

Fe - Cr - Ni 合金の熱起電力に及ぼす炭素，リンおよび硫黄の影響

Influence of Carbon, Phosphorus and Sulfur on Thermoelectric Power of Fe-Cr-Ni Alloys

上坊寺 克郎 (Katsuo Joubouji)*

要約 加圧水型原子力発電所の1次系冷却材管等に使用されている鑄造2相ステンレス鋼は熱時効によって機械的特性が変化するので、設備の維持管理においてこれを非破壊的に評価することが望まれる。このために熱時効に伴う熱起電力の変化を測定することが有効であり、また、フェライト相のクロム濃度変動による熱起電力の変化を模擬したモデルから熱時効による熱起電力の変化を定性的に説明できることが分かっている。しかし、そのモデルから計算される熱起電力には実測値と違いがあり、その要因のひとつとしてステンレス鋼の添加元素の影響が挙げられている。

そこで、本研究では、ステンレス鋼に含まれるC, P, Sの熱起電力に対する影響について実験的に検討した。すなわち、Fe, CrおよびNiに微量の元素(C, P, Sの中の1元素)を加えた4元モデル合金材の熱起電力を測定して、C, PおよびSの濃度と熱起電力の関係を求めた。

その結果、JIS SCS14Aで規定された濃度範囲では、PとSでは濃度が変化しても熱起電力の変化はほとんど見られなかった。これに対し、Cではその濃度が増加すると熱起電力は低下した。この濃度変化による熱起電力の変化率は、 $-4.6 \mu V / (wt\%)$ であり、これまでに報告されている値と同様に負であるが、絶対値は少し小さい。

キーワード 鑄造2相ステンレス鋼，熱時効，熱起電力，炭素，リン，硫黄

Abstract The mechanical properties of cast duplex stainless steel, which is used for main coolant pipes of pressurized water reactor type nuclear power plants, change due to thermal aging. Therefore it is advisable to evaluate these changes non-destructively for the maintenance of the plant components. In previous studies, it has been shown that thermoelectric power (TEP) measurement is an effective method for evaluating thermal aging of cast duplex stainless steel, and the change in TEP is explained qualitatively by Cr concentration fluctuation in the ferrite phase. But the TEP estimated by this model is different from the measured one. One of the reasons for this difference is considered to be the influence of other elements added in cast duplex stainless steel.

In this study, the influence of C, P and S contained in stainless steel on TEP was investigated experimentally by measuring TEP of model alloys, which were Fe-Cr-Ni alloys containing one of the low elements (C, P and S).

The TEP of Fe-Cr-Ni alloys decreased as C concentration increased but did not change by fluctuations of P or S in the range specified in JIS SCS14A. The rate of change of TEP by C concentration was $-4.6 \mu V / (wt\%)$; the negative inclination agreed with the previous studies, but the absolute value was a little smaller.

Keywords cast duplex stainless steel, thermal aging, thermoelectric power, carbon, phosphorus, sulfur

1. はじめに

鑄造2相ステンレス鋼は、高い強度と韌性を持ち、耐食性に優れ、溶接性も良いことから、加圧水型原子力発電所の1次冷却材管や1次冷却材ポンプケーシング等の厳しい環境下で使用されている。しかし、鑄造2相ステンレス鋼は300～450の高温に長期間さらされると熱時効によって機械的特性が劣化する

ことが知られている⁽¹⁾⁽²⁾。従って、この材料で構成される設備の維持管理においては、熱時効による材料の劣化を非破壊的に評価することにより、その健全性を把握することが望ましい。

鑄造2相ステンレス鋼の熱時効は、フェライト相でスピノーダル分解により相分離が徐々に進行し、Fe原子の濃度が元の組成より高いFeリッチ相とCr原子の濃度が元の組成より高いCrリッチ相が生成され、

* (株)原子力安全システム研究所 技術システム研究所

表1 JIS SCS14Aの化学組成

名 称	化学組成(wt%)								
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Fe
SCS14A	0.08 以下	1.50 以下	1.50 以下	0.040 以下	0.040 以下	9.00 ~ 12.00	18.00 ~ 21.00	2.00 ~ 3.00	残

これによりフェライト相の硬さが上昇し、靱性が低下すると考えられている⁽¹⁾⁽³⁾⁽⁴⁾。従って、これらの組織変化による材料物性を非破壊的に検出することができれば、材料劣化を評価することが可能になると考えられる。

