

# 熱起電力法を用いた casting 2 相ステンレス鋼熱時効材のシャルピ衝撃値の評価

## Estimation of Charpy Notch Toughness for Thermal Aging Specimens of Cast Duplex Stainless Steel Using Thermoelectric Power Measurement

石田 仁志 (Hitoshi Ishida)\* 河口 恭寛 (Yasuhiro Kawaguchi)†

**要約** 加圧水型原子力発電所の 1 次冷却材管などに使用される casting 2 相ステンレス鋼は、熱時効によって材料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しい。

本研究では、熱起電力によって、casting 2 相ステンレス鋼の熱時効の程度を評価する非破壊的評価手法を確立するために、フェライト量、時効温度、時効時間の異なる供試体を用いて、試作した熱起電力測定装置により熱起電力の測定を行った。続いて、熱起電力と材料のシャルピ衝撃値との関係について調べた。

その結果、(1) 熱時効に伴い熱起電力は増加し、フェライト量が大きいほど、その増加割合は大きく、時効温度が高いほど短い時効時間で熱起電力の増加が開始する。(2) 熱時効によるフェライト相内の相分離に伴う Cr 濃度変動による衝撃値低下および熱起電力上昇により、熱時効により、衝撃値の低下とともに熱起電力が増加する。(3) 同じフェライト量では熱起電力と衝撃値の関係は、時効温度によらず、同じである。(4) 衝撃値について、熱時効が始まる領域では、誤差約 100J/cm<sup>2</sup> で推定可能である。ことがわかった。したがって、casting 2 相ステンレス鋼に対し、その時効温度に係らず、そのフェライト量に応じて、熱起電力の測定により衝撃値の推定が可能であると結論できる。

**キーワード** casting 2 相ステンレス鋼, 熱時効, 非破壊評価, 熱起電力法, シャルピ衝撃値

**Abstract** The material properties of cast duplex stainless steel, which is used for main coolant pipes of PWR (pressurized water reactor) type nuclear power plants, change due to thermal aging. Therefore it is advisable to evaluate these changes of material properties non-destructively for maintenance of the plant component.

In order to establish a non-destructive evaluation procedure for the degree of thermal aging of cast duplex stainless steel, thermoelectric power (TEP) measurements were carried out with a newly made TEP meter for thermal aging specimens, with different ferrite contents, aging temperatures and aging periods. Then the relationship between TEP and notch toughness obtained by Charpy impact test was investigated.

As the results : (1) TEP increases due to thermal aging. The higher ferrite content, the higher TEP. The higher aging temperature, the more rapidly TEP increases. (2) Because of the decrease of Charpy notch toughness and the increase of TEP due to the fluctuation of Cr concentration caused by the phase separation of the ferrite phase, TEP increases by thermal aging as the Charpy notch toughness decreases. (3) Regardless of the aging temperature, the specimens with the same ferrite content have the same relationship between Charpy notch toughness and TEP. (4) It is possible to estimate Charpy notch toughness with an error of 100J/cm<sup>2</sup> by TEP in the beginning of aging. Therefore, it can be concluded that we can estimate Charpy notch toughness for cast duplex stainless steel by TEP depending on the ferrite content regardless of the aging temperature.

**Keywords** cast duplex stainless steel, thermal aging, non-destructive evaluation, thermoelectric power, Charpy notch toughness

\* (株)原子力安全システム研究所 技術システム研究所

† (株)原子力安全システム研究所 技術システム研究所 現在 関西電力(株)

## 1. はじめに

鑄造2相ステンレス鋼は、高い強度と靱性を持ち、耐食性に優れ、溶接性にも優れている。そのため、加圧水型原子力発電所（PWR）において、1次冷却材管や1次冷却材ポンプケーシングなどの材料として290℃～325℃で使用される。鑄造2相ステンレス鋼は、オーステナイト相およびフェライト相の2相から成り、このような温度に長時間さらされると靱性が低下することが知られている<sup>(1-3)</sup>。したがって、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、鉄原子の濃度がもとの組成より高い鉄リッチ相とクロム原子の濃度がもとの組成より高いクロムリッチ相が生成され、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<sup>(3)(4)</sup>。したがって、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。

