

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	ステライト製弁座の溶接後熱処理特性評価と代替材料の開発に関する研究
Title(English)	
著者(和文)	本田 整
Author(English)	
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:乙第3398号, 授与年月日:2000年2月29日, 学位の種別:論文博士, 審査員:澁谷 壽一
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:乙第3398号, Conferred date:2000/2/29, Degree Type:Thesis doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

研究題目

ステライト製弁座の溶接後熱処理特性評価
と代替材料の開発に関する研究

氏名

本田 整

目 次

第 1 章 緒 論

1 . 1	研究の背景および必要性		1
1 . 1 . 1	弁座材料に求められる特性		1
1 . 1 . 2	弁座材料研究の必要性		2
1 . 2	弁座材料研究の歴史		4
1 . 2 . 1	弁座材料の変遷		4
1 . 2 . 2	C o フリー弁座材料の研究の歴史		5
1 . 3	従来の弁座材料研究の問題点		6
1 . 3 . 1	ステライト弁座材料		6
1 . 3 . 2	C o フリー弁座材料		7
1 . 4	本研究の目的および意義		7
1 . 5	本研究の内容		8

第2章 ステライトの粒界腐食に及ぼす熱処理の影響

2. 1	緒言	1 4
2. 2	試験方法	1 4
2. 2. 1	試験体	1 4
2. 2. 2	試験片	1 6
2. 2. 3	材料基礎特性に関する試験	1 6
2. 2. 4	粒界腐食試験方法	1 8
2. 3	試験結果および考察	1 8
2. 3. 1	熱処理による金属組織および硬さ	1 8
1)	溶接時の温度変化	1 8
2)	熱処理による金属組織の変化	1 8
3)	主要元素の分布状態	1 9
4)	熱処理による硬さの変化	1 9
2. 3. 2	粒界腐食試験結果	2 0
1)	標準粒界腐食試験	2 0
2)	長時間粒界腐食試験	2 0
3)	ステライトの粒界腐食	2 1
2. 3. 3	炭化物の特性と粒界腐食性との関係	2 1
1)	炭化物の同定	2 1
2)	炭化物の電子線回折	2 2
3)	熱処理による炭化物の原子組成の 変化	2 2
2. 4	結言	2 4

第3章 ステライトの粒界腐食に及ぼすFe含有量の影響

3. 1	緒言	3 4
3. 2	試験方法	3 5
3. 2. 1	試験材および熱処理条件	3 5
3. 2. 2	鑄造試験片およびP T A試験片の 粒界腐食試験	3 6
3. 3	試験結果および考察	3 6
3. 3. 1	熱処理によるFe含有ステライトの 金属組織の変化	3 6
	1) マトリックスの変化	3 7
	2) 炭化物の変化	3 7
3. 3. 2	熱処理によるFe含有ステライトの 硬さの変化	3 8
3. 3. 3	Fe含有ステライトの金属組織と 硬さの関係	3 9
3. 3. 4	Fe含有量による粒界腐食性の変化	4 0
3. 3. 5	熱処理温度と時間が粒界腐食に 及ぼす影響	4 2
3. 3. 6	X線面分析及び線分析	4 3
3. 3. 7	Fe含有ステライトの粒界腐食性	4 4
3. 4	結言	4 5

第4章 ステライトのキャビテーション・エロージョン特性

4. 1	緒言	6 0
4. 2	試験方法	6 1
4. 2. 1	供試材料	6 1
4. 2. 2	試験材の金属組織，硬さ及び 機械的性質に関する試験	6 1
4. 2. 3	エロージョン試験	6 1
4. 2. 4	走査型電子顕微鏡による観察と X線回折	6 2
4. 3	試験結果および考察	6 3
4. 3. 1	供試材料の金属組織	6 3
4. 3. 2	供試材料の機械的性質	6 3
4. 3. 3	ステライトと比較合金材のエロ－ ジョン特性に関する試験	6 4
	1) エロージョン損傷部のSEM観察	6 4
	2) エロージョン損傷深さと損傷巾	6 5
4. 3. 4	ステライトと比較合金材のエロ－ ジョン特性の相違	6 7
4. 3. 5	ステライトの熱処理がエロージョン 特性に及ぼす影響	6 8
4. 3. 6	Fe含有量がエロージョン特性に 及ぼす影響	6 9
4. 4	結言	7 2

第 5 章 C o フリー弁座材料の開発

5 . 1	緒言		8 8
5 . 2	既存の弁座材料の摺動性評価試験		8 8
5 . 2 . 1	試験方法		8 8
5 . 2 . 2	試験結果および考察		8 9
5 . 3	C o フリー弁座材料の開発		9 0
5 . 3 . 1	試験方法		9 0
	1) 供試材		9 0
	2) 試験装置および摺動試験方法		9 1
5 . 3 . 2	試験結果および考察		9 2
	1) 摺動面の粗さと漏洩量ならびに粗さ.....		9 2
	評価基準		
	2) 弁体面硬さおよび弁座 F e 量と		9 3
	弁体面粗さ		
5 . 3 . 3	S 2 合金の摩擦係数および		9 4
	機械的性質		9 4
	1) S 2 合金の摩擦係数		9 4
	2) S 2 合金の機械的性質		9 5
5 . 4	結言		9 5

第 6 章 C o フ リ ー 弁 座 材 料 の P T A 溶 接 試 験

6 . 1	緒 言	1 0 8
6 . 2	試 験 方 法	1 0 8
6 . 2 . 1	供 試 材	1 0 8
6 . 2 . 2	溶 接 条 件	1 0 9
6 . 2 . 3	溶 接 後 の 検 討 項 目	1 1 1
6 . 2 . 4	新 弁 座 材 に 関 す る 確 認 試 験	1 1 1
6 . 3	試 験 結 果 お よ び 考 察	1 1 1
6 . 3 . 1	溶 接 部 の マ ク ロ 組 織 と 内 部 欠 陥	1 1 1
6 . 3 . 2	肉 盛 部 の 金 属 組 織 と 断 面 硬 さ	1 1 2
6 . 3 . 3	溶 接 条 件 に 関 す る 試 験	1 1 3
6 . 4	新 弁 座 材 料 に 関 す る 溶 接 施 工 確 認 試 験 結 果	1 1 6
6 . 4 . 1	弁 座 試 験 体 お よ び P T A 粉 末	1 1 6
6 . 4 . 2	溶 接 条 件 の 設 定	1 1 6
6 . 4 . 3	溶 接 試 験 結 果 お よ び 考 察	1 1 7
6 . 5	結 言	1 1 7

