

SUS630の高温水中のSCC進展挙動

SCC Growth Behavior of SUS630 in High-Temperature Water

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

要約 JIS SUS630 (17-4PH) は、マルテンサイト系析出硬化型ステンレス鋼であり、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。しかしながら、中間温度域 (300~450℃) での長期間の使用により、靱性やシャルピー衝撃値の低下などの熱時効脆化が起こることが知られている。また、軽水炉での損傷事例では、析出硬化熱処理条件や熱時効脆化が、この鋼種のSCC挙動に影響すると指摘されているが、その詳細については不明である。そこで、種々のSUS630のPWR1次冷却材模擬水 (500 ppmB+2 ppmLi+30cc/kg・DH) 中のSCC進展速度を290℃と320℃で調べた。SCC進展速度は、1/2TCT試験片を用いて、応力拡大係数 $K=30\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ で実施した。SCC挙動に及ぼす析出硬化熱処理の影響を調べるため、硬さや靱性の異なる4種類のSUS630、即ちH900、H1025、H1100、H1150を用意した。これらの材料に、320℃~400℃で最長3,000時間の熱時効を施し、SCC挙動に及ぼす熱時効の影響を評価した。

その結果、比較的高靱性で低硬度のH1100とH1150の未時効材の高温水中SCC進展速度は、極めて遅かった。一方で、より高硬度のH900とH1025の未時効材、および400℃で3,000時間熱時効したH1100とH1150のSUS630は、有意なSCC進展を示した。SUS630は析出硬化熱処理条件およびその後の熱時効により硬化した。硬さとSCC進展速度の関係から、SUS630はビッカース硬さで380を超えた時にSCC進展速度が増加することが分かった。

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 JIS SUS630 (17-4 PH stainless steel) has been widely used for valve stems for light water reactors, because of its high strength and good corrosion resistance. However, when they are used at intermediate temperatures (300-450℃) for extended periods of time, they can undergo a loss of toughness and Charpy impact energy. SCC failures of SUS630 valve stems have been reported, but the influence of thermal aging on SCC behavior is not clear. SCC behavior of SUS630 was investigated in simulated PWR primary water, which contained 500 ppm B, 2 ppm Li, and dissolved hydrogen (30cc STP $\text{H}_2/\text{kg}\text{-H}_2\text{O}$) in the temperature range between 290℃ and 320℃. SCC growth rates of SUS630 using half-inch size compact tension specimens (1/2TCT) were examined. The initial stress intensity factor K of testing was approximately set to 30 $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$. To investigate the influence of precipitation hardening heat treatment on SCC, specimens of SUS630 with four different toughness and hardness were prepared as follows, H900, H1025, H1100, H1150. These stainless steels were aged up to 3,000 hours at 400℃ to evaluate the influence of thermal aging.

In unaged H1100 and H1150 (better toughness and lower hardness materials), very slow SCC growth rates were observed. On the other hand, significant SCC growth rates were exhibited in unaged H900 and H1025 (higher hardness materials) and after thermal aging at 400℃ for 3,000h of H1100 and H1150 SUS630. The hardness of SUS630 changes with the precipitation hardening and thermal aging conditions. When the Vickers hardness of SUS630 increases beyond 380, the SCC growth rates of the materials are increased.

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

JIS 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⁽¹⁾。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⁽²⁾。海外の鉄鋼メーカ (AK-steel)⁽³⁾ 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。しかしながら、中間温度域 (300℃～450℃) での長期間の使用により靱性やシャルピー衝撃値が低下する熱時効脆化が起こることが知られている⁽⁴⁾。また、表1に示したようにOlenderら⁽⁵⁾はSUS630の軽水炉での実機損傷事例を紹介し、析出硬化熱処理条件によって応力腐食割れ (SCC, stress corrosion cracking) 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。実験室における応力腐食割れ挙動評価については、Tsubotaら⁽⁶⁾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ひずみ曲げ (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少なく、また熱時効後のSCC挙動については不明である。そこでSUS630の高温水中のSCC挙動に及ぼす、試験温度、析出硬化熱処理温度およびその後の熱時効の影響を調べた。

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100φ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)、H1025 (550℃×7時間)、H1100 (600℃×6.5時間)、H1150 (620℃×6時間)を施した。H900については、470℃～490℃/空冷のJIS規定から500℃×7h/空冷へ熱処理条件を変更したが、強度はJIS規格を満足するように作成した。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、強度を満足するように作成した。H1100はJIS規格にはないが、海外での使用実績^{(3),(5)}を考慮し選定した。供試材の化学組成を表2に、析出硬化熱処理条件と機械試験結果を表3に示した。