これまでの著者らの研究<sup>(5)</sup>によると、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<sup>(6)(7)</sup>が最も有効な手法であることが分かった。そこで、熱起電力法により、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、シャルピ衝撃吸収エネルギーなどの機械特性値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高い相関関係があることを確認している<sup>(7)</sup>。

本研究では、さらに材質、製法、フェライト量、溶解・精錬方法、熱時効条件の異なる合計51種類の鑄造2相ステンレス鋼供試体の熱起電力測定を行い、熱起電力データを拡充し、データベース化することとした。特に、熱時効条件において、時効温度350℃および450℃の供試体についての測定を行った。次に得られた熱起電力と供試体の機械特性値の一つであるシャルピ衝撃値との関係を求めた。そして、熱起電力から鑄造2相ステンレス鋼のシャルピ衝撃値を推定、評価することの可能性について検討した。

## 2. 実験方法

### 2.1 供試体

本研究で使用した供試体の材質は、JIS SCS14AまたはSCS13Aに相当するものである。供試体の製法、化学成分、フェライト量、溶解・精錬方法及び固溶化熱処理条件を表1に示す。

供試体は、表2に示すように、大気中で加熱温度350～450℃、加熱時間0～10,000時間の範囲で、熱時効処理を実施した。

表1 供試体の緒元

名称	材質	製法	化学成分 (wt%)									フェライト量 (vol%)
			C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	N	
A-1	SCS14A	遠心鑄造材	0.047	0.79	0.900	0.026	0.017	10.67	18.85	2.22	0.0056	7.3
B-1	↓	↓	0.039	1.07	0.084	0.023	0.008	9.28	18.80	2.14	0.0056	14.6
C-1	↓	↓	0.044	1.46	0.680	0.029	0.016	9.57	20.02	2.23	0.0050	21.3

名称	溶解・精錬方法	固溶化熱処理条件		
		加熱温度	保持時間	冷却方法
A-1	電気炉+AOD炉	1,070～1,120℃	1時間以上	水冷
B-1	電気炉+AOD炉	1,070～1,120℃	1時間以上	水冷
C-1	電気炉+AOD炉	1,070～1,120℃	1時間以上	水冷

表2 供試体の熱時効条件

名称	時効温度 (°C)	時効時間 (h)
A-1	350	0, 100, 300, 1,000, 3,000, 10,000
B-1	400	(0), 100, 300, 1,000, 3,000, 10,000
C-1	450	(0), 1, 3, 10, 30, 100, 300

## 2.2 熱時効による機械特性変化の測定

熱時効に伴う靱性の低下を示す機械特性のひとつである衝撃値を求めるため、シャルピ衝撃試験を行った。温度150°C以下では、前川試験製作所製シャルピ式堅型、温度200°C以上は東京衝機製シャルピ式堅型を使用した。供試体の大きさは、10mm×10mm×55mm（4号試験片）である。PWRの1次冷却材温度を考慮し、325°Cでの衝撃値を求めた。3回ずつの測定を行い、これらの平均値をその供試体の衝撃値とした。

## 2.3 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 $\Delta T$ のためゼーベック効果により熱電位差 $\Delta V$ 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（TEP）は、 $\Delta V/\Delta T$ で定義され、その単位は $\mu V/^\circ C$ である。

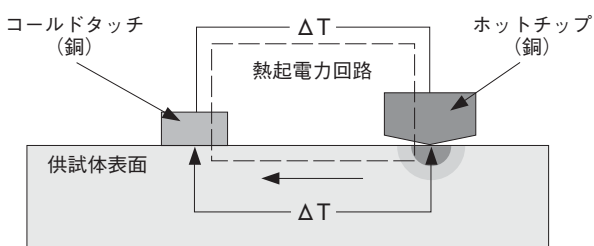


図1 熱起電力測定の原理

本研究で試作した熱起電力測定装置を図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、供試体表面に押し当てる構成となっている。

