

Journal of the Institute of Nuclear Safety System
2011, Vol.18, 228-236

Fe 系合金の熱電能と材料組成の関係

Influence of Chemical Composition on Thermoelectric Power of Iron-based Alloy

上坊寺 克郎 (Katsuo Joubouji)



株式会社 **原子力安全システム研究所**

Institute of Nuclear Safety System, Incorporated

〒919-1205 福井県三方郡美浜町佐田64号

Tel 0770-37-9100 Fax 0770-37-2008

URL <http://www.inss.co.jp>

Fe系合金の熱電能と材料組成の関係

Influence of Chemical Composition on Thermoelectric Power of Iron-based Alloy

上坊寺 克郎 (Katsuo Joubouji)*¹

要約 熱起電力を利用した低合金鋼の照射脆化の非破壊評価法の開発に関連して、低合金鋼に含まれる添加元素の熱電能に対する影響度を表す評価式を、それらの元素を単独でFeに添加した2元モデル合金材を用いて導出した。そして、導出した添加元素の熱電能に対する影響度の評価式を、複数の元素をFeに添加した多元モデル合金材を用いて検証した。その結果、Mnと他の元素(Si, Ni, Cu)が混在する場合の熱電能に対する影響は、それぞれの元素が単独で存在する場合の影響を重ね合わせることで再現できないことが分かった。そこで、MnとSi, Ni, Cuが混在する場合の熱電能に対する影響を表す補正項を導入して、合金の熱電能に対する元素添加の影響を表す式を修正した。これにより、低合金鋼の熱電能について、材料組成から計算される値と測定値の差は小さくなった。

キーワード 熱電能, 鉄系合金, 添加元素, 低合金鋼

Abstract In development of non-destructive method using thermoelectric power for evaluating irradiation embrittlement of low alloy steel, an expression for predicting the influence of additional elements contained in low alloy steel on thermoelectric power was investigated using binary alloys composed of iron and one of the additional elements, and tested using multi component alloys composed of iron and a few of them. It was found that the influence of adding manganese and another element such as silicon, nickel or copper to iron on thermoelectric power was not the same as adding the individual element to iron. Therefore a correction term for influence of a mixture of manganese and another element was introduced into the expression for predicting the influence of additional elements on thermoelectric power. The difference between thermoelectric power calculated on the basis of the chemical composition and the measured thermoelectric power became smaller in low alloy steel due to the correction.

Keywords thermoelectric power, iron-based alloy, additional element, low alloy steel

1. はじめに

原子炉容器は1次冷却材の圧力バウンダリを構成する重要機器であり、ステンレス鋼を内張りした低合金鋼から成る。低合金鋼は中性子照射により遷移温度の上昇と上部棚エネルギーの低下が生じること(中性子照射脆化)が知られており⁽¹⁾、あらかじめ炉内に挿入された原子炉容器と同一の材料から製作された監視試験片を計画的に取り出して破壊試験を実施し、健全性が維持されていることを確認している⁽²⁾⁻⁽⁴⁾。しかし、供用期間の延長に伴い、炉内に装備された監視試験片に不足が生じる可能性があり、使用済監視試験片の再生等の研究が進められた⁽⁵⁾⁽⁶⁾。

また、監視試験片の脆化の非破壊的な評価手法の研究も実施されている⁽⁷⁾⁻⁽¹⁵⁾。その1つは熱起電力を利用した非破壊評価法⁽¹²⁾⁻⁽¹⁵⁾であり、低合金鋼の熱電能(温度差1℃あたりの熱起電力)が照射により敏感に変化することを利用する。これまでに、研究炉や商業炉で照射された低合金鋼やそのモデル合金において、熱電能が照射量に合わせて上昇することが報告されている⁽¹²⁾⁻⁽¹⁵⁾。低合金鋼の照射脆化の主要因の1つに、鋼中の不純物であるCuを多く含む析出物の発生が挙げられているが⁽¹⁾、Acosteら⁽¹³⁾は照射に伴い観測される熱電能の変化について、照射により生じる析出物のためにマトリックス部のCuが減少するのを捉えていると推定している。

*1 (株)原子力安全システム研究所 技術システム研究所

Fe-Cu 合金においては、Fe 中に固溶している Cu が熱時効等により析出すると Fe-Cu 合金の熱電能が正の方向に変化することが報告されており⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾、照射に伴う低合金鋼の熱電能の変化とその方向が一致している。しかし、照射に伴い生じる析出物には Cu の他に Ni や Mn 等の元素も含まれており⁽¹⁾⁽¹⁸⁾、照射に伴う低合金鋼の熱電能の変化を析出によるマトリックス部からの溶質原子の減少により説明しようとする、Cu 以外の元素についても熱電能に対する影響を把握しておくことが必要である。

そこで、低合金鋼に含まれる元素について、各元素をそれぞれ単独で Fe に添加した 2 元モデル合金材を製作し、合金の熱電能に対するそれぞれの添加元素の影響を測定した。そして、測定結果をもとに導出した熱電能に対する添加元素の影響度の評価式を検証するため、複数の元素を Fe に添加した多元モデル合金材を製作し、その材料組成から推定される熱電能と測定される熱電能とを比較した。また、実用鋼についても同様の比較を実施した。