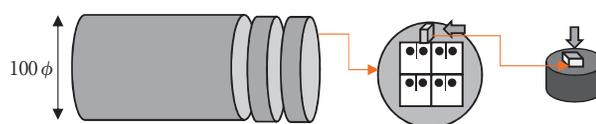


図1 SUS630素材寸法と試験片採取方位

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、320℃、350℃、400℃の3条件を選定し、各温度で3,000時間までの熱時効材を作製した。なお、SCC進展試験には、未時効材および400℃の熱時効材のみを用いた。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

表1 SUS630 (17-4 PH) の損傷事例*

年	プラント名 (研究機関名)	使用箇所	材質	SCC 発生条件
1990	Surry1	Hot-leg isolation valve stem	17-4PH (H1100)	316℃で9年
1991	Catawba2	A pressure-operated relief valve block stem	17-4PH (H1100)	343℃で3年
1994	(EDF) 実験室データ	Screw and valve stem	17-4PH (H 925)	325℃で10か月
2001	Diabro Canyon	Bonnet fastener	17-4PH (H1100)	243-260℃で約10年

* : Olenderらの報告⁽⁵⁾から抜粋してまとめた。

表2 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3 供試材の機械的性質

	析出硬化熱処理条件* ¹	試験温度	耐力 (MPa)	引張強さ (MPa)	伸び (%)	絞り (%)	硬さ HBW	硬さ HV1
H900* ²	500℃ × 7時間, 空冷	RT	1195	1333	18	53	401	428
		320℃	997	1088	9	41		
H1025	550℃ × 7時間, 空冷	RT	1097	1134	19	58	352	384
		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	1000	1049	20	59	341	348
		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℃ × 7h / 空冷へ変更

断面とした。金属組織は走査型電子顕微鏡 (SEM, scanning electron microscopy) の電子線後方散乱回折 (EBSD, electron back scatter diffraction) で評価した。図2に未時効のSUS630におけるEBSDによるマイクロ組織を示した。上段に示したイメージクオリティ (IQ, image quality) 図から, 供試材の全ての析出硬化熱処理条件で典型的なマルテンサイト組織を呈していた。また, 下段に示した相分離図

の赤で示したオーステナイト相が, H900とH1025では1%未満であるが, H1100とH1150で数%~10%程度観察された。なお, SUS630には δ -フェライト相も少量残存することが指摘されている⁽¹⁾が, マルテンサイト相と結晶構造がほぼ同いため, 今回のEBSDでは判定できなかった。

