

熱起電力法による鑄造2相ステンレス鋼の熱時効評価法の 原子力発電所実機適用性の検討

Examination of Applicability of Thermoelectric Power Measurement for Thermal Aging Evaluation of Cast Duplex Stainless Steel to Real Components in Nuclear Power Plants

上坊寺 克郎 (Katsuo Joubouji) *

要約 加圧水型原子力発電所の1次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ことが知られており、原子力安全システム研究所 (INSS) では、熱起電力法を用いた熱時効の非破壊評価手法の研究を実施してきた。その中で、加速熱時効材における測定結果から熱時効による機械的特性の変化と熱起電力の間には相関があり、熱起電力の変化の要因は熱時効に伴う組織変化であることを確認している。本研究では、これまで用いてきた熱起電力測定装置による原子力発電所の1次冷却材管の熱起電力測定を試みた。その結果、1次冷却材管の熱起電力は概ね、 $-2.2 \sim -2 \mu\text{V}$ の範囲に収まり、それは加速熱時効材において成立するフェライト量と時効パラメータの積と熱起電力の関係と誤差の範囲内で一致した。また、現場測定により得られた熱起電力を加速熱時効材の熱起電力と衝撃値の関係に当てはめると、衝撃値の変化は熱時効により想定される衝撃値の最大変化の約40%に相当した。

キーワード 熱起電力, 熱時効, 鑄造2相ステンレス鋼, 1次冷却材管

Abstract It is known 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. Non-destructive evaluation method for thermal aging using thermoelectric power measurement has been studied in INSS. And it has been found that there was some relation between mechanical properties and thermoelectric power in the case of accelerated aging sample and change in thermoelectric power was caused by change in microstructure due to thermal aging. In this study, n-site measurement of thermoelectric power of a main coolant pipe with the measurement device which has been used in a laboratory was carried out. As a result, thermoelectric power of the main coolant pipe was almost measured within the range from -2.2 to $-2 \mu\text{V}$, and that was corresponding to the relation of accelerated aging samples between thermoelectric power and the product of ferrite content and aging parameter considering the standard error. Moreover, applying the measured thermoelectric power to the relation of accelerated aging samples between thermoelectric power and impact value, change in the impact value of the pipe seemed to be corresponding to about 40% of the maximum change assumed by thermal aging.

Keywords thermoelectric power, thermal aging, cast duplex stainless steel, main coolant pipe

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⁽¹⁾⁽²⁾。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、靱性が低下すると考えられている⁽¹⁾⁽³⁾⁽⁴⁾。従って、この組織変化を非破壊的に検出することができれば、材料の劣化を評価することが可能になると考えられる。

原子力発電所の高経年化対策においては、加速試験データに基づく熱時効評価とそれに基づく健全性評価から、この劣化現象が進行しても配管の健全性に影響を与えないとされている⁽⁵⁾。そこで、原子力安

* (株)原子力安全システム研究所 技術システム研究所

全システム研究所 (INSS) では加速試験データに基づく熱時効評価の妥当性を実機測定により確認するため、熱時効の非破壊評価手法の研究を実施してきた^{(6)~(12)}。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手法として、超音波音速測定法⁽¹³⁾ (ヤング率の変化を検出)、電気抵抗法 (電気抵抗率の変化を検出)、SQUID法⁽¹⁴⁾ (透磁率などの磁気特性の変化を検出)、陽電子消滅法⁽¹⁵⁾ (析出物に起因した点欠陥を検出) および熱起電力法⁽¹⁶⁾ (熱起電力の変化を検出) の5種類を選び、これらを実機適用の観点から比較検討して熱起電力法が最適であると判断した⁽⁶⁾。そして、実機適用を考慮した熱起電力測定装置を製作し⁽¹⁰⁾、加速熱時効させた鑄造2相ステンレス鋼供試材を用いて、熱起電力と機械的特性の関係を実験的に調べた。その結果、熱時効による延性脆性遷移温度や衝撃値の変化と熱起電力の間には相関があり⁽⁸⁾⁽¹⁰⁾、熱起電力から衝撃値を評価できることを確認している⁽¹¹⁾。また、Fe-Cr-Ni 3元モデル合金材を用いて、熱時効により熱起電力が変化するメカニズムを検討し、スピノーダル分解によるフェライト相内のCr濃度変調がその要因であることを確認した⁽⁷⁾⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾。さらに、鑄造2相ステンレス鋼中の添加元素と熱起電力の関係について検討し、未時効時の熱起電力を材料組成から評価する方法を見出した⁽¹²⁾。