2. 実験方法

2.1 供試体

2.1.1 2 元モデル合金材

2 元モデル合金材は、低合金鋼に含まれる添加元素および不純物元素のうちの 1 元素を Fe に添加した材料であり、対象とした元素は C, Si, Mn, P,

Ni, Mo, Cu, Cr の 8 元素である。各元素について、添加濃度が低合金鋼における濃度範囲を包含するようにし、2～5 種類の材料を製作した。材料組成は表 1 のとおりである。なお、表中の「-」は測定を実施していないことを示す。これらの製作に当たり、Fe-Cu 合金と FMn13 を除く合金材の熱処理は、組織の均一化のため、1000℃で 1 時間保持した後、空冷とした。Fe-Cu 合金の熱処理は、添加した Cu を Fe 中に固溶させるため、850℃で 2 時間保持した後、水冷とした。FMn13 は後述する多元モデル合金材の母材に当たり、多元モデル合金材と同一の熱処理を施している。

2.1.2 多元モデル合金材

多元モデル合金材は、Fe 中に複数の元素を添加した材料であり、対象とした元素は、Si, Mn, Ni, Cu の 4 元素である。これらの元素は、低合金鋼の中性子照射時に発生する析出物を構成している元素である。目標とする添加濃度は Si:0.3%, Mn:1.25%, Ni:0.6%, Cu:0.2% と元素毎に固定し、2～4 種類の添加元素が混在するようにした。材料組成は表 2 のとおりである。これらの製作に当たり、母材となる 2 元モデル合金材に所定の元素を添加する形をとった。Mn を含有する 7 種類の合金材 (FMn13-...) については表 1 の FMn13, Cu を含有して Mn を含有しない 3 種類の合金材 (FCu2-...) については表 1 の FCu2, Mn と Cu を含有しない 1 種類の合金材 (FSi3-6Ni) については表 1 の FSi3 をそれぞれ

表 1 2 元モデル合金材の材料組成

材料		化学成分 (wt%)							
		C	Si	Mn	P	Ni	Cr	Mo	Cu
Fe-C	FC20	0.17	0.02	<0.01	0.001	-	-	-	-
	FC40	0.36	0.03	<0.01	<0.001	-	-	-	-
Fe-Si	FSi3	0.001	0.28	<0.01	<0.001	-	<0.01	<0.01	-
	FSi6	0.002	0.58	<0.01	<0.001	-	<0.01	<0.01	-
	FSi10	0.001	1.00	<0.01	<0.001	-	<0.01	<0.01	-
Fe-Mn	FMn6	0.003	0.01	0.55	0.001	-	-	-	-
	FMn10	0.003	0.01	0.94	0.001	-	-	-	-
	FMn13	0.001	<0.01	1.25	<0.001	-	-	-	-
	FMn15	0.005	0.01	1.45	0.002	-	-	-	-
	FMn20	0.002	0.02	1.87	<0.001	-	<0.01	<0.01	-
Fe-P	FP2	0.002	<0.01	<0.01	0.021	-	-	-	-
	FP4	0.001	<0.01	<0.01	0.041	-	-	-	-
	FP10	0.001	<0.01	<0.01	0.1	-	-	-	-
Fe-Ni	FNi3	0.002	<0.01	<0.01	<0.001	0.30	-	-	-
	FNi6	0.001	<0.01	<0.01	<0.001	0.62	-	-	-
	FNi10	0.001	<0.01	<0.01	<0.001	1.01	-	-	-
Fe-Cr	FCr3	0.002	<0.01	<0.01	<0.001	-	0.28	<0.01	-
	FCr6	0.002	0.01	<0.01	<0.001	-	0.58	<0.01	-
Fe-Mo	FMo3	0.002	0.01	<0.01	<0.001	-	<0.01	0.3	-
	FMo6	0.001	0.01	<0.01	<0.001	-	<0.01	0.61	-
	FMo10	0.001	0.01	<0.01	<0.001	-	<0.01	1	-
Fe-Cu	FCu2	0.001	<0.01	<0.01	<0.001	<0.01	<0.01	<0.01	0.19
	FCu5	0.001	<0.01	<0.01	<0.001	<0.01	<0.01	<0.01	0.48

表2 多元モデル合金材の材料組成

材料	化学成分 (wt%)							
	C	Si	Mn	P	Ni	Cr	Mo	Cu
FMn13-6Ni	0.001	<0.01	1.21	<0.001	0.60	-	-	-
FMn13-3Si	0.001	0.27	1.17	<0.001	-	-	-	-
FMn13-2Cu	0.001	<0.01	1.20	<0.001	-	-	-	0.20
FMn13-2Cu-6Ni	0.001	<0.01	1.20	<0.001	0.60	-	-	0.20
FMn13-2Cu-3Si	0.001	0.27	1.17	<0.001	-	-	-	0.20
FMn13-6Ni-3Si	0.001	0.27	1.16	<0.001	0.60	-	-	-
FMn13-2Cu-6Ni-3Si	0.001	0.27	1.17	<0.001	0.61	-	-	0.20
FCu2-6Ni	0.001	<0.01	<0.01	<0.001	0.60	-	-	0.20
FCu2-3Si	0.001	0.18	<0.01	<0.001	-	-	-	0.13
FSi3-6Ni	0.001	0.27	<0.01	<0.001	0.60	-	-	-
FCu2-6Ni-3Si	0.001	0.19	<0.01	<0.001	0.60	-	-	0.14

