

## SUS630の高温水中のSCC進展挙動（第2報） － 熱時効，温度，応力の影響 －

SCC Growth Behavior of SUS630 in High-Temperature Water (2nd report)  
－ The effects of thermal aging, temperature and applied stress on SCC －

山田 卓陽 (Takuyo Yamada) \*<sup>1</sup>      寺地 巧 (Takumi Terachi) \*<sup>1</sup>  
岡本マキエ (Makie Okamoto) \*<sup>1</sup>      有岡 孝司 (Koji Arioka) \*<sup>1</sup>

**要約** SUS630 (17-4PHステンレス鋼) は、マルテンサイト系析出硬化型ステンレス鋼であり、析出硬化熱処理条件により硬度を制御することのできる高硬度で高強度の材料である。この材料は、良好な耐食性と高強度を兼ね備えていることから、軽水炉においても高強度が求められる弁棒等に用いられている。軽水炉での損傷事例では、比較的高温の使用条件で、高硬度の析出硬化熱処理条件や長期間使用後の場合にSCCが報告されている。また、長期間熱時効されると硬化が進むことが指摘されているが、そのSCC挙動への影響は解明されていない。前報ではSUS630の高温水中のSCC進展挙動に及ぼす熱時効の影響について調べ、400℃で3,000時間までの熱時効により、SCC進展が増加することを報告した。本報告では、引き続きSUS630のSCC進展挙動に及ぼす熱時効の影響について、より実使用温度に近い350℃の熱時効材を加えて評価した。併せて、試験温度と試験応力の影響について調べた。

その結果、比較的高靱性のH1100とH1150は、290℃以下であれば、高応力 ( $K=30 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ ) 条件であってもSCC進展が観察されなかった。しかし、400℃と350℃で10,000時間までの熱時効の影響を調べた結果、H1100とH1150は熱時効時間につれて硬化し、それに伴いSCC進展速度が増加した。

**キーワード** SUS630, 17-4PHステンレス鋼, 熱時効, 高温水中応力腐食割れ (SCC), SCC進展速度, 軽水炉

**Abstract** SUS630 (17-4 PH stainless steel) is martensitic precipitation hardened stainless steel, and its properties of high-strength and high-hardness can be controlled by the precipitation-hardening heat treatment conditions. SUS 630 has been widely used for valve stems in light water reactors, because the steel had high strength and good corrosion resistance. It is known from SCC failures experience of SUS630 in field, that higher hardness materials, exposure to high-temperature and long-term use affect SCC behavior of the materials. And age hardening of materials is known to occur for long-term thermal-aging at intermediate temperature, but the influence of thermal-aging on SCC is not clear. According to the author's previous report, the SCC growth rate of SUS630 (H1100 and H1150) was increased with aging at 400℃ for 3,000h. In this study, SCC growth rate measurements were performed using lower and longer aging materials which were aged at 350℃ for 10,000h to evaluate the influence of thermal aging on SCC for more details. In additions, the effects of test temperature and applied stress on SCC of the materials were investigated.

In unaged H1100 and H1150 (better toughness and lower hardness materials), even at a high applied stress condition ( $K=30 \text{ MPa m}^{1/2}$ ), no SCC growth was observed in simulated PWR primary water at 290℃, which contained 500 ppm B, 2 ppm Li, and dissolved hydrogen (30cc STP  $\text{H}_2/\text{kg-H}_2\text{O}$ ). On the other hand, after thermal aging at 350 and 400℃ for up to 10,000h of H1100 and H1150, the SCC growth rate and the hardness increased with aging.

**Keywords** SUS630, 17-4 PH stainless steel, thermal aging, stress corrosion cracking (SCC), SCC growth rate, light water reactor

\*1 (株)原子力安全システム研究所 技術システム研究所

## 1. はじめに

SUS630 (17-4 PH ステンレス鋼) は、基本成分が17%Cr-4%Ni-4%Cuのマルテンサイト系析出硬化型ステンレス鋼であり、1020~1060℃の固溶化熱処理後に析出硬化熱処理を施し、Cu-rich相などの微細な第2相粒子を析出させることで、高強度と高硬度を得る材料である<sup>(1)</sup>。日本工業規格 (JIS, Japanese Industrial Standards) では硬度を重視するH900から高靱性を重視するH1150まで4段階の析出硬化熱処理、即ちH900 (470~490℃/空冷)、H1025 (540~560℃/空冷)、H1075 (570~590℃/空冷)、H1150 (610~630℃/空冷) が規定されている<sup>(2)</sup>。海外の鉄鋼メーカー (AK-steel)<sup>(3)</sup> では、これに加えH925、H1100などさらに細かく規定されている。このH900~H1150は析出硬化熱処理記号であり、例えばH1150は熱処理温度の摂氏621℃を華氏に換算した時の温度に相当する。この鋼種は耐食性と高強度を兼ね備えていることから、軽水炉においても高強度が求められる弁棒等に用いられている。SUS630の軽水炉での実機損傷事例について、Olenderら<sup>(4)</sup> がとりまとめた報告によると、析出硬化熱処理条件によって応力腐食割れ (SCC, stress corrosion cracking) の発生時期が異なること、推奨される析出硬化熱処理条件は、より靱性に有利なH1050以上であることを報告している。加えて、熱時効によりSCC感受性が増加すること、どのような熱処理条件においても、推奨される使用温度は316℃以下であることなどを報告している。一般に、硬化はSCCに関係するが、SUS630は300~450℃の温度で長期間時効すると硬化が生じる場合がある<sup>(5)</sup>。実験室における応力腐食割れ挙動評価については、Tsubotaら<sup>(6)</sup> がBWR (boiling water reactor) の酸素を含む環境 (NWC, normal water chemistry) 条件で、SUS630を含む様々な高強度ステンレス鋼のSCC感受性をすきま付定み曲げ (CBB, creviced bent beam) 試験法により調査し、ビッカース硬さ340以上でSCC感受性が増加することを報告している。一方で、PWR (pressurized water reactor) の1次冷却材環境下でこの鋼種のSCC挙動を報告した例はほとんどなく、また熱時効のSCCに対する影響についてはよくわかっていない。

