

# SUS630の高温水中SCC挙動に及ぼす長時間熱時効の影響

The effect of long-term thermal aging on SCC of SUS630 in high-temperature water

山田 卓陽 (Takuyo Yamada) \*<sup>1</sup>      寺地 巧 (Takumi Terachi) \*<sup>2</sup>  
 岡本 マキエ (Makie Okamoto) \*<sup>3</sup>      有岡 孝司 (Koji Arioka) \*<sup>1</sup>

**要約** SUS630のPWR1次冷却材模擬水中のSCC挙動については、熱時効の影響がない場合、比較的高靱性のH1100とH1150は、試験温度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進展は生じないが、400℃と350℃で10,000時間までの熱時効により硬化し、SCC進展を生じるようになり、時間とともにSCC進展速度が増加することをこれまでの研究で明らかにした。本研究では、長時間熱時効および温度の影響を調べることを目的に、より低温の320℃を加えて、20,000時間までの熱時効材についてSCC進展を調べ、またその硬化因子であるCu-rich相の析出、G相の生成、スピノーダル分解と熱時効硬化、SCC挙動の関係について検討した。その結果、比較的高靱性のH1100とH1150は、320℃ 10,000時間以上の長時間の熱時効により硬化し、またSCC進展速度は増加し始める。この熱時効硬化は、主として熱時効により生成した数nmサイズのCu-rich相と隣接して生成するG相によるものと考えられた。スピノーダル分解は、この熱時効条件では顕著ではなく、硬さおよびSCC進展への寄与は少ないことが示唆された。

**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** According to our previous report, in unaged H1100 and H1150 (better toughness and lower hardness materials), 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  $\text{H}_2/\text{kg-H}_2\text{O}$ ), even for the high applied stress condition ( $K=30 \text{ MPa m}^{1/2}$ ). 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. This study was investigated about the effect of long-term thermal aging and aging temperature on SCC of SUS630 in high-temperature water using a lower aging temperature of 320℃ for time periods up to 20,000h. The microstructural changes with aging, such as Cu-rich phase, G phase and Spinodal decomposition were also investigated. And then, correlations between the microstructural changes, hardness and SCC behavior were evaluated.

As a result, after thermal aging at 320℃ from 10,000h of H1100 and H1150, it is confirmed that the SCC growth rate and the hardness significantly increased with aging. In the case of H1150 (320℃ x 10,000h) material, the fine Cu-rich phase and G phase were confirmed by atom probe tomography analysis. And the Spinodal decomposition was not significant was also confirmed. These results suggested that the fine Cu-rich phase and G phase affected to the age hardening and SCC behavior. On the other hand, Spinodal decomposition was not dominant for age hardening and SCC behavior in the case of H1150 (320℃ x 10,000h) material.

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

## 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

\*1 (株)原子力安全システム研究所 技術システム研究所

\*2 元(株)原子力安全システム研究所 技術システム研究所 現 関西電力(株)

\*3 元(株)原子力安全システム研究所 技術システム研究所 現(株)神戸工業試験場

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 (Japanese Industrial Standards, JIS) 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 (AK-steel) では、これに加えH925、H1100などさらに細かく規定されている<sup>(3)</sup>。このH900~H1150は析出硬化熱処理記号であり、例えば1150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 (stress corrosion cracking, SCC) 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<sup>(4)</sup>。加えて、熱時効によりSCC感受性が增加すること、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らがBWR (boiling water reactor) の酸素を含む環境 (normal water chemistry, NWC) 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ひずみ曲げ (creviced bent beam, CBB) 試験法により調査し、ビッカース硬さ340以上でSCC感受性が增加することを報告している<sup>(6)</sup>。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。

そこで著者らはPWR 1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2016年頃から取り組んできた。これまでの結果から、熱時効の影響がない場合、より高硬度のH900とH1025は、試験温度290℃と320℃で、高応力 ( $K=30 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ ) 条件下であれば、SCC進展が確認された。一方で、比較的高靱性のH1100とH1150は、試験温度290℃以下であれば、高応力 ( $K=30 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ ) 条件下であってもSCC進展が

観察されず、良好な耐SCC性を示した<sup>(7)</sup>。しかし、400℃と350℃で10,000時間までの熱時効により硬化し、SCC進展を生じるようになり、時間とともにSCC進展速度が増加すること、またその硬化は数nmサイズの微細なCu-rich相の析出、G相の生成、スピノーダル分解など複数の硬化因子によることについて報告した<sup>(8)(9)</sup>。このように加速熱時効条件による評価から、熱時効による硬化とSCC進展速度の増加を確認したが、同材は複数の硬化因子により硬化することから、各々の析出物の硬化及びSCCへの寄与については未だ不明確である。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10,000時間を超える長時間熱時効後も、PWR 1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>(10)</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。

そこで本研究では、より低温、長時間 (320℃、350℃、400℃で最長20,000時間まで) の熱時効材での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検討した。

## 2. 実験方法

### 2.1 供試材

供試材は、市販のSUS630で図1 (b) 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℃×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)</sup><sup>(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4種類の析出硬化熱処理材に熱時効処理を施し、硬化とSCC挙動に及ぼす熱時効の影響を評価した。熱時効温度は、

