

# 熱起電力による低合金鋼の照射劣化評価の可能性の検討

## A Feasibility Study of Evaluating Irradiation Embrittlement of Low Alloy Steel using Thermoelectric Power

永峯 和彦 (Kazuhiko Nagamine) \*<sup>1</sup>

上坊寺 克郎 (Katsuo Joubouji) \*<sup>1</sup>

**要約** 熱起電力を利用した低合金鋼の中性子照射脆化に対する非破壊評価の可能性を検討するため、Feを基にした低合金鋼を構成する元素 (C, Si, P, Ni, Cr, Mo, Cu, Mn) を単独で添加した2元モデル合金および複数添加した多元モデル合金の熱電能を測定し、その結果から、モデル合金の熱電能に対する各添加元素の濃度の影響度を求め、モデル合金の熱電能評価式を算出した。さらに、得られた評価式について低合金鋼を含む実用鋼の構成元素により検証した結果、CrとCまたはCrとSiが混在する場合の熱電能に対する影響度が、それぞれの元素が単独で存在する場合の影響度の重ね合わせのみでは再現できないことが確認された。そこで、CrとCまたはCrとSiが混在する場合の熱電能に対する影響度を、測定データをもとに評価し、その結果を補正項として式に追加した。補正を加えた評価式により実用鋼を構成する元素濃度から熱電能の測定値を再現できた。

**キーワード** 熱電能, 低合金鋼, 中性子照射脆化, 添加元素, 鉄系合金

**Abstract** To develop a non-destructive method using thermoelectric power for evaluating irradiation embrittlement of low alloy steel, an equation for predicting the effect of concentration of additional trace elements contained in low alloy steel on thermoelectric power was investigated using the measurements on binary alloys composed of iron and one of the additional elements as well as multi component alloys composed of iron and more than one of the additional elements. Further, the equation was verified against the measured results of carbon steel and chromium steel. It was found that the influence of adding chromium and another element such as carbon and silicon to iron on thermoelectric power was not reproduced by a simple summation of the inference of adding the individual elements separately. Therefore correction terms for the influence of mixture of chromium and other elements were introduced into the equation for predicting the influence of additional elements on thermoelectric power. Thus, the difference between thermoelectric power calculated on the basis of the chemical composition and the measured thermoelectric power became smaller in a mixture of chromium and another element due to the correction.

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

## 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延性脆性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<sup>(1)</sup>、あらかじめ炉内に装備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<sup>(2)-(4)</sup>。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<sup>(5)(6)</sup>。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<sup>(7)-(15)</sup>。その1つが熱起電力<sup>\*1</sup>を利用した非破壊評価法<sup>(12)-(15)</sup>であり、低合金鋼の熱電能(TEP)<sup>\*2</sup>が中性子照射に伴う材料劣化により敏感に変化することを利用する。

\*1 元(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)

平成17年度までの研究で、1次冷却材配管に用いられている鋳造2相ステンレス鋼の添加元素と熱起電力の関係について検討し、熱時効による材料劣化に伴う組織変化を熱起電力法にて評価する非破壊評価手法を開発している<sup>(16)</sup>。低合金鋼の中性子照射脆化による熱電能変化も組織変化が要因であるため、これについても熱起電力法による評価の可能性を調べた。

前報<sup>(17)</sup>では、添加元素の熱電能への影響を評価する式を提案し、これを用いて低合金鋼を含めた実用鋼（炭素鋼、クロムモリブデン鋼）の熱電能を評価したが、熱電能測定値を再現できなかった。本報では、実用鋼の添加元素では熱電能を再現できない要因を調査し、FeにCとCrまたはCrとSiが混在する場合の熱電能への相互影響の可能性が確認されたため、これについて検討を行い前報の検討内容も含めまとめて報告する。

図1に熱起電力測定の実験原理を示す。温度の異なる2つの銅製電極を金属材料の表面に押し当てると、2点間に温度差 $\Delta T$ が生じることに伴い、ゼーベック効果により電位差 $\Delta V$ が発生する。この $\Delta V$ と $\Delta T$ を測定することにより熱電能（TEP）を算出する。ここで、熱電能は $\Delta V/\Delta T$ と定義し、単位はV/°Cとなる。熱電能は材料組成に依存しているため、その関係が分かれば逆に熱電能変化から材料組成の変化を知ることができる。

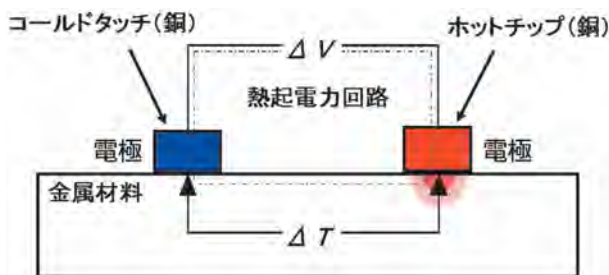


図1 熱起電力測定の実験原理

## 2. 評価手順

図2に評価式作成の手順を示す。

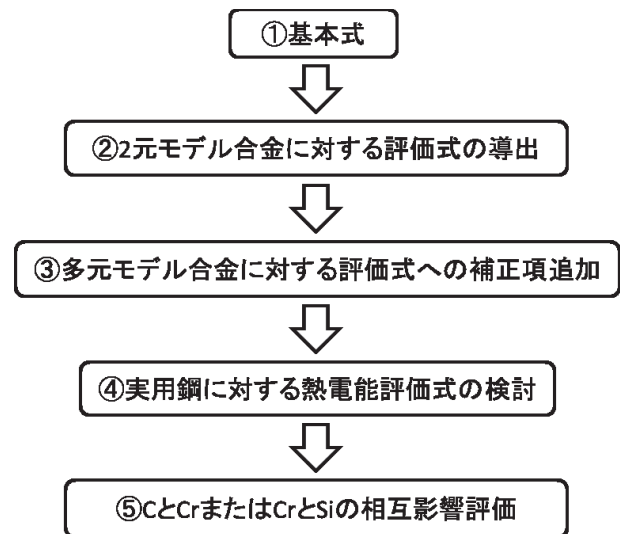


図2 元素による熱電能（TEP）の評価式作成の手順

### ① 基本式

Feを基にした低合金鋼の添加元素に対する熱電能の影響を定量的に評価するため、次のように合金の熱電能を求める計算の基本式を次のように作成した。

Gorter-Nordheim則<sup>(18)</sup>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、 $\rho$ 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%）、 $m$ は添加元素に対する熱電能の影響度である。計算式(1)を使用する場合に必要な合金の電気抵抗率 $\rho$ についてはMatthiessen則<sup>(19)</sup>を利用し、以下のよう表す。