そこでINSSではPWR1次冷却材模擬水中のSUS630のSCC挙動について、長期間の熱時効による

影響評価に着手した。SUS630は、析出硬化熱処理によって硬さなど機械特性の異なる材料であることから、前報<sup>(7)</sup> ではSUS630の高温水中のSCC進展挙動に及ぼす析出硬化熱処理 (H900, H1025, H1100, H1150) の影響もあわせて評価した。また、熱時効の影響評価にあたっては、加速熱時効条件である400℃で3,000時間までの熱時効材を製作し、320℃のPWR1次冷却材模擬水中、 $K=30 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ の応力条件でSCC進展挙動を評価した。その結果、比較的高靱性のH1100とH1150のSCC進展速度は、より高硬度のH900とH1025にそれ比べて極めて遅かった。この結果は、Olenderら<sup>(4)</sup> の推奨する「析出硬化熱処理条件H1050以上の高靱性材の使用」を支持する結果であった。また、400℃で3,000時間まで熱時効すると、比較的高靱性のH1100とH1150のSCC進展速度は、熱時効時間とともに増加し、熱時効による硬化がSCC挙動に悪影響を及ぼす可能性を報告した。

以上のように、SUS630のSCC進展速度が熱時効の影響を受ける可能性が明らかとなったので、より軽水炉の使用温度に近い350℃で10,000時間までの熱時効材を製作し、SCC進展速度に及ぼす熱時効の影響を評価することとした。なお、SCC進展挙動に及ぼす熱時効の影響評価にあたっては、より高靱性のH1100とH1150の熱時効材を用いてSCC進展試験を実施し、熱時効による硬さ変化との関連性を検討するとともに、ミクロ組織評価により各種硬化因子とSCC挙動の関係についても検討を開始した。

加えて、前報<sup>(7)</sup> のSCC進展試験は比較的高温 (290, 320℃) で、高応力条件 ( $K=30 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ ) の結果のみであった。軽水炉における弁棒は、様々な温度条件で使用されており、また応力条件についても幅があると考えられる。そこで、SUS630のSCCについては、環境因子として試験温度の影響、応力因子として試験応力の影響を評価した。

## 2. 実験方法

### 2.1. 供試材

供試材は、市販のSUS630で図1に示すような直径100 mmの棒鋼に1038℃の固溶化熱処理後急冷の後、4種類の析出硬化熱処理H900 (500℃×7時間/空冷)、H1025 (550℃×7時間/空冷)、H1100 (600℃

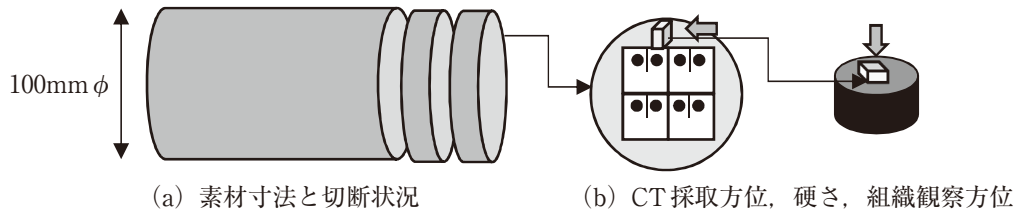


図1 SUS630 素材寸法, CT 採取方位, 組織観察方位

×6.5時間/空冷), H1150 (620℃×6時間/空冷)を施した。H900については, 470℃~490℃/空冷のJIS規格から500℃/空冷の熱処理条件へ変更した。H1025, H1150については, JIS規格に規定されている析出硬化熱処理条件を満足した。H1100はJIS規格にはないが, 海外での使用実績<sup>(3),(4)</sup>を考慮し選定した。供試材の化学組成を表1に, 析出硬化熱処理条件と機械試験結果を表2に示した。全ての析出硬化熱処理条件で, 強度はJISあるいは海外規格を満足した。

これらの析出硬化熱処理材に熱時効処理を施した。熱時効温度は, 350℃と400℃の2条件で10,000時間までの熱時効材を製作した。

2.2. 硬さ, 微細組織観察

金属組織および硬さ試験片は, 図1に示すように棒鋼の軸方向断面とした。析出硬化熱処理および熱

時効による硬さ変化は, ビッカース硬さ(試験荷重1kg)で5点計測し平均値で評価した。

金属組織は, 走査型電子顕微鏡(SEM, scanning electron microscopy)付属の電子線後方散乱回折(EBSD, electron back scattering diffraction)で実施した。測定のスレップサイズは, 0.1μmとした。SUS630はマルテンサイト相と微量のフェライト相およびオーステナイト相が含まれるが, α'マルテンサイト相は炭素量によってbccあるいはbct構造になり<sup>(8)</sup>, いずれもbccフェライト相と格子定数がほぼ同じであるため, EBSDでは分離が困難であった。そこで, EBSD測定の解析相はマルテンサイト相とオーステナイト相として計測した。図2にSUS630の金属組織として, EBSDのイメージクオリティ(IQ, Image quality), 逆局点図(IPF, invers pole figure), 相分離図を示す。IQ図から, SUS630は典型的なマルテンサイト相の組織を呈し, またH900とH1025では1%未満, H1100とH1150では10%程

表1 供試材の化学組成 (wt%)

	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Nb	Fe
Spec.	≤0.07	≤1.00	≤1.00	Max0.040	Max0.030	3.00-5.00	3.00-5.00	15.00-17.50	0.15-0.45	Bal.
分析値	0.05	0.26	0.84	0.034	0.003	3.32	4.26	15.60	0.24	