原子力安全システム研究所のこれまでの研究⁽⁵⁾で、鑄造2相ステンレス鋼の熱時効による材料物性の変化を検出するいくつかの手法の中で、熱起電力法⁽⁶⁾⁽⁷⁾が最も有効な手法であることが分かった。そこで、熱時効させた鑄造2相ステンレス鋼供試体を用いて、その熱起電力を測定し、熱時効に伴う硬さ、引張強さ、シャルピ吸収エネルギー、延性脆性遷移温度の変化と熱起電力の変化の関係を求め、特に延性脆性遷移温度とシャルピ吸収エネルギーは熱起電力との間に強い相関関係があり⁽⁷⁾、熱起電力からシャルピ衝撃値を評価できることを確認している⁽⁸⁾。

また、熱時効により熱起電力が変化するメカニズムをフェライト相のCr濃度変化の観点から検討するため、Fe - Cr - Ni 3元モデル合金材の熱起電力、電気伝導度、熱伝導度を測定し、それらのCr濃度との関係とアトムプローブで測定した熱時効供試材のフェライト相のCr濃度の発生頻度を組み合わせると熱起電力の変化を模擬することで、Cr濃度変調により熱起電力が変化し、フェライト量が多い程、熱起電力の変化が大きいことおよび濃度変調した領域が並列的に相互作用すると考えると実測に近づくことを確認している。しかし、その模擬した熱起電力の計算値は実測値より1~2 μ V/程度大きく、模擬した熱起電力の変化量は実測した変化量の1/2程度になっており、その要因の一つに、ステンレス鋼の主構成元素であるFe, CrおよびNi以外の元素の影響が挙げられている⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾。

本研究では、先の研究⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾で挙げられたステンレス鋼に含まれるFe, CrおよびNi以外の元素の熱起電力に対する影響について検討した。今回、対象とした元素はC, PおよびSの3元素で、いずれもステンレス鋼には微量含まれる。Fe, CrおよびNiに微量の元素(C, P, Sの中の1元素)を加えた4元モデル

合金材の製作と熱起電力測定を実施し、Fe - Cr - Ni 3元モデル合金材の熱起電力と比較して、熱起電力に対するC, PおよびSの影響を求めた。

2. 実験方法

2.1 供試体

実機配管に使用されている鑄造2相ステンレス鋼の材料はJIS SCS14A相当であるので、4元モデル合金材の製作に当たっては、JIS SCS14Aの材料規格を参考とした。表1にJIS SCS14Aの化学組成を示す。

2.1.1 4元モデル合金材

4元モデル合金材の製作は、Fe, CrおよびNiを主成分とする均質な4元モデル合金母材の製作と目的とする元素(C, P, Sの中の1元素)の添加の2段階で行った。まず、母材を真空炉により溶解して180×140×310 mmの鑄塊とし、熱間鍛造により50×60×500mmの寸法に成形後、機械加工で切断・研削を実施して、均質な4元モデル合金母材を製作した。表2に4元モデル合金母材の化学組成を示す。続いて、Ar雰囲気中のアーク炉により溶解して75×95×20mmの鑄塊とし、固溶化熱処理では1,100℃で1時間保持して、水冷した。

Cを添加したFe - Cr - Ni - C 4元モデル合金材はC0, C1, C2, C3およびC4の5種類で、Cの濃度は0.002~0.12wt%の範囲にある。Pを添加したFe - Cr - Ni - P 4元モデル合金材はP1, P2, P3およびP4の4種類で、Pの濃度は0.009~0.032wt%の範囲にある。Sを添加したFe - Cr - Ni - S 4元モデル合金材はS1, S2, S3およびS4の4種類で、Sの濃度は0.013~0.044wt%の範囲にある。表3に4元モデル合金材に添加したC, P, Sの濃度を示す。

表2 4元モデル合金母材の化学組成

名 称	化学組成(wt%)								
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Fe
4元モデル合金母材	0.002	0.02	<0.01	<0.001	0.001	9.97	19.93	<0.01	bal

表3 4元モデル合金材のC, P, Sの濃度

名称	C濃度(wt%)	名称	P濃度(wt%)	名称	S濃度(wt%)
C0	0.002	P1	0.009	S1	0.013
C1	0.016	P2	0.016	S2	0.026
C2	0.026	P3	0.025	S3	0.035
C3	0.075	P4	0.032	S4	0.044
C4	0.12				

