

## 2相ステンレス鋼の熱起電力に及ぼす添加元素の影響

### Influence of Additional Elements on Thermoelectric Power of Cast Duplex Stainless Steel

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。これまでの研究により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、熱時効に伴うCr濃度変動を模擬したモデルから計算した熱起電力が実際の熱起電力の変化と定性的に一致することが分かっている。しかし、定量的な一致は見られず、その要因の一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, Si, Mn, Moの熱起電力に対する影響について実験的に検討した。まず、Fe, CrおよびNiから成る3元モデル合金材およびそれに不純物としてC, Si, MnとMoの内の1元素を添加した4元モデル合金材の測定結果から、熱起電力に対するそれら不純物元素の影響を評価した。その結果、C, SiとMnの添加は熱起電力を負の方向へ変動させ、Moの添加はそれを正の方向へ変動させることが分かった。さらに、3元モデル合金材と4元モデル合金材の測定結果から算出した各元素の影響と化学組成から計算したステンレス鋼の熱起電力が測定値に近づくことを確認した。

**キーワード** 鑄造2相ステンレス鋼, 熱時効, 熱起電力, 炭素, 珪素, マンガン, モリブデン

**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 calculated from a model which simulates Cr concentration fluctuation was qualitatively corresponding to the change in measured TEP. But the TEP calculated from this model is different from the measured TEP. 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, Si, Mn, and Mo contained in stainless steel on TEP was investigated experimentally from the measurement results of Fe-Cr-Ni ternary alloys and Fe-Cr-Ni alloys containing one element of C, Si, Mn, and Mo. It was found that the addition of C, Si, and Mn changed TEP in a negative direction and addition of Mo changed TEP in a positive direction. In addition, calculated TEP of stainless steel from its chemical composition and the influence of C, Si, Mn and Mo based on the measurement results of model alloys became close to measured TEP.

**Keywords** cast duplex stainless steel, thermal aging, thermoelectric power, carbon, silicon, manganese, molybdenum

## 1. はじめに

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で使用されている鑄造2相ステンレス鋼の機械的特性は、300℃～450℃の高温に長期間さらされると熱時効によって劣化する<sup>(1)(2)</sup>。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では、フェライト相内でスピノーダル分解による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リッチ相が生成し、これによりフェライト相の硬さが上昇し、

\* (株)原子力安全システム研究所 技術システム研究所

靱性が低下すると考えられている<sup>(1)(3)(4)</sup>。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、この材料の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<sup>(5)</sup>では、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<sup>(7)</sup>、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<sup>(8)</sup>。

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内の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内のCr濃度の発生頻度を組み合わせて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ほど、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  $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$ 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<sup>(9)(10)</sup>。

本研究では、まず、こうした研究で挙げられたステンレス鋼に含まれる不純物元素の熱起電力に対する影響について検討した。既報<sup>(11)</sup>によりP、Sが影響しないことが分かっているので、今回対象としたのはC、Si、MnとMoの4元素である。そこで、Fe、CrおよびNiから成る3元モデル合金材とFe、CrおよびNiにC、Si、MnとMoの内の1元素を添加した4元モデル合金材試料を作成し、それぞれについて測定を行い、それらの測定結果の比較から熱起電力に対するC、Si、MnとMoの影響を評価し、熱起電力に対する影響の添加元素間の違いについて考察した。また、各添加元素の熱起電力に対する影響をもとにして、実際のステンレス鋼の熱起電力を計算した。

## 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、それを模擬する3元モデル合金材と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。

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

#### 2.1.1 3元モデル合金材

3元モデル合金材は、2相ステンレス鋼の主要元素であるFe、CrおよびNiの部分を模擬するため、70 wt% Fe-20 wt% Cr-10 wt% Niの化学組成を目標値とし、4種類(M0-1、M0-2、10Ni Cr2、100Ni Cr200)製作した。この内、M0-1を除く合金材については、熱起電力測定用の平板試験片と抵抗率測定用の角柱試験片の2種類を用意した。

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の鑄塊とし、第2段階の溶解で75×95×20mmの鑄塊にした。固溶化熱処理では、1,100°Cで1時間保持し、水冷した。