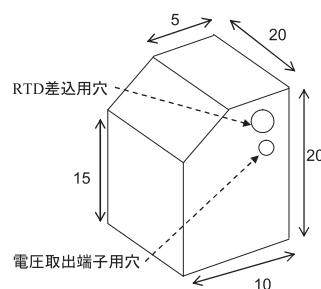
母材としている。また、これらの合金材の熱処理はすべて同一とし、フェライト単相に添加元素を固溶させるため、740℃で2時間保持した後、水冷とした。

2.2 測定方法

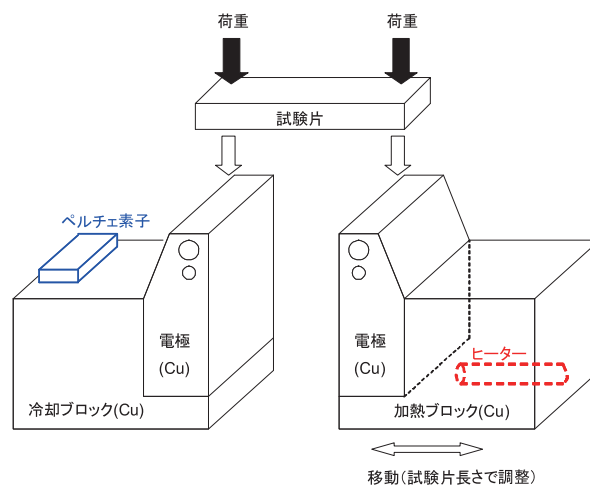
本研究では、熱起電力測定に1×10×55 (mm)の試験片を1枚、電気抵抗率測定に3×4×60 (mm)の試験片を1本、それぞれ使用した。

使用した熱起電力測定装置⁽¹⁹⁾の電極廻りの概要を図1に示す。温度の異なる2つの電極を試験片の材料表面に押し当てると、接触点間に温度差が生じることに伴い、接触点間に電位差（熱起電力）が発生するが（ゼーベック効果）、電位差は温度差に比例し、比例係数は接触する2つの金属の絶対熱電能の差を示す。使用した2つのCu電極は同一ロットの材料から加工してあり、電極の温度はヒーターを内蔵した加熱ブロックとペルチェ素子を貼り付けた冷却ブロックからの伝熱により制御される。また、測定時のサンプルと電極の接触状態を良好に維持するため、錘と梃子を利用して電極上に位置するサンプルの上方から片側の電極当たり約130Nの荷重を負荷する。電極の温度は電極に挿入された測温抵抗体 (RTD) により測定し、電極間の電位差は電極から引き出した導線を電圧計に接続して測定する。採取した電極温度と電位差に対し、測定系内部で生じる熱起電力等の影響を補正することにより、サンプルのCuに対する相対熱電能が得られる。熱電能は温度により変化するため、本研究では26.85℃ (300K)における値になるように温度補正を加えている。

電気抵抗率としては、JIS C2526 金属抵抗材料の電気抵抗-温度特性試験方法に基づき、直流4端子法により室温における値を測定した。



(a) 電極形状



(b) 電極付近の構成

図1 使用した熱起電力測定装置の電極廻りの概要

3. 実験結果

3.1 添加元素の影響度の評価式

合金材の熱電能に対する添加元素の影響を定量的に評価するため、Gorter-Nordheim 則⁽²⁰⁾を利用し、合金の熱電能 S の計算式を以下のように表す。

$$\rho(S - S_0) = mc \quad (1)$$

ここで、 ρ は合金の電気抵抗率、 S_0 は Fe の熱電能、 c は Fe に溶けている添加元素の濃度 (wt%)、 m は添加元素の熱電能に対する影響度である。式(1)を使用する場合に必要な電気抵抗率については Mattissen 則⁽²¹⁾を利用し、以下のように表す。

$$\rho - \rho_0 = kc \quad (2)$$

ここで、 ρ_0 は Fe の電気抵抗率、 k は添加元素の電気抵抗率に対する影響度である。また、合金に複数の不純物元素が存在する場合は各不純物元素の影響を加算できるとして評価し、Fe に溶けている不純物元素 i の濃度 (wt%) を c_i として、以下の通り表す。

$$\rho(S - S_0) = \sum_i m_i c_i \quad (3)$$

$$\rho - \rho_0 = \sum_i k_i c_i \quad (4)$$

なお、 ρ_0 、 S_0 には文献⁽²²⁾⁽²³⁾より、以下の値を使用した。

$$\begin{aligned} \rho_0 &= 10.1 \text{ (}\mu\Omega\text{cm)} \text{ at } 20^\circ\text{C}, \\ &\text{温度変化率: } 6.5 \times 10^{-3} \text{ (}/^\circ\text{C)} \\ S_0 &= 13.17 \text{ (}\mu\text{V}/^\circ\text{C)} \text{ at } 26.85^\circ\text{C} \\ &\text{(Cu に対する相対熱電能)} \end{aligned}$$

3.2 添加元素の影響度の決定

2元モデル合金材の測定結果と式(1)、(2)を用いて、Fe に各種元素を添加した場合の影響度を計算する。Si、P、Ni、Cr、Mo、Cu をそれぞれ添加した合金材の測定結果を図2(a)～(f)に示す。これらの図より、これら6元素においては、元素添加による影響が添加濃度に正比例していることが分かり、式(1)、(2)を適用することが妥当であると判断される。そこで、式(1)、(2)をもとに測定結果を最小2乗法により整理し、以下を得た。