320℃, 350℃と400℃の3条件で最長20,000時間とした。これらの供試材から、図1(a)に示した0.5インチ厚さのCT (compact tension) 試験片を、同図(c)に示した方位で採取し、SCC進展試験に供した。また、硬さ試験片は、同図(c)に示したように軸方向断面で採取した。

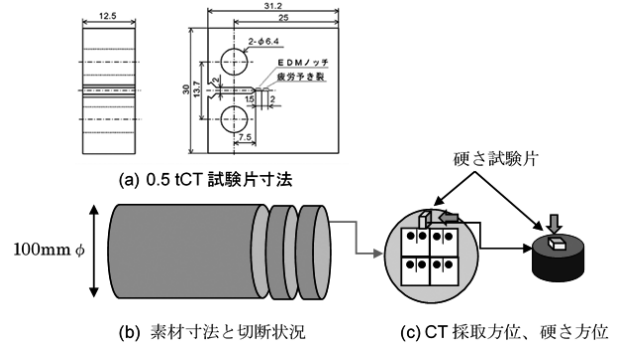


図1 SUS630素材寸法, CT採取方位, 硬さ方位

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	Max 0.040	Max 0.030	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<sup>\*1</sup>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 <sup>6</sup> (%)	絞り (%)	硬さHBW	硬さHV1
H900	500℃ × 7時間, 空冷 <sup>*2</sup>	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)

## 2.2 SCC進展試験と試験後の評価

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。

SCC進展試験は標準的なPWR 1次冷却材環境を模擬し500 ppm B+2 ppm Li+30cc/kg-DHの水中で実施した。試験温度は320℃とした。全ての荷重条件は一定荷重とし、応力拡大係数の目標値は $K=30\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ とした。試験時間は1,000hを目安として実施した。

SCC進展試験終了後、酸化皮膜観察用に底面を約1.6 mm厚さで切断した。さらにSCC断面観察用に断面を3 mm厚さで切断した。残りの試験片を大気中疲労試験機で開放し、デジタルマイクロス

コープおよび走査型電子顕微鏡 (scanning electron microscopy, SEM) で破面観察し、破面形態とSCC進展深さを評価した。SCC進展深さは、板厚方向に5~10点計測しその平均値とした。SCC進展速度CGR (mm/sec) は、SCC進展深さ $a$  (mm) を試験時間 $t$  (sec) で除して求めた。

SCC断面観察は、SEM観察や電子線後方散乱回折 (electron back scattering diffraction, EBSD) 測定により評価した。EBSD測定のステップサイズは、0.1 μm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、 $\alpha'$ 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>(11)</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。本研究で使用したSUS630は典型的なマルテンサイト相の組織を呈し、H900とH1025では1%未満、H1100とH1150では数%～10%程度のオーステナイト相を含む<sup>(7)</sup>。

## 2.3 硬さ

硬さに及ぼす熱時効の影響評価には、比較的高硬度であるH900およびH1025、比較的高靱性材であるH1100およびH1150の4種類の熱時効材を用いて比較した。

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。

## 2.4 微細組織観察

熱時効による微細組織の評価は、H1150熱時効（320℃×10,000時間）材を主な対象として、アトムプローブ（Atom probe tomography, APT）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0.2nJ、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, Mn, Si, Mo, P, Nb, Cの3次元像形成処理（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、電解蒸発場（Evaporation Field）= 28.0V/nmとアトムマップの伸縮係数（Image Compression Factor）= 1.65を用いた。スピノーダル分解の程度を定量的に調べるために、第一近接分布解析法<sup>(12)</sup>を用いてCr濃度の分布解析を実施した。また、解析においてCuあるいはNi, Mn, Siのクラスターは除外した領域で実施した。第一近接分布解析法では、Crについて第一近接間距離計算して頻度分布を求め、ランダム配置を仮定した分布と差をとった。第一近接分布解析法ではこの差の積分値でINN（1st nearest neighbor）パラメータの値が定義される。スピノーダル分解が進行すると、頻度分布とランダム分布の

差が大きくなり、INNパラメータも大きくなるので、これをスピノーダル分解の指標とした。

## 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2に、H1150のSCC進展試験後の破面観察結果を、320℃の熱時効時間毎に比較して示す。H1150（未時効）材は、疎らに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。320℃で3,000時間の熱時効材では、疎らなSCC破面が数か所確認され、320℃で10,000時間の熱時効材では板厚方向に連続的にSCC破面が観察された。320℃で20,000時間の熱時効材では、955hで破断に至り、破面全面がSCC破面を呈した。これらの結果から、320℃の熱時効においても、SCC進展速度は熱時効時間につれて増加することが確認された。

図3に、H1100のSCC進展試験後の破面観察結果を、320℃の熱時効時間毎に比較して示す。320℃で3,000時間の熱時効材では、疎らなSCC破面が数か所確認され、320℃で10,000時間の熱時効材では板厚方向に連続的にSCC破面が観察された。320℃で20,000時間の熱時効材では、10,000時間と同程度のSCC破面が観察され、H1150に比べて遅いSCC進展が観察された。

H1100とH1150の320℃、350℃、400℃の熱時効材のSCC進展速度を、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、また熱時効温度が高いほど早期にSCC進展速度が増加する熱時効温度依存性が確認された。