#### 2.1.2 4元モデル合金材

4元モデル合金材は、2相ステンレス鋼に少量含まれる不純物元素成分を模擬するために製作した。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(目標組成は70 wt% Fe-20 wt% Cr-10 wt% Ni)の製作と対象とする元素(C、Si、Mn、Moの内の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180×140×310mmの鑄塊とし、熱間鍛造により50×60×500mmの寸法のを3個成形した後、機械加工で切斷・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。ただし、C0は4元モデル合金母材にあたり、実質、Fe-Cr-Ni 3元モデル合金材と同等である。Siを添加したFe-Cr-Ni-Si 4元モデル合金材はSi1, Si2, Si3およびSi4の4種類で、Siの濃度は0.49~2.01wt%の範囲にある。Mnを添加したFe-Cr-Ni-Mn 4元モデル合金材はMn1, Mn2, Mn3およびMn4の4種類で、Mnの濃度は0.40~1.47wt%の範囲にある。Moを添加したFe-Cr-Ni-Mo 4元モデル合金材はMo1, Mo2, Mo3, Mo4およびMo5の5種類で、Moの濃度は0.99~2.89wt%の範囲にある。表3に4元モデル合金材に添加したC, Si, Mn, Moの濃度を示す。各合金材について、熱起電力測定用の平板試験片と抵抗率測定用の角柱試験片の2種類を用意した。なお、4元モデル合金材を10%しゅう酸でエッチングした後SEM(日立製S-2460N)で観察した写真を図1~4に示す。図5には、2相ステンレス鋼(フェライト量21.3%)の場合の写真を示す。写真中で島状になっている部分がフェライト相であり、それを除く部分はオーステナイト相である。フェライト量はC4, Mn4, Si4, Mo5の順に大きく、フェライト相はフェライト量が大きいと連続的に存在している。

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, Si, Mn, Moの濃度

名称	C濃度 (wt%)	名称	Si濃度 (wt%)
C0	0.002	Si1	0.49
C1	0.016	Si2	0.96
C2	0.026	Si3	1.51
C3	0.075	Si4	2.01
C4	0.12		

名称	Mn濃度 (wt%)	名称	Mo濃度 (wt%)
Mn1	0.40	Mo1	0.99
Mn2	0.78	Mo2	1.49
Mn3	1.19	Mo3	1.97
Mn4	1.47	Mo4	2.29
		Mo5	2.89

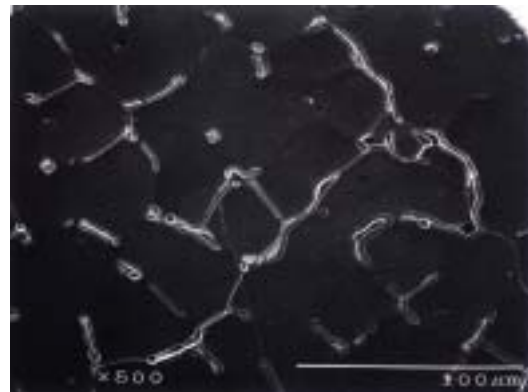


図1 4元モデル合金材C4のSEM観察

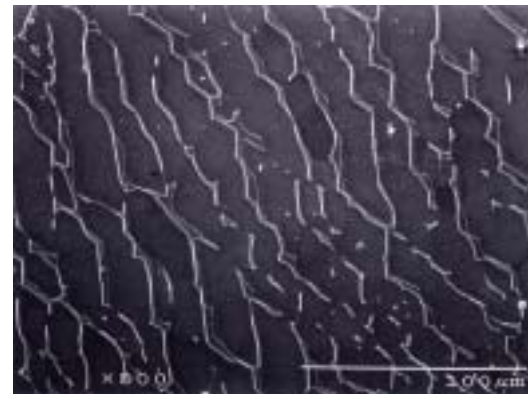


図2 4元モデル合金材Si4のSEM観察



図3 4元モデル合金材Mn4のSEM観察



図4 4元モデル合金材Mo5のSEM観察

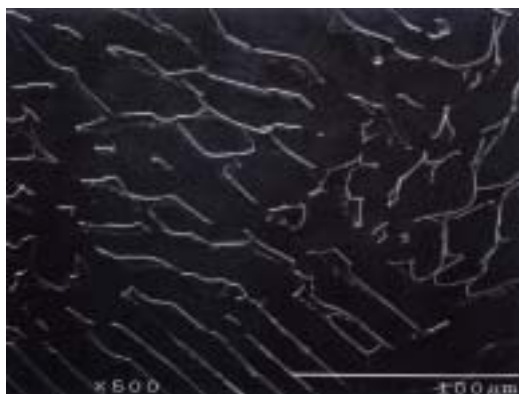


図5 2相ステンレス鋼（フェライト量21.3%）のSEM観察

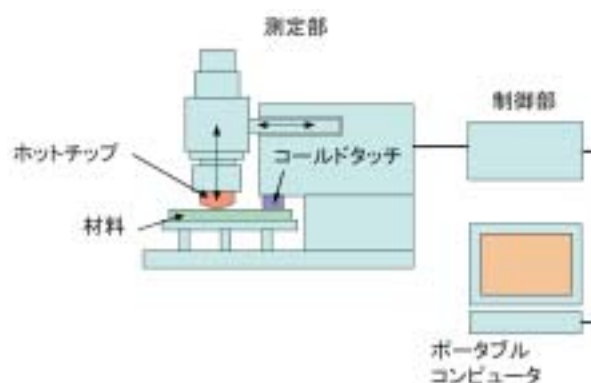


図7 使用した熱起電力測定装置（河口の<sup>7)</sup>）

## 2.2 測定方法

### 2.2.1 熱起電力測定装置

図6に示すように温度の異なる2つ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 (thermoelectric power, TEP) は、 $\Delta V / \Delta T$ で定義され、 $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$ で表される。