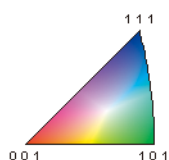
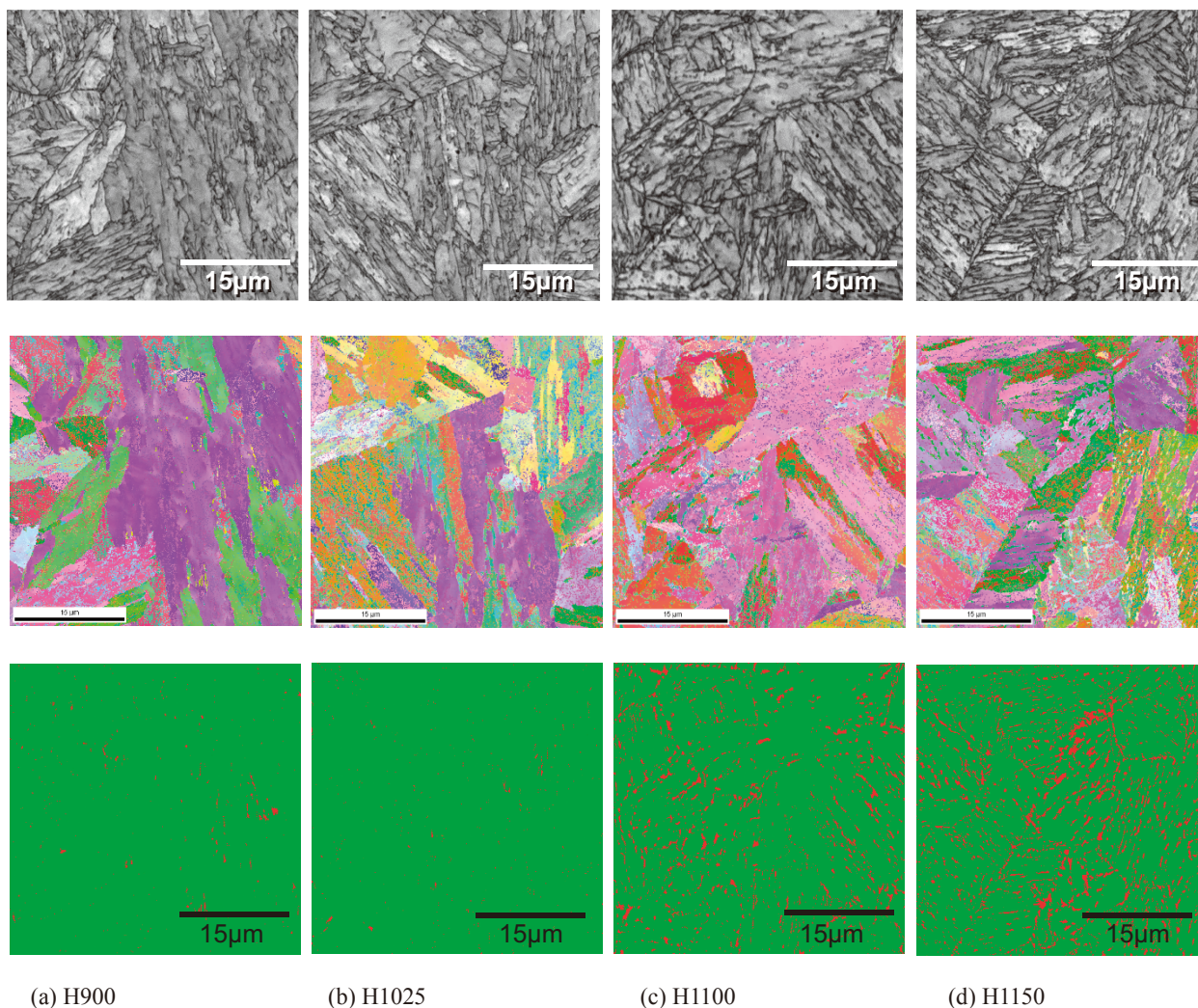
表2 供試材\*1の機械的性質

	析出硬化熱処理条件	試験温度	耐力 (MPa)	引張強さ (MPa)	伸び (%)	絞り (%)	硬さ HBW	硬さ HV1
H900	500℃×7時間, 空冷*2	RT	(1175)	(1310)	(10)	(40)	(375)	428
		RT	1195	1333	18	53	401	
		320℃	997	1088	9	41		
H1025	550℃×7時間, 空冷	RT	(1000)	(1070)	(12)	(45)	(331)	384
		RT	1097	1134	19	58	352	
		320℃	925	974	12	50		
H1100	600℃×6.5時間, 空冷	RT	976	1041	21	60	331	349
		320℃	807	854	13	57		
H1150	620℃×6時間, 空冷	RT	(725)	(930)	(16)	(50)	(277)	348
		RT	1000	1049	20	59	341	
		320℃	838	880	13	56		

\*1: 溶体化熱処理条件は, 全て1038℃/急冷

\*2: H900は, 470℃~490℃/空冷から500℃×7時間/空冷へ変更

( )内, JIS規格値(全て下限値).



ステップサイズ：0.1  $\mu\text{m}$

図2 EBSDによるSUS630(未時効材)のマイクロ組織, 析出硬化熱処理毎の比較  
IQ 図(上), IPF 図(中), 相分離図(下)(緑: マルテンサイト相, 赤: オーステナイト相)

度のオーステナイト相を含んでいた。

熱時効による微細組織の評価として, アトムプローブ(APT, Atom probe tomography)分析を行った。APT測定には, 米国Imago社(現CAMECA社)製の局所電極型3次元アトムプローブ(LEAP 3000X HR)を用いた。測定は, レーザーパルスモードで行った。測定条件は, 試料温度35K, レーザー出力0.3nJ, パルス周波数200kHzである。収集したデータは, 専用ソフトウェア上で元素の種類を決定し, Fe, Cr, Cu, Ni, Si, Mn, Mo, C, Pの3次元元像形成処理(測定したデータからアトムマップを再構築するコンピュータ処理)を行った。なお, 3次元元像形成処理においては, アトムマップのz方

向長さを最適化するために, Evaporation Field = 30.0 V/nmとImage Compression Factor = 1.65を用いた。

### 2.3. SCC進展試験

SCC進展試験は0.5インチ厚さのCT(compact tension)試験片を用い, 標準的なPWR1次冷却材環境を模擬し500 ppm B+2 ppm Li+30cc/kg-DHの水中で, 一定荷重で実施した。試験片採取方位は図1中央図に示した通りとした。

SCC進展に及ぼす熱時効の影響評価には, 比較的高靱性材であるH1100およびH1150の熱時効材

を用いた。なお、試験温度は320℃、応力拡大係数  $K=30 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$  の条件で統一し、比較評価した。

試験温度の影響評価には、未時効のH900、H1025、H1100、H1150を用いて、温度範囲として250～320℃の範囲の試験温度とした。応力拡大係数については、 $K=30 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$  の条件で統一した。

試験応力の影響評価には、320℃で  $K=30 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$  の応力条件で比較的速いSCC進展速度を示した未時効のH900とH1025を用いて、応力拡大係数  $K=10, 20, 30 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$  で比較評価した。試験温度については、320℃で統一した。すべてのSCC進展試験の試験時間は、約1,000時間を目安とした。