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

ここで、 $\rho_0$ 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。

#### ※1：熱起電力

2種類の金属線を接続して閉回路をつくり接合点を異なる温度に保つと2つの接合点間に起電力が生じて電流が流れる。この現象をゼーベック効果(Seebeck effect)といい、このときの起電力を熱起電力(Thermoelectromotive force)と呼ぶ。

#### ※2：熱電能(TEP)

導電性の物質の両端に温度差をつけた時の1°Cあたりの熱起電力。(TEP:Thermoelectric Power)単位はV/°Cであるが起電力が小さいため通常 $\mu\text{V}/\text{°C}$ が用いられる。

## ② 2元モデル合金に対する評価式の導出

Feを基に低合金鋼の添加元素（C, Si, P, Ni, Cr, Mo, Cu, Mn）をそれぞれ単体で添加した2元モデル合金にて熱起電力測定を実施し、その結果に基づいて熱電能の影響度を算出した。

## ③ 多元モデル合金に対する評価式への補正項追加

Feを基に低合金鋼の添加元素を複数組み合わせた多元モデル合金によりMnとSi, NiおよびCuがそれぞれ混在するときの熱電能の相互影響が確認されたため、相互影響度を算出し評価式の補正項として追加した。

## ④ 実用鋼に対する熱電能評価式の検討

熱電能評価式の基になった2元モデル合金と多元モデル合金は、すべてC（炭素）濃度がほぼゼロであるが、低合金鋼を含めた実用鋼では相当量のCを含有するために、炭化物の混合の影響を表す項を含めた式に見直し、実用鋼の材料組成にあてはめたが熱電能の測定値を再現できなかつた。そこで、実用鋼とモデル合金の熱電能の測定結果を検討したところCとCrまたはCrとSiの混在に対する相互影響が確認された。

## ⑤ CとCrまたはCrとSiの相互影響評価

Fe-C-Crモデル合金およびFe-Cr-Siモデル合金を作成し熱電能の測定結果から相互影響度を算出し、新たな補正項として実用鋼の材料組成に対する熱電能評価式に追加した。

## 3. 実験方法

図3に熱起電力測定装置の外観を示す。熱起電力測定装置は、(1) コールドタッチとホットチップの温度および熱起電力を測定する測定部、(2) 温度制

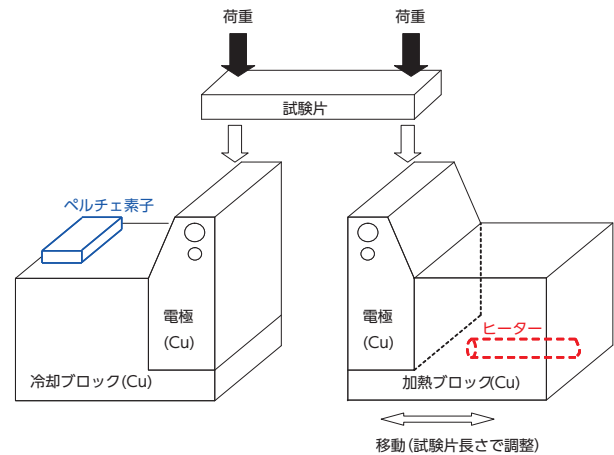


図4 測定部の電極の構成

御と測定値を表示しデータを転送する制御部、および(3) 測定データを表示し記録するノートパソコンから構成される。

図4に図3(1)測定部の電極の構成を示す。測定部は一定の温度差に制御された銅製の2つの電極であるコールドタッチとホットチップを装備し、測定金属の試験片（モデル合金）を約120Nの力で押し付ける。押付力は実験結果から熱起電力を安定して測定できる荷重値として選定した。本研究での試験片サイズは監視試験片を基準として厚み1mm、幅10mm、長さ55mmとしている。

制御部は2つの電極を個別に温度制御し、電極温度と熱起電力の測定値を表示するとともにデータをノートパソコンへ送信する。ノートパソコンは制御部より受信した測定値から熱電能の計算とデータの保存を行う。

測定中、ホットチップとコールドタッチの温度は一定に制御され、電極間の温度差 $\Delta T$ はコールドタッチとホットチップ電極の中にそれぞれ埋め込ま



(1) 測定部

(2) 制御部

(3) ノートパソコン

図3 熱起電力測定装置の外観

れた温度素子により、電位差  $\Delta V$  はホットチップとコールドタッチに接続した導線により測定する。そして、測定系内部で生じる試験片以外の電極と導線の温度勾配により発生する熱起電力を補正し、試験片の熱電能を算出する。なお、算出される熱電能値は電極である銅の熱起電力に対する相対値である。

熱電能は測定時の温度により変化するため、3パターンの温度条件（40℃と21℃、33℃と21℃、30℃と21℃）で熱電能を測定し、コールドタッチとホットチップの平均温度から、26.85℃（300K）での熱電能値に換算している。

300Kに換算する理由は、熱起電力測定装置でFe、Cr、Niの純金属試験片の熱起電力を測定し算出される300Kの熱電能値と、文献<sup>(24)</sup>に記載されているFe、Cr、Niの純金属の300Kにおける熱電能値が近似しており、測定した熱起電力が正しく熱電能値に換算されていると判断できることから、換算する温度の基準とした。

## 4. 評価式の検討

### 4.1 2元モデル合金による元素単体の影響度評価

Feを基に低合金鋼の添加元素（C、Si、P、Ni、Cr、Mo、Cu、Mn）をそれぞれ単体で添加した2元モデル合金を表1のとおり製作し、熱起電力測定の結果から基本式（1）（2）における添加元素毎の影響度を評価した。元素濃度は低合金鋼の組成濃度を包括するようにC：0.2wt%、0.4wt%、Si：0.3wt%、0.6wt%、1.0wt%、Mn：0.6wt%、1.0wt%、1.3wt%、1.5wt%、2.0wt%、P：0.02wt%、0.04wt%、0.1wt%、Ni：0.3wt%、0.6wt%、1.0wt%、Cr：0.3wt%、0.6wt%、Mo：0.3wt%、0.6wt%、1.0wt%、Cu：0.2wt%、0.5wt%とし、添加元素毎に濃度に対する係数を算出するために2～5通りの濃度とした。