本研究では、これまでの研究に用いてきた熱起電力測定装置の実機適用性の調査を目的として、当該装置を原子力発電所の1次冷却材管に取り付け、熱起電力の現場測定を試みた。そして、そこで得られた測定値とこれまでに求められている加速熱時効材の結果を比較した。なお、比較に際しては、熱起電力法の実機適用を既に実施したEDF (仏) の手法⁽¹⁶⁾を一部採用した。

2. 実験方法

2.1 熱起電力の測定原理

図1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 T のためゼーベック効果により熱電位差 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、 V/T で定義され、 $\mu V/$ で表される。

本研究で用いた熱起電力測定装置⁽¹⁰⁾を図2に示す。測定装置は、電極を装備した測定部と計器類と制御

盤を装備した制御部、データロガーとしてのPCの3つから構成されている。測定部に装備された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 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、室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 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 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 である時の値に換算している。

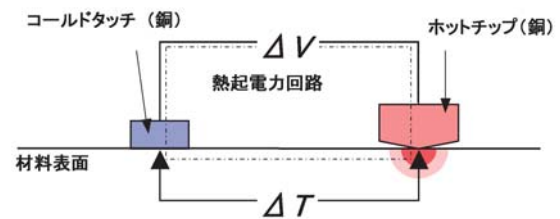


図1 熱起電力測定原理

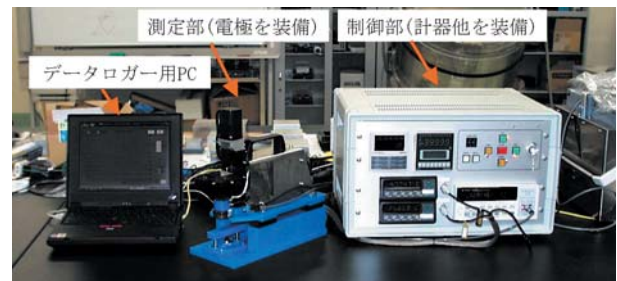


図2 熱起電力測定装置⁽¹⁰⁾

2.2 熱起電力の現場測定手順

熱起電力の現場測定は、(1) 装置取付位置の清掃、(2) 装置の設置・取付・固定、(3) 測定・記録採取、(4) 測定位置の変更の順に行った。測定部の2つの電極と配管表面の間に異物が入り込むと測定が正常に実施できないため、測定部の取付位置 (電極の接触部) をアセトンで拭いた後に、測定部を取り付け、ラッシングベルトで配管に固定した。ラッシングベルトによる固定は、測定位置の変更の度に実施する必要がある。図3に測定装置をセッティングした状況を

示す。なお、配管表面については、アセトンによる拭き取り以外の処理は実施していない。

熱起電力を測定した箇所の系統上の位置を図4に示す。測定箇所は図5に示す通りで、天井を0°として、周方向角度90°、180°、270°および330°の近辺の4箇所である。図6は、配管の真下に当たる180°近辺に測定部を取り付けた時の様子である。なお、対象配管はフェライト量が10.8%の casting 2相ステンレス鋼の直管である。

測定条件は実験室における加速熱時効材の測定と同等で、配管表面にホットチップを押し当ててから5秒間保持した後の15秒間の測定（サンプリング周期1Hz）を3回繰り返して1点の測定とし、ホットチップを0.5mmずつ移動させて計20点の測定とした。これを測定位置毎に実施した。