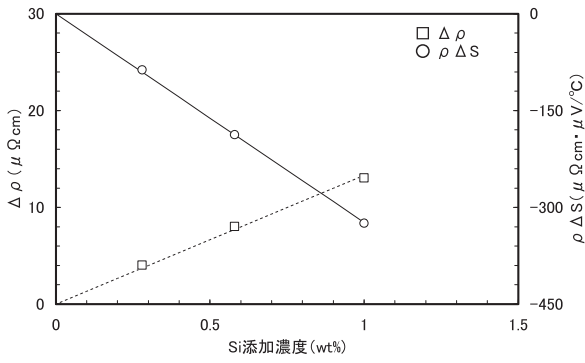
$$\begin{aligned} k_{Si} &= 13.3 \pm 0.3 \text{ (}\mu\Omega\text{cm/wt}\%) \\ m_{Si} &= -323 \pm 4 \text{ (}\mu\text{V} \cdot \mu\Omega\text{cm}/^\circ\text{C} \cdot \text{wt}\%) \\ k_P &= 10.7 \pm 1.6 \text{ (}\mu\Omega\text{cm/wt}\%) \\ m_P &= -190 \pm 8 \text{ (}\mu\text{V} \cdot \mu\Omega\text{cm}/^\circ\text{C} \cdot \text{wt}\%) \\ k_{Ni} &= 2.40 \pm 0.09 \text{ (}\mu\Omega\text{cm/wt}\%) \\ m_{Ni} &= -50.3 \pm 0.7 \text{ (}\mu\text{V} \cdot \mu\Omega\text{cm}/^\circ\text{C} \cdot \text{wt}\%) \\ k_{Mo} &= 3.03 \pm 0.02 \text{ (}\mu\Omega\text{cm/wt}\%) \\ m_{Mo} &= 16.2 \pm 1.0 \text{ (}\mu\text{V} \cdot \mu\Omega\text{cm}/^\circ\text{C} \cdot \text{wt}\%) \\ k_{Cr} &= 5.21 \pm 0.04 \text{ (}\mu\Omega\text{cm/wt}\%) \\ m_{Cr} &= 52.9 \pm 2.1 \text{ (}\mu\text{V} \cdot \mu\Omega\text{cm}/^\circ\text{C} \cdot \text{wt}\%) \\ k_{Cu} &= 3.90 \pm 0.20 \text{ (}\mu\Omega\text{cm/wt}\%) \\ m_{Cu} &= -85.5 \pm 1.6 \text{ (}\mu\text{V} \cdot \mu\Omega\text{cm}/^\circ\text{C} \cdot \text{wt}\%) \end{aligned}$$

また、Mn を添加した合金材の測定結果は図2(g)のようになり、電気抵抗率の変化は添加濃度に正比例したが、熱電能の変化と電気抵抗率の積に明確な傾向は確認できなかった。そこで、電気抵抗率については式(2)を適用し、熱電能の変化と電気抵抗率の積については測定データが存在する濃度範囲(0.55～1.9%)において式(1)の右辺が定数になると仮定し、その値に5点のデータの平均値を採用することにした。

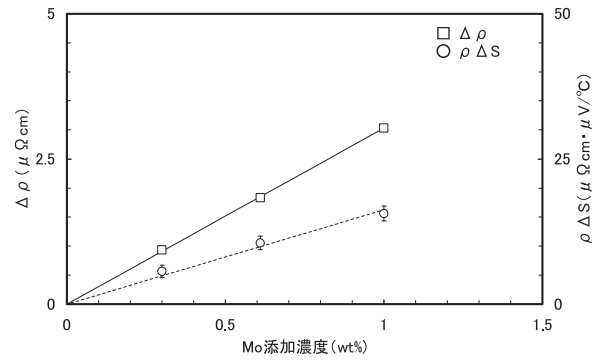
$$\begin{aligned} k_{Mn} &= 5.04 \pm 0.08 \text{ (}\mu\Omega\text{cm/wt}\%) \\ m_{Mn}c_{Mn} &= -7.24 \pm 1.72 \text{ (}\mu\text{V} \cdot \mu\Omega\text{cm}/^\circ\text{C)} \end{aligned}$$

ところで、Fe に C を添加するとフェライトに溶ける C が最大でも 0.02% 程度であるため、ほとんどがセメンタイト等の炭化物となって存在する⁽²⁴⁾。そこで、C の添加の影響については、フェライトに溶ける濃度範囲とそれを超える濃度範囲の2通りで区別し、前者については文献より $k_C = 30 \text{ (}\mu\Omega\text{cm/wt}\%)$ ⁽²⁵⁾ と $m_C = -517.5 \text{ (}\mu\text{V} \cdot \mu\Omega\text{cm}/^\circ\text{C} \cdot \text{wt}\%)$ ⁽²⁶⁾ を採用し、後者については、製作した Fe-C 合金材の測定結果より評価することにした。図2(h)に示す Fe-C 合金材の電気抵抗率の測定結果より、C がフェライトに溶けない濃度範囲において、添加濃度に合わせて電気抵抗率が上昇することが分かる。添加した C がフェライト中に溶けていないので式(2)を適用することが妥当ではないため、2点の測定データより添加濃度当たりの変化率を計算し、 $4.74 \mu\Omega\text{cm/wt}\%$ を得た。図2(h)に示す Fe-C 合金材の熱電能の測定結果も同様に考えると、変化率として $-4.45 \mu\text{V}/^\circ\text{C} \cdot \text{wt}\%$ が得られた。