本研究で用いた熱起電力測定装置<sup>7)</sup>を図7に示す。2つの電極（ホットチップとコールドタッチ）には銅を使用している。測定中、ホットチップは $40^\circ\text{C}$ に保持された状態で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、常温すなわち材料表面の温度とほぼ等しくなっている。2点間の温度差 $\Delta T$ を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検出し、電位差 $\Delta V$ を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 $20^\circ\text{C}$ である時の値に換算している。

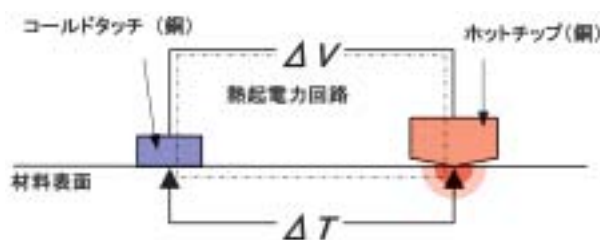


図6 熱起電力測定の原理

### 2.2.2 測定の方法

平板試験片では、図8に示すように4行3列の格子線を引き、その交点付近（各試験片につき12箇所）で熱起電力とフェライト量の測定を実施した。このように測定を実施したのは、測定位置によりフェライト量に違いが見られる場合があったためである。熱起電力については、前節の装置を使用して各点につき10秒間（サンプリング周期1 Hz）の測定を行い、これら12箇所の測定値の平均を当該試験片の熱起電力と定義した。なお、装置の制約から各列の測定毎にコールドタッチ位置を変更している。フェライト量については、フェライトスコープ（Helmut Fischer製MP-30）を使用して各点につき10回の測定を行い、これら12箇所の測定値の平均を当該試験片のフェライト量と定義した。但し、M0-1については試験片寸法の関係から測定は12箇所ではなく、6箇所である。角柱試験片のフェライト量については、図9に示すように長手方向の4面をそれぞれ5つの領域に分け、各領域につき10回の測定を行い、これら4(面)×5(領域/面)の計20領域の測定値の平均を当該試験片の

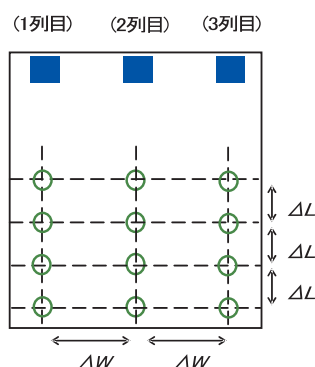


図8 平板試験片の熱起電力とフェライト量の測定位置 ( $\Delta W=19\text{mm}$ ,  $\Delta L=10\text{mm}$ ; ■は各列での測定時の熱起電力装置のコールドタッチ位置)

フェライト量と定義した。抵抗率については、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、住友金属製電気抵抗測定装置を使用して、4端子法により室温での抵抗率が測定された。

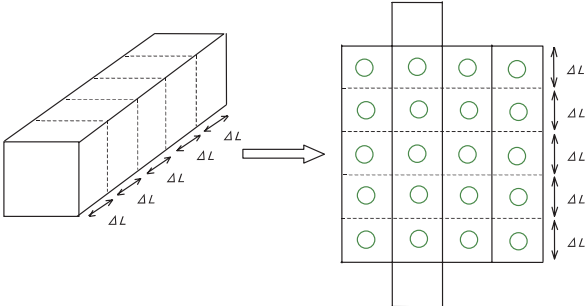


図9 角柱試験片のフェライト量の測定位置 (右図は、展開図:  $\Delta L=10\sim 12\text{mm}$ )

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 熱起電力の計算式

2相ステンレス鋼の熱起電力に対する添加元素の影響を定量的に評価するため、始めに、化学組成から熱起電力を評価する計算式を定義する。計算式の定義に当たり考慮すべきこととして2点があり、1点目はその名の通り、2相(フェライト相とオーステナイト相)が混合していることである。2点目は、純金属ではなくて、複数の元素を含んだ合金ということである。

永倉<sup>(12)</sup>は、2相混合状態の合金の熱起電力の挙動について、図10のように相Iと相IIの混合物が並列結合しているとみなすと実験によく近似しており、相Iと相IIの占める容積と全容積の比をそれぞれ $X_I$ と $X_{II}$ とし、相I、相IIおよびそれらの混合状態の合金の抵抗率をそれぞれ $\rho_I, \rho_{II}, \rho$ 、熱起電力を $S_I, S_{II}, S$ とすると、

$$S = \rho \left( X_I \frac{S_I}{\rho_I} + X_{II} \frac{S_{II}}{\rho_{II}} \right) \quad (1)$$

と表されることを報告している。なお、上式中では2相混合状態の抵抗率が必要になるが、2相混合状態の伝導度 $\sigma$ は、

$$\sigma = \sigma_I \left[ 1 + \frac{X_{II}}{(1-X_{II})/3 + 1/(\sigma_{II}/\sigma_I - 1)} \right] \quad (2)$$