2.1.2 3元モデル合金材

表4に3元モデル合金材の化学組成を示す。M0-1, M0-2は河口らが製作した⁽⁹⁾。母材はAr雰囲気中でアーク炉により溶解し、材料を均質にするため、溶解は2段階で行った。第1段階の溶解で59×40×20mmの鋳塊とし、第2段階の溶解で75×95×20mmの鋳塊にした。固溶化熱処理では、1,100℃で1時間保持し、水冷した。

表4 3元モデル合金母材の化学組成(目標組成)

名称	化学成分(wt%)		
	Ni	Cr	Fe
M0-1	10	20	70
M0-2	10	20	70
10NiCr2	10	20	70

2.2 熱起電力の測定

図1に示すように温度の異なる2つの銅製の電極を異種金属の材料表面に押し当てると2点間の温度差 ΔT のためゼーベック効果により熱電位差 ΔV が発生する。熱起電力法では、この両者を測定する。ここで、熱起電力(thermoelectric power, TEP)は、 $\Delta V/\Delta T$ で定義され、 $\mu V/^\circ C$ で表される。

本研究で用いた熱起電力測定装置⁽⁷⁾を図2に示す。本装置は、原子力発電所の実際の配管での測定を考慮し、材料表面に2つの電極(ホットチップとコー

ルドタッチ)を押し当てる構成となっている。2つの電極には、高純度(99.999%以上)の銅が使用されている。ホットチップは、直径40mm、長さ15mmの円柱部と底面直径40mm、頂角140度の直円錐を組み合わせた形状をしており、直円錐頂部は材料との接触面として円錐軸と垂直に直径0.6mmの平面に加工している。測定中は、取り付けられたヒーターと制御装置により通常40℃に保持され、駆動機構により下降上昇し、材料との接触時に約30Nの力で材料表面に押しつけられる。コールドタッチは、接触面となる底面が12mm×10mm、高さ5mmであり、常温すなわち材料表面の温度とほぼ等しくなっている。ホットチップとコールドタッチ間の中心距離は測定開始時に33.5mmで、材料表面の異なった複数点での測定を行うため、ホットチップはコールドタッチから離れる方向へ、駆動機構により最大50mm移動することが可能である。

ホットチップとコールドタッチの中にそれぞれ埋め込んだ白金測温抵抗体により2点間の温度差 T を検出し、ホットチップとコールドタッチから引き出した導線により電位差 V を検出し、測定系内部で生じる熱起電力の影響を補正して、材料の熱起電力を算出する。算出される値は材料と電極である銅の熱起電力の差であり、また、材料の温度により熱起電力は変化するので、材料の平均温度が20℃である時の値に換算している。

1回の測定では、材料表面にホットチップを押し当ててから5秒間保持した後、15秒間の測定(サンプリング周期1Hz)を3回繰り返し、ホットチップ

を 0.5 mm ずつ移動して同様に 20 点の計測を行った。



図1 熱起電力測定原理

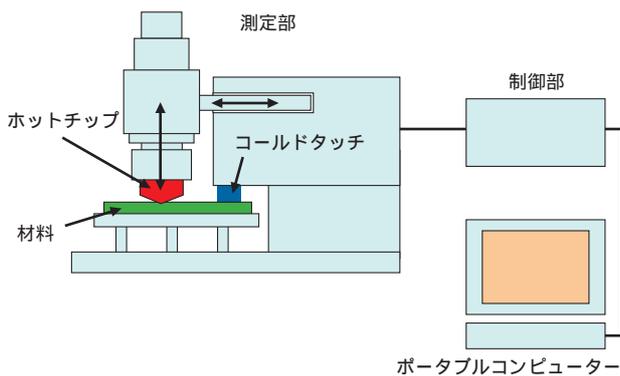


図2 使用した熱起電力測定装置(河口ら⁽⁷⁾)

3. 実験結果および考察

3.1 C, P, S の濃度と熱起電力の関係

4元モデル合金材の熱起電力とC, PおよびSの濃度との関係を図3に示す。各試験体について、2.2項に記した測定をそれぞれ2回行い、合計40点の測定値から、平均と標準偏差を求めた。図中の誤差棒は、40点の測定値の標準偏差を示す。Fe-Cr-Ni-C 4元モデル合金材とFe-Cr-Ni-S 4元モデル合金材では、それぞれCとSの濃度の増加に伴い熱起電力が単調に低下している。Fe-Cr-Ni-P 4元モデル合金材では、Pの濃度に対して単調な変化となっていない。