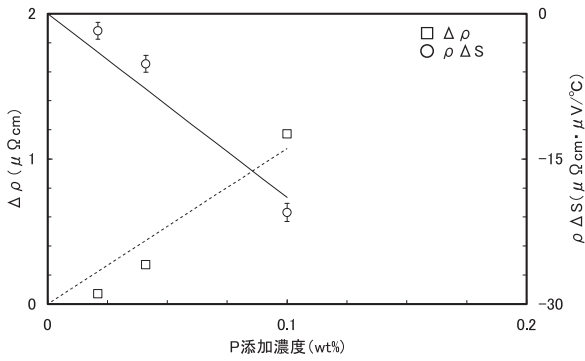
以上より、Fe に各添加元素が溶けている場合の合金の熱電能および電気抵抗率に対する影響度が決定した。



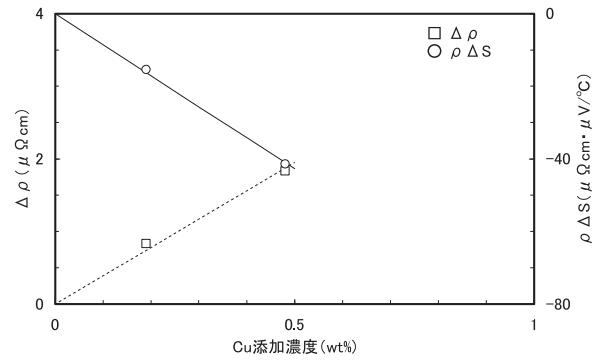
(a) Fe-Si 合金材の場合



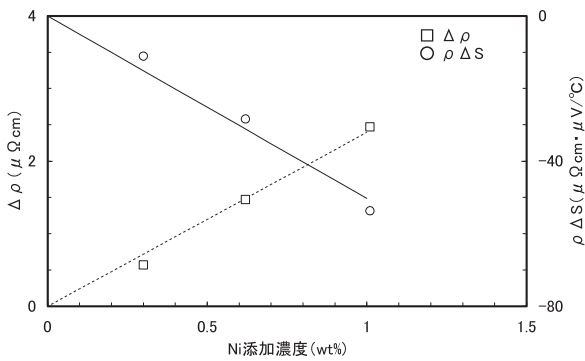
(e) Fe-Mo 合金材の場合



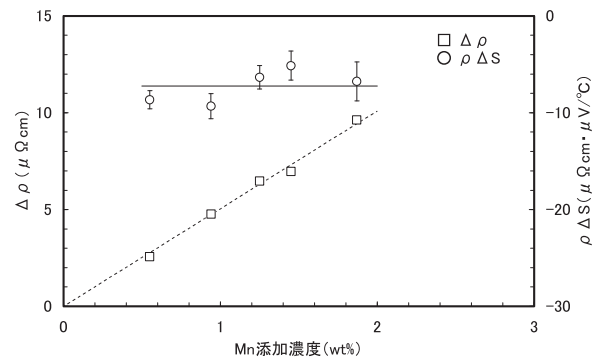
(b) Fe-P 合金材の場合



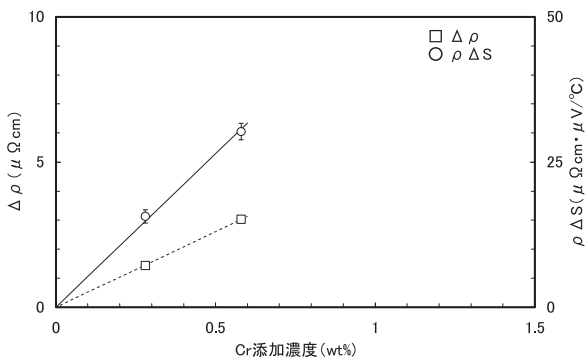
(f) Fe-Cu 合金材の場合



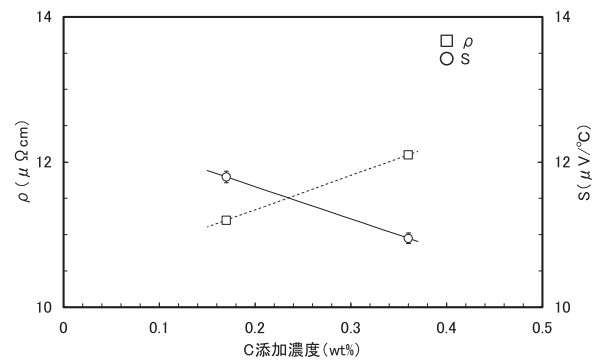
(c) Fe-Ni 合金材の場合



(g) Fe-Mn 合金材の場合



(d) Fe-Cr 合金材の場合

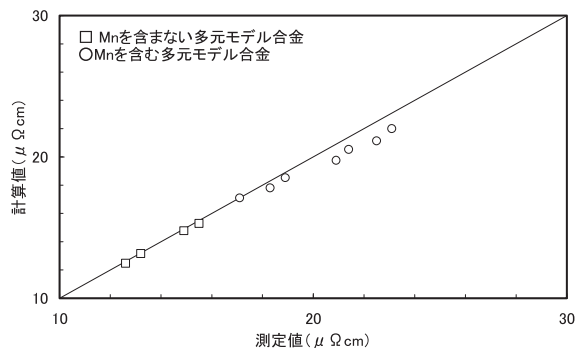


(h) Fe-C 合金材の場合

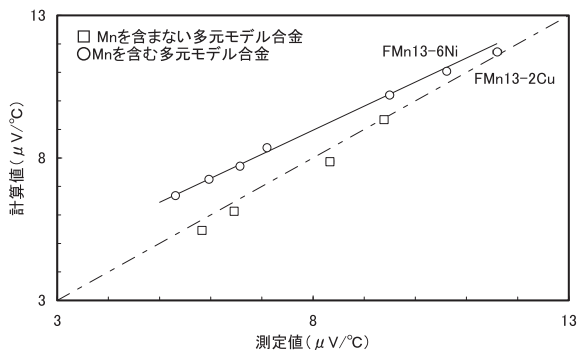
図2 2元モデル合金材の測定結果

3.3 多元モデル合金材における添加元素の影響度の検証

2元モデル合金材の測定結果より決定した各添加元素の電気抵抗率と熱電能への影響度を多元モデル合金材に適用し、測定結果と比較した。図3(a)が電気抵抗率、図3(b)が熱電能の結果であり、図中の直線は傾きが1の直線である。図3より、電気抵抗率においては、各添加元素の濃度から計算した結果は測定結果を概ね再現しているが、熱電能については、各添加元素の濃度から計算した結果が測定結果と大きく外れる場合があることが分かる。そこで、熱電能の計算結果が測定結果を再現しない場合を調べると、FMn13-2Cu-6Ni-3Si, FMn13-6Ni-3Si, FMn13-2Cu-3Si, FMn13-3Si, FMn13-2Cu-6Niの5個の合金が該当し、いずれもMnを含む材料となった。また、これら5個のデータを結ぶ直線の延長上にFMn13-2Cu, FMn13-6Niのデータが存在しており、この2種類の合金で見られる計算結果と測定結果の差は小さいが、前者のグループと共通の要因が関係しているように思われた。そこで、2元モデル合金材の測定結果より導出した各添加元素の影響度を用いて測定結果を再現できない場合は、合金中にMnを含有する場合と考えた。