比較のため示した赤澤らのBWR条件でのH1075のSCC進展速度<sup>(13)</sup>では、総じて本研究のSCC進展速度よりも遅い傾向であった。彼らの結果は、熱時効時間が短いものが多いこともあり、これらの差を試験温度の違い（本研究320℃に対して288℃）を含む水質の差とみるには判断材料が少ない。これについては今後の検証が望まれる。

本研究における $1.0 \times 10^{-8}$  mm/sec以下のSCC進展速度を示す材料条件では、SCC破面が均一ではなく疎らなSCCを呈したものである。一方で、H1150熱時効（320℃×10,000時間）材では、 $1.7 \times$

$10^{-7}$  mm/sec程度のSCC進展速度が得られ、SCC破面も板厚方向に均一であった。H1150熱時効(320°C×10,000時間)材のSCC断面観察結果を図5に示した。図中(a)は光学顕微鏡による観察結果、(b)はSEM/EBSDによる逆曲点図(Inverse pore figure, IPF)とイメージクオリティ(Image quality, IQ)を重ねて示した。図5(b)中黒く見える部分がSCC亀裂で、SCCは主として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、直交方向のものが多い傾向がある。また、図5(a)の予亀裂は亀裂進展方向に対して直線的に進展しているが、SCC亀裂では断続的に進展していた。これらのSCC進展経路の特徴は、H1025(未時効)材の270°CでのSCC断面観察結果<sup>(8)</sup>と類似していた。以上の結果から、SCC進展経路について、明瞭な熱時効の影響は確認されなかった。

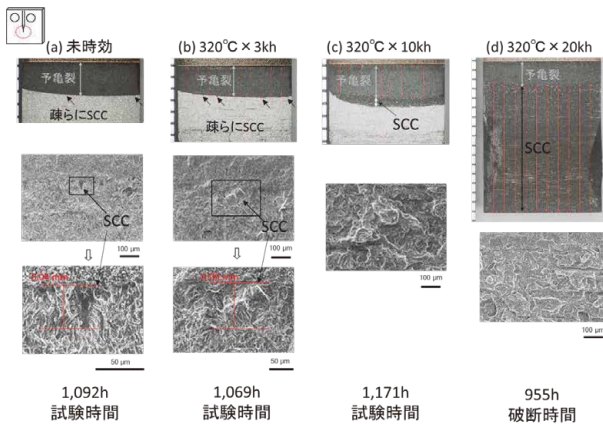


図2 320°C熱時効H1150のSCC進展の熱時効時間による変化(320°C, 500ppm B + 2ppm Li + 30cc/kg-DH, K=30MPa√m)

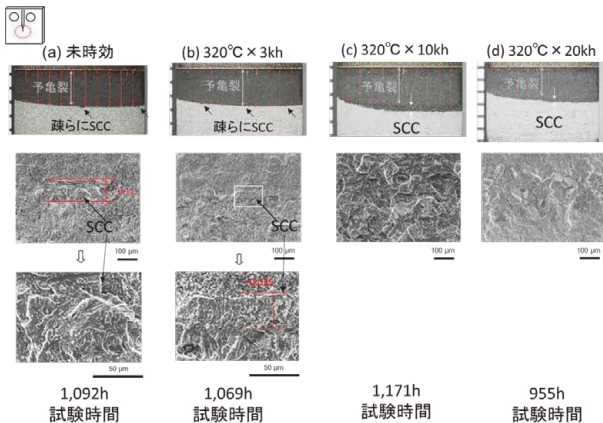


図3 320°C熱時効H1100のSCC進展の熱時効時間による変化(320°C, 500ppm B + 2ppm Li + 30cc/kg-DH, K=30MPa√m)