表1 2元モデル合金の材料組成

| 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 | 0.30  | —    |
|       | FMo6  | 0.001      | 0.01  | <0.01 | <0.001 | —     | <0.01 | 0.61  | —    |
|       | FMo10 | 0.001      | 0.01  | <0.01 | <0.001 | —     | <0.01 | 1.00  | —    |
| 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 |



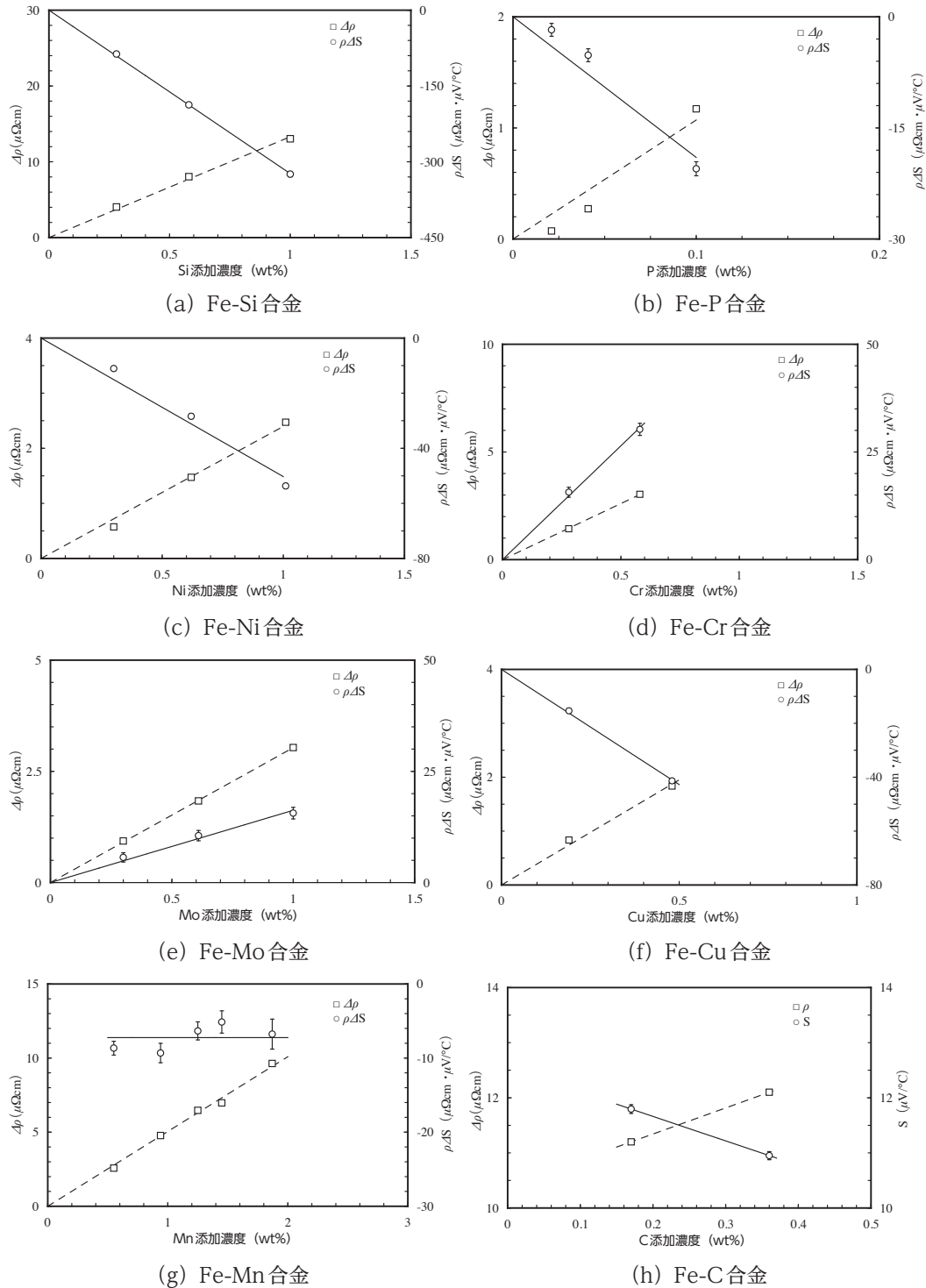


図5 2元モデル合金の測定計算結果

図5に添加元素濃度に対する $\rho\Delta S$  ( $=\rho(S - S_0)$ ) または $\Delta\rho$  ( $=\rho - \rho_0$ ) の関係を示す。 $\rho\Delta S$ は、合金の熱電能 $S$ を熱起電力測定装置の換算値で、Feの熱電能 $S_0$ を文献<sup>(23)</sup>から引用し、電気抵抗率 $\rho$ をモデル合金作成時の分析値を用いて基本式(1)により算出した。 $\Delta\rho$ は、電気抵抗率 $\rho$ をモデル合金作成時の分析値を用い、電気抵抗率 $\rho_0$ を文献<sup>(24)</sup>から引用

して基本式(2)により算出した。

なお、Fe-C合金についてはフェライト相に固溶するCの量は727℃において0.02wt%程度が最大でこれを超えると炭化物となり<sup>(20)</sup> Feの影響を殆ど受けなため、C濃度に対する合金の電気抵抗率 $\rho$ および合金の熱電能 $S$ の関係として示した。

図5から、Fe-Mn合金の $\rho\Delta S$ 以外については添

加元素の濃度  $c$  に比例することが確認できた。

2 元モデル合金の測定計算結果の図 5 (a)~(f) と基本式(1)(2)を用いて, Fe に各種元素を単体で添加した場合の元素毎の影響度 ( $k$ ,  $m$ ) を算出した。

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

Mn については, 測定計算結果の図 5 (g) から  $\Delta\rho$  は添加濃度に正比例したが,  $\rho\Delta S$  は明確な相関が確認できないことから, 測定データが存在する濃度範囲 (0.55~1.9wt%) において式(1)の右辺  $mc$  が一定値になると仮定し, その値に 5 点のデータの平均値を採用した。