(a) 電気抵抗率



(b) 熱電能

図3 多元モデル合金材への適用結果

Mnを含有する合金材において測定結果を再現できなかった原因として、Mn添加の影響度の評価が適当でなかった可能性が挙げられる。Fe-Mn合金材の熱電能の変化と電気抵抗率の積の添加濃度に対する変化が他の2元モデル合金材に比べて不明瞭であるために、影響度の評価式を変更したのは前述した通りである。しかし、図4にFe-Mn合金材の熱電能の変化量の測定結果と前節で決定した影響度による計算結果、および他の合金材と同様な取扱いをした場合の計算結果を示すが、どちらの計算結果も約1.2%のMn添加による熱電能の変化量の評価に大きな差は見られない。また、Mn添加に伴う変化量自体が小さいため、これを再現できるように導出した影響度ではMn含有の多元モデル合金材において生じた $1\mu\text{V}/^\circ\text{C}$ 超の測定結果と計算結果の違いを説明できない。ところで、Odettらは0.8wt%以上のMn添加に対する合金の熱電能の変化率を $+0.40\mu\text{V}/^\circ\text{C}/\text{wt}\%$ としており⁽²⁷⁾、今回の5個の測定データの単純回帰直線の傾きが $+0.32\mu\text{V}/^\circ\text{C}/\text{wt}\%$ と大きく外れていないことから、測定結果に誤りがあるとは考え難い。

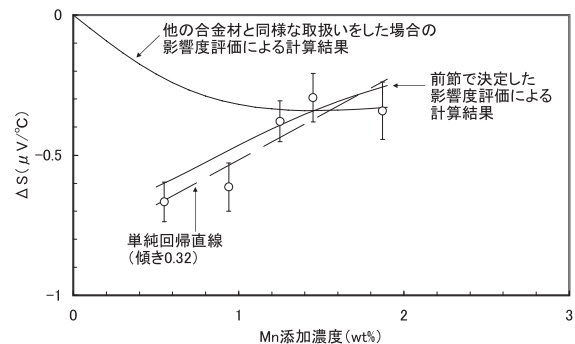


図4 Fe-Mn合金材の熱電能の変化

そこで、多元モデル合金材の測定結果と計算結果の違いの原因は、導出したMn添加の影響度の評価が適当でなかったためではないと考え、Mnと他の添加元素(Si, Ni, Cu)が混在する場合には添加元素が単独で存在する時にはない影響が熱電能に現れると仮定し、式(3)を以下のように改めてその影響を評価することにした。

$$\rho(S - S_0) = \sum_i m_i c_i + \sum_{j=\text{Si, Ni, Cu}} m_{\text{Mn}_j} c_{\text{Mn}} c_j \quad (5)$$

ここで、 m_{Mn_j} はMnと不純物元素 j が混在するときの熱電能に対する影響度とする。7種類のMnを

含有する多元モデル合金材 (FMn13-...) の測定結果を最小 2 乗法により式 5 に適用すると以下が得られ, 多元モデル合金の組成と熱電能の関係が決定した.