第7章 Coフリー弁による摺動性確認試験

7. 1	緒言	1 3 4
7. 2	試験方法	1 3 4
7. 2. 1	供試弁	1 3 4
7. 2. 2	評価項目	1 3 5
7. 2. 3	試験条件	1 3 5
7. 2. 4	摺動試験方法	1 3 6
7. 3	摺動試験結果	1 3 7
7. 3. 1	既存材料を弁座に適用した場合 (ケース1)	1 3 7
7. 3. 2	開発した弁座材料を弁座に適用した 場合(ケース2)	1 3 7
1)	室温水中での試験	1 3 7
2)	548 K 高温水での試験	1 3 8
7. 4	結言	1 3 8

第1章 緒論

1. 1 研究の背景および必要性

1. 1. 1 弁座材料に求められる特性

弁の弁座には、流体の流れを遮断したり絞ったりする機能が要求され、弁の最も重要な部分をなしている。弁の他の部分としては、弁の駆動部と流体圧を保持する耐圧部分があり、これらは弁座に機能を発揮させるためにある。

弁座は、弁の型式に応じて3種類に大別される。すなわち、(1) 弁座が駆動するものとししないもの、また、弁座が駆動しないものにあつては(2) 流体を絞るもの、(3) 単に閉止するものである。これらの弁座の種類に応じて弁座材料に要求される機能には共通するものと異なるものがある。

弁座材料に共通する機能としては、(1) 耐食性が優れていること、(2) 硬度が高く強度が大きいこと、(3) ある程度の靱性があつて弁座が受ける機械的あるいは熱的衝撃で破壊しないこと、並びに(4) 製造性が良いこと等が挙げられる。これらは、弁座が流体を遮断して気密を保つ上から各弁座に共通する機能である。

通常、ポンプの出口に設置される逆止弁の弁座は、上述した機能が満足されれば、ほぼ弁座としての適性がある。玉型弁は、この機能の他に(5) 弁の締切り時に流体から受ける耐エロージョン性及び(6) 弁座面が接触後、気密を保つために弁座を締付ける際に生じる僅かな摺動に対する耐摺動性が必要となる。しかし、玉型弁が流量調節弁等に使用される場合には、(7) 耐キャビテーション・エロージョン性が重要な機能となる。耐キャビテーション・エロージョン性は、各種の調節弁の弁座では最も重要な機能である。

仕切弁は、安全弁や調節弁を除いた弁種の中では発電所の中で最も多く使用されている。この弁の弁座の特徴は弁が開閉する際に弁座が流体から圧力を受けた状態で、かつ、無潤滑状態において高い面圧を生じながら摺動することである。

本研究では、主として仕切弁の弁座材料を対象としており、図 1. 1 にその構造の概要を示す。仕切弁では弁体側の弁座と弁箱側の弁座を密着させて流体の流れを遮断する。弁の開閉は弁体に接続している弁棒をギヤケースと称される駆動装置で上下して行なわれる。弁の内部構造物は、弁箱および弁蓋と称される圧力容器で包まれており、弁箱と弁蓋との間にはシート・リング、弁棒と弁蓋との間には、グランド・パッキンが設置されて流体の外部漏洩を防止している。

仕切弁には、二つの弁座があるが両者を区別するために、本論文では弁体側の弁座を弁体 (D i s c) と称し、弁座側の弁座を弁座 (S e a t) と称することにする。仕切弁の最も重要な特性は弁座の摺動に際して傷が生じないこと、すなわち、耐焼付かじり性である。また、弁の駆動装置を小さく設計するために摺動における摩擦係数が小さいことも重要である。

1. 1. 2 弁座材料研究の必要性

発電プラント、化学プラントあるいは船には多数の弁が使用されている。例えば、発電プラントには 1 基当たり約 2 万個の弁が使用されている。また、弁の弁座には多くの場合、C o 基合金であるステライトが使用されている。

ステライトは、米国溶接協会標準 (A W S) に R C o C r - A として規定されている肉盛溶接合金である。その主要成分は 30Cr-4W-1C-CoB al および不純物 (F e) であり、優れた耐食性、耐摩耗性を有している。このためステライトは弁の弁座以外にも、耐摩耗性が要求される種々の機械部品に肉盛溶接されて使用されている。溶接方法は、ガス溶接が主体であるが、最近では P T A (Plasma Transfer Arc) 等のアーク溶接も行われている。

最近、発電所の給水系弁等において、弁座のステライトがエロージョン損傷や割れを生じる場合があり¹⁾、損傷原因は、ステライトの炭化物のエロージョン・コロージョンであることが報告されている。^{2) 3)}

また、この現象は 300 系ステンレス鋼と同様に、C r 欠乏層に基

ずく粒界腐食が主原因であるとの報告もある。⁴⁾ しかし、わが国におけるステライト弁座の粒界腐食については、プラント毎に異なる結果が得られており、系統的な評価はほとんど行われていない。

一方、C o 基合金の金属組織に関しては、平衡状態におけるC o - C r - F e - C 系合金の系統的な研究が行われている。⁵⁾ すなわち、C が一定値でC r とF e が変化した場合の金属組織と硬さの変化に関するものである。しかし、同じC o 基合金であるステライトについては、熱処理による金属組織の変化、それに伴う化学的・機械的特性の変化に関する研究はほとんど行われていない。また、アーク溶接等により、基材（主としてF e）の溶け込みが多くなった場合の金属組織や機械的特性の研究は幾つか報告されているが^{6) 7)}、粒界腐食に関する系統的な知見はほとんど見当たらない。このため、ステライトの熱処理やF e の溶け込みに伴う粒界腐食に関する系統的な研究が必要となっている。