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

C については濃度が 0.02wt% 以内とそれを超える場合で影響度を区別した。

C 濃度が 0.02wt% 以内の場合は文献<sup>(21)(22)</sup>より

$$\begin{aligned} k_c &= 30 \ (\mu \Omega \text{ cm/wt}\%) \\ m_c &= -517.5 \ (\mu \text{V} \cdot \mu \Omega \text{ cm}/^\circ\text{C} \cdot \text{wt}\%) \end{aligned}$$

C 濃度が 0.02wt% を超える場合は図 5 (f) の Fe-C 合金の測定結果より

$$\begin{aligned} k_c &= 4.74 \ (\mu \Omega \text{ cm/wt}\%) \\ m_c &= -4.45 \ (\mu \text{V} \cdot \mu \Omega \text{ cm}/^\circ\text{C} \cdot \text{wt}\%) \end{aligned}$$

2 元モデル合金の評価から算出した影響度を用いて, 低合金鋼の各添加元素に対する熱電能の影響度をまとめた下記の評価式を導出した。

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

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

ここで,  $\rho$  は合金の電気抵抗率 ( $\mu \Omega \text{ cm}$ )

$S$  は合金の熱電能 ( $\mu \text{V}/^\circ\text{C}$ )

$S_0$  は Fe の熱電能 ( $\mu \text{V}/^\circ\text{C}$ )

$i$  は添加元素 (C, Si, P, Ni, Cr, Mo, Cu, Mn)

$m_i$  は添加元素  $i$  の熱電能に対する影響度 (ただし Mn については一定値)

$c_i$  は Fe に溶けている添加元素  $i$  の濃度 (wt%)

$\rho_0$  は Fe の電気抵抗率 ( $\mu \Omega \text{ cm}$ )

$k_i$  は溶媒金属 Fe の電気抵抗率  $\rho_0$  に対する添加元素  $i$  の電気抵抗率影響度

なお,  $S_0$ ,  $\rho_0$  には文献<sup>(23)(24)</sup>より以下の値を使用した。

$S_0 = 13.17 \ (\mu \text{V}/^\circ\text{C})$  at  $26.85^\circ\text{C}$  (300K)

Cu に対する相対熱電能

$\rho_0 = 10.1 \ (\mu \Omega \text{ cm})$  at  $20^\circ\text{C}$ , 温度変化率:  $6.5 \times 10^{-3} \ (^\circ\text{C}^{-1})$

表 2 多元モデル合金の材料組成

| 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 |

## 4.2 多元モデル合金の測定データに基づく補正項の追加

Feを基にした低合金鋼の添加元素を複数組み合わせさせた多元モデル合金を表2のとおり製作し熱電能の影響度を検討した. 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<sup>(1)</sup>であるSi, Mn, Ni, Cuを対象とした. 低合金鋼の組成濃度を目標にSi:0.3wt%, Mn:1.25wt%, Ni:0.6wt%, Cu:0.2wt%として元素毎に固定し, 2~4種類が混在するように組み合わせさせた.

図6に多元モデル合金でのMnによる熱電能の影響を示す. 熱電能評価式(3)(4)にて多元モデル合金を評価すると, 図6に示すように熱電能の計算値が測定値と大きく異なる場合があった. いずれもMnを含む材料でありMnと添加元素のSi, NiおよびCuが混在する場合には添加元素が単独で存在するときより熱電能の計算値が大きくなることが分かった.

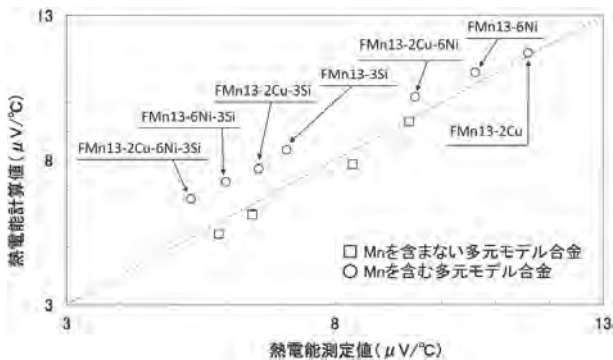


図6 多元モデル合金でのMnによる熱電能の影響

そこで, 以下のようにMnとSi, NiおよびCuの組み合わせを対象に相互影響度を算出し評価式に補正項として追加した.

多元モデル合金の熱電能の測定結果からMnとSi, NiおよびCuが混在するときの熱電能の相互影響度を算出した.

$$\begin{aligned} m_{Mn, Si} &= -90.3 \pm 4.4 \text{ (}\mu\text{V} \cdot \mu\Omega \text{cm}/\text{C} \cdot \text{wt}\% \text{)}^2 \\ m_{Mn, Ni} &= -13.3 \pm 1.9 \text{ (}\mu\text{V} \cdot \mu\Omega \text{cm}/\text{C} \cdot \text{wt}\% \text{)}^2 \\ m_{Mn, Cu} &= -8.77 \pm 5.83 \text{ (}\mu\text{V} \cdot \mu\Omega \text{cm}/\text{C} \cdot \text{wt}\% \text{)}^2 \end{aligned}$$

MnとSi, NiおよびCuが混在するときの相互影響度を補正項として, 低合金鋼の添加元素に対する熱電能の影響度の評価式(3)に追加し熱電能評価式(5)とした.