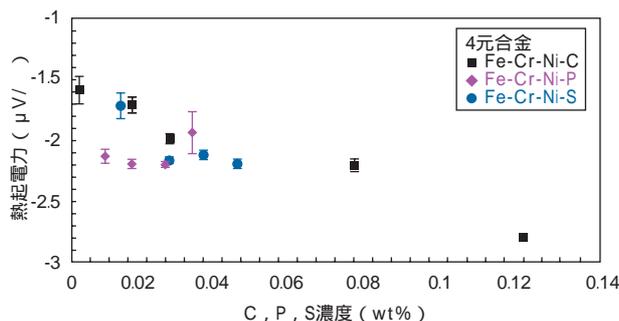


図3 4元モデル合金材の熱起電力とC, P, S濃度の関係

次いで、4元モデル合金材の熱起電力とフェライト量の関係を図4および図5に示す。フェライト量の測定はフェライトスコープで行い、試験体表面を12点測定し、その平均を代表値とした。図中の水平方向の誤差棒は12点の測定値の標準偏差である。比較のため、Fe-Cr-Ni 3元モデル合金材M0-1, M0-2, 10NiCr2の測定結果も示した。3元モデル合金材M0-1, M0-2, 10NiCr2と4元モデル合金材C0の化学組成はほぼ等しく、M0-1, M0-2, 10NiCr2, C0の4点を化学組成が70%Fe-20%Cr-10%Niなる合金材のデータ群として分類すると、この4点から導かれる関係(図4および図5中の点線)は、70%Fe-20%Cr-10%Niなる合金材の熱起電力とフェライト量の関係と見なせる。フェライト量の増加に伴い、熱起電力が単調に上昇しているが、これは、オーステナイト相がフェライト相よりも多くのNiを含有する⁽³⁾⁽¹¹⁾ことで説明できる。河口ら⁽⁹⁾はFe-Cr-Ni 3元合金材の熱起電力を測定してNi濃度の増加が熱起電力を低下させることを確認しており、フェライト量の増加は熱起電力が高い領域の増加につながっている。

図4から、Fe-Cr-Ni-C 4元モデル合金材の測定結果は70%Fe-20%Cr-10%Niなる合金材の熱起電力とフェライト量の関係と大きなずれがあることが分かり、図3で見られるCの濃度変化による熱起電力の変化にはフェライト量の変化に起因するものとCの濃度変化に起因するものの両方が含まれていると考える。

図5から、Fe-Cr-Ni-P 4元モデル合金材とFe-Cr-Ni-S 4元モデル合金材の測定結果が70%Fe-20%Cr-10%Niなる合金材の熱起電力とフェライト量の関係とほぼ重なることが分かり、図3で見られるPとSの濃度変化による熱起電力の変化はフェライト量の変化に起因したものと考えられる。PとSの濃度変化が4元モデル合金材の熱起電力にほとんど影響しなかったのは、PとSの添加濃度が小さく、電子の散乱中心としての効果が小さくなったためと推測する。PとSの添加濃度をwt%からat%に換算すると、PとSの濃度変化は最大で0.1at%未満であり、濃度変化に起因する熱起電力変化が明確に見られるFe-Cr-Ni-C 4元モデル合金材においても、同程度の濃度変化に相当するC1では、Cの濃度変化に起因する熱起電力変化の絶対値は0.08 μV/で、P, Sの場合と比較してやや大きい程度である。置換型固溶体による溶媒金属格子のひずみは侵入型固溶体に

比べて小さくなるので⁽¹²⁾，置換型固溶体のP，Sは侵入型固溶体のCに比べて，熱起電力に対する影響が小さくなる．従って，SCS14Aで規定された濃度範囲であれば，PとSの熱起電力に対する影響はないと考えても問題ない．