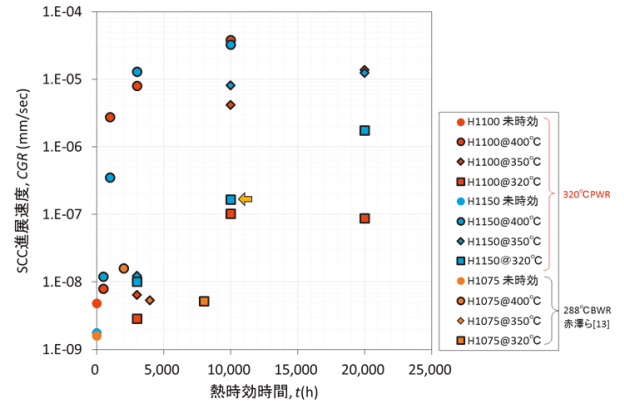


図4 H1100とH1150のSCC進展速度と熱時効時間の関係  
 ◀ : H1150熱時効(320°C×10,000時間)材

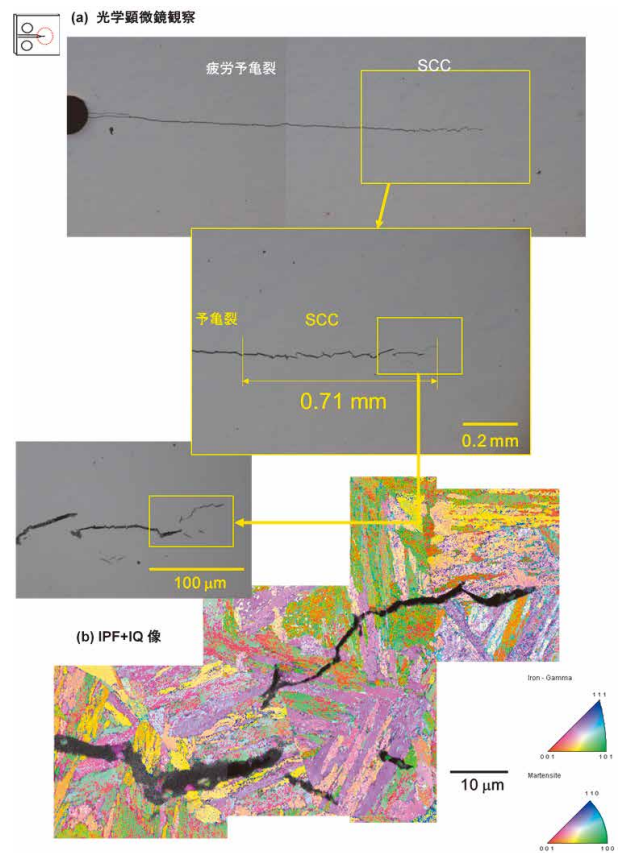


図5 H1150熱時効(320°C×10,000時間)材のSCC断面観察結果(320°C, 500ppm B + 2ppmLi+30cc/kg-DH, K=30MPa√m)

### 3.2 SUS630の硬さに及ぼす熱時効の影響

図6に、硬さと熱時効時間の関係を示す。H900, H1025, H1100, H1150は、未時効の時点でH900 > H1025 > H1100 > H1150の順に硬くなった。その後の熱時効によりそれぞれ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°C > 350°C

> 320°Cの順に早期に硬化し、熱時効温度依存性が確認された。比較のため、Yrieixらの報告によるH1100の硬さ<sup>(5)</sup>、赤澤らのH1075の硬さ<sup>(13)</sup>を同図に示した。彼らの結果からも、熱時効による硬化の時間および熱時効温度依存性が確認され、類似の熱時効硬化が生じていることが示唆された。

図6(c)中矢印で示したように、明瞭なSCC進展が認められ亀裂の詳細観察を行ったH1150熱時効(320°C×10,000時間)材では、硬さがHV1=384であり、H1150(未時効)材の硬さHV1=348に比べ

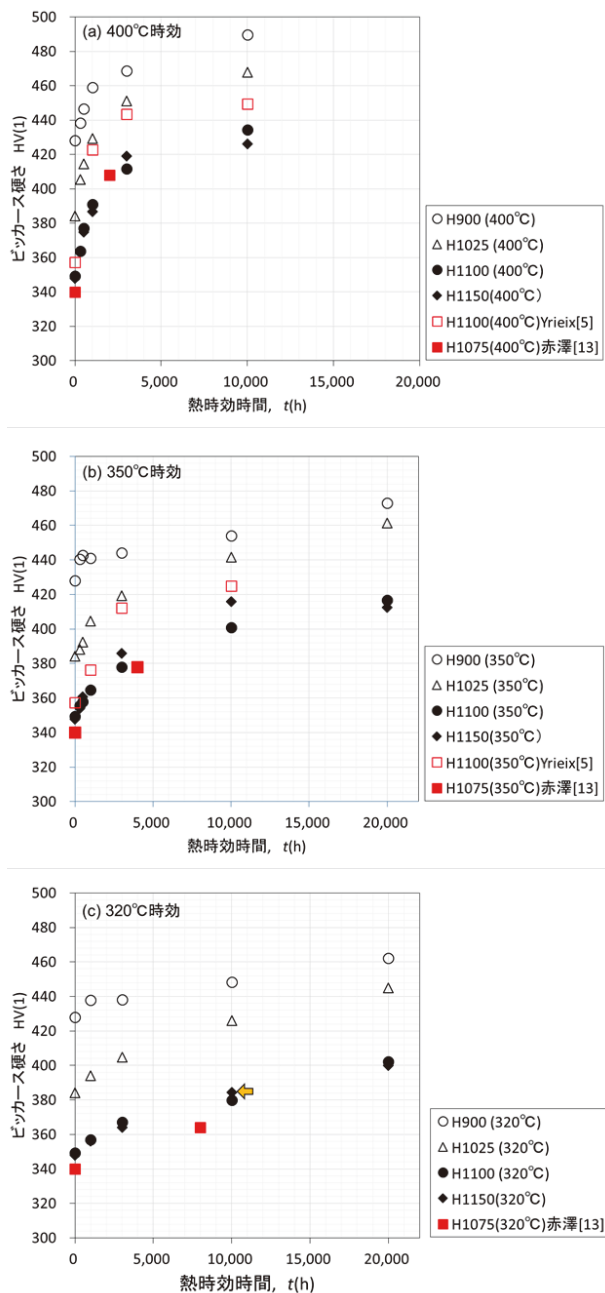


図6 H1100とH1150の硬さと熱時効時間の関係  
 ◀: H1150熱時効(320°C×10,000時間)材

て硬化している。したがって、H1150熱時効(320°C×10,000時間)材のSCC進展速度の増加には、熱時効による微細組織変化や硬化が影響したことが示唆される。