図3 測定装置のセッティング

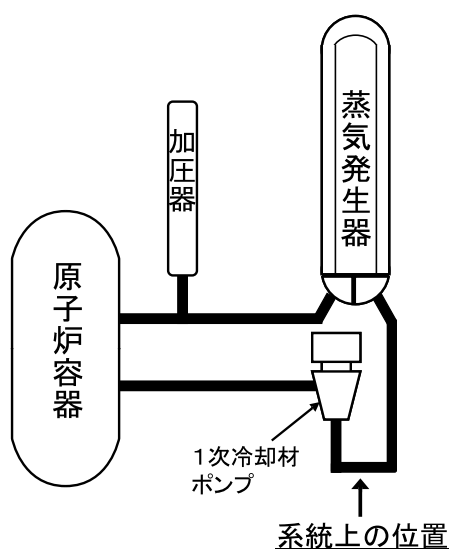


図4 測定箇所の系統上の位置

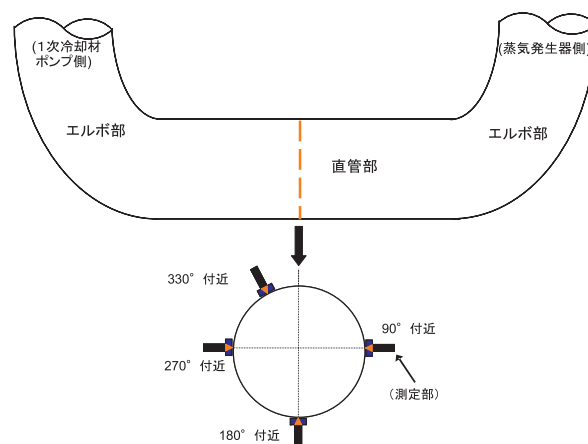


図5 測定箇所（天井を0°として、90°、180°、270°および330°付近の4箇所）



図6 測定装置（測定部）の取付例（180°付近）

3. 実験結果と考察

3.1 熱起電力の測定結果

90°、180°、270°および330°付近の4箇所での熱起電力の測定結果を図7に示す。図7の左は各位置の各点での熱起電力であり、右は測定結果全体のヒストグラムである。90°付近における測定値は他の場合より値の変動が大きく、正の方向へシフトしているが、これを除くと、測定箇所による違いは小さくなく、概ね、 $-2.2 \sim -2 \mu V$ の範囲に収まった。また、4箇所（計74点）の測定における標準偏差は $0.14 \mu V$ となり、実験室における加速熱時効材の測定時（ $0.05 \mu V$ 前後）に比べるとやや大きくなったが、これは全測定点の内で大きく変動した数点の影響である。なお、図7においてデータが欠落している点があるのは、2相ステンレス鋼の熱起電力として明らかに異常と判断できる値が指示された場合であり、それら