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 1 kg) で5点計測し平均

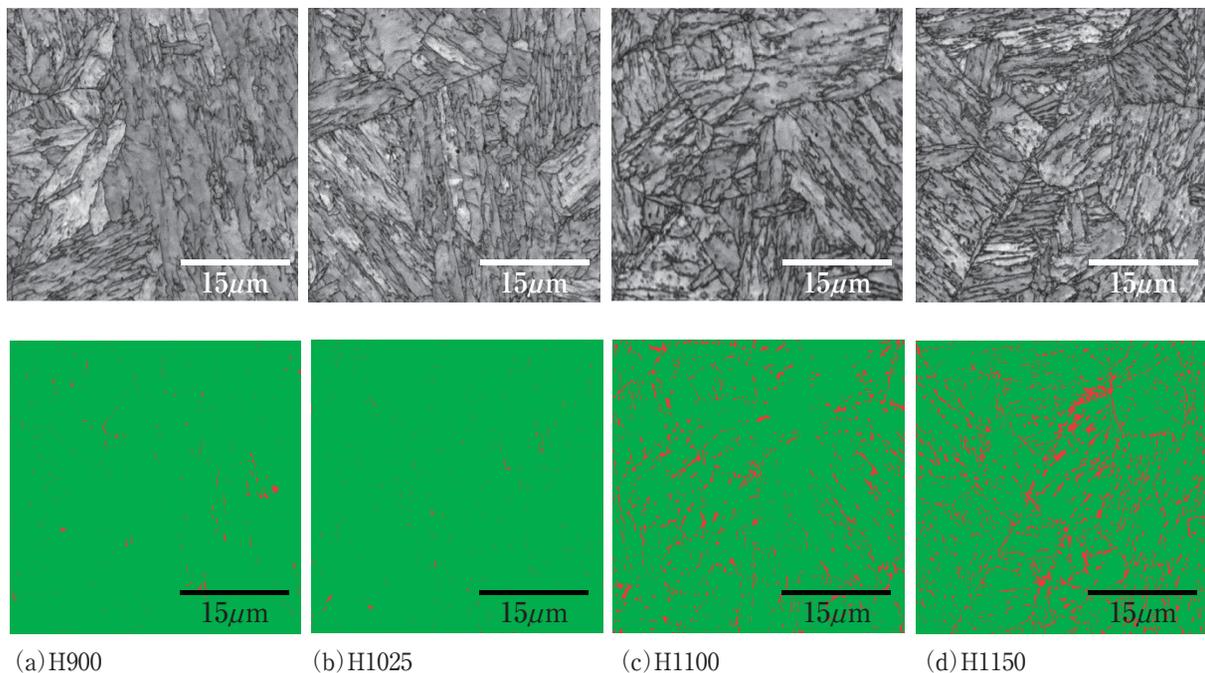


図2 EBSDによるSUS630 (未時効材) のマイクロ組織析出硬化熱処理 ((a) H900, (b) H1025, (c) H1100, (d) H1150) による比較IQ図 (上), 相分離図 (下) (緑: マルテンサイト相, 赤: オーステナイト相)

値で評価した。

2.2 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500ppmB+2ppmLi+30cc/kg-DHの水中で、試験温度は290℃と320℃、試験初期の応力拡大係数は $K=30\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ とし、一定荷重で実施した。試験時間は約1,000時間を目安とした。試験片採取方位は図1中央図に示した。

SCC進展試験後、大気中疲労試験機にて破面開放した。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。

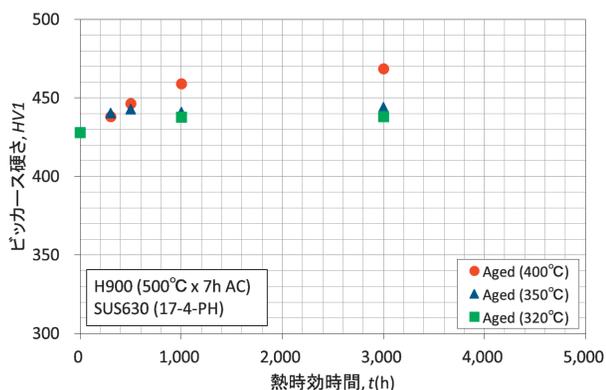
3. 実験結果

3.1 SUS630の硬さに及ぼす熱時効の影響

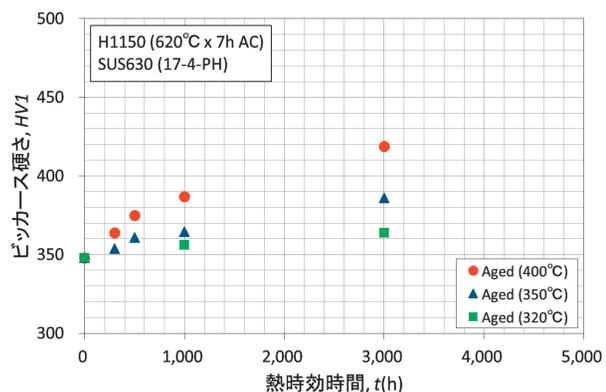
図3にSUS630の硬さに及ぼす320℃～400℃の熱時効による影響を示す。析出硬化熱処理条件で未時効材の硬さは異なるが、全ての析出硬化熱処理条件で熱時効時間が長くなるにつれて硬化する熱時効硬化が観察された。また、この熱時効硬化は、熱時効温度が高いほどより硬化し、熱時効温度依存性が認められた。本報告では、最も硬化が顕著であった400℃の熱時効材を用いてSCC挙動を調べた。

3.2 SCC進展速度に及ぼす析出硬化熱処理の影響と試験温度の影響

図4に、SUS630（未時効材）のSCC進展試験後の破面観察結果、析出硬化熱処理の影響を示す。H900とH1025は1,000時間に達する前に全面SCC破面にて破断したが、H1100とH1150は、約1,000時間の試験後でも、ごく一部にしかSCC破面が観察されなかった。4種すべての析出硬化熱処理で、破面は粒内型と粒界型が混合したような脆性的な破面を呈していた。破断したH900とH1025の試験片のSCC破面では、最終破断部近傍でも延性破面ではなくSCC破面であったため、これら破断試験片のSCC深さは一律13mmとした。板厚方向に一部



