は Fe-18Cr-8Ni (wt%) を基本組成とし、これに約 0.1 wt% の炭素添加により $M_{23}C_6$ や MC 炭化物を強化相とする合金鋼である。一方、Ni 基超合金は Ni-20Cr を基本組成とし、 Ni_3Al や Ni_3M 型の GCP 相 (Geometrically Close-packed 相) を強化相とした合金である。両合金は Cr をほぼ 20 wt% (18-19 at%) 含むため 20 at% Cr 等濃度線に沿って図を見ると、Fe と Ni の比がほぼ等しい ($Ni/Fe = 1$) Alloy 706 から Fe-rich 側の SUS347 の間に位置する合金がない。この領域では TCP 相 (Topologically Close-packed 相) である Fe_2M Laves 相 (M は遷移金属元素) が生成する。この Laves 相は硬くて脆く、粒界に優先的に析出し、機械的性質を劣化させる有害相と見なされており、これまではこの相の生成を抑制するように合金設計がなされてきた。

また、母相に整合析出する Ni_3Al (γ') 相を強化相としたオーステナイト鋼も存在しない。これは、Al が強力な α -Fe 安定化元素であり γ -Fe 母相の不安定化をもたらすためである。したがって、 γ' 相を強化相とするにはオーステナイト安定化元素である Ni を充分添加

した Ni 基超合金のみである。また、Al に比べてフェライト安定化能の弱い Nb を利用して Ni_3Nb (γ'') を強化相とし、且つ、Laves 相が生成しない限界まで Fe の濃度を高めた合金が Alloy 706 である。

一方、炭素を添加してオーステナイト母相を安定化し、且つ、炭化物の早期の析出を利用して短時間側の強度を持たせたのがオーステナイト系耐熱鋼である。しかし、この炭化物は非平衡相であり、使用中に別の炭化物に変化し、さらには Laves や σ 相といった TCP 相の生成を促す。長時間側のクリープ強度が得られないのは、このような組織の不安定性に起因する。換言すれば、平衡相でない炭化物を強化相として用いる限りオーステナイト鋼の低応力側での高強度化は期待出来ない。

また、TCP Laves 相が有害相とみなされてきたのは、劣化した材料組織の粒界に Laves 等の TCP 相が認められるからである。一見理に適った説明のようであるが時間軸が入っていない。また、硬くて脆いのが理由ならば炭化物も同じである。劣化の原因は、初期に存在しなかった TCP 相が長時間時効後に生成してくる組織変化、すなわち組織の不安定性にあると考えるべきである。

高温材料の高強度化は組織をいかに安定化するかが決め手になる。理想をいえば使用中に組織変化が全く起きない材料設計が出来ればよい。しかし、高温では原子の拡散が生じるため、強化相の粗大化を含めて組織変化は避けられない。そこで、組織変化を抑制する組織設計が重要である。その基本は、初めから平衡相を強化相に利用することである。したがって、平衡相である Fe_2M Laves 相は有害相どころか有望な強化相である。後述するが、Laves 相は機械的性質を劣化させるどころか延性を低下させずに長時間クリープ強度を向上させる重要な強化相である。

3. 2 平衡状態図に基づく設計

金属間化合物を強化相とするオーステナイト系耐熱鋼の設計の基本は、まず Fe-Ni-M 3 元系における γ -Fe, Fe_2M (TCP), Ni_3M (GCP) 3 相間の相平衡とその温度依存性を明らかにすることにある¹¹⁻¹⁵⁾。次に、3 元系で得られた知見を Fe-Ni-Cr-M 4 元系に拡張し、 γ +TCP+GCP 3 相共存領域を特定して組成を決定すればよい。但し、我々が知りたいのは 700 °C において γ と平衡する化合物相であり、これを実験的に決定することは時間的に困難である。そこで、比較的短時間で平衡に達する高温 (1100 °C 以上) での状態図を実験的に作成し、それを再現できるように各相の 3 元素間の相互作用パラ

メータを求め、そのパラメータの温度依存性を考慮して 700 °C における状態図を計算で求める。Fig. 4 に、一例として Fe-Ni-Nb 3 元系の 700 °C における等温断面図を示す。また、Fig. 5 に Fe-Ni-Cr-Nb 4 元系の縦断面図を示す。