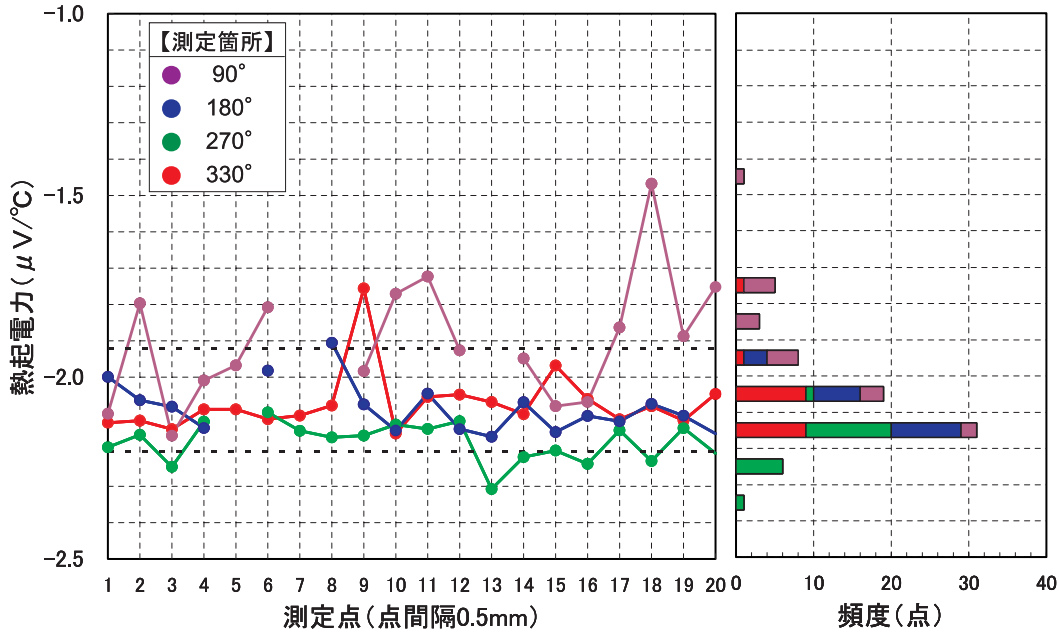


図7 熱起電力の測定結果

は測定失敗として結果には含めていない。測定失敗の原因は不明であるが、実験室における測定でも極めて稀であるが同様の事象が発生したことがあった。実験室では、その時点で測定を最初からやり直し、ほとんど再発しないことから、恒常的な原因ではないと判断している。

3.2 加速熱時効材に対する測定結果との比較

熱時効材の熱起電力は、フェライト量とアレニウス型の時効パラメータに対して、以下のような関係にあることが報告されている⁽¹⁷⁾。

$$TEP = A \cdot ferrite \cdot p + B \quad (1)$$

ここで、ferrite：フェライト量（%），p：時効パラメータ，A，Bは定数。なお、時効パラメータpは以下を満たす⁽¹⁸⁾。

$$time = 10^p \exp\left\{\frac{Q}{R}\left(\frac{1}{temp} - \frac{1}{673}\right)\right\} \quad (2)$$

ここで、time：時効時間（h），temp：時効温度（K），Q：活性化エネルギー（kcal/mol）， $R=8.31 \times 10^{-3}$ （kJ/mol・K）：気体定数である。これは、時効温度 temp（K）において time（h）だけ熱時効させた状態が、400（=673 K）における 10^p （h）の熱時効の状態に相当することを表している。なお、活性化エネルギー Q には以下の式を用いた⁽¹⁸⁾。

$$Q = -43.64 + 4.76(\%Si) + 2.65(\%Cr) + 3.44(\%Mo) \quad (3)$$

ここで、%Si，%Cr，%Moは材料中のSi，Cr，Moの濃度である。pは式(2)より、

$$p = \log_{10}(time) - (\log_{10} e) \times \frac{Q}{R} \times \left(\frac{1}{temp} - \frac{1}{673}\right) \quad (4)$$

となる。例えば、Q = 24 kcal/mol の材料を時効温度 320 で 260,000 時間（稼働率を 100%として約 30 年）時効させた場合は、p = 4.36 となる。

これまでに測定した 78 個の加速熱時効材における熱起電力と時効パラメータの関係は式(1)に当てはめると図8のようになった。図8の横軸は時効条件と材料組成から決定できるため、この図から熱時効した時の熱起電力を推定することが可能となる。なお、予測される熱起電力の標準誤差は 0.20 μV/ となった。今回の対象では p = 3.84 となり、加速熱時効材の測定結果から得られた定数 A，B を用いて、式(1)から熱起電力を推定すると -2.19 μV/ となり、測定値 (-2.06 μV/) に近い値となった(図8中の赤点)。

加速熱時効材で成立する関係が実機において成立しない場合、加速熱時効材の測定結果に基づいた熱時効評価を実施することは困難となるが、今回の結果は実機においても加速熱時効材における関係が成立したと考えられ、加速熱時効材に基づく熱時効評価手法が妥当であることを示唆する結果である。