(a) H900



(b) H1150

図3 SUS630の硬さに及ぼす320℃～400℃熱時効による影響

(a) H900, (b) H1150

のみSCCが観察されたH1100とH1150の試験片については、SCC深さとして板厚平均値を算出して用いた。

図5に、290℃と320℃のSCC進展速度と析出硬化熱処理の関係を示す。なお、290℃のSCC進展試験で、H1100とH1150はSCCが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、析出硬化熱処理温度が低いほど速いことがわかる。析出硬化熱処理温度が低いほど、SUS630は高硬度となるので、この析出硬化熱処理による硬さの増加が、SCC進展速度の増加に影響することが示唆された。

試験温度の影響については、より低温の290℃の試験温度で320℃に比べてSCC進展速度が遅い傾向が確認された。特にH1100とH1150の290℃のSCC進展後破面においては、約1,000時間試験後でも全くSCC破面は観察されなかった。以上の結果から、試験温度が低いほど、SCC進展速度が遅くなる可能性が示唆された。

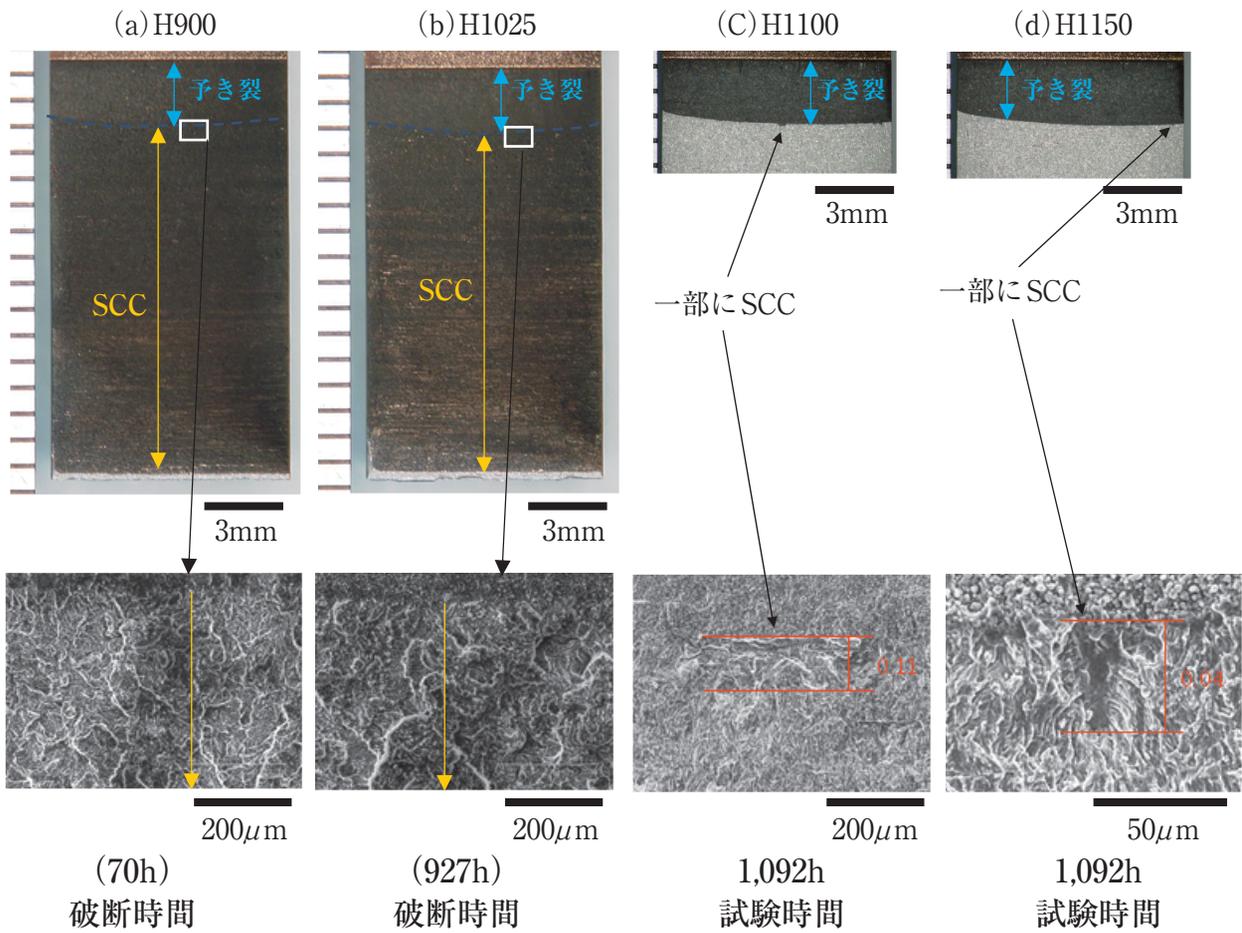


図4 SUS630 (未時効材) のSCC進展試験後の破面観察結果, 析出硬化熱処理の影響