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

$$\rho - \rho_0 = \sum k_i c_i$$

ここで,  $j$ はMnと混在する元素(Si, Ni, Cu)

$m_{Mn-j}$ はMnと混在する元素 $j$ に対する熱電能の影響度

$c_{Mn}$ はMn濃度(wt%)

$c_j$ はMnと混在する元素 $j$ の濃度(wt%)

## 4.3 実用鋼での熱電能評価式の検討

低合金鋼の添加元素に対する熱電能の影響度の評価式を導出した2元モデル合金と多元モデル合金は, すべてC(炭素)濃度をほぼゼロに抑えたフェライト相の合金であったが, 実用鋼では相当量のCを含有するために, フェライト単相ではなく炭化物との混合組織となっている. このため, 実用鋼の添加元素に対する熱電能の計算においては熱電能評価式(5)では測定値を再現できない. そこで, 熱電能評価式(5)を炭化物の混合に対する熱電能の影響を表す項を追加し添加元素 $i$ の対象を見直して, 実用鋼の添加元素に対する熱電能評価式(6)とした.

$$\begin{cases} \rho_f(S_f - S_0) = \sum_i m_i c_i + \sum_{j=Si, Ni, Cu} m_{Mn-j} c_{Mn} c_j \\ S = S_f + h_{ca} c_{ca-C} \end{cases} \quad (6)$$

$\rho_f$ は実用鋼のフェライト相の電気抵抗率( $\mu\Omega \text{cm}$ )

$S_f$ は実用鋼のフェライト相の熱電能( $\mu\text{V}/\text{C}$ )

$i$ は添加元素(Si, P, Ni, Cr, Mo, Cu, Mn)

$h_{ca} c_{ca-C}$ は炭化物の混合に対する熱電能の影響を表す項である.  $h_{ca}$ は熱電能の影響度で $c_{ca-C}$ は炭化物に含まれるC濃度として, 影響度は濃度に比例すると仮定した.

フェライト相に固溶するCの量は727°Cにおいて0.02wt%程度が最大であることから, 実用鋼の熱電能の計算においては, フェライト相中にCは存在せず, 全量のCが炭化物に含まれると仮定し, 炭化物の混合に対する熱電能の影響度 $h_{ca}$ にはFe-C合金の測定結果より導出した値 $-4.45 \text{ (}\mu\text{V}/\text{C}/\text{wt}\%)$ を使用した. つぎに, 実用鋼の材料組成に対する熱電能評価式(6)の計算を行い, 熱電能の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

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       | 0.3  | 1.45 | 0.01  | 0.56 | 0.25 | 0.59 | 0.09 |
| (低合金鋼) A           | 0.25       | 0.25 | 1.2  | 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 | 0.5  | 0.16 |
| (炭素鋼) S45C         | 0.45       | 0.18 | 0.68 | 0.017 | 0.08 | 0.09 | 0.03 | 0.16 |
| (炭素鋼) S50C         | 0.5        | 0.17 | 0.64 | 0.02  | 0.07 | 0.06 | 0.03 | 0.13 |
| (クロム鋼) SCr420      | 0.22       | 0.27 | 0.8  | 0.018 | 0.04 | 1.13 | 0    | 0.09 |
| (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 |

\* (低合金鋼)のS, A, Bは熱処理の違いによる



図7 実用鋼の熱電能の計算値と測定値の比較

のクロム鋼, 1種類のクロムモリブデン鋼である。図7に実用鋼の熱電能の測定値と計算値との比較を示す。

図7中の破線は, MnとSi, NiおよびCuが混在するときの熱電能の相互影響を考慮しない場合の熱電能の計算値と測定値との関係である。

図7から低合金鋼は, MnとSi, NiおよびCuが混在するときの熱電能の相互影響を考慮すると熱電能の計算値が測定値を近似で再現するが, クロム鋼およびクロムモリブデン鋼では相互影響を考慮しても計算値が測定値を十分に再現せず, 炭素鋼では逆に相互影響を考慮すると測定値の再現性が低下することから, 実用鋼ではMnとSi, NiおよびCuが混在するときの熱電能の相互影響以外に, 添加元素の混在の影響があると考えられる。

表4にFeと低合金鋼の添加元素*i*のうち2種類(*i*<sub>1</sub>, *i*<sub>2</sub>)の組み合わせに対する熱電能の相互影響の検討状況を示す。

#### 4.4 CとCrまたはCrとSiの相互影響の評価

ここでは実用鋼の材料組成に対する熱電能の評価式を検証し, 必要なFe-C-Crモデル合金およびFe-

表4 Feと添加元素*i*の2種類の組み合わせに対する相互影響の検討状況

| Fe + <i>i</i> <sub>1</sub> + <i>i</i> <sub>2</sub> |    | <i>i</i> <sub>1</sub> |    |    |   |    |    |    |    |
|--|----|-----------------------|----|----|---|----|----|----|----|
|  |    | Si                    | Si | Mn | P | Ni | Cr | Mo | Cu |
| <i>i</i> <sub>2</sub>                              | Cu |                       | ○  | ○  |   | ○  |    |    |    |
|  | Mo |                       |    |    |   |    |    |    |    |
|  | Cr | △                     | △  |    |   |    |    |    |    |
|  | Ni |                       | ○  | ○  |   |    |    |    |    |
|  | P  |                       |    |    |   |    |    |    |    |
|  | Mn |                       | ○  |    |   |    |    |    |    |
|  | Si |                       |    |    |   |    |    |    |    |
|  | C  |                       |    |    |   |    |    |    |    |

○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のSi, Mn, Ni, Cuについて検討した。  
△は本報にて検討する添加元素の組み合わせである。

Cr-Siモデル合金を製作して, 熱電能の測定結果により相互影響度を算出し実用鋼の材料組成に対する熱電能の評価式を検討した。

#### 4.4.1 モデル合金の選定

既存の実用鋼 (S15C, S25C, S45C, SCr420) にて熱電能の評価式を検討し, 製作するモデル合金の元素と濃度を選定した。

##### (1) 実用鋼に対する熱電能の評価式の検討

表5に実用鋼の材料組成を, 図8に実用鋼の熱電能の計算値と測定値との比較を示す。図8から, 実用鋼のC濃度が変化した場合 (S15C, S25C, S45C) は計算値と測定値の差が小さいが, C濃度が同一でCr: 1.0wt%が増加 (S25C → SCr420) した材料組成では計算値が大きくなり測定値を再現できないことから, CとCr: 1.0wt%が混在することによる熱電能の相互影響が考えられる。



表5 実用鋼の材料組成

| 材料            | 化学成分 (wt%) |       |       |       |       |       |       |       |
|---------------|------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|               | C          | Si    | Mn    | P     | Ni    | Cr    | Mo    | Cu    |
| (炭素鋼) S15C    | 0.14       | 0.202 | 0.474 | 0.013 | 0.036 | 0.021 | 0.011 | 0.008 |
| (炭素鋼) S25C    | 0.23       | 0.204 | 0.45  | 0.027 | 0.102 | 0.118 | 0.024 | 0.201 |
| (炭素鋼) S45C    | 0.43       | 0.179 | 0.548 | 0.022 | 0.084 | 0.069 | 0.024 | 0.154 |
| (クロム鋼) SCr420 | 0.22       | 0.27  | 0.8   | 0.018 | 0.04  | 1.13  | -     | 0.09  |