最近では、更に、ステライトは、機能的材料としての特性のみならず、機器・部品の損傷防止の観点から構造材としての特性評価も求められている。ステライトは、本来、耐キャビテーションや耐エロージョン性に優れた材料であるとされて弁に使用されてきたが、ある流体条件下では、400系ステンレス鋼やN i 基超合金よりも、特にエロージョン特性が劣ることが明らかになっている。また、F e 含有量が多くなるとステライトの本質的な特性が変化して耐キャビテーション特性も変化することが予測されるところとなった。従って、ステライトのキャビテーションおよびエロージョン特性についても、改めて研究する必要を生じた。

一方、原子力発電所で使用される弁は、弁座のステライトがC o 基合金であるため、弁座の溶出および摩耗等によって発生した微粉が原子炉内でC o⁶⁰ となって放射能化する問題を生じており、プラントの配管系の放射能レベルを高めて作業員の被曝を増加させる一因になっている。図1. 2は原子力発電所におけるC o⁶⁰ の発生源の現状と、給水系弁の弁座材料をC oフリー弁座に置換したときのC o⁶⁰ の発生源の低減率の予測を示したものである。現状では、C o⁶⁰ の発生源の40%が弁に起因しているのに対し、給水系弁の弁座をC oフリー弁座に置き換

えれば、これによる寄与は0になり、 Co の発生源を大幅に減らすことができる。 Co の発生は、給水系の弁に起因するものが多く、33%となっている。その中でも、特に寄与率の大きな弁は、弁座面積が広く使用台数の多い大型仕切弁である。従って、原子力発電用弁の弁座に Co フリー弁座材を開発して既存および新製される原子力プラントの給水系の大型弁に適用することが緊急な問題となっている。

1. 2 弁座材料研究の歴史

1. 2. 1 弁座材料の変遷

弁座材料には青銅、Ni合金鋼等が使用されてきた。しかし、1932年にステライトが弁座材料として開発されると、高温高压用弁の弁座材料には、ほとんどステライトが使用されるようになった。

ステライトは、 Co とCrからなるマトリックスの中に(Cr, W, Co)Cよりなる複炭化物が分布した組織である。

ステライトは、Crを多量に含有するために耐食性に極めて優れている。また、Cを1%含有しているためCrとWの複炭化物を形成し、硬度は約500HVであり、強度は約900 MPaの引張強度を示し、靱性も弁座材料として使用できる値を有している。

また、ステライトは、 Co を約65%含有しているため、 Co が有する特異な特性を示す。すなわち、ステライトの特性は多くの面で Co の同素変態に基づく特性に依存している。 Co は積層欠陥エネルギーが低く、塑性変形によって面心立方晶から六方晶に変態し、この特性は Co 基合金の耐焼付かじり性を向上させている。摩擦面の大きな加工硬化は Co の摩耗性を低減している。これらの特性は、良好な耐キャビテーション・エロージョン性を示す原因になっている。

真空中における純 Co の摺動においては、面心立方よりも六方晶の方が摩耗は少ないという実験結果も得られており、また、酸化雰囲気中における Co の酸化特性は Co の定常摩耗を少なくしている。なお、アブレシブ摩耗に対しては、同合金中の炭化物が抵抗となって、摩耗の低減に寄与している。

しかし、ステライトに含まれるC oは、産地が偏在し価格も高いために、安価な材料でステライトを代替しようとする試みは従来から行われてきた。特に、弁座機能が単純な逆止弁の弁座には早くから13Cr系ステンレス鋼が使用されてきた。また、Ni基のコルモノイ合金やトリバロイ合金の使用も検討されたが、これらの合金は、ステライトに比して脆く、使用は制限されたものとなっている。最近では、ファインセラミックスを弁座材料に使用する試みも行われたが、同じく脆いために低圧のボール弁あるいはスラリー用弁で使用される程度である。さらに、最近では、高温ガス炉用弁の弁座の摺動性の向上や軽水炉用弁の弁座のC oフリー化を目的として、金属弁座の上に数十 μ m～1mm程度のセラミックス・コーティングを行った弁座の研究も行われている。

1. 2. 2 C oフリー弁座材料研究の歴史

原子力発電所で使用される弁の弁座のステライトを代替する弁座材料の研究には、多くの事例がある。^{8) ～12)} しかしながら、ステライトを真に代替して実用弁に使用できる弁座材の開発は、未だ、行われていない。

例えば、表1. 1は現在までにC oフリー弁座材料として発表された合金について、本論文で述べる実験方法によって、その摺動特性について試験した結果を示す。

本論文で採用した実験方法で確認試験をした結果によれば、合金D0およびS0の組み合わせ以外では全て十分な摺動特性が得られていない。ここで、D0とS0の組み合わせは本論文でのC oフリー材開発の端緒をなすものである。

このような実験結果が得られた原因は、各合金の開発に際して採用された摺動試験方法に問題があるものと思われる。すなわち、摺動試験では可能なかぎり実状に近い試験方法での評価が必要なことを示しているものと思われる。

従って、現状においても真のC oフリー材の開発研究は研究途上にあり、本論文で開発した材料が、その最先端にあるものと言える。

1. 3 従来の弁座材料研究の問題点

1. 3. 1 ステライト弁座材料

ステライトは、その導入以来、長年月を経ており、弁座材料として確立しているものとの思い込みがある。このため、実際に生じる多少の不具合は、製造条件のばらつきや使用条件の不適合に原因が転嫁されて、その根本的な解明や対策が講じられないままに推移してきた経緯がある。また、ステライトは、極めて安定した金属組織を有していると考えられており、熱処理等によって組織的な変化は生じないものとの予測があった。従って、ステライト自体の熱処理や鉄の含有量による金属組織の変化や物性の変化に関する研究が不十分であった。

しかしながら、最近になってステライト合金を発電所の弁に使用する際に種々の問題が生じることが明らかになってきた。その主要なものについて示せば以下のようなものである。