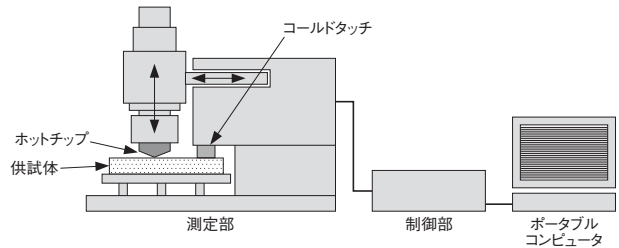


図2 試作した熱起電力測定装置

本装置の2つの電極には、高純度（99.999%以上）の銅を使用した。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度の直円錐を組合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。測定時には、取り付けられたヒーターと制御装置により通常40°Cに保持され、駆動機構により下降上昇し、材料との接触状態を一定に保つため約30Nの押しつけ力で保持される。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、常温すなわち供試体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 $\Delta T$ 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で電位差 $\Delta V$ を検出して熱起電力を算出する。

標準的な測定条件は、供試体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0.5mmずつ移動しての20点の計測とした。

熱時効供試体の測定において、 $\Delta V$ は $-42.7 \sim -1.1 \mu V$ の計測値に対して標準偏差 $0.29 \sim 1.81 \mu V$ 、 $\Delta T$ は $11.0 \sim 16.8^\circ C$ の計測値に対して標準偏差 $0.08 \sim 0.91^\circ C$ の結果が得られた。

## 3. 実験結果及び考察

### 3.1 熱時効に伴うシャルピ衝撃値の変化

各供試体の時効時間に伴う325°Cにおける衝撃値の変化を図3に示す。各供試体のフェライト量により、

(1) 7~10%, (2) 15~18% および (3) 21~24% の3つに分けるとともに, (4) 時効温度400℃での変化を図示した. データ点は各供試体の衝撃値の平均値を示し, 誤差棒は測定値の最大値と最小値を示す. 未時効材の衝撃値は, フェライト量の多いC-1 供試体が最も高く, 次いでB-1 とA-1 供試体となっている. 時効時間に伴う衝撃値の低下量は, フェライト量が多いほど大きい.

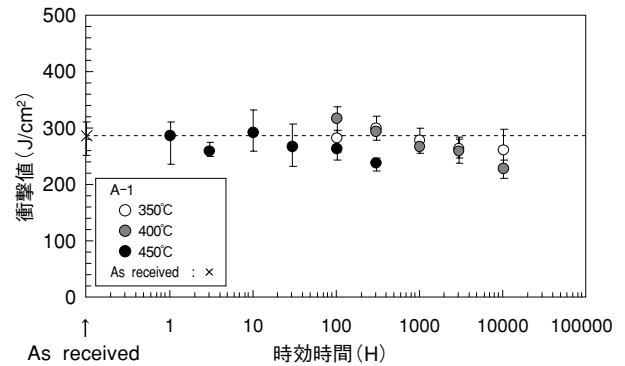
時効温度350℃および400℃で熱時効させたフェライト量が20%未満のA-1 及びB-1 供試体では, 時効時間が300~1,000時間を越えたあたりから衝撃値が低下するが, フェライト量が20%を超えるC-1 供試体については, 時効時間100時間ですでに衝撃値が低下する. 時効温度450℃では, A-1 およびB-1 供試体については, 時効時間が10~100時間を越えたあたりから衝撃値が低下するが, C-1 供試体については, 熱時効を開始してすぐに衝撃値が低下する. また, 時効温度400℃でのC-1 供試体は, 時効時間10,000時間で, 衝撃値の低下度合いが小さくなり, 飽和の傾向が見られ, 山田ら<sup>(4)</sup> は, メスbauer分光法によるフェライト相の内部磁場解析に基づく相分離反応率から, 相分離反応が終盤にさしかかっていることと関連付けている.

### 3.2 熱起電力の測定結果

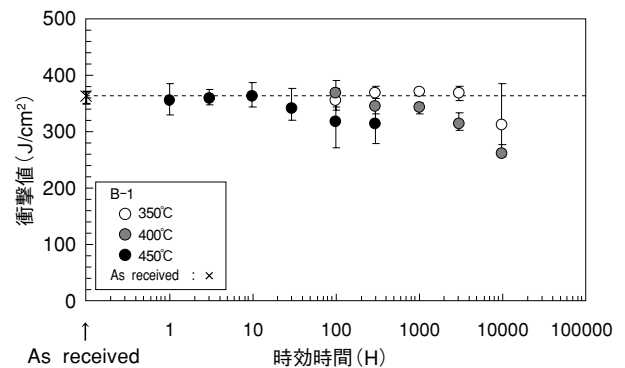
各供試体の時効時間に伴う熱起電力の変化を図4に示す. 各供試体について, 2.3項に記した測定条件によりそれぞれ2回の測定を行い, 合計40点の測定値から, 平均と標準偏差を求めた. 各供試体のフェライト量により, (1) 7~10%, (2) 15~18% および (3) 21~24% の3つに分けるとともに, (4) 時効温度400℃での変化を図示した.