 320℃, 500ppmB+2ppmLi+30cc/kg-DH, K=30MPa√m

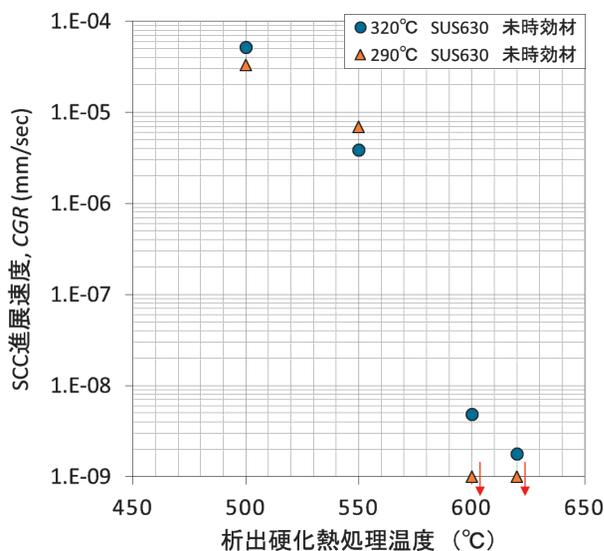


図5 SUS630のSCC進展速度と析出硬化熱処理の関係

3.3 SCC進展速度に及ぼす熱時効の影響

図6に, SUS630 (H1150材) のSCC進展試験後の破面観察結果, 熱時効 (400℃) の影響を示す. (b) 400℃ × 1,000時間の熱時効材では, (a) 未時効材に比べてSCCが深くなり, (c) 400℃ × 3,000時間では129hで破断した. SEMによるSCC破面観察の結果, 全ての熱時効後の試験片のSCC破面も, 粒内型と粒界型が混合した脆性的な破面を呈していた. 図7にSCC進展速度に及ぼす熱時効 (400℃) の影響を示す. この図からSUS630のSCC進展速度は, H1100, H1150ともに熱時効時間が長くなるにつれて速くなる傾向が確認された. 3.1項で述べたように, SCC進展速度の増加が認められた400℃ × 1,000時間および3,000時間の熱時効材でも, 明確な熱時効硬化が観察されている. 以上の結果から, この熱時効による硬さの増加は, SCC進展速度の増加に影響することが示唆された.