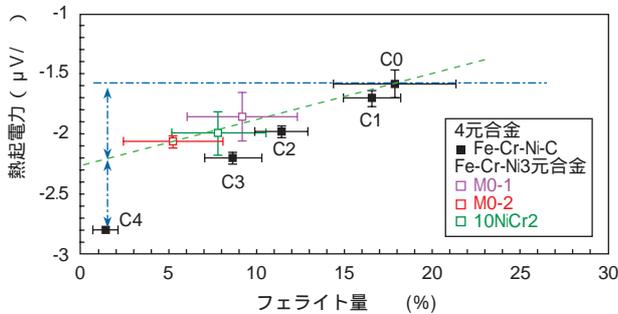


図4 Fe - Cr - Ni - C 4元モデル合金材の熱起電力とフェライト量の関係

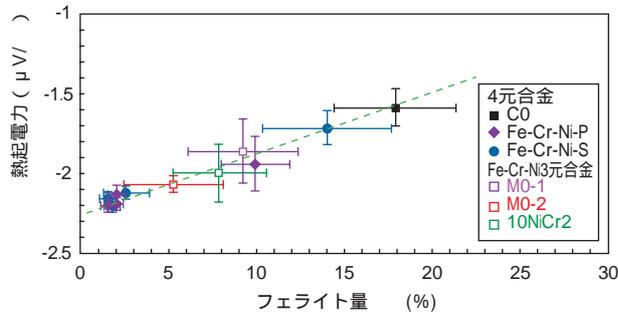


図5 Fe - Cr - Ni - X4元モデル合金材 (X = P, S) の熱起電力とフェライト量の関係

3.2 Cの濃度変化による熱起電力の変化率の計算

Nordheim - Gorterの関係から，純金属に微量の異種元素が固溶した時の熱起電力の変化は，以下のように各固溶元素に起因する熱起電力の変化の和で表すことができる⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾．

$$\Delta TEP_{Alloy} = \sum_i P_i c_i \quad (1)$$

ここで， i は固溶元素の種類， P_i は固溶元素 i の熱起電力に対する影響を表す係数， c_i は固溶元素 i の濃度である．

そこで，固溶した不純物 i をC，70%Fe - 20%Cr - 10%Niなる3元合金材にCを添加した時の熱起電力の変化量を ΔTEP_{Alloy} として，(1)式を適用する．熱起電力の変化のうち，フェライト量の変化に起因するものとC濃度の変化に起因するものを区別するため，図4で求めた70%Fe - 20%Cr - 10%Niなる

合金材の熱起電力とフェライト量の関係を使い，図4中の点線とFe - Cr - Ni - C 4元モデル合金材の熱起電力測定値の差を，C濃度の変化に起因する熱起電力の変化 ΔTEP_{Alloy} とする．こうして得られた結果は図6であり，最小2乗法から P_c ：- 4.6 $\mu V / (wt\%)$ となった．従って，Fe - Cr - Ni 3元合金材にCを添加した時の熱起電力の変化は，Cの濃度を x wt%として，

$$\Delta TEP_{Alloy} = P_c x \quad (2)$$

となる．

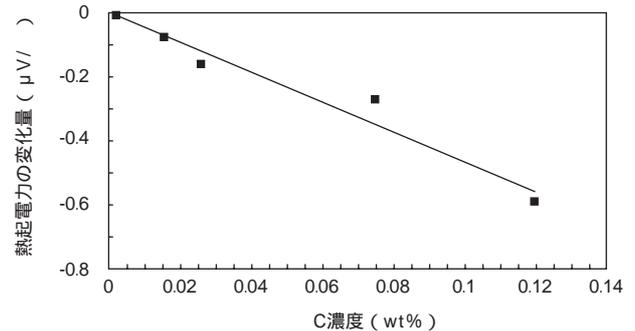


図6 Fe - Cr - Ni - C4元合金材の熱起電力の変化量とC濃度の関係

P_c としてこれまでに，Benkiratら⁽¹⁵⁾はFe - 0.02%C合金について - 45 $\mu V / K(wt\%)$ ，Caballeroら⁽¹⁶⁾はFe - 13%Crを主成分とするX45Cr13ステンレス鋼について - 20 $\mu V / K(wt\%)$ という結果を得ている．Caballeroらは，両者の P_c の違いを合金元素の量が増加するとCによる電子の散乱中心としての効果が小さくなるためと推定している．本研究の4元モデル合金材の主成分はFe 20%Cr 10%Niで，Caballeroらの場合よりさらに合金元素の量が多くなって， P_c が小さくなっており，Caballeroらの推測と合う結果となった．

4. おわりに

熱時効によって鑄造2相ステンレス鋼の熱起電力が変化するメカニズムを解明するのに必要な課題であるステンレス鋼に含まれる元素の熱起電力に対する影響を検討するため，Fe，CrおよびNiに微量の元素(C，P，Sの中の1元素)を加えた4元モデル合金材の熱起電力を測定して，C，P，Sの濃度と熱起電力の関係を求めた．その結果，SCS14Aで規定された濃度範囲では，PとSの濃度が変化しても熱起電力の変化はほとんど見られなかった．一方，Cでは濃度が増加すると熱起電力は低下した．このCの濃度変化による熱起電力の変化率は - 4.6 $\mu V / (wt\%)$