SCC進展試験後、大気中疲労試験機にて破面開放し、破面開放後の試験片をSEMにより観察し、SCC深さ、破面形態を評価した。SCC進展速度(mm/sec)は、平均SCC深さ(mm)を試験時間(sec)で除すことで評価した。一部の試験片は、板厚の3mm位置で切断し、SCCの進展経路評価をSEM付属のEBSDで実施した。

### 3. 実験結果

#### 3.1. SUS630のSCC進展速度に及ぼす熱時効の影響

図3に、H1100のSCC進展試験後の破面観察結果を、350℃の熱時効時間毎に比較して示す。H1100の未時効材は、ごく一部にSCC破面が観察されるのみで、ほとんどSCC進展は観察されなかった。350℃で3,000時間の熱時効材では、ごく浅いSCC破面が数か所確認され、350℃で10,000時間の熱時効材では403時間で破断し、ほぼ全面がSCC破面を呈した。以上から、350℃の熱時効においても、SCC進展速度が熱時効の影響を受けることが示唆された。

H1100とH1150の400℃および350℃の熱時効材の一連の破面観察結果からSCC進展速度を求め、熱時効時間に対してプロットしたものを図4に示す。H1100とH1150のSCC進展速度は、熱時効時間が長くなるにつれて増加する傾向が確認され、また400℃の方が350℃よりも早期にSCC進展速度が増加し、熱時効温度依存性が確認された。

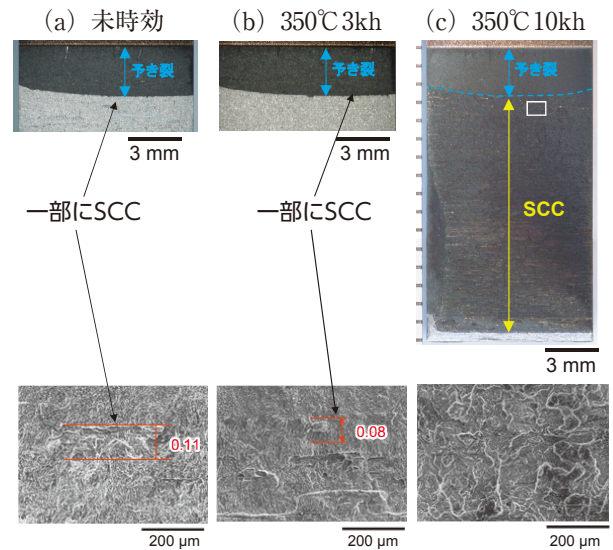


図3 H1100のSCC進展破面、熱時効条件毎の比較  
320℃, 500ppmB+2ppmLi+30cc/kg-DH,  $K=30 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$

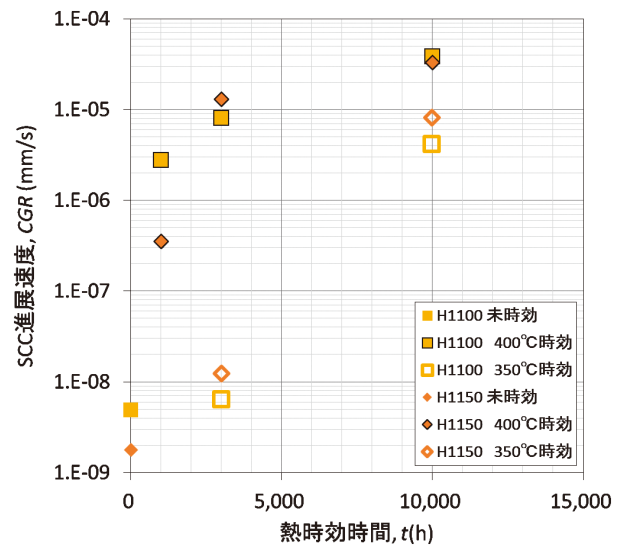


図4 H1100とH1150のSCC進展速度と熱時効時間の関係  
320℃, 500ppmB+2ppmLi+30cc/kg-DH,  $K=30 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$

#### 3.2. SUS630の硬さと微細組織変化に及ぼす熱時効の影響

図5に、硬さと熱時効時間の関係を示す。H1100とH1150の硬さは、熱時効時間が長くなるにつれて硬化する傾向が確認され、また400℃の方が350℃よりも早期に硬化し、熱時効温度依存性が確認された。以上から、硬さとSCC進展速度の熱時効時間依存性には、類似の傾向が確認された。

図6に、H1150の400℃で3,000時間熱時効材のAPT分析によるアトムマップを示す。アトムマップから、3種類の微細組織が観察された。一つ目は、

Cuマップ中に代表例を図中1と2と示した。この析出相1は、30nm程度の比較的大きなCu-rich相であり、同じ位置にNiとMnの濃化が観察されるが、Siは必ずしも濃化していなかった。これらのCu-rich相は、析出硬化熱処理によって生成したものと考えられる。Cuマップ中には、数nmサイズの比較的小さいCu-rich相（図中2と示した）も観察された。この数nmサイズのCu-rich相は、未時効のH1150では観察されていないため、400℃の熱時効において新たに数nmサイズのCu-rich相が生成することが示唆された。ただし、現状では分析数が少ないので、異なる析出硬化熱処理条件や熱時効条件のデータを蓄積・精査し、検証が必要である。

2つ目は図中3と示した析出相で、Cuの濃化の無い部分でSiの濃化が観察され、同じ位置にNiとMnの濃化が観察された。濃化した元素が、Si, Ni, Mnであることから、これらはステンレス鋼のフェライト相で長時間熱時効後に観察されるG相<sup>(9)</sup>と推定された。この析出相は大きいもので10nmサイズであり、400℃で10,000時間の熱時効後のフェライト相で報告されている4nm程度のG相<sup>(9)</sup>よりも若干大きい傾向であった。

3つ目の微細組織変化は、CrのマップにおいてCrの濃度変調が確認され、スピノーダル分解によ

るものと考えられた。

以上の観察結果は、Maruyamaらの既報<sup>(10)</sup>のように、マルテンサイト相中においても熱時効によるスピノーダル分解とG相の析出が起こるとした結果を支持する結果であった。また、彼らはSUS630の場合、G相はCu-rich相に隣接して生成することも報告<sup>(10)</sup>しており、その点も本報告は類似であった。