表6 実用鋼SCr420とモデル合金の材料組成

| 材料            | 化学成分 (wt%) |       |       |       |      |      |    |      |
|---------------|------------|-------|-------|-------|------|------|----|------|
|               | C          | Si    | Mn    | P     | Ni   | Cr   | Mo | Cu   |
| FCr10         | 0.001      | <0.01 | <0.01 | 0.001 | 0    | 0.95 | 0  | 0    |
| Fe-3Si-10Cr   | 0.001      | 0.27  | <0.01 | 0.001 | 0    | 0.99 | 0  | 0    |
| FMn7-3Si-10Cr | 0.001      | 0.27  | 0.65  | 0.002 | 0    | 0.99 | 0  | 0    |
| (クロム鋼) SCr420 | 0.22       | 0.27  | 0.8   | 0.018 | 0.04 | 1.13 | 0  | 0.09 |
| FMn7-3Si      | 0.001      | 0.28  | 0.62  | 0.002 | 0    | 0    | 0  | 0    |

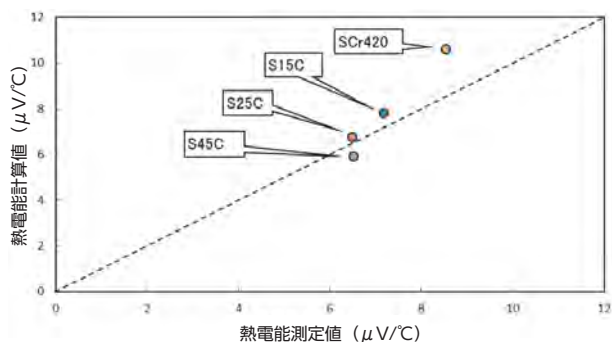


図8 実用鋼の熱電能計算値と測定値の比較

表6に実用鋼SCr420とモデル合金の材料組成を、図9に実用鋼SCr420とモデル合金の熱電能の測定値と計算値との比較を示す。表6のモデル合金は、実用鋼SCr420の材料組成による熱電能の影響を確認するため、元素濃度が同一で材料組成が異なる4種類とした。図9からFeとCr:1.0wt%の合金にSiが添加されると計算値が大きくなる。また、Fe-Mn:0.7wt%-Si:0.3wt%-Cr:1.0wt%合金にC:0.22wt%を添加した組成である実用鋼SCr420では差が広がる。さらに、実用鋼SCr420にCとCrが添加されていない材料組成であるFe-Mn:0.7wt%-Si:0.3wt%合金では差が無くなることから、Cr:1.0wt%とSiまたはCとCr:1.0wt%の混在に対する熱電能の相互影響が考えられる。

図8、図9の結果から、CとCr:1.0wt%またはCr:1.0wt%とSiが混在するときに熱電能の計算値が測定値より大きくなることから、CとCrまたはCrとSiの混在に対する熱電能の影響があると考え

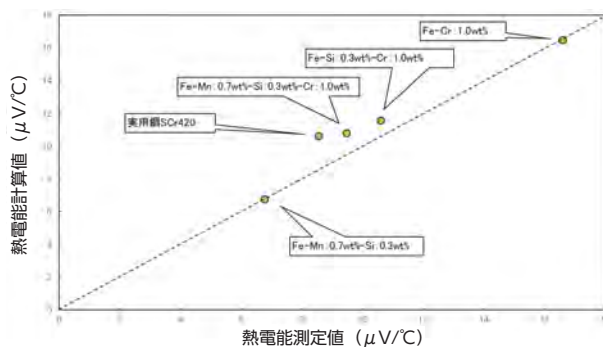


図9 実用鋼SCr420とモデル合金の熱電能測定値と計算値の比較

られる。これを検討するため実用鋼の組成濃度を目標とした3元モデル合金を作成した。

(2) Fe-C-Crモデル合金の製作

Feを基にCとCrの元素を添加したFe-C-Crモデル合金は、実用鋼の添加濃度を目標に、C:0.15wt%, 0.25wt%, 0.45wt%, Cr:0.3wt%, 0.5wt%, 1.0wt%とし、これらを組み合わせ表7に示すとおり9種類を製作した。

(3) Fe-Cr-Siモデル合金の製作

Feを基にCrとSiの元素を添加したFe-Cr-Siモデル合金は、実用鋼の添加濃度を目標に、Cr:1.0wt%, Si:0.3wt%, 0.6wt%, 1.0wt%とし、これらを組み合わせ表8に示すとおり3種類を作成した。

表7 Fe-C-Crモデル合金の材料組成

| 材料        | 化学成分 (wt%) |       |       |        |    |      |    |    |
|-----------|------------|-------|-------|--------|----|------|----|----|
|           | C          | Si    | Mn    | P      | Ni | Cr   | Mo | Cu |
| FeC15Cr3  | 0.16       | <0.01 | <0.01 | <0.001 | —  | 0.31 | —  | —  |
| FeC15Cr5  | 0.16       | <0.01 | <0.01 | <0.001 | —  | 0.51 | —  | —  |
| FeC15Cr10 | 0.16       | <0.01 | <0.01 | <0.001 | —  | 1.01 | —  | —  |
| FeC25Cr3  | 0.25       | <0.01 | <0.01 | <0.001 | —  | 0.31 | —  | —  |
| FeC25Cr5  | 0.25       | <0.01 | <0.01 | <0.001 | —  | 0.50 | —  | —  |
| FeC25Cr10 | 0.25       | <0.01 | <0.01 | <0.001 | —  | 1.01 | —  | —  |
| FeC45Cr3  | 0.46       | <0.01 | <0.01 | <0.001 | —  | 0.31 | —  | —  |
| FeC45Cr5  | 0.46       | <0.01 | <0.01 | <0.001 | —  | 0.51 | —  | —  |
| FeC45Cr10 | 0.46       | <0.01 | <0.01 | <0.001 | —  | 1.01 | —  | —  |

