

ためて御礼申し上げる。

## V. 先端材料のキャラクタリゼイション

座長 東京大学工学部

合志陽一

副座長 新日本製鉄(株)分析研究センター

松尾宗次

今日の材料開発はその機能特性と組成・構造・組織・界面との相互関連理解への依存度を増しつつあり、このような関連を解析評価する材料キャラクタリゼイションが、後追いとしてではなく、開発とあいまつて展開されねばならない。本討論会では各種材料の開発あるいは高機能化のために果たしたキャラクタリゼイションの成果および材料特性支配要因の有効なキャラクタリゼイション手法について討論を深め、今後の新材料開発の有効な進展に寄与できる場となるように企画された。

まず最初の二つの講演は酸化物超伝導物質の解析であった。同時に金属学会でも超伝導のセッションが開催されていたために、聴衆の少ないことが懸念されたが会場いっぱいの来聴者があり、関心の高さがうかがえた。今後の研究開発の方向として、精細なキャラクタリゼイションをもとにして基本的な物性支配要因を解明し、新たな展開をはかろうとする動きにあることが察せられる。

### (討52) 高温酸化物超伝導物質の状態分析

(新日本製鉄(株)分析研究センター 橋口栄弘ほか)

この講演では種々の解析手法を駆使した酸化物超伝導物質の状態分析結果が報告された。XPSによる解析からは銅の原子価の他に酸素の原子価にも言及された。従来の状態分析がカチオン分析に偏りすぎて、アニオン分析がないがしろにされてきたことを警告するものとして注目された。またこの発表を契機として、このような観点での解析の重要性が認識されることを期待する旨の提言が会場からもなされた。さらにマイクロオージェ分析による酸化物の微細構造との対比による組成分析、および水素気流中加熱抽出法(HHE)による酸素の結晶中の占有位置ごとの分析の可能性に関して熱心なディスカッションがなされた。

### (討53) 高温超電導性銅酸化物の構造解析

(新日本製鉄(株)分析研究センター 木村正雄ほか)

この発表では銅酸化物の酸素濃度と結晶構造(正方晶・斜方晶)との関連がX線回折およびXANESを用いて調べられている。酸素の濃度・存在状態は加熱温度と冷却条件あるいは水素気流中加熱により変化を与えた。X線回折では粉末回折图形をRietveld法により解析処理し、正方晶・斜方晶の混合相の分離と特定格子点における酸素原子の占有度を解析した。注目される事実

は正方晶・斜方晶の共存状態では斜方結晶の**b/a**比が、単相状態よりも1.0に近いことである。これは酸素原子の完全な長範囲規則度を安定に形成していないことを示す。このように超電導性銅酸化物においては、酸素原子の規則配列にかなりの変動・不均一性が存在しており、それが超電導特性に影響していると考えられる。X線回折とXANESの解析結果をあわせて解釈すると、正方晶では直線2配位のCu<sup>+</sup>、斜方晶では平面4配位のCu<sup>+2</sup>とCu<sup>+3</sup>の中間状態で、Cu<sup>+2</sup>-Cu<sup>+3</sup>のResonance valence bondが推定されると結論された。討論においては、前講演とあわせてCu<sup>+</sup>-O<sup>-</sup>の存在が興味の対象となつた。

次のテーマは金属間化合物に関するものである。先端材料の中で金属間化合物は金属とセラミックスとの間に位し、機能材料として多くの可能性を秘めている。とくに超耐熱性構造材料として注目を集めつつあるTiAl系の特性改善の方法を、高度なキャラクタリゼイションにより見いだしていくこうとするアプローチが報告された。

### (討54) Mn添加 TiAl金属間化合物のマイクロキャラクタリゼイション

(新日本製鉄(株)分析研究センター 花村年裕ほか)

TiAl金属間化合物ではMn添加により室温の延性向上に顕著な効果のあることが知られている。本研究ではそのMn添加効果を、超高圧電子顕微鏡およびアトムプローブ電界イオン顕微鏡を用いて解析し、Mn添加により双晶が安定化し、双晶変形が塑性変形能を高めていることを確認した。その機構として双晶界面にMn原子が偏析して安定な双晶構造をつくり、また双晶が欠陥を生じることなく交差しながら変形が進行できることが示された。この双晶構造が铸造状態から存在する点に質疑があり、正方晶のTiAlでは凝固時の粒成長過程で内部歪みが発生し、それを解消するために双晶が形成されるであろうとの回答があつた。

つづく2件の講演では材料定量評価方法の開発あるいは改良をおこない、それを各種材料に適用した結果が報告された。

### (討55) レーザーラマン分光法による各種材料のキャラクタリゼイション

(日本钢管(株)中央研究所 千野淳ほか)

レーザーラマン分光法を用いて、窒化けい素の焼結時の分解挙動およびポリエチレンフィルムの配向性が調べられた。またコークスのラマンスペクトルをマルチチャンネル検出器により多数測定し、その解析結果から高炉内におけるコークスの熱履歴を推定した例も報告された。コークスのラマン分光の具体的な測定条件さらにラマン分光光度計のハード面での問題点について討論がなされた。

### (討56) 元素濃度スペクトル法による組織の定量化

(三菱重工業(株)長崎研究所 増山不二光ほか)