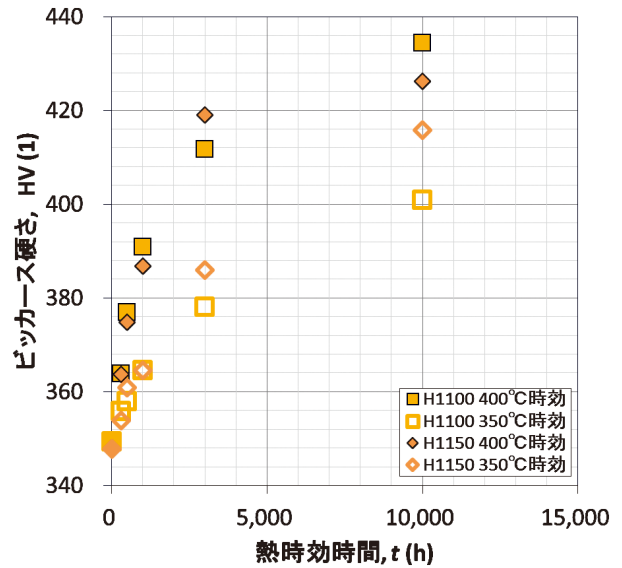


図5 H1100 と H1150 の硬さと熱時効時間の関係

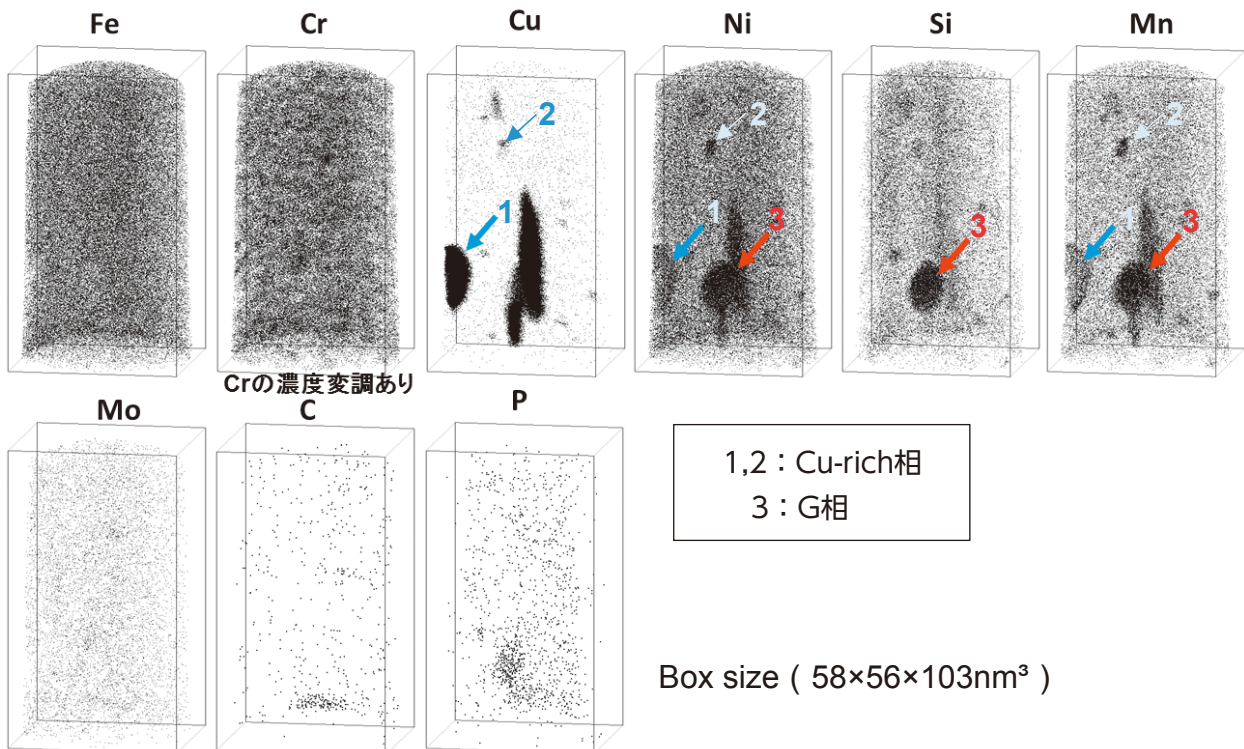


図6 H1150 の400℃で3,000 時間熱時効材のアトムマップ

### 3.3. SUS630のSCC進展挙動に及ぼす試験温度の影響

本項では、未時効のH900, H1025, H1100, H1150を用いて、250～320℃の温度範囲でSCC進展挙動に及ぼす試験温度の影響を検討した。なお、応力条件を全て $K=30 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ とした。

図7に未時効H1025のSCC進展試験後の破面を、試験温度毎に並べて示す。比較的高硬度のH1025は、320℃と290℃の試験温度では、目標試験時間の1,000時間に到達する前に破断したが、270℃、250℃と試験温度が低くなるにつれて、SCC進展破面は明確に浅くなった。

図8に未時効H1150のSCC進展試験後の破面を、試験温度毎の比較を示す。比較的高靱性のH1150では、320℃でわずかなSCC破面が観察されるものの、290℃では約1,000時間の試験後も全くSCC破面が認められず、H1025ほど明瞭ではないが、低温度になるほどSCC進展が遅くなる傾向であった。

一連の破面観察結果からSCC進展速度を求め、試験温度の逆数との関係として、図9に示す。なお、破断した試験片のSCC深さは一律13mmとしてSCC進展速度を算出した。また、290℃のSCC進展試験で、H1100とH1150はSCC破面が全く観察されなかったため、下矢印を併記した。この図からSUS630のSCC進展速度は、試験温度が低いほど遅

いことがわかる。比較的高硬度のH900とH1025のSCC進展速度は250～320℃の温度範囲で1/T型の温度依存性であった。H1100とH1150では290℃でSCC進展が観察されなかったため、270℃以下の試験は実施していないが、H900とH1025の温度依存性と同様に、より低温ではSCC進展が遅いことが想定される。

図10に、未時効H1025の270℃試験におけるSCC進展経路の観察結果を示す。図10(b)に示したように、SCCは旧オーステナイトの粒内を進展し、またマルテンサイト相のラス状組織に対しては、直交方向に進展していた。図10(a)に示したように、予亀裂は亀裂進展方向に対して直線的であるが、SCC亀裂では断続的に進展していた。これは、SCCが何らかの優先経路を進展したことを示唆するが、その優先経路は旧オーステナイト粒界や、マルテンサイトのラス状組織の境界ではないようであった。今後、SCC進展経路については、さらなる検討が必要である。