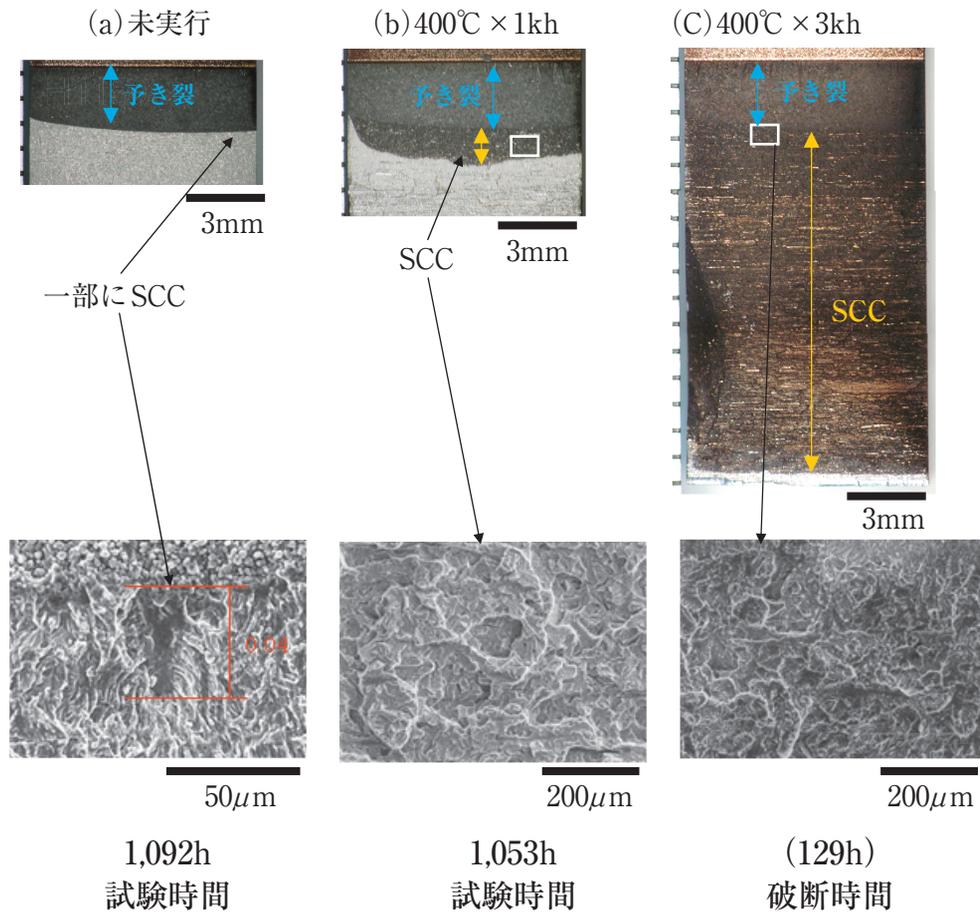


図6 SUS630 (H1150材) のSCC進展試験後の破面観察結果, 熱時効 (400°C) の影響
 (a) 未時効, (b) 400°C × 1kh, (c) 400°C × 3kh
 320°C, 500ppmB+2ppmLi+30cc/kg-DH, K=30MPa√m

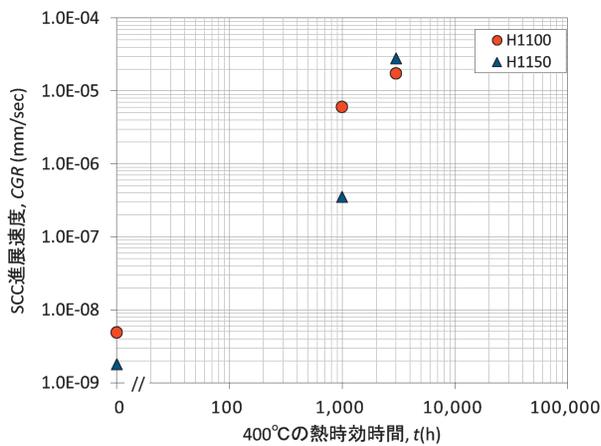


図7 SUS630のSCC進展速度に及ぼす熱時効 (400°C) による影響 (H1100, H1150)
 320°C, 500ppmB+2ppmLi+30cc/kg-DH, K=30MPa√m

4. 考察

4.1 SCC進展速度に及ぼす硬さおよびマイクロ組織の影響

種々のSUS630のSCC進展速度と硬さの関係を図8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、材料のビッカース硬さが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が340以上で増加するとしたTsubotaら結果⁽⁶⁾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と推察される。

次に、SUS630の硬化因子について考える。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⁽¹⁾。析出硬化熱処理では、 $M_{23}C_6$ もこの鋼種の硬化に寄与することが報告されている⁽⁷⁾。その後の熱時効による微細組織変化は、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⁽⁷⁾されている。このスピノーダル分解とG相の析出は、铸造ステンレス鋼のフェライト相中の硬化要因としても知られている⁽⁸⁾。SUS630はマルテンサイト系ステンレス鋼であるが、Cr濃度が約17%と比較的高く、結晶構造もフェライト相と類似するので、铸造ステンレス鋼のフェライト相と類似の析出過程で熱時効硬化を起こすものと推定される。

SCC進展速度の増加は、析出硬化熱処理によって硬化したH900、H1025で観察されているので、Cu-richな微細析出相の生成による硬化は、PWR1次冷却材環境下のSCC挙動に悪影響を及ぼすものと考えられる。また、熱時効によって硬化したH1100、H1150でもSCC進展速度の増加が観察された。この材料の場合、析出硬化熱処理でCu-richな微細析出相の生成により硬化し、その後の熱時効でさらにマルテンサイト中のスピノーダル分解とG相の析出により硬化する。想定される各々の析出物が、どの