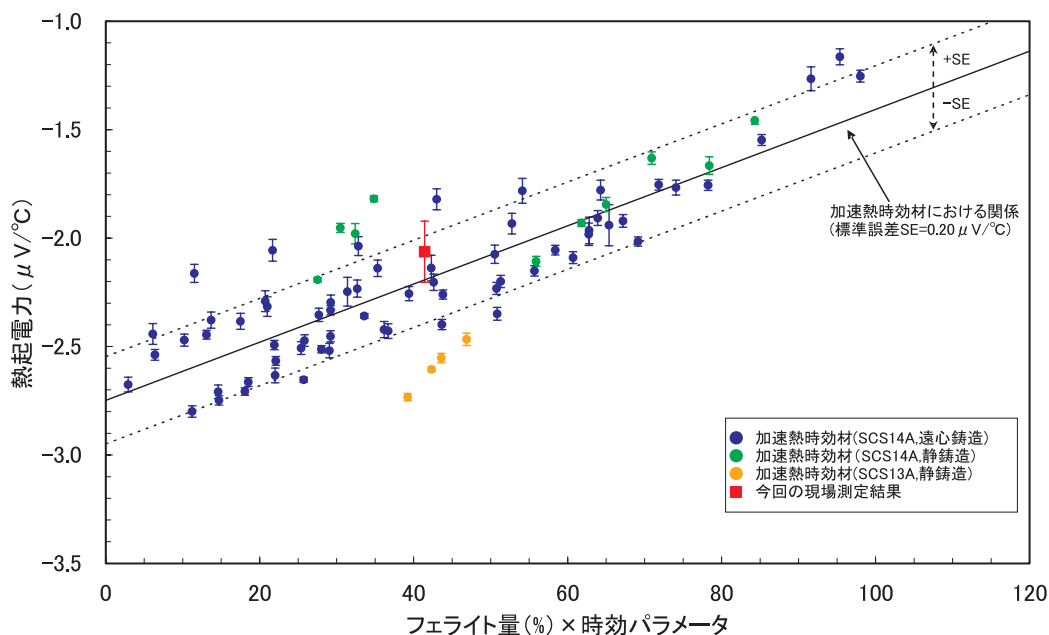


図8 熱時効材の熱起電力と時効パラメータの関係 (加速熱時効材と今回の現場測定結果)

3.3 熱起電力による衝撃値評価

前節において、加速熱時効材における熱起電力と時効パラメータの関係が実機でも成立したので、今度は加速熱時効材における熱起電力と衝撃値の関係に今回の測定結果を当てはめる。加速熱時効材における関係は図9のようになっている。なお、時効温度(最長時効時間)は350(1万時間)、400(1万時間)、450(300時間)であり、衝撃値は325における値である。図9において、青と緑の点はそれぞれ加速熱時効材F8(遠心鑄造, フェライト量7.3%)とF15(遠心鑄造, フェライト量14.6%)における測定結果を示している⁽¹¹⁾。一方、それらのフェライト量からH3Tモデル⁽¹⁹⁾により予測される熱時効が完了した時の衝撃値の下限(予測値から標準偏差の2倍を引いた値)はそれぞれ149 J/cm²と55 J/cm²となる。なお、F8とF15の組成は表1の通りである⁽⁶⁾。

また、熱時効材の熱起電力と衝撃値の間には、次のような関係が成り立つことが報告されている⁽¹⁶⁾。

$$KCV(TEP) = KCV_{\min} + (KCV_{\max} - KCV_{\min}) \left[1 - \tanh\left(\frac{TEP - TEP_{50\%}}{S}\right) \right] \quad (5)$$

ここで、KCVは衝撃値である。また、KCV_{min}は熱時効が完了した時の衝撃値、KCV_{max}は未時効時の衝撃値、Sは熱時効に対する材料の感受性、TEP_{50%}は衝撃値が未時効時の50%になる時の熱起電力であり、熱時効材の実験データから統計的に導出される定数