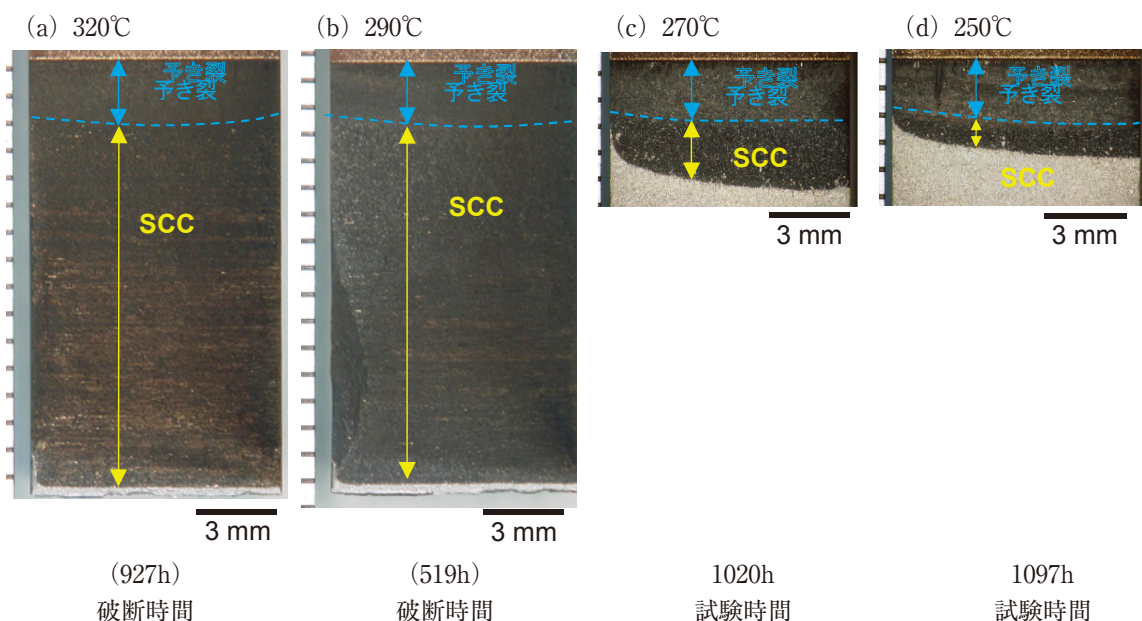


図7 未時効H1025のSCC進展破面、試験温度毎の比較  
500ppmB+2ppmLi+30cc/kg-DH,  $K=30 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$

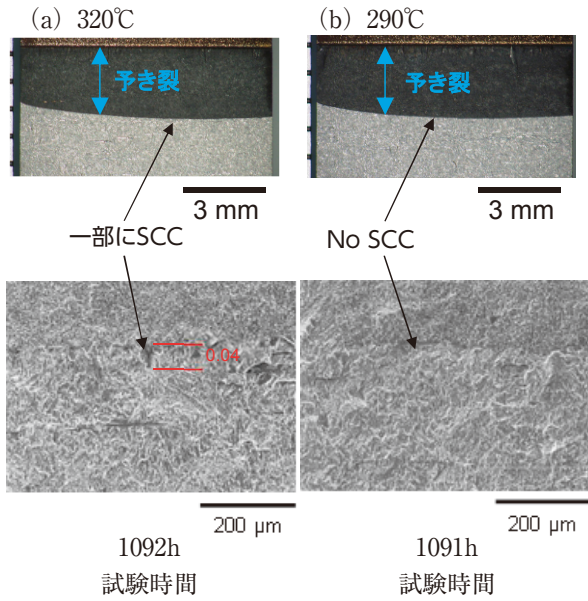


図8 未時効H1150のSCC進展破面，試験温度毎の比較  
500ppmB+2ppmLi+30cc/kg-DH, K=30 MPa√m

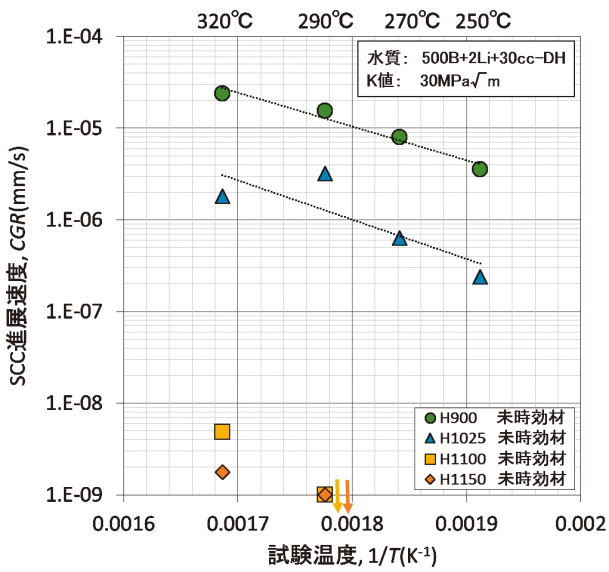


図9 未時効SUS630のSCC進展速度と試験温度の関係

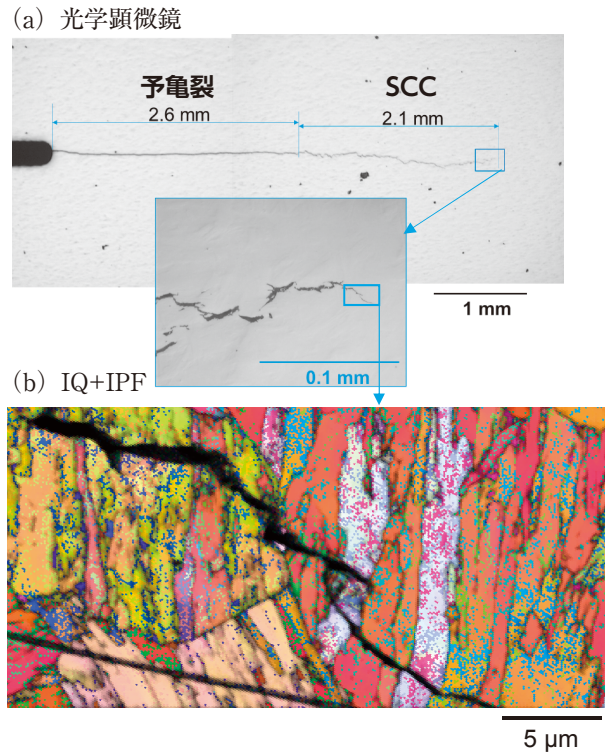


図10 未時効H1025のSCC進展経路観察結果  
270°C, 500ppmB+2ppmLi+30cc/kg-DH, K=30MPa√m

### 3.4. SUS630のSCC進展挙動に及ぼす試験応力の影響

本項では、未時効のH900、H1025を用いて、試験応力 $K=10\sim 30\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ の範囲でSCC進展速度に及ぼす試験応力の影響を検討した。なお、試験温度は全て320°Cとした。