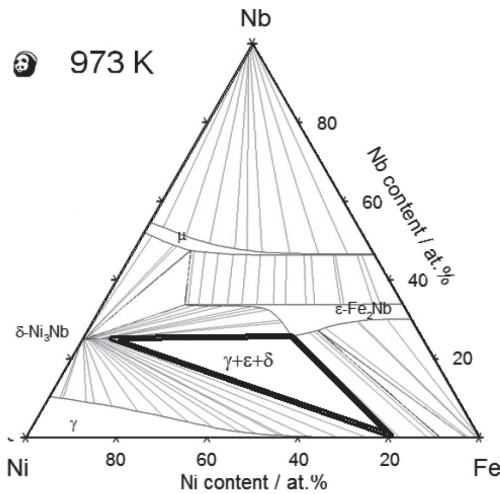


Fig. 4. Calculated Fe-Ni-Nb isothermal section at 973 K showing $\gamma+\epsilon+\delta$ three-phase triangle extending toward Fe-rich corner.

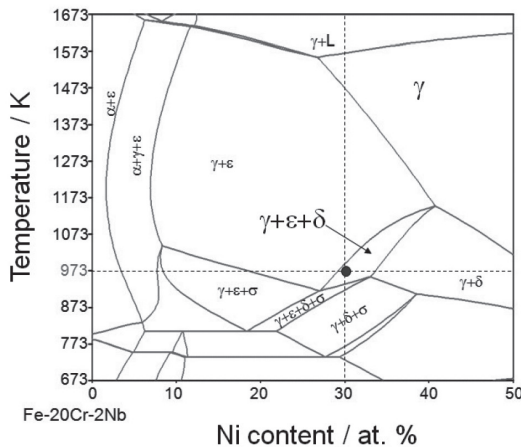


Fig. 5. Calculated vertical section of Fe-20Cr-Ni-2Nb quaternary system.

ここで、図の原点は Fe-20Cr-2Nb (at%) であり、Ni 量に伴う相領域の変化を示してある。Fig. 4 より 700 °C において $\gamma + \text{Fe}_2\text{Nb} (\epsilon) + \text{Ni}_3\text{Nb} (\delta)$ 3 相共存領域は Fe-rich 側に拡張して存在し、TCP 相及び GCP 相と平衡する γ -Fe のターミナル組成は Fe-19Ni-0.04Nb となる。すなわち、Fe-rich 側の組成を選択すれば平衡相である TCP 相及び GCP 相を強化相とするオーステナイト系耐熱鋼が設計できる。これに Cr を 20 at% 添加した 4 元系の 2 at%Nb の縦断面図 (Fig. 5) を見ると、700 °C における 3 相共存領域は Ni が約 30 ~ 34 at% で認められ、この領域は温度の上昇に伴い高 Ni 濃度側に拡大する。これらの計算結果から、設計すべき合金が鍛造性に優れること、すなわち、高温において γ 単相となること、且つ、Ni 量をできるだけ低減させることを考慮すると、金属間化合物強化型オーステナイト系耐熱鋼として Fe-20Cr-30Ni-2Nb (at%) が提案される。

3. 3 組織と特性

Fig. 6 に 700 °C において約 2000 h 単純時効した鋼の組織を示す。なおここで示す組織は、後述するが、基本組成 (Fe-20Cr-30Ni-2Nb (at%)) の Base 鋼に極微量の B 及び Zr を添加したもの (Modified 鋼) である。この鋼では、状態図から予想された通り、2 種類の化合物相 TCP 相および GCP 相が析出する。その組織的な特徴は、TCP 相である Fe_2Nb Laves 相が粒界の大半を覆うように析出し、一方、GCP 相である $\text{Ni}_3\text{Nb} (\gamma'')$ が粒内に均一微細に整合析出することにある。なお、微量の B の添加は Laves 相の粒界析出を促進させるため、また、Zr の添加は GCP 相の相安定性を高めるためである。

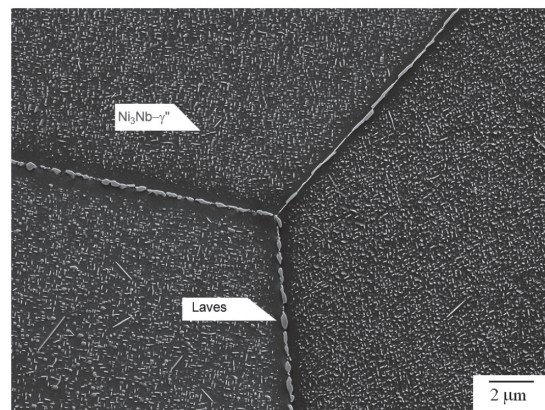


Fig. 6. Microstructure of modified Fe-20Cr-30Ni-1Nb steel aged for 1878 h at 973 K.