1) ステライトの粒界腐食の発生

ステライトは、耐食性に優れた材料であるが、ある種の条件下では粒界腐食を生じ易く、弁座の破壊にまでいたる事例が報告された。

2) ステライトの弁座の割れ

ステライトは、靱性が比較的少ないので火力発電所での使用のように大きな熱衝撃を受ける部分に使用された場合には使用条件によって割れることがあった。しかし、最近では、原子力発電所のように熱衝撃の少ない使用環境でも割れを発生する事例が報告されている。

3) ステライトの異常なエロージョンの発生

ステライトは本来、耐キャビテーションや耐エロージョン性が高い材料であるとされているが、ある種の流体環境では、400系ステンレス鋼やNi基超合金より劣ることがあることが明らかとなっている。また最近、アーク溶接をステライトの肉盛溶接に適用する場合が増加しており、この溶接によって生じるFeの溶け込みがステライトのキャビテーションやエロージョンに影響を及ぼすことも予測されている。このような現象は、偶発的なものとは見なし難く、ステライトの本質に関わる問題として系統的に解明することが必要となってきた。

1. 3. 2 C oフリー弁座材料

従来のC oフリー弁座材料に関する研究では、実験室的な研究で弁座特性の評価を行う場合が多かったところに問題があると思われる。C oフリー材料研究の他の問題は、開発者が必ずしも弁の実状に詳しくない研究者であった事に起因していると考えられる。このため開発材料の実用段階に至って、材料特性が実用化するには不十分であることが判明した例が多い。

C oフリー弁座材料の開発研究が、このような現状にあるため、その開発を更に推進させ出来るだけ早く実用性のあるC oフリー弁座材料を開発する必要を生じている。

1. 4 本研究の目的および意義

本研究は次の事項を目的として実施した。

- 1) 発電所で使用されている弁のステライト弁座で発生した粒界腐食の問題を取り上げ、その発生原因をステライト溶接後の熱処理条件およびF e含有量の面から実験的に検討しその原因と対策について明らかにする。
- 2) ステライト弁座のキャビテーションおよびエロージョンについては、まず、キャビテーションとエロージョン発生状態を実験的に確認し、これらがどのようなメカニズムに基づいて発生しているかを明らかにする。次に、ステライトのキャビテーションおよびエロージョン特性がF e含有量によってどのように変化するかについて検討して、F e量の管理目標を定める。
- 3) C oフリー弁座材料については、溶接用原材料であるP T A粉末の製作から、P T A溶接による基材への接合ならびに実弁での確認試験までの一連の実験を行って実用性のあるC oフリー弁座材料の開発研究を行う。

本研究の意義は、ステライトを適切に使用していく上での熱処理や溶接に関する問題点を明らかにして使用上の指針を示すこと、および、実用可能なC oフリー弁座材料を開発し、その溶接等の施工法の資料を提

供し、この種の材料の開発手法に示唆を与えることである。

1. 5 本研究の内容

本論文は、8つの章から構成されている。各章の内容を要約すると次のとおりである。

第1章「緒論」では、弁座材料の必要特性、ステライトに発生している諸問題、ならびにC oフリー弁座材料について概観すると共に、本研究の意義および目的について述べている。

第2章「ステライトの粒界腐食におよぼす熱処理の影響」では、基材の溶け込みが無視できるガス溶接を行ったステライトにつき、耐粒界腐食性を向上するための熱処理条件について検討した。すなわち、A s w e l d ~ 1 3 4 3 Kで熱処理を行い、腐食試験片を加工して、硫酸・硫酸銅沸騰溶液での粒界腐食試験を行った。その結果、6 9 3 K ~ 9 7 3 Kで熱処理したものには粒界腐食が認められ、1 0 2 3 K ~ 1 3 4 3 Kで熱処理をしたものには認められなかった。これより、ステライトの粒界腐食の防止には1 0 2 3 K以上の後熱処理を行う必要があることを示した。

第3章「ステライトの粒界腐食におよぼすF e含有量の影響」では、F e含有量が粒界腐食におよぼす影響につき、熱処理の影響も考慮しながら検討しF e含有量の上限值について検討した。すなわち、F e含有ステライトの腐食試験片で、硫酸・硫酸銅沸騰溶液での粒界腐食試験を行なった。この結果、F e含有量はステライトの粒界腐食性を著しく促進することがわかった。その結果、ステライトをアーク溶接する場合は、F e溶け込み量を1 5 %以下に制限し、1 0 2 3 K以上の後熱処理を適用する必要があることを示した。

第4章「ステライトのキャビテーション・エロージョン特性」では、ステライトのF e含有量を変えた場合ならびに比較合金のキャビテーシ

ョン、エロージョン特性に関する実験的検討を行った。その結果、ステライトは耐キャビテーション・エロージョン性に優れるが、流体のせん断作用に対する耐エロージョン性は比較合金より劣る。また、エロージョン特性は熱処理やF e含有量によっても相違することがわかった。これらの知見から、ステライトを流体のせん断作用が加わる耐エロージョン材に使用することは望ましくなく、また、耐キャビテーション材に適用する場合にはF e含有量を制限することが必要なことを示した。

第5章「C oフリー弁座材料の開発」では、既存のC oフリー弁座材料を実弁に適用して実験した結果、弁体のD 0合金は弁座のS 0合金の剪断破壊に伴って損傷を受けることが明らかになった。これより、仕切弁の摺動性は、S 0合金の剪断特性を改良すれば解決できると考えられた。そこで、弁座材料に要求される耐焼付きかじり性および気密性を有することが期待される材料を試作した。その結果、S 2合金が満足すべき特性を有することが分かった。

第6章「C oフリー弁座材料のP T A溶接方法」では、第5章で開発した弁座材料を大口径の実弁に適用する溶接条件の実験的検討を行った。弁座材料の溶接では、溶接時の割れの防止とF e溶け込み量の制限という相反する条件を設定する必要がある。開発した弁座材料を対象にしたP T Aによる溶接試験を行い、その結果、弁体へのD 0合金、弁座へのS 2合金のP T Aによる肉盛溶接条件を明らかにして大口径弁の弁座への溶接条件を確立した。