図11にH1025のSCC進展試験後の破面を応力条件毎に並べて示す。 $K=30\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ では、目標試験時間の1,000時間に到達する前に破断した。一方で、 $K=20$ と $10\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ の低応力条件では、きわめて浅いSCCが観察されるものの、約1,000時間の試験後もほとんどSCC進展が観察されなかった。

図12に、未時効のH900とH1025のSCC進展速度と応力拡大係数の関係を示す。どちらの材料も、 $K=30\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ のような高応力条件では、有意なSCC進展を示すが、 $K=20\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ 以下の応力条件では、SCC進展速度が顕著に低下する傾向が確認された。



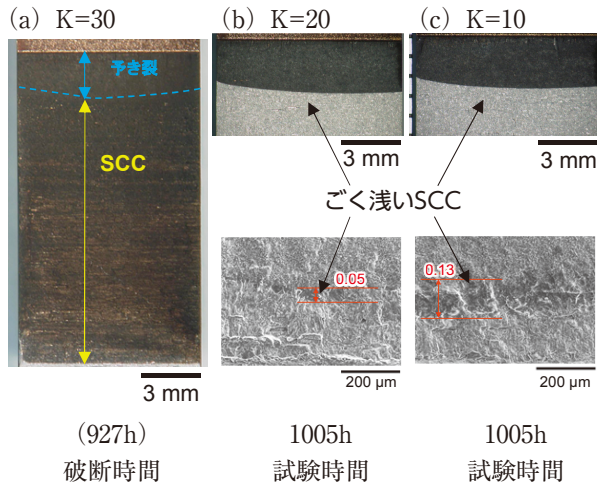


図11 未時効H1025のSCC進展破面、試験荷重毎の比較  
320℃, 500ppmB+2ppmLi+30cc/kg-DH

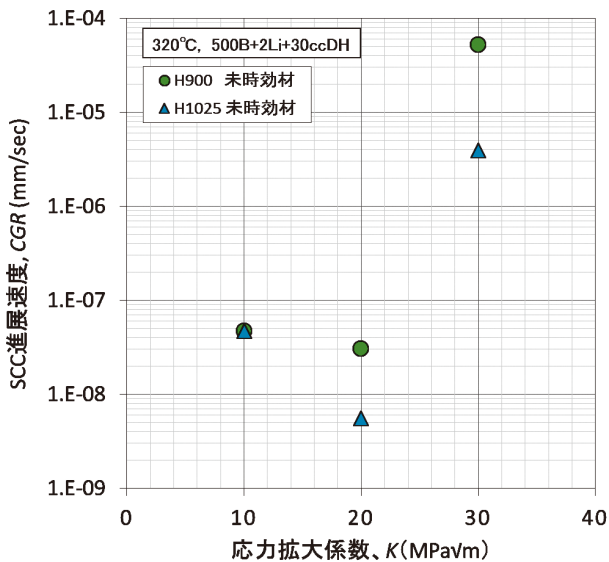


図12 H900とH1025のSCC進展速度と試験荷重の関係

#### 4. 考察

熱処理により硬さを变化させたSUS630のSCC進展速度と硬さの関係を図13に示す。SUS630の硬さは析出硬化熱処理およびその後の熱時効により硬化するが、いずれも材料の硬さがHV1=380以上に硬化するとSCC進展速度が増加した。図では、析出硬化熱処理のみの未時効材を黒丸、400℃の熱時効材を赤四角、350℃の熱時効材を青三角で示した。SCC進展速度と硬さの関係は、わずかではあるが、硬化条件によって異なる。ここでは、SCC進展挙動に及ぼす熱時効の影響を、熱時効による硬さ変化とミクロ組織変化から考察し、今後の課題を含めて議論する。

図中黒丸で示した析出硬化熱処理材のみの未時効材でも、析出硬化熱処理の違いによるHV1=380以上の硬化によりSCC進展速度は増加した。SUS630の析出硬化熱処理では、主としてCu-richな微細析出相が生成され硬化する<sup>(1)</sup>ことが知られている。本研究でも、APT分析によりCu-rich相の生成を確認しているため、Cu-richな微細析出相の生成による硬化は、SCC挙動に悪影響を及ぼすものと考えられる。

一方、400℃と350℃の熱時効材でも、共に熱時効による硬化に伴いSCC進展速度の増加が観察された。熱時効による微細組織変化として、マルテンサイト相中においてもスピノーダル分解とG相の析出が生じることが報告<sup>(10)</sup>されており、本報告でもH1150の400℃で3,000時間の熱時効条件では、APT分析によりこのスピノーダル分解とG相の析出を確認した。併せてこの熱時効条件では、微細なCu-rich相について、30nmサイズのものと同数nmサイズの2種類の大きさのものが観察され、析出硬化熱処理温度である470~620℃よりも低い400℃の熱時効でも、3,000時間のような長時間熱時効後であれば微細なCu-rich相が生成する可能性が示唆された。

析出硬化熱処理材のSCC進展速度と硬さの関係から、Cu-rich相はSCC挙動に悪影響を及ぼすものと考えられるが、400℃の3,000時間の熱時効でも微細なCu-rich相が生成する可能性があり、400℃の熱時効によるSCC進展の増加にはCu-rich相の生成が寄与している可能性がある。Cu-rich相のサイズ