と表すことができるので<sup>(13)</sup>、 $\sigma = 1/\rho$ 、 $\sigma_I = 1/\rho_I$ 、 $\sigma_{II} = 1/\rho_{II}$ として整理すると、

$$\rho = \rho_I \frac{X_{II}(\rho_{II} - \rho_I) + 2\rho_{II} + \rho_I}{2X_{II}(\rho_I - \rho_{II}) + 2\rho_{II} + \rho_I} \quad (3)$$

が得られる。

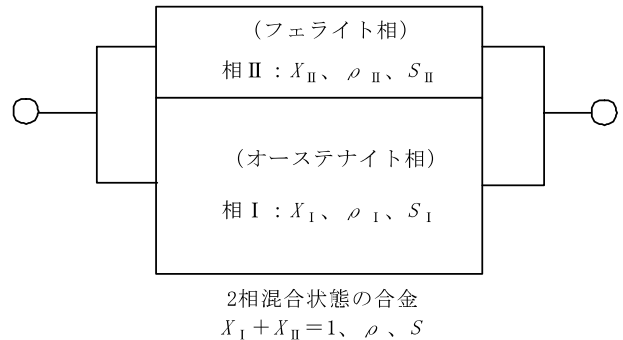


図10 2相混合状態の合金のイメージ図 (永倉<sup>(10)</sup>)

2点目については、2相ステンレス鋼中の各元素の含有量から、「マトリックス部分 (Fe, Cr, Ni)」と「添加元素部分 (C, Si, Mn, Mo)」の二つに分類し、前者は70wt% Fe - 20wt% Cr - 10wt% Niの組成で模擬する。後者は、Mattissen則<sup>(14)</sup>とGorter-Nordheim則<sup>(15)</sup>を利用して評価する。抵抗率に対する添加の影響はMattissen則から、

$$\rho = \rho_0 + k_i c_i \quad (4)$$

とおける。ここで、 $\rho$ は合金の抵抗率、 $\rho_0$ は添加がない場合の抵抗率、 $i$ は添加元素、 $c_i$ は添加元素 $i$ の濃度、 $k_i$ は添加元素 $i$ に依存した係数である。熱起電力に対する添加の影響はGorter-Nordheim則と上式から、

$$S = S_0 + \frac{l_i c_i}{\rho} = S_0 + \frac{l_i c_i}{\rho_0 + k_i c_i} \quad (5)$$

とおける。ここで、 $S_0$ は添加がない場合の熱起電力、 $l_i$ は添加元素 $i$ に依存した係数である。

以上から、2相ステンレス鋼の抵抗率と熱起電力の計算式を、以下のように定義した。

【抵抗率計算式】

$$\rho_I = \rho_{I0} + \sum_i k_i c_{I-i} \quad (6)$$

$$\rho_{II} = \rho_{II0} + \sum_i k_i c_{II-i} \quad (7)$$

$$\rho = \rho_I \frac{X_{II}(\rho_{II} - \rho_I) + 2\rho_{II} + \rho_I}{2X_{II}(\rho_I - \rho_{II}) + 2\rho_{II} + \rho_I} \quad (8)$$

【熱起電力計算式】

$$S_I = S_{I0} + \frac{\sum_i l_i c_{I-i}}{\rho_I} \quad (9)$$

$$S_{II} = S_{II0} + \frac{\sum_i l_i c_{II-i}}{\rho_{II}} \quad (10)$$

$$S = \rho \left[ (1 - X_{II}) \frac{S_I}{\rho_I} + X_{II} \frac{S_{II}}{\rho_{II}} \right] \quad (11)$$

ここで、 $c_{I-i}$  と  $c_{II-i}$  はそれぞれ相 I (オーステナイト相) と相 II (フェライト相) における添加元素 ( $i=C, Si, Mn, Mo$ ) の濃度であり、 $\rho_{I0}$  と  $S_{I0}$  はそれぞれ相 I の添加元素が存在しない時の抵抗率と熱起電力、 $\rho_{II0}$  と  $S_{II0}$  はそれぞれ相 II の添加元素が存在しない時の抵抗率と熱起電力である。

### 3.2 70 wt% Fe - 20 wt% Cr - 10 wt% Ni の組成を持つモデル合金材の測定結果

2相ステンレス鋼の「マトリックス部分 (Fe, Cr, Ni)」を模擬する 70 wt% Fe - 20 wt% Cr - 10 wt% Ni の組成を持つモデル合金材は、3元モデル合金材 M0-1, M0-2, 10NiCr2, 100NiCr200 と 4元モデル合金材 C0 の5個である。これらの抵抗率と熱起電力の測定結果をそれぞれ図11と図12に示す。図11の結果を最小2乗法により、抵抗率計算式に適用すると、

$$\text{【オーステナイト相】 } \rho_{I0} = 0.671 (\mu \Omega m)$$

$$\text{【フェライト相】 } \rho_{II0} = 0.870 (\mu \Omega m)$$

となった。図11の黒の実線は、この  $\rho_{I0}$  と  $\rho_{II0}$  を適用した場合に計算される 70 wt% Fe - 20 wt% Cr - 10 wt% Ni の組成を持つ合金材の抵抗率である。この  $\rho_{I0}$  と  $\rho_{II0}$  と図12の結果を最小2乗法により、熱起電力計算式に適用すると、

$$\text{【オーステナイト相】 } S_{I0} = -2.11 (\mu V/^{\circ}C)$$

$$\text{【フェライト相】 } S_{II0} = 2.47 (\mu V/^{\circ}C)$$

となった。図12の黒の実線は、これら  $\rho_{I0}, S_{I0}, \rho_{II0}, S_{II0}$  を適用した場合に計算される 70 wt% Fe - 20 wt% Cr - 10 wt% Ni の組成を持つ合金材の熱起電力である。