Fig. 7に、Base鋼及びこれに微量のBとZrを複合添加した鋼（Modified鋼）の700℃における応力-破断時間曲線を従来鋼であるTP347鋼及び現在A-USCの候補材として挙げられているNi基合金Inconel 740と併せて示す。347鋼の10万時間クリープ破断強度は約40 MPaであるのに対し、Base鋼では約80 MPaとほぼ倍となる。また、Modified鋼の強度は、まだ短時間の試験データしか得られていないものの、応力200 MPaにおいて3400 h超とBase鋼（破断時間：330 h）よりも約一桁延長し、その外挿からは目標である10万時間クリープ破断強度100 MPaは充分クリアする。

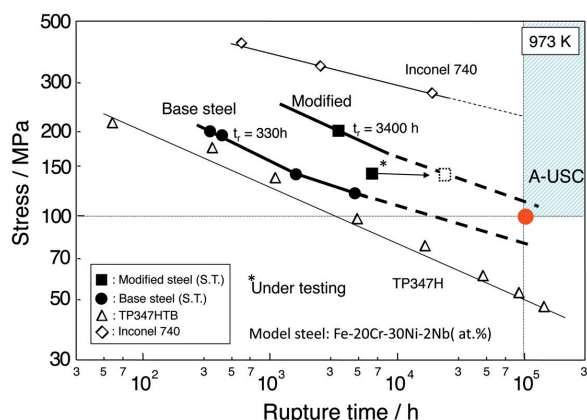


Fig. 7. Stress/time to rupture curves of base and modified Fe-20Cr-30Ni-2Nb steels together with TP347H and Alloy 740 at 973 K.

本稿の優れたクリープ強度の機構については別報に譲るが¹⁶⁻²⁰⁾、GCP相とTCP相の析出のkineticsの違いを有効に利用することによって得ている。すなわち、短時間の強度はGCP相の整合析出による析出強化に、一方、最も重要な長時間低応力側での強度はTCP相の粒界への優先析出による強化によって得られる。特に、後者の強化機構は、TCP相がどれだけ粒界を被覆するかの割合（粒界被覆率）にて整理でき、被覆率が高い程クリープ破断強度は向上する²⁰⁾。我々は、この強化機構を「粒界析出強化」として提案している。なお、TCP相が粒界に析出すると延性低下を招くと思いがちであろう。しかし、粒界被覆率が高くてもクリープ破断延性は低下しない。また、室温においても粒界破壊は起きず、粒界Laves相は延性低下の原因にはなだないことも付記しておく²¹⁾。

4. おわりに

本稿では火力発電の高効率化に対する我国の取組みについて、ほんの一部に過ぎないが、700℃級A-USCに求められる材料の視点から主にオーステナイト系耐熱鋼の高強度化を中心に述べた。蒸気温度が700℃以上になるとフェライト系耐熱鋼は使えず、すぐにNi基超合金になりがちである。しかし、オーステナイト系耐熱鋼も既存鋼の改良というこれまでの考え方に固執するのではなく、全く新しい発想によって設計すれば優れた材料開発が出来ることを強調しておきたい。鉄はこの地球上に豊富にあり、且つ、安価であり、まさに神様からの贈り物である。この鉄をベースにした材料開発が実現すればコスト面でも計り知れないメリットがある。また、先入観に捕らわれないことも重要である。これまでTCP相を強化相として利用するなどという考えは全く無かった。硬くて脆いならば炭化物も同じである。高温材料において結晶粒界は弱化因子として働くことは自明であり、その弱い粒界を強化することは当然であろう。それが炭化物ならばよくてTCP相では駄目という理由がどこにあるか。問題は組織の安定性であり、故に最初から平衡相を用いることには理がある。