超高速広域 X 線マイクロアナライザー (Computer-aided X-ray Micro Analyser) による多数点の元素濃度定量分析値をもとにした組織の定量化手段として濃度スペクトル法の提案がなされた。濃度スペクトル法では全測定点の最高と最低濃度の間を任意の尺度に区分して、元素濃度分布を表現し、そのスペクトル形状変化を組織状態と関連づけて解析する。W 繊維強化金属中の W 繊維とマトリックス界面に生成する反応相および  $\text{Si}_3\text{N}_4$  の焼結助剤である  $\text{Y}_2\text{O}_3$  の分布が加熱により変化する状況を明らかにすることことができた。この報告にたいして、限界プローブサイズと濃度変化の検出限界、濃度スペクトル解析ソフトウェアなどに関して質疑応答がなされた。

最後の講演は半導体製造用超純水配管に使用されるステンレス鋼の不動態皮膜の解析に各種のキャラクタリゼイション手法を応用した例である。

(討57) 電解研磨ステンレス鋼の表面酸化皮膜構造と耐食性との関係

((株)神戸製鋼所材料研究所 泊里治夫ほか)

電解研磨および大気中加熱酸化処理を施した SUS 316L ステンレス鋼の表面について、AES, XPS, LRS, RED, TFXD により解析した。電解研磨状態では Cr に富む酸化皮膜 ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) が存在する。ついで酸化処理を行うと最表面に Fe, 下地表面付近には Cr が濃縮し、処理温度が  $450^\circ\text{C}$  程度までは非晶質構造、 $500^\circ\text{C}$  以上では結晶化が進む。これらの皮膜構造と超純水中での耐食性との間には良い対応関係が認められた。不動態皮膜が非晶質である点に関して、電解研磨状態でも非晶質である可能性あるいは共存するであろう  $\text{H}_2\text{O}$  との関連について討論がなされた。

本討論会では種々のキャラクタリゼイション手法により、酸化物超伝導物質からステンレス鋼にいたる幅広い材料の特性と組成・構造・組織・界面との関連に関する解析結果が議論され、有益な情報交換がなされた。さらにこの成果を展開拡大できるように、鉄鋼協会欧文誌では同じ主題“先端材料のキャラクタリゼイション”を取り上げた特集号の企画・編集を進めている。

## VI. 最近の高強度耐熱鋼

座長 東京工業大学工学部

菊池 實

副座長 石川島播磨重工業(株)技術研究所

大友 晓

昭和 48 年以降に起きた二度にわたる石油価格の高騰を契機として、熱効率の向上のために火力発電プラントを高性能化する必要性が高まり、我が国においても昭和

54 年頃から、超々臨界圧発電プラントの研究開発が進められてきた。この間、超々臨界圧発電プラントの実現に不可欠な耐熱鋼部品の高強度化、製造技術などについても見るべき成果があがつている。そこで、この方面的耐熱鋼・耐熱合金開発の現状ならびに問題点を討論し、今後の方向を探ることを目的として標題の討論会が企画された。当初、タービンおよびボイラー両方の材料を取り上げる予定で講演公募を行つたところ、予想以上の論文の応募があつたため、ボイラー管用耐熱鋼に関する論文は一般講演として発表していただき、討論会はタービン用材料に限定し四つのセッションに分けて進めた。

最初のセッションには、超々臨界圧発電プラント研究開発の概要について講演を依頼した。

(討65) 高性能石炭火力技術の開発

((電源開発(株)火力部 伊坂 弘ほか)

電源開発の開発経過を中心に国内外の動向を含めて、これまでの経緯が概説された。

まず、現状の超臨界圧の蒸気条件 ( $246 \text{ kg/cm}^2 \text{ g}$ ,  $538^\circ\text{C}$ ) より高い蒸気条件を超々臨界圧 : USC (Ultra Super Critical) と呼ぶが、開発目標として STEP 1 : 現状の技術の延長で開発可能な蒸気条件 ( $320 \text{ kg/cm}^2 \text{ g}$ ,  $595^\circ\text{C}$ ) と STEP 2 : 耐高温高圧材料の開発を必要とする蒸気条件 ( $350 \text{ kg/cm}^2 \text{ g}$ ,  $650^\circ\text{C}$ ) とが段階的に設定されていること、STEP 2 が実現すると効率が相対値で 8% 向上することが述べられた。

次いで、1000 MW 級超高温高圧タービンを模擬した試験として、STEP 1 および STEP 2 に当たる高温タービン回転試験が完了し、STEP 1 に当たる超高温タービン実証試験が進行中であり STEP 2 に当たる試験が計画されていることが説明され、討論を通じて実発電による実証試験に進む基礎が十分確立したとの見解が示された。

次のセッションでは、USC 用鉄鋼ケーシングが取り上げられた。STEP 1 であつてもこれまで使用されていた 1CrMoV あるいは  $2\frac{1}{4}\text{CrMo}$  鉄鋼ケーシングでは高温強度が不十分であり、12Cr 系鉄鋼が必要となる。しかし、12Cr 系鉄鋼はタービンケーシングのような大型鉄物としての製造実績がないので、このような大型鉄物の製造の技術開発について 2 件の報告がなされた。

(討66) 超々臨界圧火力タービン用 12Cr 基耐熱鉄鋼ケーシング

((株)日本製鋼所室蘭研究所 岩淵義孝ほか)

(討67) 超々臨界圧タービン用高 Cr 系耐熱鉄鋼材の開発

((日本鉄鋼(株) 竹林一成ほか)

ロータ、ブレードなどに使用実績があり、優れた高温強度特性をもつ 12CrMoVNbN 鋼を、大型鉄鋼品として製造した場合にも著しい材質特性劣化をもたらさないような合金組成を選定し、最適な固溶化温度、冷却温度、