### 3.3 H1150熱時効(320°C×10,000時間)材の微細組織

図7に、H1150の熱時効(320°C×10,000時間)材のAPT分析によるアトムマップを示す。まず、Cu, Ni, Mn, Siマップ中に代表例を矢印で示したように、Cuの濃縮した大きさの異なる2種類の微細析出物が観察された。一つ目は10~30nm程度の比較的大きなCu-rich相(図中1, 2)であり、同じ位置にNiとMnの濃化が観察されるが、Siの濃化は観察されなかった。類似の析出物はH1150(未時効)材でも観察されたので、これらの析出相(以降PH Cu-rich相と呼ぶ)は析出硬化熱処理によって生成したものと考えられる。二つ目は、Cuマップ中で数nmサイズの比較的小さなCu-rich相(図中3他、さらに微細なもの)である。この数nmサイズのCu-rich相は、H1150(未時効)材では観察されていないため、320°Cの熱時効によって新たに生成することが示唆された。このような数nmサイズのCu-rich相(以降AH Cu-rich相と呼ぶ)の生成は、H1150熱時効(400°C×3,000時間)材<sup>(8)</sup>、H1150熱時効(400°C×10,000時間)材<sup>(9)</sup>でも観察されており、320°Cの熱時効においても400°Cと類似の熱時効組織が生じたものと考えられる。

400°Cの3,000時間以上の熱時効材では、さらにPH Cu-rich相とAH Cu-rich相の近傍などで10nmサイズのG相(Ni, Mn, Si)の生成が観察されている<sup>(8)(9)</sup>。図7のSiの元素マップで数nmサイズの微細な濃化が観察されるので、サイズは異なるもののH1150熱時効(320°C×10,000時間)材でもG相の生成が示唆されるが、G相の生成位置についてはこのマップでは不明瞭である。そこでCu-rich相とG相(Ni, Mn, Si)の位置関係を検討するために、図7中Cuマップで(a)と(b)で示した領域内に、3nmφ×25nm柱状領域を抽出し、矢印の方向へ一次元の濃度プロファイルを評価し図8に示した。図8(a)は、PH Cu-rich相からマトリクスへと抽出したものである。PH Cu-rich相内には、NiとMnもわずかに含まれるがSiはほとんど含まれていない。またその濃度ピークは析出相の外側近傍に存

在する。Mnのピーク位置で「ずれ」があるが、Niのピークとはほぼ同じ位置でSiの濃化が観察された。これらの結果からPH Cu-rich相に隣接してG相析出の前駆段階であるNi, Mn, Siのクラスタリングが生じていることが示唆される。

図8(b)は、AH Cu-rich相とG相を含むように3nmφ×25nm柱状領域を抽出したものである。Ni濃度プロファイルに3つの濃化ピークが観察され、ほぼ同じ位置にMnとCuの濃化の最大値も位置していた。このことは、熱時効により生成した数nmサイズのAH Cu-rich相はCu, Ni, Mnが同時に濃化を生じて生成したことを示唆する。またSiの濃化のピークはCu, Ni, Mnの濃化のピークと少しずれた位置に生じており、AH Cu-rich相とG相は隣接して生成することが示唆された。

図7のCrのマップからは、明瞭な濃度変調は観察されなかった。一方でH1150熱時効(400℃×3,000時間)材, H1150熱時効(400℃×10,000時間)材では、スピノーダル分解によるCr濃度の変調が観察されている<sup>(8)</sup>ので、第一近接分布解析法<sup>(12)</sup>を用いて、Cr濃度の分布解析を実施し、得られた1NNパラメータを比較した。図9に1NNパラメータの熱時効依存性を示した。H1150は、400℃の熱時効で1NNパラメータが次第に増加するが、320℃で10,000時間

時効での1NNパラメータは0.059でありスピノーダル分解の進行は顕著ではなかった。比較のため示したように、400℃で熱時効したステンレス鋼のフェライト相での1NNパラメータはさらに大きな値を示すので、H1150のスピノーダル分解は、ステンレス鋼のフェライト相に比べてスピノーダル分解が顕著ではないものと考えられる。