時効時間の増加に伴い, 熱起電力は増加する. このことは, 熱時効によって, フェライト相内でのスピノーダル分解による相分離に伴い, Cr濃度の高い領域と低い領域が生成されるCr濃度変調により, 熱起電力が上昇するとされている<sup>(8)</sup>. また, フェライト量が多いほど, 時効時間に伴う変化が大きく, 時効温度が高いほど, 熱起電力の上昇が, 短い時効時間において開始する.

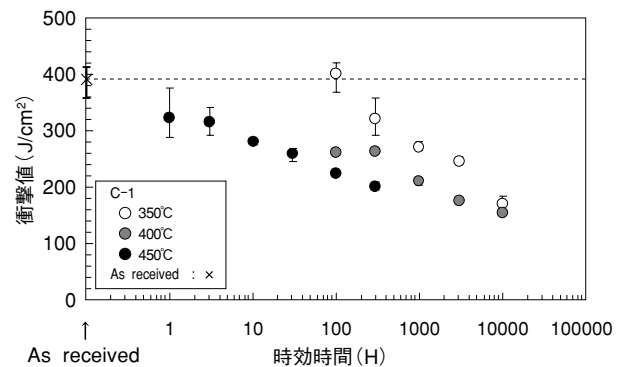
各時効材での熱起電力の標準偏差を同図中に誤差棒で示している. これらは,  $0.02 \sim 0.08 \mu\text{V}/\text{℃}$ であり, 熱時効にともなう熱起電力の変化量に比べ十分小さい.