第7章「弁による摺動性確認試験」では、第5章で開発した弁座材料を適用した口径が3 0 0 m mの実弁を用いて口径が6 0 0 m mの使用条件を模擬した摺動性確認試験を2 9 3 Kおよび5 4 8 Kで行なった。開発した弁座材料は弁座としての良好な結果を示した。

第8章「結論」では、前章までに得られた結果を総括した。

参考文献

- 1) 椎木 晃, バルブにおけるキャビテーション損傷, ターボ機械, 18-10(1990)p. 598 - 604
- 2) V. G. Resh et al, Verhalten von Stellite bei der konditionierung von wasser-dampf-kreisläufen mit oxidationsmitteln, VGB Kraftwerktechnik 59-3(1979)p. 212-216
- 3) D. R. Rush, Be alert to new valve threat: erosion/corrosion in feedwater, Power, 135-1(1991)p. 30-32
- 4) V. H. Bishof. et. al, Praxisnahe verschleißversuche an werkstoffen für wasserführende hochdruck-regelarmaturen in kraftwerksbereich, VGB Kraftwerkstechnik 64-3(1984)p. 248-253
- 5) D. Coutsouradis, On the microstructure of Co-Cr-Fe-C alloys, Cobalt, 13-12(1961)p. 4-23
- 6) L. V. Muysen, Hardfacing Co-Cr-X alloys by arc-welding process Cobalt, 55-6(1972)p. 67-28
- 7) 松本 肇, ステライトと自溶合金によるハードフェーシング, 溶接技術, 29-11(1981)p. 64-74
- 8) L. C. Webb et al, Guideline for oxygenated treatment for fossil plants, EPRI Report TR 102285(1993)p. 2-9 - 2-20
- 9) K. Löbl, Contribution to the study of the kinetics of carbide precipitation in Co-Cr-C and Co-Cr-Nb-C hardfacing alloys, Cobalt 38-3(1968)p. 29-35