本稿では触れなかったが、著者は現在Fe基での800℃級発電プラント用の材料開発も行っている。これを実現するのは確かにハードルが高い。しかし、Fig. 6に示すように、Ni濃度を約34 at%にすると800℃において3相共存領域となり、700℃と同様の組織形成が可能である。これまでの考え方がすべて正しいと思ひ込むのではなく、先入観に捕らわれず、柔軟な発想をもって不可能と思われることに挑戦することが重要である。

天然資源に乏しい我国が世界のリーダーとしてその国力を維持するためには、やはり技術力である。日本の火力発電技術は世界のトップである。欧米の後追いではなく、日本発の新たな材料技術をもってオールジャパンで700℃超級火力発電プラントを是非とも実現したい。2025年为目标であり、若い学生、技術者の方々が、本稿によって少しでもこの分野に興味をもち、参入して頂ければ幸いである。

謝 辞

本研究の一部は、(財)金属系材料研究開発センター(JRCM)がNEDOからの委託により実施したプロジェクト「鉄鋼材料の革新的強度・高機能化基盤研究」及びJSTプロジェクト「先端的低炭素化技術開発(ALCA)」により行われたものであることを付記して謝意を表します。

(文 献)

- 1) エネルギー白書 2010, 経済産業省資源エネルギー庁, 2011.
- 2) 総合資源エネルギー調査会第 25回, 26回基本問題委員会配付資料, 経済産業省資源エネルギー庁, 2012
- 3) F. Masuyama: JSPS Report on the 123rd Committee on Heat Resisting Materials and Alloys, **48**, 3, p.215 (2007).
- 4) 鉄鋼材料の革新的高強度・高機能化基盤研究開発プロジェクト, (独)新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO),
http://www.nedo.go.jp/activities/EF_00350.html
- 5) 産業構造審議会産業技術分科会評価小委員会(第 34回) - 配付資料
- 6) R. Viswanathan, J. Singledecker, J. Hark and S. Goodstine: Creep & Fracture in High Temperature Components in ECCO Proceedings, p. 31 (2009).
- 7) 高橋達也, 大崎智, 今野晋也, 斎藤英治, 竹山雅夫: 熱処理, 51[5], p.289(2011)
- 8) 須賀威夫, 高橋武雄, 今井潔: 東芝レビュー Vol.63, No.9, p.8 (2008).
- 9) 山本隆一, 角屋好邦, 河合久孝, 馬越龍太郎, 植田茂紀, 野田俊治, 磯部晋: 鉄と鋼, Vol.90. No.1, p.37 (2004).
- 10) 倉田征児, 植田茂紀, 野田俊治, 山本隆一, 角屋好邦, 中野隆, 田中良典, 馬越龍太郎: 電気製鋼, **79**, No.3, p.239 (2008).
- 11) M. Takeyama: Kinzoku, **76**, p.734 (2007).
- 12) M. Takeyama: Materials Science Forum Vols. 539-543 (2007), p. 3012.
- 13) 竹山雅夫: 耐熱材料の材料科学 -微細組織制御-, 第 194回, 195回西山記念講座, 日本鉄鋼協会, p.1 (2008).
- 14) 長谷部優作, 橋本清, 竹山雅夫: 日本金属学会誌, **75**, p.263 (2011).
- 15) Y. Hasebe, K. Hashimoto, T. Matsuo and M. Takeyama: Materials Research Society Symp. Proc., Vol. 1295, p. 171 ((2011)).
- 16) 岡本真吾, 松尾孝, 竹山雅夫: 学振第 123委員会研究報告, **48** [1], p. 13 (2007).
- 17) 倉田桂一, 高田尚記, 松尾孝, 竹山雅夫: 学振第 123委員会研究報告, **49** [3], p. 379 (2008).
- 18) 竹山 雅夫: 学振第 123委員会研究報告, **49** [3], p. 293 (2008).
- 19) Tarigan, N. Takata, M. Takeyama: 学振第 123委員会研究報告, **52** [2] p. 63 (2011).
- 20) I. Tarigan1, K. Kurata1, N. Takata, T. Matsuo, M. Takeyama: Materials Research Society Symp. Proc., Vol. 1295, p. 317 (2011).
- 21) 環野直也, 高田尚記, 竹山雅夫: 学振第 123委員会研究報告, **52** [3] p. 235 (2011).