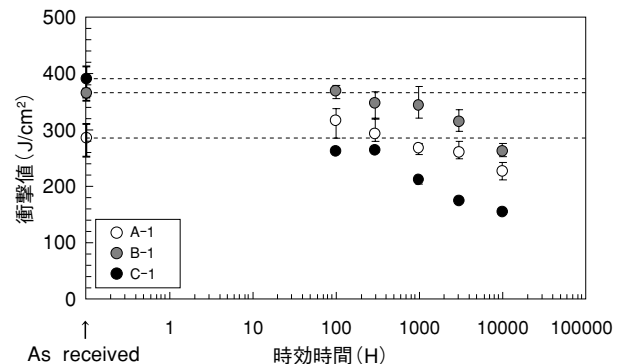
(1) フェライト量 7~10%



(2) フェライト量 15~18%

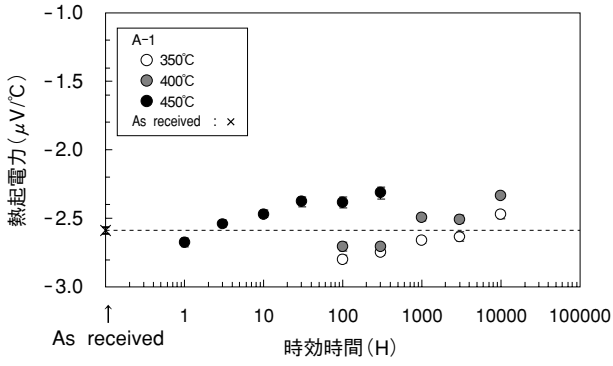


(3) フェライト量 21~24%

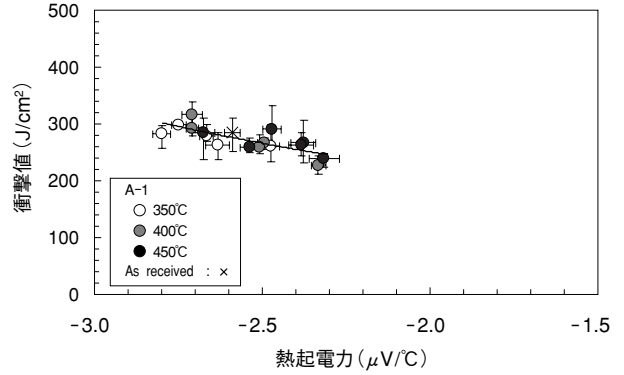


(4) 時効温度 400℃

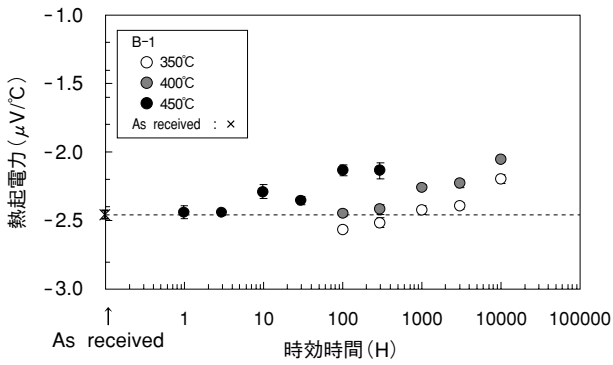
図3 熱時効に伴う衝撃値の変化



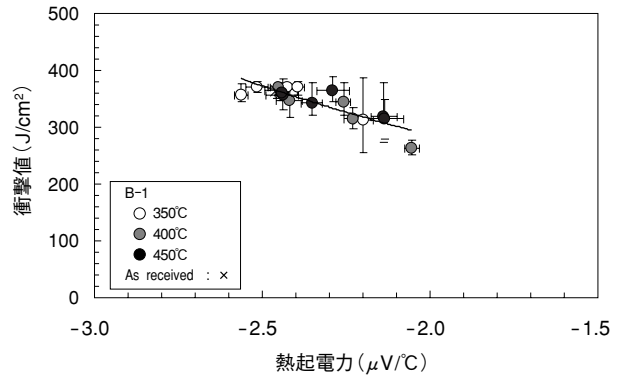
(1) フェライト量 7~10%



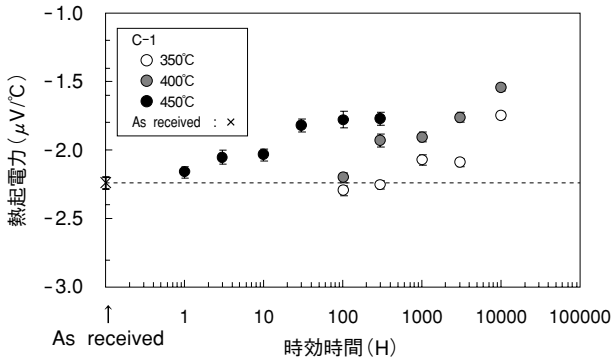
(1) フェライト量 7~10%



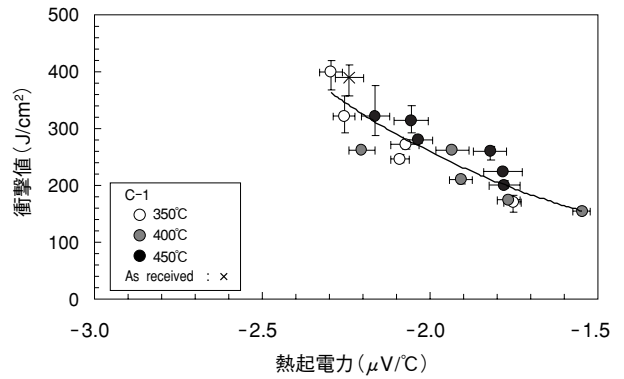
(2) フェライト量 15~18%



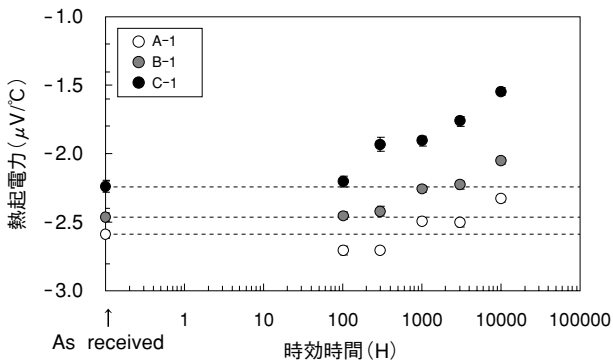
(2) フェライト量 15~18%



(3) フェライト量 21~24%



(3) フェライト量 21~24%



(4) 時効温度 400°C

図4 熱時効に伴う熱起電力の変化

図5 熱時効に伴う熱起電力と衝撃値の関係

### 3.3 熱時効に伴う熱起電力と衝撃値の関係

各供試体の熱起電力と衝撃値の関係を図5に示す。ここでも各供試体のフェライト量により、(1) 7~10%、(2) 15~18%および(3) 21~24%の3つに分けて図示した。図中には、3.2項および3.3項でそれぞれ示した衝撃値の最大値と最小値、熱起電力の標準偏差を誤差棒で示している。全体を通じて、熱時効

に伴う衝撃値の低下は、熱起電力の増加として表れていることがわかる。このことは、熱時効による相分離に伴い、フェライト相内のCr高濃度領域でのCr濃度増加およびFe高濃度領域でのCr濃度減少によるフェライト相硬さの上昇が、シャルピ衝撃値の低下を引き起こすこと<sup>(4)</sup>と、3.2項で述べたフェライト相内でのCr濃度変調による熱起電力変化<sup>(8)</sup>が、このような関係に現れているものである。

フェライト量が同じ供試体では、時効温度によらず、熱起電力と衝撃値の関係はそれぞれ同じ領域に分布している。このことは、その時効温度にかかわらず、フェライト量と熱起電力測定により、鑄造2相ステンレス鋼の熱時効に対する評価が可能であると考えられるので、これについて考察する。

衝撃値のばらつきは、未時効材の衝撃値から低下を始めるこれらの領域、すなわち200~400J/cm<sup>2</sup>の領域では、約100J/cm<sup>2</sup>と衝撃値の変化に比べて小さくはないが、これらに対する熱起電力はフェライト量によって異なる領域で変化する。すなわち、フェライト量7~10%、15~18%、21~24%に対して、それぞれ-2.3~-2.8μV/°C、-2.0~-2.6μV/°C、-1.5~-2.3μV/°Cの領域で変化している。このことから、フェライト量に応じて、熱起電力から衝撃値の推定が誤差約100J/cm<sup>2</sup>で可能である。