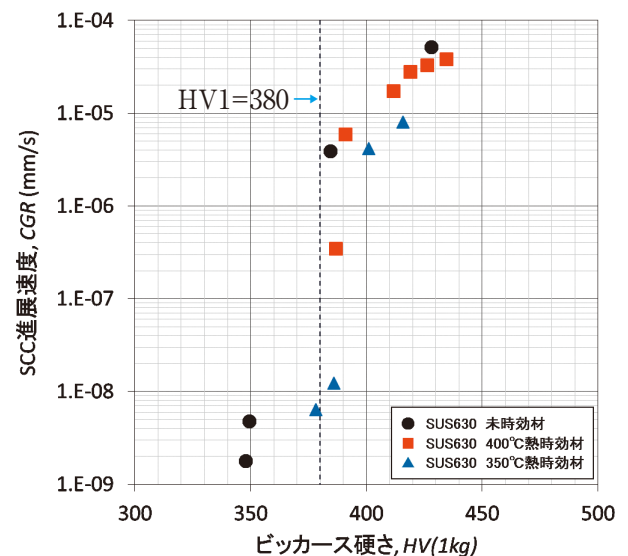


図13 SUS630のSCC進展速度と硬さの関係

や数密度が、硬さやSCC進展にどのように影響するかは、現状不明であり、今後詳細評価が望まれる。一方、スピノーダル分解とG相の析出は、ステンレス鋼のフェライト相においても報告されているが、それらの材料は400℃で1万時間を超える長時間熱時効後も、PWR1次冷却材模擬環境下で優れた耐SCC性を示すことが報告されており<sup>(11)</sup>、スピノーダル分解とG相の析出およびそれによる硬化が、単純にSCC進展速度の増加因子とはならない場合がある。

図5に、硬さと熱時効時間の関係を示したように、H1100とH1150は、400℃で10,000時間まで熱時効すると、HV1=430程度まで硬化した。未時効材の硬さが約HV1=350なので、硬化の増分としては $\Delta HV1 = 80$ 程度であった。ステンレス鋼のフェライト相の熱時効硬化では、未時効材ではHV(25g) = 300程度のものが、同じ熱時効条件ではHV(25g) = 600程度まで硬化することが報告されている<sup>(9)</sup>。両者を比較すると、硬さの値、硬化の増分ともに、ステンレス鋼に比べて、SUS630の熱時効硬化は少なかった。これらのことを考え合わせると、SUS630のSCC進展に及ぼす熱時効の影響を検討するためには、硬化因子以外の材料因子についても考慮する必要があると示唆された。例えば、ステンレス鋼の耐食性を担うCr濃度は、SUS630では17%Cr、ステンレス鋼のフェライト相では25%Crと大きく異なる。さらに、マトリクス相が、マルテンサイト相とフェライト相で異なるので、相ごとの耐食性や耐SCC性が異なる可能性もあり、これらの材料のSCC挙動を考えるためには、金属組織やCr濃度の違いについても考慮すべきと考えられる。

硬さとSCC進展速度の関係は、わずかではあるが硬化熱処理条件によって異なった。SUS630は硬化因子が複数あるので、現状の加速熱時効材のデータから、実機運転温度である低温度側の挙動を予測するためには、各々の硬化因子である微細組織と硬さの関係およびSCC挙動の関係を慎重に検討することが望まれる。また耐食性を担う材料因子には、硬さの上昇以外にも金属組織やCr濃度等が考えられるので、それらを考慮に入れた総合的な検討が望まれる。

## 5. まとめ

SUS630のPWR1次冷却材を模擬した高温水中でのSCC進展挙動に及ぼす熱時効の影響を、SCC進展試験により評価した。併せて、試験温度、試験応力の影響についても調べた。

比較的高靱性のH1100とH1150は、290℃以下であれば、高応力( $K=30 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ )条件であってもSCC進展が観察されなかった。しかし、400℃と350℃で10,000時間までの熱時効の影響を調べた結果、H1100とH1150は熱時効時間につれて硬化し、それに伴いSCC進展速度が増加した。したがって、高靱性材であっても、比較的高温条件での長期間使用と高応力が重畳した場合には、SCCで破損するリスクが増加する可能性があると考えられた。

SUS630の250～320℃の試験温度依存性は、1/T型の挙動を示し、低温側でSCC進展速度は遅くなった。H900とH1025の $K=10\sim 30 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ の範囲の試験応力依存性は、 $K=20 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ 以下の応力条件で、顕著にSCC進展速度が遅くなった。以上の結果から、より低温でより低応力であれば、SUS630のSCC破損リスクは低いものと考えられた。

## 6. 謝辞

本研究を遂行するにあたり、各種実験準備や腐食試験等の実施にあたっては、(株)原子力安全システム研究所 材料グループ 村上公治氏、黒崎登氏、辻井康雄氏の多大な協力があった。この場を借りて謝意を表します。

## 参考文献

- (1) ステンレス鋼便覧, 日刊工業新聞社, p.642, (1976).
- (2) JIS G 4303 (2005), “ステンレス鋼棒”, JISハンドブック, 鉄鋼 I, p.1099, (2007).
- (3) 17-4PH Stainless steel, Products Data Sheet, AK Steel, (2007).
- (4) A. Olender, J Gorman, C. Marks, G. Ilevbare, “Recent Operating Experience Issues with 17-4PH in LWRs”, Fontevraud 8, (2014).
- (5) B. Yrieix, M. Guttman, “Aging between 300 and 450℃ of wrought martensitic 13-17 wt%

- Cr stainless steels”, *Materials Science and Technology*, 9, pp.125-134, (1993).
- (6) M. Tsubota, K. Hattori, T. Kaneko, T. Okada, “Effect of Tempering Temperature on SCC Susceptibility of Martensitic Stainless Steels in High Temperature Water”, 4th Int. Conf. of Degradation of Materials in Nuclear Power Systems Water Reactor, pp.9-66-75, (1990).
- (7) 山田卓陽, 寺地巧, 岡本マキエ, 有岡孝司, “SUS630の高温水中のSCC進展挙動”, *INSS JOURNAL Vol.24*, pp.101-108, (2017).
- (8) 牧正志, “鉄鋼の相変態－マルテンサイト変態編 I－鉄合金のマルテンサイト変態の特徴－”, *まてりあ*, p.557, 第54巻, 第11号, (2015).
- (9) T. Yamada, S. Okano, H. Kuwano, “Mechanical property and microstructural change by thermal aging of SCS14A cast duplex stainless steel”, *Journal of Nuclear Materials*, 350, pp.47-55, (2006).
- (10) M. Maruyama, Y. Katayama and K. Hono, “Microstructural evolution in a 17-4 PH stainless steel after Aging at 400°C”, *Metall. Mater. Trans. A. Vol. 30A*, pp. 345-353, (1999).
- (11) T. Yamada, T. Terachi, T. Miyamoto and K. Arioka, *International Congress on Advances in Nuclear Power Plants, ICAPP 2017*, 17432, (2017).