ようにSCC挙動に影響するかは現時点で不明ではあるが、熱時効による硬化もPWR1次冷却材環境下のSCC挙動に悪影響を及ぼすものと考えられる。

4.2 今後の課題

本研究で得られた結果から、長期間供用後の軽水炉の健全性維持のためには、このSUS630の熱時効によるSCC進展速度の増加について、より定量的な評価が必要と考えられた。本項では、40年を超えるような長期間供用後の評価にあたっての課題をまとめる。

本研究で用いた熱時効条件は、もっとも硬化の顕著であった400℃の熱時効条件とした。この温度は加速熱時効条件であるため、今後熱時効の温度加速倍率などを定量評価し、対象部材の想定温度での適切な保守対応時期を検討する必要がある。

本研究で用いたSCC進展試験の応力拡大係数 $K=30\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ は、実機の弁棒の作用応力条件よりも、過大な条件となっていると推定される。加えて、同試験は最初からき裂を想定した試験であり、その点でも過大な条件である。今後、実際の使用条件で想定される応力条件を考慮し、より低い荷重条件でのSCC挙動把握も必要である。

本研究で実施した試験温度は、ホットレグ（320℃）およびコールドレグ（290℃）周りの弁で想定される最高温度として設定した。Olenderらは、ボンネットファスナーとして使用されていたH1100部材が243～260℃の温度で約10年使用後破損した事例を報告している⁽⁵⁾。この破損事例は、応力が過大であったことや、使用環境が異なること、材料面での問題など、複数の要因も指摘されているものの無視できない事例である。250℃は熱時効硬化を考える上で下限に近い温度であるものの、今後SUS630の軽水炉での使用実績を勘案し、もう少し広い温度範囲でSCC挙動に及ぼす試験温度依存性の評価が必要と考えられる。

最後に、本研究に限ったことではないが、40年を超えるような長期間供用後の評価を、現実的な時間範囲で評価するためには、何らかの加速条件が必要であるため、過大な条件により本来の挙動とかけ離れないよう細心の注意と、メカニズム検討などによる検証もあわせて実施していくことが重要である。

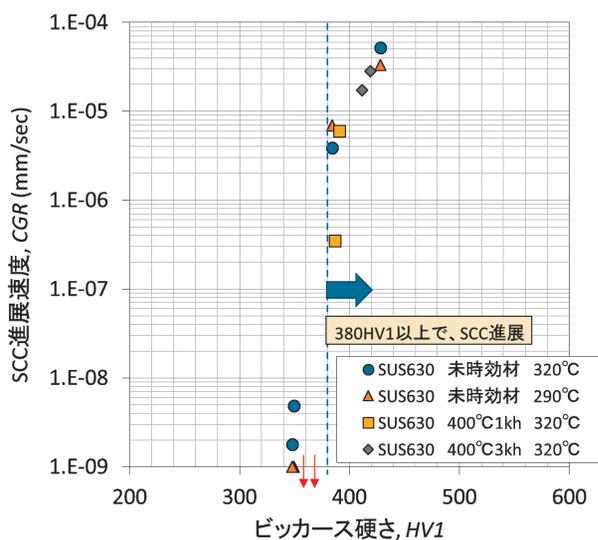


図8 種々のSUS630のSCC進展速度と硬さの関係

5. まとめ

析出硬化熱処理の異なるSUS630に対して熱時効を施し、PWR1次冷却材環境下のSCC進展挙動を調べた。析出硬化熱処理およびその後の熱時効条件により硬さが変化し、材料のビッカース硬さが380以上まで硬化した場合に速いSCC進展速度を示すことが明らかになった。

このことから、長期間供用後の軽水炉の健全性維持のためには、このSUS630の熱時効によるSCC挙動について、より定量的な評価が必要と考えられ、種々の熱時効温度の長時間熱時効材を加えた検討などを実施していく予定である。

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、長谷川涼平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) 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) 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).
- (5) A. Olender, J Gorman, C. Marks, G. Ilevbare, “Recent Operating Experience Issues with 17-4PH in LWRs”, Fontevraud 8, (2014).
- (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) 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).
- (8) 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).