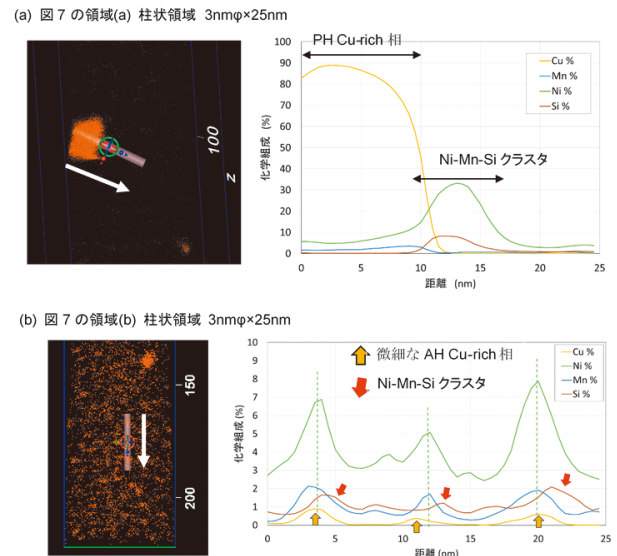


図8 H1150熱時効(320℃×10,000時間)材の1次元濃度プロファイル(a)(b)は、図7(a)と(b)領域に対応

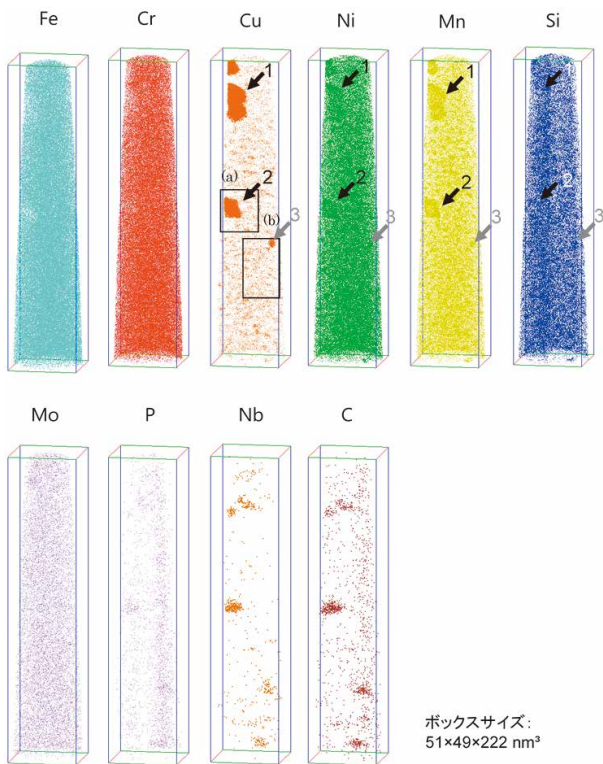


図7 H1150熱時効(320℃×10,000時間)材の原子マップ

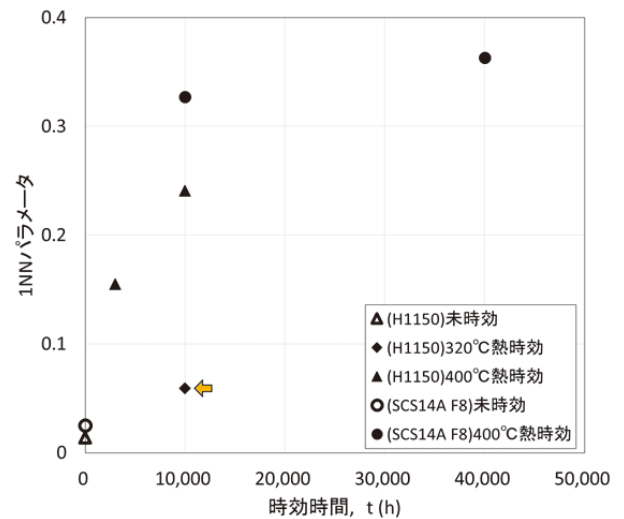


図9 H1150の1NNの熱時効依存性  
 ◀ : H1150熱時効(320℃×10,000時間)材

## 4. 考察

### 4.1 SUS630のSCC進展速度と硬さの関係

熱時効による硬化とSCC進展速度の関係を見るために、熱処理により硬さを変化させたSUS630のSCC進展速度と硬さの関係を図10に示した。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。この結果は、種々のマルテンサイト系ステンレス鋼(403, 420J1, 431, 630, CW304など)のBWR(NWC)環境下のSCC感受性が材料のビッカース硬さ340以上で増加するとしてTsubotaら結果<sup>(6)</sup>と類似の傾向であった。本研究結果は、Tsubotaらの結果とは環境条件や試験手法が異なるため単純な比較はできないが、材料の硬さの増加がSCC挙動に影響するという観点で共通点がある。SCC進展速度(あるいはSCC感受性)を増加させる硬さの閾値についても、Tsubotaらのビッカース硬さ340に対して、本研究の380は若干硬いものの、それほど大きな差はない。この鋼種のPWR1次冷却材環境下のSCC挙動と、BWR(NWC)環境下のSCC挙動の間には、メカニズムの共通部分があることが示唆される。現状、高温水中のSUS630のSCCメカニズムは明確ではないが、工学的には、このような硬さの変化を基準に保守の目安を得ることも考えられる。

一方で見方を変えると、図10の赤点線枠で囲った範囲のように、ビッカース硬さがHV1=380を超えて硬化した材料条件でも、そのSCC進展速度は

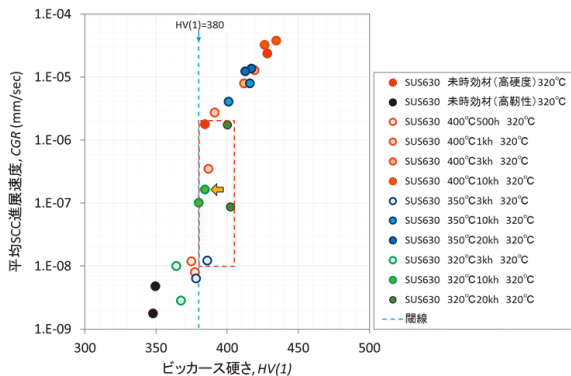


図10 SUS630のSCC進展速度と硬さの関係  
(320°C, 500ppm B + 2ppm Li + 30cc/kg-DH, K=30MPa $\sqrt{m}$ )  
◀: H1150熱時効(320°C×10,000時間)材