表8 Fe-Cr-Siモデル合金の材料組成

| 材料         | 化学成分 (wt%) |      |       |       |    |      |    |    |
|------------|------------|------|-------|-------|----|------|----|----|
|            | C          | Si   | Mn    | P     | Ni | Cr   | Mo | Cu |
| FeCr10Si3  | 0.001      | 0.27 | <0.01 | 0.001 | —  | 0.99 | —  | —  |
| FeCr10Si6  | <0.01      | 0.57 | <0.01 | 0.001 | —  | 1    | —  | —  |
| FeCr10Si10 | 0.001      | 0.98 | <0.01 | 0.001 | —  | 1    | —  | —  |

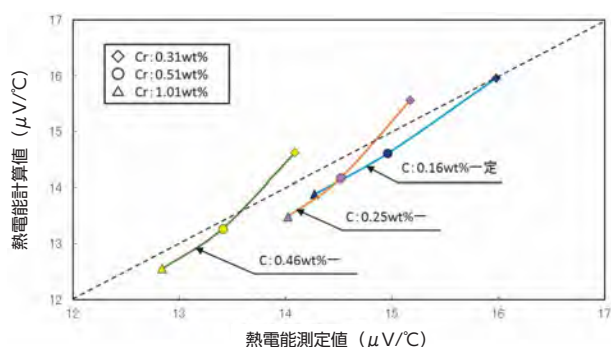


図10 Fe-C-Crモデル合金のC濃度一定での熱電能の測定値と計算値との比較

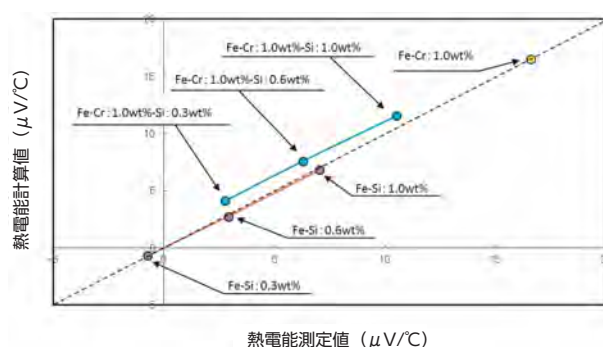


図11 Fe-Cr-Si合金の熱電能の測定値と計算値との比較

#### 4.4.2 測定結果

##### (1) Fe-C-Crモデル合金の結果

図10にFe-C-Crモデル合金のC濃度一定での熱電能の測定値と計算値との比較を示す。図10からC濃度一定でCr : 0.3wt%では測定値より計算値が大きい傾向にあり, Cr : 1.0wt%では測定値より計算値が小さくなる。2元モデル合金のFe-CとFe-Crでは見られないCとCrの混合による相互影響が, 測定誤差を考慮しても熱電能の測定値と計算値の有意な差として現れている。

##### (2) Fe-Cr-Siモデル合金の結果

図11にFe-Cr-Siモデル合金と既存の2元モデル合金のFe-Si : 0.3wt% , 0.6wt% , 1.0wt% , Fe-Cr :

1.0wt%-Si : 0.3wt% , 0.6wt% , 1.0wt%の熱電能の測定値と計算値との比較を示す。図11からFeにCr : 1.0wt%とSiが混在すると測定値より計算値が大きくなる。2元モデル合金のFe-CrとFe-Siでは見られないCrとSiの混合による相互影響が, 測定誤差を考慮しても熱電能の測定値と計算値の有意な差として現れている。

#### 4.4.3 評価式の検討

##### (1) Fe-C-Crモデル合金

4.2 項のMnとSi, NiおよびCuの混在に対する熱電能の相互影響と同様に, FeにCとCrの混在に対する熱電能の相互影響を, 熱電能評価式(6)の第1式に補正項として追加した。

$$\rho_f(S_f - S_0) = \sum_i m_i c_i + \sum_{j=Si, Ni, Cu} m_{Mn\_j} c_{Mn} c_j + \boxed{m_{c\_Cr} c_c c_{Cr}} \quad (7-1)$$

ここで、 $m_{c\_Cr}$  はCとCrの混在に対する熱電能の相互影響度

$c_c$  は C濃度 (wt%)

$c_{Cr}$  はCr濃度 (wt%)

CとCrが混在するFe-C-Crモデル合金を含めた多元モデル合金の熱電能の測定結果からCとCrの混在に対する熱電能の相互影響度を算出した。

$$m_{c\_Cr} = -100 \pm 4.68 (\mu V \cdot \mu \Omega \text{ cm} / ^\circ\text{C} \cdot \text{wt}\%)^2$$

(2) Fe-Cr-Siモデル合金

4.4.3.(1)項と同様に、FeにCrとSiの混在に対する熱電能の相互影響を、熱電能評価式(6)の第1式に補正項として追加した。

$$\rho_f(S_f - S_0) = \sum_i m_i c_i + \sum_{j=Si, Ni, Cu} m_{Mn\_j} c_{Mn} c_j + \boxed{m_{Cr\_Si} c_{Cr} c_{Si}} \quad (7-2)$$

ここで、 $m_{Cr\_Si}$  はCrとSiの混在に対する熱電能の相互影響度

$c_{Cr}$  はCr濃度 (wt%)

$c_{Si}$  はSi濃度 (wt%)

CrとSiが混在するFe-Cr-Siモデル合金を含めた2元モデル合金と多元モデル合金の熱電能の測定結果からCrとSiの混在に対する熱電能の相互影響度を算出した。

$$m_{Cr\_Si} = 43.26 \pm 1.58 (\mu V \cdot \mu \Omega \text{ cm} / ^\circ\text{C} \cdot \text{wt}\%)^2$$