$$m_{Mn_Si} = -90.3 \pm 4.4 \text{ (}\mu\text{V} \cdot \mu\Omega\text{cm}/^\circ\text{C} \cdot \text{wt}\%)$$

$$m_{Mn_Ni} = -13.3 \pm 1.9 \text{ (}\mu\text{V} \cdot \mu\Omega\text{cm}/^\circ\text{C} \cdot \text{wt}\%)$$

$$m_{Mn_Cu} = -8.77 \pm 5.83 \text{ (}\mu\text{V} \cdot \mu\Omega\text{cm}/^\circ\text{C} \cdot \text{wt}\%)$$

ところで, Pareige ら⁽²⁸⁾は ChoozA 炉の監視試験片について, 照射による熱電能変化と照射の前後でのマトリックス部の組成の変化を報告している. そこで, 今回得られた結果を利用し, 照射に伴う低合金鋼の熱電能変化を析出によるマトリックス部からの溶質原子の減少に起因するマトリックス部の熱電能変化の現れと見なして, Pareige らの測定結果を基に熱電能変化を試算した. Pareige らは受入時と照射量が $12 \times 10^{23}/\text{m}^2$ ($E > 1\text{MeV}$) の時のマトリックス組成を測定し, 熱電能変化は照射量が $15 \times 10^{23}/\text{m}^2$ ($E > 1\text{MeV}$) まで測定しており, 報告されている熱電能変化のグラフから $12 \times 10^{23}/\text{m}^2$ の照射量における熱電能変化を読み取ると $+1.3 \sim 1.4\mu\text{V}/^\circ\text{C}$ であった. 一方, 今回得られた結果を利用すると, 受入時の組成から計算される熱電能と照射後の組成から計算される熱電能の差より熱電能変化は $+1.1\mu\text{V}/^\circ\text{C}$ と計算され, Pareige らの測定結果に近い結果を得ることができた.

3.4 実用鋼の熱電能の測定結果と計算結果の比較

今回得られた各添加元素の熱電能に対する影響度を利用して, 実用鋼の熱電能をその材料組成から計算し, 測定結果との比較を行った. 比較のために使用した実用鋼は表 3 に示す 3 種類の低合金鋼, 2 種類の炭素鋼, 1 種類のクロムモリブデン鋼である.

図 5 に, これらの熱電能の測定結果と計算結果を示す. なお, Mn と他の添加元素 (Si, Ni, Cu) が混在する場合の影響を考慮しない場合の計算結果も示している. 図中の点線は, Mn を含有する多元モデル合金材における添加元素の混在の影響を考慮しない場合の計算結果と測定結果の関係 (図 3 における実線) である. 図 5 より, 低合金鋼の熱電能は, Mn を含有する多元モデル合金材の場合と同様に, Mn と他の添加元素の混在の影響を考慮しないと測定結果を再現しないことが分かる. 一方, クロムモリブデン鋼では Mn と他の添加元素の混在の影響を考慮しても測定結果を十分に再現せず, 炭素鋼では逆に Mn と他の添加元素の混在の影響を考慮すると測定結果の再現程度が悪くなっている.

Mn と Cr, Mo が混在する合金材を準備していないため, Mn と Cr, Mo が混在する場合の影響については断定できないが, 0.5wt% 程度の Mo を含有する低合金鋼の熱電能を概ね再現できたことから Mn と Mo の混在は大きく影響しないと推測される. 一方, 炭素鋼における結果は, Mn と他の添加元素の混在の影響についてさらに検討が必要であることを示すように思われる. 今回導入した Mn と他の添加元素の混在の影響は, 1.2wt% 程度の Mn を含有する多元モデル合金材の結果を踏まえたものである

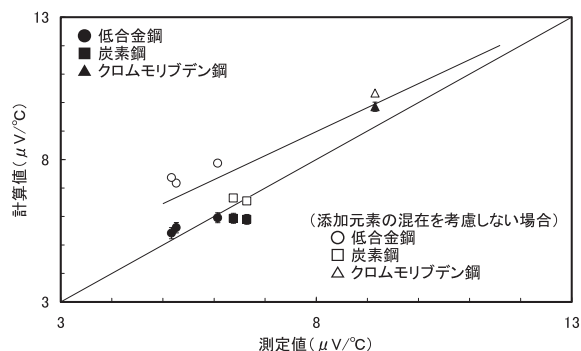


図 5 実用鋼の熱電能

表 3 実用鋼の材料組成

材料	化学成分 (wt%)							
	C	Si	Mn	P	Ni	Cr	Mo	Cu
(低合金鋼) S	0.19	0.30	1.45	0.01	0.56	0.25	0.59	0.09
(低合金鋼) A	0.25	0.25	1.20	0.01	0.58	0.08	0.54	0.12
(低合金鋼) B	0.17	0.29	1.45	0.01	0.55	0.11	0.50	0.16
(炭素鋼) S45C	0.45	0.18	0.68	0.02	0.08	0.09	0.03	0.16
(炭素鋼) S50C	0.50	0.17	0.64	0.02	0.07	0.06	0.03	0.13
(クロムモリブデン鋼) SCM440	0.39	0.17	0.62	0.02	0.07	1.02	0.16	0.15