となり，これまでに報告されている値と同様に負であるが，絶対値は少し小さい．これは合金元素の量が増加するとCの電子の散乱中心としての効果が小さくなるとするCaballeroらの推定に合致する．

なお，ステンレス鋼にはSi, Mn, Mo等も含まれており，それらと熱起電力の関係については，今後検討していく予定である．

謝辞

本研究を進めるにあたり，多くの有効な助言を頂いた(株)原子力安全システム研究所の山田卓陽氏と福谷耕司氏に深く謝意を表します．また，3元モデル合金材，4元モデル合金材の製作と成分分析を実施していただいた住友金属テクノロジー(株)の関係者の方々に感謝します．

文献

- (1) 桑野寿，“構造材料の経年劣化の機構と寿命予測 2相ステンレス鋼の時効脆化と寿命予測，”
まてりあ，35[7]，747～752(1996)．
- (2) M. D. Mathewa, L. M. Lietzana, K. L. Murty, V. N. Shahb, “Low temperature aging embrittlement of CF-8 stainless steel,” *Mater. Sci. & Engg.*, 269, 186～196(1999)．
- (3) 山田卓陽，根岸和生，工藤大介，桑野寿，“2相ステンレス鋼の熱時効機構に関する研究，”
INSS Journal, vol.7, P.145～158(2000)．
- (4) 田村今男，磯上勝行，牧正志，藤原正二，“
- 2相混合組織をもつFe - Cr - Ni合金の時効挙動について，”
日本金属学会誌，40[4]，353～360(1976)．
- (5) 河口恭寛，岡野行光，“非破壊手法による鑄造2相ステンレス鋼の熱時効評価，”
日本機械学会論文集，67A[655]，462～469(2001)．
- (6) J.P.Massoud, J.F.Coste, J.M.Leborgne, “Thermal aging of PWR duplex stainless steel components development of a thermoelectrical technique as a non destructive evaluation method of aging,”
Proc.7th International Conference on Nuclear Engineering, Tokyo, Japan, April 19-23, 1999, ICONE-7243(1999)．
- (7) 河口恭寛，山中伸介，“熱起電力法を用いた鑄造2相ステンレス鋼の熱時効による材料劣化の非破壊評価，”
日本金属学会誌，66[4]，377～383(2002)．
- (8) 石田仁志，河口恭寛，“熱起電力法を用いた鑄造2相ステンレス鋼熱時効材のシャルピ衝撃値の評価，”
INSS Journal, vol.10, P.210～215(2003)．
- (9) 河口恭寛，山中伸介，“鑄造2相ステンレス鋼の熱時効に伴うフェライト相のCr濃度変調による熱起電力の変化，”
日本金属学会誌，66[8]，840～848(2002)．
- (10) Y. Kawaguchi, S. Yamanaka, “Mechanism of the change in thermoelectric power of cast duplex stainless steel due to thermal aging,” *J. Alloy. Compd.*, 336, 301～314(2002)．
- (11) 小若正倫，“2相ステンレス鋼の耐食性，”
日本金属学会会報，17[8]，657～665(1978)．
- (12) 日本金属学会，金属便覧，丸善，p.320(2000)．
- (13) N. Lavaire, Veronique Massardier, J. Merlin, “Quantitative evaluation of the interstitial content (C and/or N) in solid solution in extra-mild steels by thermoelectric power measurements,” *Scripta Mater.*, 50[1], 131～135(2004)．
- (14) N. Lavaire, J. Merlin, V. Sardoy, “Study of ageing in strained ultra and extra low carbon steels by thermoelectric power measurement,” *Scripta Mater.*, 44[4], 553～559(2001)．
- (15) D. Benkirat, P. Merle, R. Borrelly, “Effects of precipitation on the thermoelectric power of iron-carbon alloys,” *Acta Metall.*, 36[3], 613～620(1988)．

- (16) F. G. Caballero , C. Capdevila , L. F. Alvarez , C. Garcide Andrés ,“ Thermoelectric power studies on a martensitic stainless steel ,” *Scripta Mater.* , 50[7] , 1061 ~ 1066(2004) .