4.4.4 熱電能の評価式の検証

図12に熱電能評価式のCとCrの相互影響の有無による実用鋼の熱電能の測定値と計算値の比較を示す。熱電能評価式(7-1)の検証のため実用鋼 (S25C,

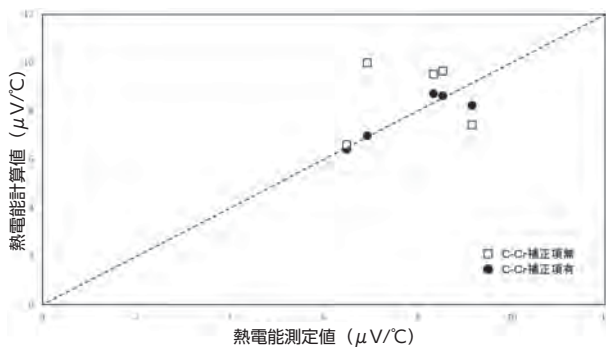


図12 CとCr補正項の有無による熱電能の測定値と計算値の比較

SCr420, SCM420, SCM440, SNCM220) の材料組成に対する熱電能を計算し、測定値に近似した値が得られたことで評価式が妥当であることを確認した。

図13に熱電能評価式のCrとSiの相互影響の有無による実用鋼とモデル合金の熱電能の測定値と計算値の比較を示す。熱電能評価式(7-2)の検証のため実用鋼 (SCr420, SCM420, SCM440, SNCM220) とFe-Cr-Siモデル合金の材料組成に対する熱電能を計算し、測定値に近似した値が得られたことで評価式が妥当であることを確認した。

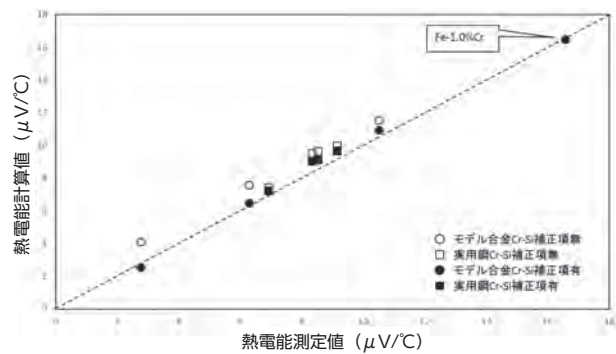


図13 CrとSi補正項の有無による熱電能の測定値と計算値の比較

実用鋼の添加元素に対する熱電能評価式は式(7-1)(7-2)をまとめた下記の式(8)となる。

$$\begin{cases} \rho_f(S_f - S_0) = \sum_i m_i c_i + \sum_{j=Si, Ni, Cu} m_{Mn\_j} c_{Mn} c_j + m_{c\_Cr} c_c c_{Cr} + m_{c\_Si} c_c c_{Si} \\ S = S_f + h_{ca} c_{ca\_C} \end{cases} \quad (8)$$

図14に熱電能評価式のCとCrおよびCrとSiの相互影響の補正項の有無による実用鋼の熱電能の測定値と計算値の比較を示す。熱電能評価式(8)の検証のため実用鋼 (S25C, SCr420, SCM420, SCM440, SNCM220, 低合金鋼) の材料組成に対

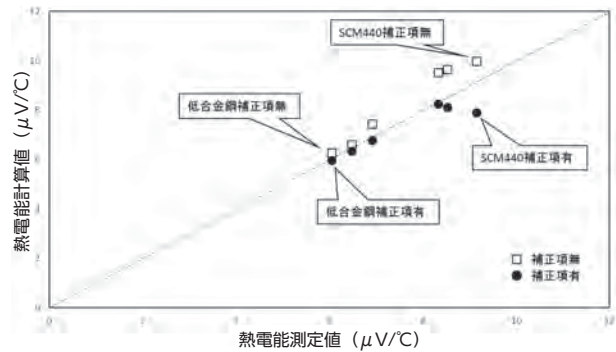


図14 熱電能評価式(8)の補正項の有無による実用鋼の熱電能の比較

する熱電能を計算して測定値と比較し、SCM440以外は測定値に近似した値が得られた。SCM440については補正項の有にて熱電能の計算値が測定値よりも小さく再現性が悪くなっており、他の添加元素の混在による影響が考えられる。

## 5. まとめ

低合金鋼に含有される添加元素による熱電能 (TEP) の影響度を考慮した熱電能評価式による実用鋼の材料組成での評価において、相互影響のある Mn と Si, Ni および Cu 以外の元素で C と Cr または Cr と Si が混在する場合の評価式への影響を検討した。その結果、新たに C と Cr または Cr と Si の相互影響度を補正項として評価式に追加することにより、SCM440 を除く実用鋼の材料組成で熱電能の計算値が測定値を再現できることを確認した。

実用鋼 SCM440 については、まだ確認されていない他の元素との組み合わせによる熱電能の相互影響が考えられるため、継続して元素の混在に対する熱電能への影響の検討が必要である。

## 6. 今後の課題

実機の中性子照射脆化した監視試験片の熱起電力測定による照射量と熱起電力の関係を調査し、照射監視試験片の分析組成による熱電能評価式の検証が必要である。

## 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,” INSS MONOGRAPHS No.1 2001, p.1.
- (2) (社) 日本電気協会, 原子炉構造材の監視試験方法の概要, JEAC4201-2007 (2007).
- (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-0507-04 (2011).
- (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, vol.52, No.5, May 2003 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, vol.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, “Nondestructive characterization of RPV steel ageing parameters by thermoelectric power measurement.” *Сборник докладов седьмой Российской конференции по реакторному материаловедению*, 8-24 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, Nuclear Engineering and Design 235 (2005).
- (16) 上坊寺克郎, “2 相ステンレス鋼の熱起電力に及ぼす添加元素の影響,” INSS JOURNAL Vol.12, pp.280-289 (2005)
- (17) 上坊寺克郎, “Fe 系合金の熱電能と材料組成の関係,” INSS JOURNAL Vol.18, pp.228-236 (2011).
- (18) 日本金属学会, 金属物性基礎講座 4 金属電子論 I, 丸善, pp.141-143 (1984).
- (19) 黒沢達美, 電流と電気伝導, 共立出版, pp.31-35 (1994).
- (20) 日本金属学会編, 鉄鋼材料, 日本金属学会, p.16 (1985).
- (21) Y.Meyzaud, P.Parniere, Men Sci Rev Met 71 pp.415-422 (1974).
- (22) V.Massardier, E.Le Patezour, M.Soler, J.Merlin Metall Trans A 36A pp.1745-1755



(2005).

- (23) D.M. Rowe, CRC handbook of thermoelectrics, CRC Press LLC, p.390 (1995).
- (24) 日本金属学会編, 金属データブック 改訂第4版, 丸善, p.13 (2004).