ため、同程度の Mn を含有する低合金鋼において適当で、より少ない Mn を含有する炭素鋼では適当でなかったとも考えられるが、今回の結果だけでは判断できない。クロムモリブデン鋼については、Mn と Cr の混在する影響、および、Mn の含有量が少ない場合の添加元素の混在の影響に加えて、Cr 添加の影響について確認している濃度範囲を超えて適用する形になり、計算結果と測定結果に差を引き起こした可能性がある。以上を踏まえると、今回得られた添加元素の熱電能に対する影響度は、今後より多くの材料に適用してその妥当性についてさらに検証することが必要である。

4. まとめ

照射に伴う低合金鋼の熱電能変化を説明する場合に必要となる低合金鋼に含有される添加元素の熱電能に対する影響度の評価式を、それらの元素を単独で Fe に添加した 2 元モデル合金材の測定結果をもとに導出した。対象とした元素は C, Si, Mn, P, Ni, Cr, Mo, Cu である。そして、導出した添加元素の熱電能に対する影響度の評価式を、複数の元素を Fe に添加した多元モデル合金材の測定結果に対して検証した。その結果、Mn と他の元素 (Si, Ni, Cu) が混在する場合の熱電能に対する影響は、それぞれの元素が単独で存在する場合の影響を加算した結果と一致しなかった。そこで、合金の熱電能に対する元素添加の影響を表す式を修正し、Mn と Si, Ni, Cu が混在する場合の熱電能に対する影響を表す補正項を導入した。この補正項の導入は低合金鋼の熱電能の計算値を測定値に近づけたが、炭素鋼の熱電能については逆の結果となり、さらなる検討が必要である。

文献

- (1) 福谷耕司, 大野勝巳, 中田早人, 原子炉容器鋼の照射組織変化, 原子力安全システム研究所, モノグラフ, Vol. 1, p.1 (2001).
- (2) (社)日本電気協会, 原子炉構造材の監視試験方法, JEAC4201-2004 (2004).
- (3) (独)原子力安全基盤機構, 高経年化技術評価審査マニュアル 原子炉压力容器の中性子照射脆化, JNES-SS-0507-01 (2006).
- (4) 例えば, (独)原子力安全基盤機構, 高経年化技術評価等報告書に対する技術審査報告書(関西電力株式会社美浜発電所 3 号機) (2006).
- (5) (独)原子力安全基盤機構, 原子炉压力容器監視試験片の再生に関する調査報告書, JNES-SS-0601 (2006).
- (6) 土肥謙次, 電力中央研究所研究年報 2000 年版, pp. 2-3 (2000).
- (7) 大岡紀一, 石井敏満, 非破壊検査, **52**[5], pp. 235-239 (2003).
- (8) 鎌田康寛, 高橋正氣, 荒克之他, 日本保全学会第 2 回学術講演会要旨集, pp. 173-174 (2005).
- (9) 中東重雄, 程衛英, 志波光晴他, 技術レビュー, **2**, pp. 34-40 (2006).
- (10) M. Delnondedieu, J.F. Coste, H. Hegeman, et al., *FISA2003 EU Research in Reactor Safety*, Luxembourg, 10-13 November, (2003).
- (11) G. Dobmann, I. Altpeter, M. Kopp, *Rus. J. Nondestr. Testing*, **42**[4], pp. 272-277 (2006).
- (12) M. Delnondedieu, M. Houze, *Сборник докладов седьмой Российской конференции по реакторному материаловедению*, 8-12 September, (2003).
- (13) B. Acosta, L. Debarberis, A. Rito, *4th International Conference on NDE in Relation to Structural Integrity for Nuclear and Pressurised Components*, London, 6-8 December, (2004).
- (14) B. Acosta, F. Sevini, *Nucl. Eng. Des.*, **229**, pp. 165-173 (2004).
- (15) M. Niffenegger, K. Reichlin, D. Kalkhof, *PSI Ber.*, **02-11** (2002).
- (16) S. Miloudi, S. Jumel, P. Pareige, et al., *ASTM STP 1366*, pp. 1029-1042 (2000).
- (17) R. Rana, S.B. Singh, O.N. Mohanty, *Scripta Mater.*, **55**, pp. 1107-1110 (2006).
- (18) 曾根田直樹, 土肥謙次, 野本明義, 西田憲二, 石野葉, 電力中央研究所研究報告 Q06019 (2007).
- (19) 上坊寺克郎, *INSS JOURNAL*, Vol. 16, p. 189 (2009).
- (20) 日本金属学会, 金属物性基礎講座 金属電子論 I, 丸善, pp. 141-143 (1984).
- (21) 黒沢達美, 電流と電気伝導, 共立出版, pp. 31-35 (1994).
- (22) 日本金属学会編, 金属データブック 改訂第 4 版, 丸善, p. 131 (2004).
- (23) D.M. Rowe, *CRC handbook of thermoelectrics*,

CRC Press LLC, p. 390 (1995).

- (24) 日本金属学会編, 鉄鋼材料, 日本金属学会, p. 16 (1985).
- (25) Y. Meyzaud, P. Parniere, *Mem. Sci. Rev. Met.*, **71**, pp. 415-422 (1974).
- (26) V. Massardier, E.L. Patezour, M. Soler, J. Merlin, *Metall. Trans. A*, **36A**, pp. 1745-1755 (2005).
- (27) R. Odette, C. Cowan, D. Gragg, *10th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors*, South Lake Tahoe Nevada, USA, 5-9 August (2001).
- (28) P. Pareige, P. Auger, S. Welzel, et al., ASTM STP 1366, pp. 435-447 (2000).