オーステナイト相よりもフェライト相の方が熱起電力が大きく、フェライト量の増加が熱起電力を正の方向に変動させることは既に報告されているが<sup>(7)(9)</sup>、今回得られた結果では、その変動幅はフェライト量が20%程度まででフェライト量1%当たり0.035~0.04  $\mu V/^{\circ}C$  になり、P. Augerら<sup>(16)</sup>がMo含有の2相鋼で測定した結果を少し上回る程度で大きな違いはなかった。

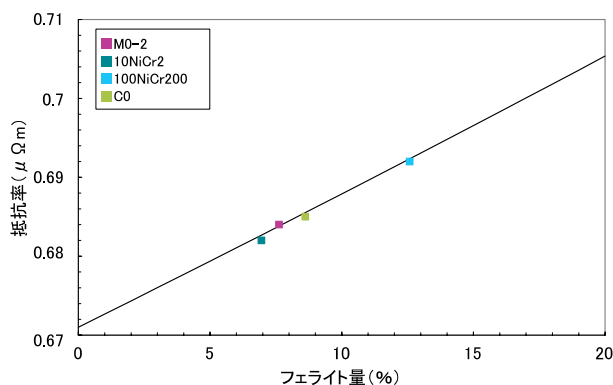


図11 70 wt%Fe-20wt%Cr-10wt%Ni の組成を持つモデル合金材の抵抗率 (実線は、算出した  $\rho_{I0}$  と  $\rho_{II0}$  を抵抗率計算式に適用した場合.)

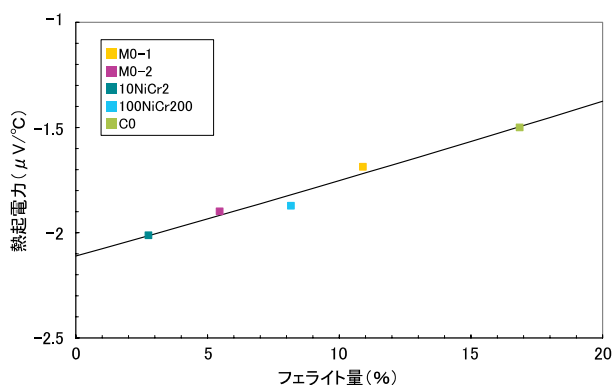


図12 70 wt%Fe-20wt%Cr-10wt%Ni の組成を持つモデル合金材の発起電力 (実線は、算出した  $\rho_{I0}, S_{I0}, \rho_{II0}, S_{II0}$  を熱起電力計算式に適用した場合.)

### 3.3 4元モデル合金材の測定結果

4元モデル合金材の抵抗率と熱起電力の測定結果をそれぞれ図13と図14に示す。両図中の黒の実線は、前節で得られた 70 wt% Fe - 20 wt% Cr - 10 wt% Ni の組成を持つ合金材の抵抗率と熱起電力の計算結果である。すなわち、この黒の実線から離れるほど、元素添加の影響が大きいことを意味している。各添加元素について、図13の結果を最小2乗法により、抵抗率計算式に適用すると、

$$k_C = 0.070 (\mu \Omega m / wt\%), \quad k_{Si} = 0.067 (\mu \Omega m / wt\%)$$

$$k_{Mn} = 0.0001 (\mu \Omega m / wt\%), \quad k_{Mo} = 0.002 (\mu \Omega m / wt\%)$$

となった。なお、図13では、 $k_{Si} = 0.067 (\mu \Omega m / wt\%)$  を代入した場合の計算結果を例として青の点線で示している。また、上記と図14の結果を最小2乗法により、熱起電力計算式に適用すると、

$$I_C = -3.78(\mu\Omega\text{m} \cdot \mu\text{V}/^\circ\text{C}/\text{wt}\%),$$

$$I_{Si} = -0.59(\mu\Omega\text{m} \cdot \mu\text{V}/^\circ\text{C}/\text{wt}\%),$$

$$I_{Mn} = -0.09(\mu\Omega\text{m} \cdot \mu\text{V}/^\circ\text{C}/\text{wt}\%),$$

$$I_{Mo} = 0.17(\mu\Omega\text{m} \cdot \mu\text{V}/^\circ\text{C}/\text{wt}\%)$$