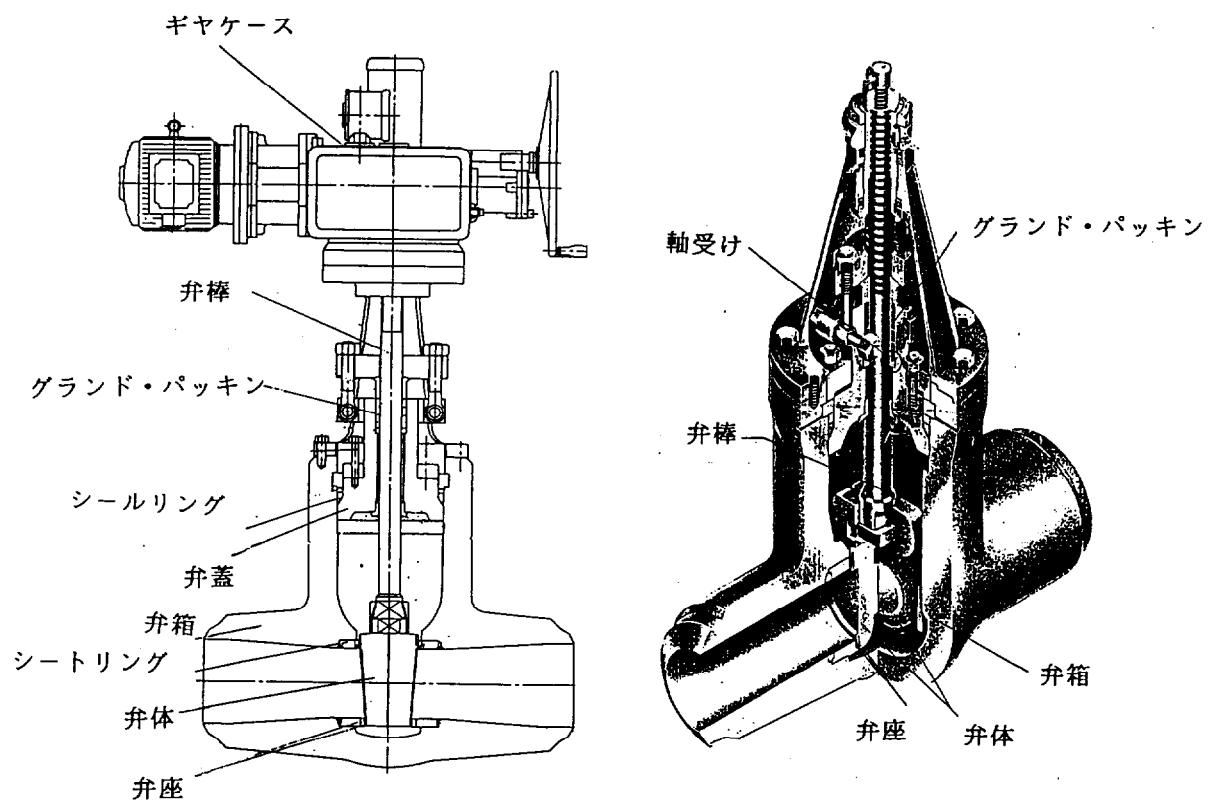


図1. 1 仕切弁の構造

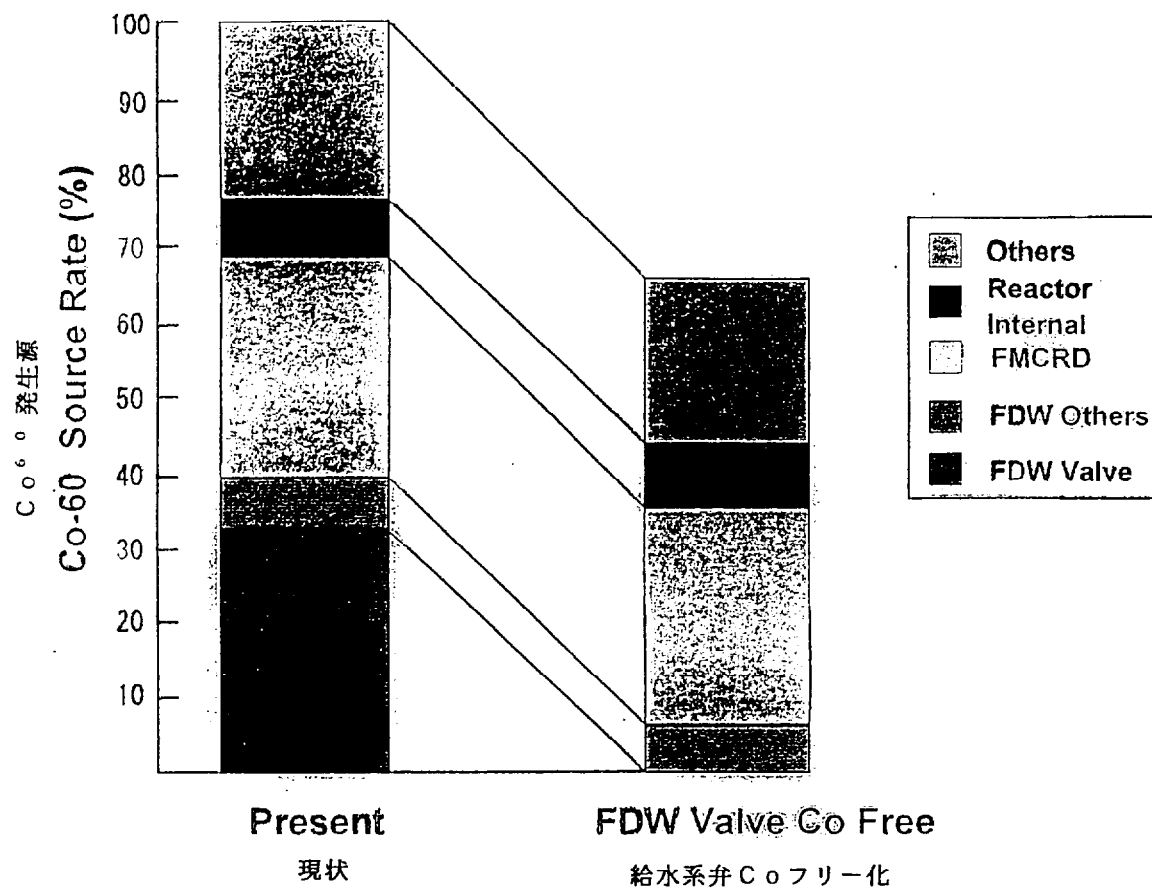


図1. 2 原子力発電所におけるCo-60の発生源と弁のCoフリー化による低減率

表1. 1 C oフリー弁座材の摺動試験結果

試験材の化学成分 W t %

弁座材料	C	Si	Mn	Cr	W	Mo	Nb	B	Sn	Ni	Fe	Co
ステライト	1	—	—	30	4	—	—	—	—	—	—	Bal
A	1	3	9	25	—	2	—	—	—	4	Bal	—
B	—	—	—	25	—	10	10	—	—	Bal	8	—
C	—	1	—	Bal	—	3	—	0.5	—	41	—	—
D 0	0.3	7	—	18	1	—	—	0.9	0.7	Bal	5	—
S 0	1	6	—	10	2	—	—	0.5	—	Bal	3	—

摺動試験結果

弁体 (Disc)	弁座 (Seat)	293K	573K	備考
ステライト	ステライト	◎	○	比較材
A	A	◎	× *	* at 473K
B	B	×	×	
C	C	×	×	
D 0	S 0	◎	○	

1) 試験条件

試験面圧 試験温度・圧力 摺動回数
 197MPa 293K ×8.63MPa 水 100 回
 573K ×8.63MPa 水 (×: 中断した
 ものもある)

2) 試験結果の評価

表面粗さ
 ◎: 0.5 μ mRa 以下
 ○: 1.0 μ mRa 以下
 ×: 1.5 μ mRa 以上

第2章 ステライトの粒界腐食に及ぼす熱処理の影響

2. 1 緒言

C o 基合金であるステライトは、優れた耐食性および耐摩耗性等を有している。このため、ステライトは、耐摩耗性等が要求される種々の機械部品に肉盛溶接されて使用されており、特に弁の弁座に使用されている。溶接方法は、ガス溶接が主体であるが、最近ではP T A (Plasma Transfer Arc) 溶接やT I G 溶接などのアーク溶接も行われている。弁は、発電プラント、化学プラントあるいは船舶等に多数使用されている。例えば、発電プラントには1基当たり約2万個の弁がある。最近、火力プラントの給水系弁等において、ステライト弁座がエロージョン損傷を被る場合があり¹⁾、損傷原因はステライト中の炭化物のエロージョン・コロージョンであることが報告されている^{2) 3)}。この現象は、300系ステンレス鋼と同様に、C r 欠乏層に基づく粒界腐食が主原因であるとの報告⁴⁾もある。しかし、わが国におけるステライト弁座の粒界腐食は、プラント毎に異なる結果が得られており、系統的な評価はほとんど行われていない。

C o 基合金の金属組織に関しては、平衡状態におけるC o - C r - F e - C 系合金について系統的な研究が行われている⁵⁾。しかし、ステライトは、同合金が機能材として使用されているために熱処理による金属組織の変化、それに伴う化学的・機械的特性の変化に関する研究はほとんど行われていない。

本章では、基材の溶け込みが無視できるガス溶接を行ったステライト溶接部について、種々の熱処理温度に対する金属組織の変化ならびに粒界腐食性との関係を求め、粒界腐食性を向上させるための熱処理条件を明らかにする。

2. 2 試験方法

2. 2. 1 試験体

ステライトは、肉盛合金として用いられるので、基材上にステライト

を肉盛溶接した試験体を製作し、これから切り出して試験片を製作した。

1) 試験体の形状寸法

試験体としては、図 2. 1 (a) に示す圧力級 1 5 0 0 L b × 口径 2 0 0 m m 弁の弁体を模擬した実機相当弁座基材にステライトをガス溶接した実機相当試験体を 4 個と、図 2. 2 (a) に示す 2 5 m m 径の丸棒基材の先端にステライトをガス溶接した丸棒試験体を 6 本製作した。