とされている。そこで、F8とF15について、H3Tモデルから予測される衝撃値の下限をKCV_{min}とし、測定結果を最小2乗法により式(5)に適用して得られた関係が図9の青と緑の実線である。なお、点線はそれらの実線を標準偏差(F8, F15共に11 J/cm²)の2倍だけ上下にシフトさせた結果である。

今回の対象のフェライト量は10.8%であるので、その熱起電力と衝撃値の関係がF8、あるいはF15と同じになるとみなすことはできないが、両者の間にあることは容易に推定される。そこで、F8とF15における関係を以下のようにフェライト量で比例させて得られる結果(図9の橙の実線)を今回の対象における関係と仮定し、衝撃値を評価することにした。

$$\begin{aligned} \text{衝撃値}(TEP) = & \text{衝撃値}(F8) + \frac{10.8 - 7.3}{14.6 - 7.3} \times (\text{衝撃値}(F15) \\ & - \text{衝撃値}(F8)) \end{aligned} \quad (6)$$

式(6)から衝撃値の下限は104 J/cm²となり、フェライト量からH3Tモデルにより予測される今回の対象の衝撃値の下限93 J/cm²に近い値となっている。なお、今回の対象配管の未時効時の熱起電力を測定することは不可能であるが、その材料組成から-2.52 μV/と計算することができる⁽¹²⁾。即ち、今回の対象は、熱時効により熱起電力が-2.52 μV/から-2.06 μV/に変化したと推定され、これらを式(6)に当てはめると、衝撃値は316 J/cm²から232 J/cm²に変化したことになる。熱時効が完了した時に104 J/cm²にな

表1 加速熱時効材 F8、F15 の組成⁽⁶⁾

名称	化学組成 (wt%)								フェライト量 (%)
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	
F8	0.047	0.79	0.90	0.026	0.017	18.85	10.67	2.22	7.3
F15	0.039	1.07	0.84	0.023	0.008	18.80	9.28	2.14	14.6