となった。なお、図14では、 $k_{Si} = 0.067(\mu\Omega\text{m}/\text{wt}\%)$ と  $I_{Si} = -0.59(\mu\Omega\text{m} \cdot \mu\text{V}/^\circ\text{C}/\text{wt}\%)$  を代入した場合の計算結果を例として青の点線で示している。以上の結果から、C, Si, Mnの添加が熱起電力を負の方向に変動させ、Moの添加が熱起電力を正の方向に変動させることになる。また、抵抗率に関しては、CとSiの影響が大きく、MoとMnはほとんど影響しないことが分かる。なお、Mo添加の熱起電力に対する影響  $I_{Mo}$  については、M.Houzeら<sup>(17)</sup>がFe-Mo 2元合金材の場合に  $0.14(\mu\Omega\text{m} \cdot \mu\text{V}/\text{K}/\text{wt}\%)$  となることを報告しており、本研究で得られた値はそれと同程度であり、溶媒になる金属(FeとFe-Cr-Ni 3元合金材)による違いはなかった。

添加元素によってその影響の程度を示す係数 ( $k_i, I_i$ ) が異なることについて、2つの要因が想定される。第1に「マトリックス部分」とした元素(Fe, Cr, Ni)と各添加元素の間の違いであり、第2に各添加元素の固溶の仕方である。「マトリックス部分」とした元素(Fe, Cr, Ni)は遷移元素なので、今回対象の添加元素では、遷移元素+置換型固溶体: MoとMn, 非遷移元素+置換型固溶体: Si, 非遷移元素+侵入型固溶体: Cの3通りに分類分けして考える。これまでに、遷移元素であるZrの熱起電力に対し、非遷移元素の添加は遷移元素の添加に比べて影響が大きいことや<sup>(18)</sup>、非遷移元素のAlの熱起電力に対し、遷移元素の添加は非遷移元素の添加に比べて影響が大きいこと<sup>(19)</sup>が報告されており、Si, Cの影響が大きくなった今回の結果はこれらと同種の現象である。また、非遷移元素のCとSiでは、侵入型固溶体であるCの方が置換型固溶体であるSiよりも影響が大きい、これは侵入型の固溶の方が溶媒になる金属に対する影響が大きい<sup>(20)</sup>ためと考えられる。なお、Mnは「マトリックス部分」とした元素と同周期であるため(図15参照)、Moよりも添加の影響が小さくなったと思われる。そこで、熱起電力にはフェルミ準位近傍の電子状態が強く影響すること<sup>(22)</sup>から、Mn, Moを添加した場合の合金材の状態密度をDV-X $\alpha$ 法<sup>(21)(23)</sup>で計算し、両者に違いが見られるかを確認した。計算は図16に示す体心立方格子構造のFe<sub>44</sub>Cr<sub>12</sub>Ni<sub>2</sub>X<sub>1</sub>クラスターモデル(単位格子はFe<sub>4</sub>Cr<sub>3</sub>Ni<sub>1</sub>X<sub>1</sub>で、体心の原子はFeとした)で行い、X=Feの場合にはFe-

Cr-Ni 3元合金材, X=Mnの場合はFe-Cr-Ni-Mn 4元合金材, X=Moの場合はFe-Cr-Ni-Mo 4元合金材に相当する。図17が計算の結果であり、単位格子当たりのフェルミ準位近傍の状態密度を示している。いずれの合金材も状態密度曲線の形状は似ているが、フェルミ準位での状態密度の値を見るとX=Mnの場合はX=Feの場合と同程度であるが、X=Moの場合はX=Feの場合より小さくなっている。従って、Mnの添加とMoの添加の影響の違いは、添加による状態密度の変化の違いによるものと判断される。

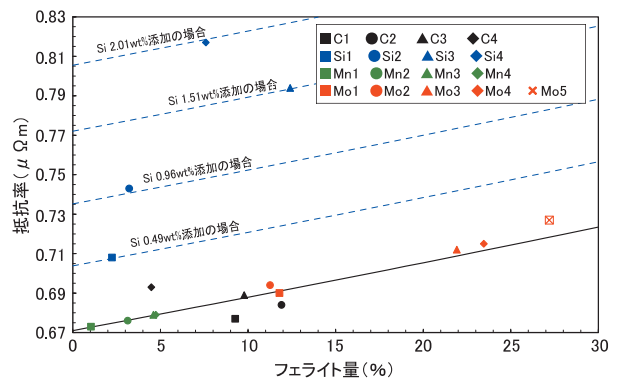


図13 Fe-Cr-Ni-X 4元モデル合金材 (X=C, Si, Mn, Mo) 4元モデル合金材の抵抗率 (黒の実線は、3.2で求めた70 wt% Fe-20 wt% Cr-10 wt% Niの組成を持つ合金材の抵抗率であり、青の点線は、その組成にSiを添加した場合。)