2 種類の試験体を製作した理由は、実機相当試験体では実機にステライトを溶接した場合の溶接過程の熱変化を求めると共に、その熱変化が腐食におよぼす影響を明らかにするためである。また、丸棒試験体では、溶接後の冷却を急速に行い、溶接後試験体が冷却する過程での熱影響がステライトの金属組織や腐食性におよぼす影響を考慮せずに試験するためである。

2) 試験体の溶接方法

図 2. 1 (b) および図 2. 2 (b) の溶接部の積層方法に示すように、ステライトのガス溶接は、実機相当試験体では 2 層溶接を、丸棒試験体では 1 6 層溶接を、それぞれ番号順に連続して行った。

実機相当試験体の溶接条件は、通常のスチタイトをガス溶接する場合と同様に 8 7 3 K にプロパン・ガスによって基材を予熱しておき、棒径 6 m m の溶接棒で 2 層溶接を連続して行なった。溶接後はそのまま空冷した。溶接における、酸素およびアセチレンの圧力は、それぞれ 0. 5 M P a および 0. 0 5 M P a であり、ノズル径 4. 5 m m の溶接吹管を使用した。

丸棒試験体の溶接条件は、溶接用の酸素およびアセチレンの混合焰で 8 7 3 K に基材を予熱した後、棒径 6 m m の溶接棒で 1 6 層溶接を連続して行った。溶接後はそのまま空冷した。溶接における酸素およびアセチレンの圧力は、それぞれ 0. 2 8 M P a および 0. 0 1 5 M P a でありノズル径 2. 5 m m の溶接吹管を使用した。

これらの試験体の溶接部の熱履歴を調べるため、それぞれ 1 個の試験体には、ステライト溶着部近傍の基材に直径 3 m m の孔を開けて熱電対を挿入し温度変化を測定した。

2. 2. 2 試験片

1) 試験片の形状寸法

図 2. 3 に示すように、実機試験片 (Product specimen) は実機相当試験体のステライト溶接部から $30 \times 20 \times 3$ の板状 (右図の斜線部) に切り出したものである。

図 2. 4 に示すように円板試験片 (Bar specimen) は丸棒試験体から $\Phi 16 \times 3$ の円板状 (右図の斜線部) に切り出したものである。

2) 試験片の化学成分

表 2. 1 に A W S に規定されているステライトの化学組成を、表 2. 2 に本試験で製作した試験片の主要な化学組成を示す。
2 種の供試材はいずれも A W S の規格値を満足している。

3) 試験片の熱処理

各試験片は加工後に表 2. 3 に示す条件で熱処理を行った。同表において、A s w e l d は溶接のままの状態での粒界腐食性を調べるものであり、加熱温度 $693\text{ K} \sim 873\text{ K}$ の熱処理は、粒界腐食が始まる熱処理温度を検討するためのものである。 923 K は炭素鋼のステライト溶接後の熱処理として選定される温度であり、 $973\text{ K} \sim 1223\text{ K}$ の熱処理は粒界腐食感受性が消失する熱処理温度を検討するためのものである。 1343 K は 300 系ステンレス鋼にステライトを溶接した場合の溶体化処理温度である。

熱処理は加熱過程の温度の影響が出来るだけ少なくなるように、昇温速度 2.5 K/s と早くし、保持時間は、通産省省令第 81 号等に板厚 25 mm の製品に対して 3.6 ks と定められているので、所定の温度において板厚 100 mm の製品の通常の保持時間である 14.4 ks 保持した後、空冷した。

2. 2. 3 材料基礎特性に関する試験方法

供試材の溶接およびその後の熱処理による金属組織等の材料基礎特性と粒界腐食性との関係について検討・評価を行なうために、下記の試験および観察を行なった。

- (1) 試験片を研磨して光学顕微鏡による金属組織の観察
- (2) ビッカース硬度計による熱処理に伴う硬さ変化の測定
- (3) X線マイクロアナライザによる主要合金元素の面分析

面分析は10～30 kVで加速した電子線を0.1 μm ϕ 程度に絞って試料表面にあてて走査し発生する特性X線を分光検出して面分析を行った。

使用した装置 (E P M A 島津E P M 8 1 0) の仕様は、
加速電圧：0～30 kV，倍率：20～100，000倍
電子線分解能：100 $\text{\AA}$
である。

- (4) X線回折装置によるX線回折

X線回折は、試験片を非水溶媒（アセトンとメタノールの混合溶液）中で電解して溶液を濾過して炭化物を集め、これにX線を照射し、その屈折角度から析出炭化物の結晶構造を求めた。本試験ではターゲット出力：40 kV－200 mAとし、回折にはCuのK α 線を用いた。

X線回折装置（理学電気 RU－300による）の仕様は、
X線源の形式：回転対陰極形，ターゲット定格出力：18 kW，
ゴニオメータ精度：0.01° 以内，ターゲット：Cu
である。

- (5) 分析透過型電子顕微鏡による炭化物の観察と分析

炭化物の観察と分析は、試験片の表面を腐食しておきレプリカを押し当て炭化物をはぎ取り（レプリカ抽出）し、この炭化物の形態を分析透過電子顕微鏡によって観察し、構成成分を分析し、また、電子線を照射してその格子面の分布状態から結晶構造を決定した。

使用した装置 (A E M 日立H－800) の仕様は、
加速電圧：最大200 kV倍率：1，000～600，000倍，分解能：1.4 $\text{\AA}$ （格子像），
である。

2. 2. 4 粒界腐食試験方法

所定の熱処理を行った試験片の表面を鏡面に研磨し、粒界腐食を促進させるため、規定に従って供試面の反対面に銅を接触させ、試験面をアセトンで清浄し、JIS G 0575 に規定されたステンレス鋼の粒界腐食試験に適用される硫酸・硫酸銅水溶液（ストラウス試験溶液：硫酸銅 70 g を蒸留水に溶解し、硫酸 70 cm³ を添加しさらに蒸留水を加えて 700 cm³ としたもの）を逆流コンデンサーの中に満たしたものの中に試験片を浸漬して沸騰させ粒界腐食性を調べた。