以上のことから、PWRの1次冷却材管等に使用される鑄造2相ステンレス鋼に対して、その時効温度に係らず、おおよそのフェライト量に応じて、熱起電力の測定により、シャルピ衝撃値の推定が可能である。

#### 4. おわりに

鑄造2相ステンレス鋼の熱時効に伴う材料変化を非破壊的に評価するために、熱起電力法により、熱時効させた供試体について測定を行い、シャルピ衝撃値と熱起電力の関係を検討した。以下に得られた主な結果を示す。

- (1) 熱時効に伴い熱起電力は増加し、フェライト量が多いほど、その増加割合は大きく、時効温度が高いほど短い時効時間で熱起電力の増加が開始する。
- (2) 熱時効によるフェライト相内の相分離に伴うCr濃度変調による衝撃値低下および熱起電力上昇により、衝撃値の低下が、熱起電力の増加として現れる。

(3) 同じフェライト量では熱起電力と衝撃値の関係は、時効温度によらず、同じである。

(4) 衝撃値について、熱時効が始まる領域では、誤差約100J/cm<sup>2</sup>で推定可能である。

これらの結果から、PWRの1次冷却材管等に使用される鑄造2相ステンレス鋼に対して、その時効温度に係らず、おおよそのフェライト量に応じて、熱起電力の測定により、シャルピ衝撃値を誤差約100J/cm<sup>2</sup>で推定できる。

#### 文献

- (1) A.Trautwein, W.Gysel, "Influence of long-time aging of CF8 and CF8M cast stainless steel at temperatures between 300 and 500°C on impact toughness and structural properties", *Stainless Steel Casting*, ASTM STP, 165-189 (1982).
- (2) O.K. Chopra, "Estimation of mechanical properties of cast stainless steels during thermal aging in LWR systems", *SmiRT* 13, 349-354 (1995).
- (3) 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", までりあ, 35, 7, 747-752 (1996).
- (4) 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, 145-158(2000).
- (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(A編)*, 66, 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*, 19-23 April 1999, Tokyo, Japan, 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) 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).