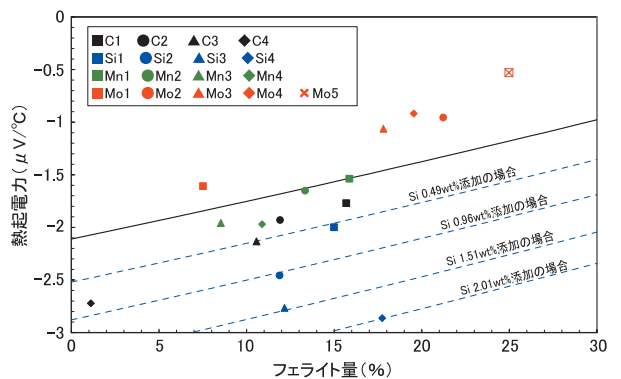


図14 Fe-Cr-Ni-X 4元モデル合金材 (X=C, Si, Mn, Mo) 4元モデル合金材の熱起電力 (黒の実線は、3.2で求めた70 wt% Fe-20 wt% Cr-10 wt% Niの組成を持つ合金材の熱起電力であり、青の点線は、その組成にSiを添加した場合。)

		族																	
		1A	2A	3A	4A	5A	6A	7A	8	1B	2B	3B	4B	5B	6B	7B	0		
1	1	H															He		
2	2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
	3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
	5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	6	Cs	Ba	*1	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
	7	Fr	Ra	*2	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt									

図15 周期表<sup>(21)</sup> (赤枠で囲んだ範囲が遷移元素. 青色の元素が「マトリックス部分」, 赤色の元素が「添加元素部分」.)

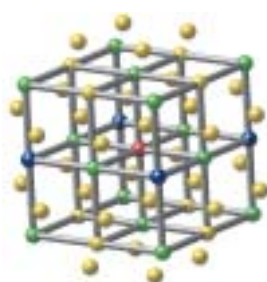


図16 DV-X $\alpha$ 法による計算に使用した Fe<sub>44</sub>Cr<sub>12</sub>Ni<sub>2</sub>X<sub>1</sub> クラスタモデル (黄: Fe原子, 黄緑: Cr原子, 青: Ni原子, 赤: X原子 (X=Fe, Mn, Mo) を示す. X原子に対する第5近接原子までで構成される.)

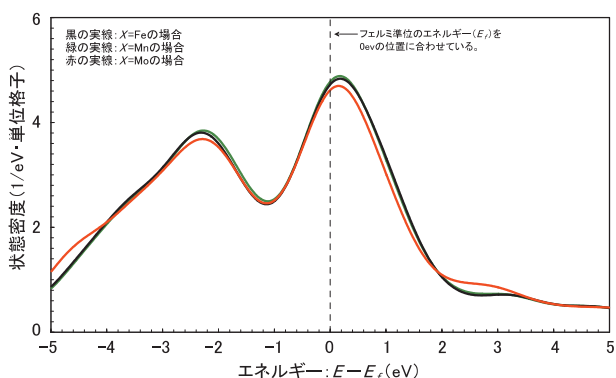


図17 DV-X $\alpha$ 法により計算した Fe-Cr-Ni 3元合金材, Fe-Cr-Ni-Mn 4元合金材, Fe-Cr-Ni-Mo 4元合金材のフェルミ準位近傍の状態密度

### 3.4 ステンレス鋼の熱起電力の計算結果と測定結果との比較

これまでに得られた結果をもとに, 実際のステンレス鋼の熱起電力を計算し, 測定値との比較を行った. 比較のために使用した2相ステンレス鋼は, 表4の9種類の材料である. これらの熱起電力の計算結果と測定結果を図18に示す. なお, F8, F15, F23については, 以前に添加元素の影響を考慮しない場合の熱起電力の計算が行われており<sup>(9)(10)</sup>, その結果も同時に示した. これと今回の計算結果との比較から, 添加元素の影響を考慮することにより測定結果に大幅に近づいたことが分かる. これにより, 熱起電力の評価において, 計算値と測定値の差が大きくなった要因に, 添加元素の影響を考慮しなかったことがあるとした河口らの推定<sup>(10)</sup>を確認できた.

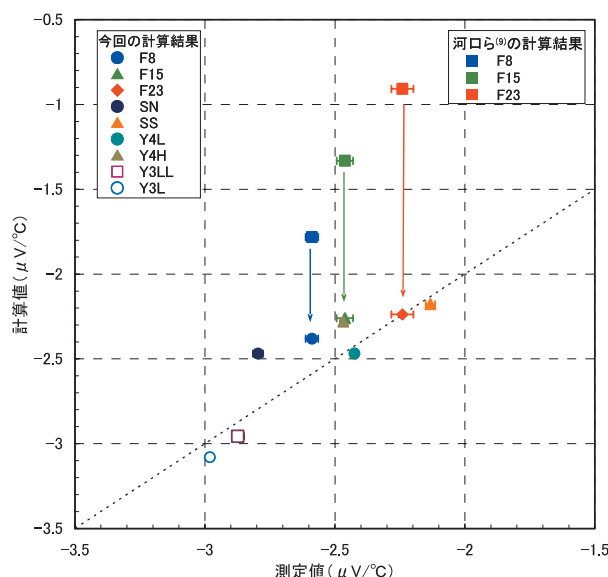


図18 熱起電力の計算結果と測定結果の比較 (点線は計算値と測定値が一致する場合.)