速いもので $2.0 \times 10^{-6}$  mm/secから遅いもので $1.0 \times 10^{-8}$  mm/secと概ね二けた程度の差異がみられる。このことから、熱時効によるSCC進展速度の増加が、単に硬さの増加だけで説明できるものではなく、熱時効による微細組織変化の硬化への影響度と、SCC挙動への影響度が異なることが示唆される。

### 4.2 熱時効硬化因子とSCC進展速度増加因子

320°C, 350°C, 400°Cの熱時効によりSUS630は硬化し、またSCC進展が増加する傾向が確認された。熱時効硬化因子としては、マルテンサイト相中においても400°Cで5,000時間の熱時効でスピノーダル分解とG相の析出が生じることが、Murayamaらから報告されており<sup>(14)</sup>、本研究でも前報にてH1150の400°Cで3,000時間以上の熱時効条件では、APT分析によりこのスピノーダル分解とG相の生成を確認するとともに、微細なAH Cu-rich相の生成を確認し報告した<sup>(8)(9)</sup>。図7と8に示したように、本研究からさらに低温の320°C熱時効でも数nmサイズのAH Cu-rich相が生成すること、また隣接してG相が生成することが確認された。一方で、320°Cで10,000時間の熱時効条件では、スピノーダル分解の進行は顕著ではなく、この熱時効条件の主たる硬化因子は数nmサイズのAH Cu-rich相とG相の生成によるものと考えられた。

図4に矢印で示したように、H1150(320°C×10,000時間)熱時効材でSCC進展速度の増加は観察されている。前述のように、この熱時効条件での主な析出反応は数nmサイズのAH Cu-rich相が生成すること、また隣接してG相が生成することであった。これらの観察結果から、数nmサイズのAH Cu-rich相と隣接したG相の生成、またそれらによる硬さの増加は、SCC進展速度の増加に寄与したものと考えられる。一方でこの熱時効条件では、スピノーダル分解が顕著でなくてもSCC進展の増加が確認されたことから、スピノーダル分解のSCCへの寄与が少ない可能性が示唆される。

図6に硬さと熱時効時間の関係を示したように、H1100とH1150は、400°Cで10,000時間まで熱時効すると、HV1=430程度まで硬化した。熱時効による硬化はH900とH1025についても観察されるため、熱時効による硬化の程度を比較するために増分硬さを熱時効に対してプロットし図11に示した。また、Yrieixらの報告によるH1100の硬さ<sup>(5)</sup>、赤



澤らのH1075の硬さ<sup>(13)</sup>から熱時効材の増分硬さを算出し同図に示した。H900の増分硬さがその他の材料条件に比べて若干少なく $\Delta HV1 = 60$ 程度であった。それ以外の材料は析出硬化熱処理条件にかかわらず400℃の10,000時間の熱時効により概ね $\Delta HV1 = 80 \sim 90$ 程度まで硬化した。図4に示したように、400℃の10,000時間の熱時効条件では、 $3.3 \sim 3.8 \times 10^{-5}$  mm/secまでSCC進展速度が増加するとともに、スピノーダル分解によるCr濃度の変調、G相の生成に加えて、数nmサイズのAH Cu-rich相も確認している<sup>(9)</sup>。これらの析出相の生成により、H1150熱時効(400℃×10,000時間)材はHV1=430まで熱時効硬化し、SCC進展速度が増加したものと考えられる。図9に示したように、400℃の10,000時間の熱時効条件では、スピノーダル分解によるCr濃度の変調も増加しているため、スピノーダル分解の全進行過程でSCCへの寄与が少ないとは言えない。いずれにせよ、各々析出物の硬さやSCC挙動への寄与度については、その析出相の性質、大きさ、析出量、析出相間の相互作用などにも影響されることが想定されるので、今後のさらなる検討による検証が望まれる。

本研究から、熱時効硬化因子が徐々に明らかになってきたので、熱時効脆化抑制とSCC抑制のための材料条件について考察する。Yrieixらは、Cr濃度を13~17%変化させた析出硬化型ステンレス鋼で熱時効後の硬化を比較した場合、Cr濃度が低い方が熱時効後の硬化量が小さくなることを報告している<sup>(5)</sup>。この結果から、スピノーダル分解による硬化や脆化を抑制するには、材料中のCr濃度の低減が一つの選択肢と考えられる。一方で一般的な耐食性改善のためには、材料中のCr濃度を増加させた方が有利と考えられること、本研究結果ではスピノーダル分解のSCCへの寄与が少ない可能性が示唆されたことから、Cr濃度の低減はSCC改善のためには得策ではない可能性がある。次に、G相の生成量はNi,Mn,Siの低減により抑制されるので、関連元素を低減すれば硬化と脆化の抑制が期待される。ただし、G相のSCCへの寄与については明確ではないので、今後の検証が望まれる。Cu-rich相は、SUS630の第2相粒子として強度と硬度を制御するために添加されている元素のため、SUS630を使用する限りCuを添加しない選択肢はないが、熱時効後のAH Cu-rich相の抑制には、Cuの添加量とその後の熱処理の最適化が現実的な対応として考えられ