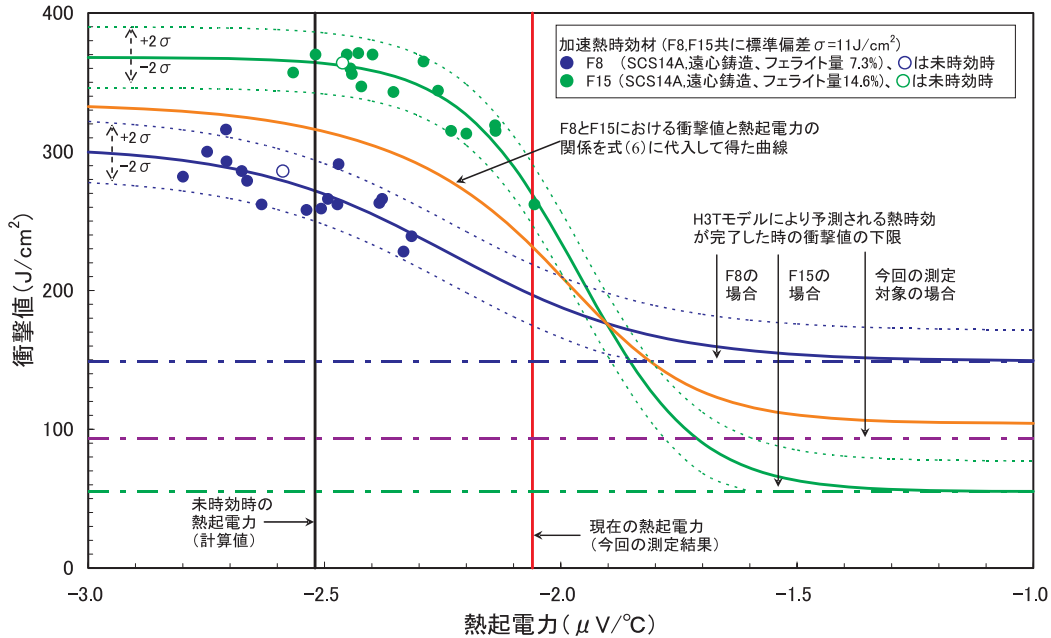


図9 熱時効材の熱起電力と325 における衝撃値の関係

るとすれば、この変化により熱時効による衝撃値の最大変化 (316-104=212 J/cm²) の内の約40%が完了したことになる。即ち、今回の対象については、熱時効が現在進行中であるが事前に予測されている範囲内の変化に収まっていると推定できる。

4. まとめ

これまでの研究に用いてきた熱起電力測定装置を原子力発電所の1次冷却材管に取り付け、熱起電力の現場測定を試みた。結果は以下の通りである。

- (1) 現場測定の結果、1次冷却材管の熱起電力は概ね、-2.2~-2 μV/ の範囲に収まり、4箇所(計74点)の測定での標準偏差は0.14 μV/ となった。
- (2) フェライト量と時効パラメータの積と加速熱時効材の熱起電力の関係が、現場測定により得られた熱起電力についても誤差の範囲内で成立した。
- (3) 現場測定により得られた熱起電力を加速熱時効

材の熱起電力と衝撃値の関係に当てはめると、衝撃値の変化は熱時効により想定される衝撃値の最大変化の約40%に相当した。

これらにより、これまでの研究に用いてきた熱起電力測定装置の実機適用が可能であることを確認できた。

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) O.K. Chopra, H.M. Chung, "Aging degradation of cast stainless steel," NUREG/CP-82, 2, 119-142(1987).
- (3) 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).
- (4) T. Yamada, S. Okano, H. Kuwano, "Mechanical property and microstructural change by thermal

- aging of SCS 14 A cast duplex stainless steel," J. Nucl. Mater., 350, 47-55(2006).
- (5) Y. Tujikura, S. Urata, "Fracture mechanics evaluation of cast duplex stainless steel after thermal aging," J. Nucl. Eng. Des., 191, 255-261(1999).
- (6) 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, 67 A[655], 462-469(2001).
- (7) 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).
- (8) 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).
- (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, "Applications of thermoelectric power measurement to deterioration diagnosis of nuclear material and its principle," J. Nondestr. Eval., 23[2], 65-76(2004).
- (11) 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(2003).
- (12) 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, p.280(2005).
- (13) S. Matsubara, Y. Kawaguchi, "Evaluation of thermal aging in duplex stainless steel by velocity measurement of surface acoustic wave," Proc. 1st International Conference on NDE in Relation to Structural Integrity for Nuclear and Pressurised Components, 262-270(1998).
- (14) Y. Isobe, T. Aoki, "Detection of the thermal aging of duplex stainless steel with SQUID magnetometer," Mater. Sci. Research Int., 5[1], 51-56(1999).
- (15) M. Uchida, "Application of positron annihilation lineshape analysis to fatigue damage and thermal embrittlement for nuclear plant materials," Proc. 13th International Conference on NDE in the Nuclear and Pressure Vessel Industries, 349-353(1995).
- (16) 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, ICONE-7243(1999).
- (17) J.F. Coste, J.M. Leborgne, J.P. Massoud, O. Grisot, S. Miloudi, R. Borrelly, "Application of thermoelectricity to NDE of thermally aged cast duplex stainless steels and neutron irradiated ferrite steels," Proc. EPRI workshop on NDE of damage assessment, La Jolla, USA, (1997).
- (18) O.K. Chopra, H.M. Chung, "Effect of low temperature aging on the mechanical properties of cast stainless steels," ASME.MPC, 26, 79-105(1987).
- (19) S. Kawaguchi, T. Nagasaki, K. Koyama, "Prediction method of tensile properties and fracture toughness of thermal aged cast duplex stainless steel piping," Proc. ASME Pressure Vessels and Piping Division Conference, Denver, USA, July 17-21, (2005).