表4 2相ステンレス鋼の化学組成

名称	材質	化学組成 (wt%)								フェライト量 (vol%)
		C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	
F8	SCS14A	0.047	0.79	0.90	0.026	0.017	10.67	18.85	2.22	7.3
F15	SCS14A	0.039	1.07	0.84	0.023	0.008	9.28	18.80	2.14	14.6
F23	SCS14A	0.044	1.46	0.68	0.029	0.016	9.57	20.02	2.23	21.3
SN	SCS14A	0.044	0.79	0.81	0.027	0.006	10.21	19.06	1.85	6.3
SS	SCS14A	0.059	0.98	0.72	0.029	0.007	9.83	20.61	2.70	14.8
Y4L	SCS14A	0.061	0.98	0.78	0.025	0.016	9.19	19.09	2.61	8.1
Y4H	SCS14A	0.061	1.40	0.69	0.026	0.016	9.45	20.41	2.63	19.6
Y3LL	SCS13A	0.062	0.73	0.59	0.024	0.017	8.96	20.06	0.00	3.9
Y3L	SCS13A	0.052	1.39	0.58	0.022	0.016	8.38	20.01	0.00	10.9



#### 4. おわりに

熱時効によって casting 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からなる3元モデル合金材およびそれにC, Si, Mn, Moの内の1元素を添加した4元モデル合金材の熱起電力を測定し、それらの添加元素の熱起電力に対する影響を調べた。その結果、C, Si, Mnの添加が熱起電力を負の方向へ変動させ、Moの添加が熱起電力を正の方向へ変動させることが分かった。今回得られたMoの熱起電力に対する影響はFe-Mo 2元合金材の場合に報告されている値と同程度であった。また、熱起電力に対する影響の大きさは、添加元素の固溶の仕方(侵入型と置換型)と種類(遷移元素と非遷移元素)によって異なり、共に置換型固溶体で遷移元素であるMnとMoの影響の違いには、DV-X $\alpha$ 法により計算した合金材の状態密度から、それらを添加した場合の状態密度の変化の違いが関係していると判断された。最後に、各添加元素の熱起電力に対する影響と化学組成から計算したステンレス鋼の熱起電力が測定値に近づくことを確認した。

#### 謝辞

本研究を進めるにあたり、SEMの使用法等、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(INSS)の山田卓陽研究員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等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,” までりあ, **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) 田村今男, 礒上勝行, 牧正志, 藤原正二, “ $\alpha$ - $\gamma$  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).
- (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, p.145 (2000).
- (5) 河口恭寛, 岡野行光, “非破壊手法による casting 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.7<sup>th</sup> 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 casting 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 casting 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 (2003).
- (9) 河口恭寛, 山中伸介, “casting 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) 上坊寺克郎, “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,” *INSS Journal*, Vol.11, p.207(2004).
- (12) 永倉和郎, “2相混合状態の合金の熱電能 (I),” *材料科学*, **11**, 148~152(1974).
- (13) Y. Xi, “A Composite theory for diffusivity of distressed materials,” *15<sup>th</sup> ASCE Engineering Mechanics Conference*, Columbia University, New York, June 2-5(2002).
- (14) 黒沢達美, 「電流と電気伝導」, 共立出版, pp. 31~35(1994).
- (15) 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).
- (16) P. Auger, F. Danoix, O. Grisot, J.P. Massoud, J.C. Van Duysen, "Spinodal decomposition in duplex stainless steels, investigated by atom probe, neutrons scattering and thermoelectric measurements," *Annales de Physique*, **20** [3], 143~155 (1995).
- (17) M. Houze, X. Kleber, F. Fouquet, M. Delnondedieu, "Study of molybdenum precipitation in steels using thermoelectric power measurement," *Scripta Mater.*, **51** [12], 1171~1176(2004).
- (18) Z. Jie, J.W. Robinson, D.O. Northwood, "The influence of alloying elements on the thermoelectric power of zirconium," *J. Mater. Eng.*, **10** [3], 211~214(1988).
- (19) C. Crussard, F. Aubertin, *Revue de Metallurgie*, XLV, 402~410(1948).
- (20) 宮川大海, 坂木庸晃, 「金属学概論」, 朝倉書店, p.30(1980).
- (21) 足立裕彦, 森永正彦, 那須三郎, 「金属材料の量子化学と量子合金設計」, 三共出版, pp.1~98(1997).
- (22) 河口恭寛, 山中伸介, "Fe - Cr 2元合金および Fe - Cr - Ni 3元合金の熱起電力とXPS分析による価電子領域の電子状態の関係," 日本原子力学会和文論文誌, **2** [2], 81~87 (2003).
- (23) 足立裕彦, 小和田善之, 田中功, 中松博英, 水野正隆, 「はじめての電子状態計算 DV - X $\alpha$ 分子軌道計算への入門」, 三共出版, (1998).