る。ただし、Cu-rich相についてもSCCへの寄与については明確ではないので、今後の検証が望まれる。析出硬化型ステンレス鋼の各種析出反応とその硬さへの寄与、SCC挙動への寄与については、材料の強度と耐食性とのバランスの観点で重要である。今後さらなるデータの蓄積と検証が望まれる。

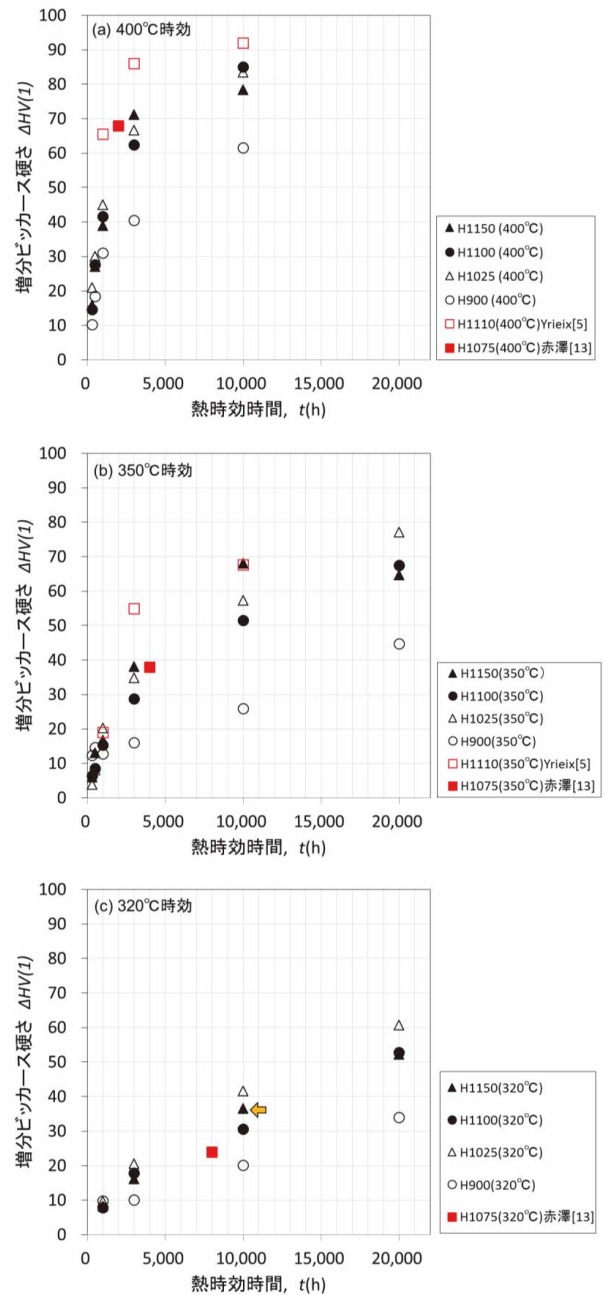


図11 増分ビッカース硬さと熱時効時間の関係  
 ◀ : H1150熱時効 (320℃×10,000時間) 材

## 5. まとめ

SUS630のPWR 1次冷却材を模擬した320℃の高温水中でのSCC進展挙動に及ぼす長時間熱時効の影響を、320℃、350℃、400℃で最長20,000時間の熱時効材で、SCC進展試験により評価した。また、硬さと微細組織を調べ、その関連性を検討した結果、以下の知見を得た。

比較的高靱性のH1100とH1150は、320℃10,000時間以上の長時間の熱時効により熱時効硬化し、またSCC進展速度は増加し始める。この熱時効条件での硬化は、主として熱時効により生成した数nmサイズのCu-rich相と隣接して生成するG相によるものと考えられた。スピノーダル分解は、この熱時効条件では顕著ではなく、硬さおよびSCC進展への寄与は少な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、黒崎登氏による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°C 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) 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(第2報)-熱時効, 温度, 応力の影響”, INSS JOURNAL Vol.25, pp.91-101, (2018).
- (9) 山田卓陽, 寺地巧, 岡本マキエ, 有岡孝司, “高温水中SUS630のSCC進展挙動に及ぼす長時間熱時効の影響 硬さと微細組織変化からの検討”, 日本原子力学会2019年春の年会 1M05.
- (10) T. Yamada, T. Terachi, T. Miyamoto and K. Arioka, International Congress on Advances in Nuclear Power Plants, ICAPP 2017, 17432, (2017).
- (11) 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).
- (12) M. Kato, Acta Met., 29 (1981) 79.
- (13) 赤澤 弾, 三浦靖史, 加古謙司, 新井 拓, “BWR環境中におけるSUS630のSCC き裂進展速度に及ぼす熱時効の影響”, 第66回材料と環境討論会 (2019) D-104.
- (14) M. Murayama, 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).