浸漬時間は、JIS G 0575 に規定された 57.6 ks、長時間試験として 259.2 ks および 540 ks で実施した。長時間の浸漬試験は、粒界腐食の生じ難いステライトの熱処理時間の影響を検討するために行った。粒界腐食試験後、試験片を切断して試験片断面の光学顕微鏡写真から最大腐食深さ h_{max} を測定した。

2. 3 試験結果および考察

2. 3. 1 熱処理による金属組織および硬さ

1) 溶接時の温度変化

図 2. 5 は溶接時に生じる溶着部近傍の温度変化で、実線は実機相当試験体、点線は丸棒試験体を示す。

実機相当試験体では、2 層の連続溶接であるため溶接温度である 1273 K を上回る加熱を 2 回受け、その後、炭化物の析出との関係で重要な 973 K ~ 693 K の温度範囲を 1.8 ks で経過し冷却された。

16 層溶接を行った丸棒試験体では、溶接の間に 973 K 以下に下がることはなく、溶接終了後に、同温度範囲を 0.3 ks の短時間で経過し冷却された。

両者の冷却速度に差を生じたのは、実機相当試験体の方が質量が大きく熱容量が大きいためである。

2) 熱処理による金属組織の変化

ステライトの組織は、一般にオーステナイト相あるいは ϵ 相の基地 (Matrix) に、凝固時に晶出する炭化物（以下では 1 次炭化物と称す）

と凝固後の冷却過程およびその後の熱処理によって析出する炭化物（以下では２次炭化物と称す）が分布したものからなる。

図２．６に各種の熱処理を施した円板試験片の金属組織の変化を示す。図中の温度は、熱処理温度であり、観察は室温で行っている。同図（a），（b），（c）に示す金属顕微鏡写真および同図（a'），（b'），（c'）に示す透過電子顕微鏡写真によれば，A s w e l d材に比べて 9 2 3 K熱処理材では，粒内に少量の粒状２次炭化物の析出が認められたが，この２次炭化物は 1 0 4 8 Kの熱処理材ではさらに増加した。同図（d）の 1 1 7 3 K熱処理材では，１次炭化物が分解し，その周りの基地の中に２次炭化物が粒状に析出し，それに伴って１次炭化物が細くなっている。

同図（e）の 1 2 2 3 K熱処理材では，粒状の２次炭化物は粗大化して基地に均等に分布し，１次炭化物は更に細くなり，網目状に連結した状態となった。

同図（f）の 1 3 4 3 K熱処理材では，基地中へ全ての炭化物が一度固溶するが，冷却時に２次炭化物として再析出した。

３） 主要元素の分布状態

図２．７に円板試験片に対するX線マイクロアナライザーによる面分析結果を示す。A s w e l d材と 9 2 3 K熱処理材は，いずれもC rおよびCが網目状に分布していることが認められた。これらの大部分は１次炭化物に対応していると判断され，A s w e l d材と 9 2 3 Kの熱処理材との間では炭化物の分布状態に差異は認められなかった。

４） 熱処理による硬さの変化

溶接終了後に冷却が早く熱影響が少なかった円板試験片を用いて，熱処理によるステライトの硬さの変化を調べた。

図２．８は，熱処理温度による硬さの変化を示す。9 2 3 K熱処理材と 1 0 2 3 K熱処理材の硬さは増加したが，1 1 7 3 K～1 2 2 3 Kの熱処理材の硬さは低下し，1 3 4 3 K熱処理材では，再び，硬さが増加した。9 2 3 K～1 0 2 3 Kの熱処理材で硬さが増加する原因は，熱処理によって基地に微細な２次炭化物が析出することに起因するものと推

定される。一方、1173 K～1223 Kの熱処理材で硬さが低下する原因は、粒状の2次炭化物が析出することと、それらが凝集粗大化することが原因であり、1343 K熱処理材の硬さが増加する原因は、炭化物の再固溶と再析出によることが推定される。

2. 3. 2 粒界腐食試験結果

1) 標準粒界腐食試験

図2. 9に、JIS G 0575に規定された57. 6 k sの浸漬腐食試験における最大浸漬深さ h_{max} を示す。図中の○印は実機試験片、□印は円板試験片の結果である。

実機試験片は、A s w e l d材および693 K、773 K、823 K、873 Kおよび923 K熱処理材には粒界腐食を発生した。しかし、973 K以上の高温の熱処理材では粒界腐食は生じなかった。

円板試験片では、A s w e l d材、973 Kおよび1048 Kの熱処理材では、粒界腐食を生じなかったが、693 K～923 Kの熱処理材では粒界腐食を生じ、特に873 K～923 Kの熱処理材の最大腐食深さは0. 6 mm程度で大きかった。

この結果、標準粒界腐食試験でのステライトの粒界腐食は、693 K～923 K熱処理材に粒界腐食感受性が認められたが、973 K以上での熱処理材にはいずれの場合も認められず粒界腐食感受性は解消した。

2) 長時間粒界腐食試験

図2. 10～図2. 11に実機試験片および円板試験片について、540 k s（実機試験片）および259. 2 k s（円板試験片）の浸漬腐食試験後の試験片表面近傍断面の粒界腐食の例を示す。

図2. 10に示すように、実機試験片の長時間粒界腐食試験では、A s w e l dおよび973 K以下で熱処理を行なった試験片では粒界腐食を生じ、その最大腐食深さは試験片を貫通した。一方、1023 Kの熱処理材には深さが0. 02 mmのごく浅い粒界腐食のみを生じた。さらに、写真を省略したが1023 K以上で熱処理した試験片には粒界腐食は生じなかった。

図 2. 11 に示すように円板試験片の長時間粒界腐食試験では、粒界腐食が認められたのは 923 K 熱処理材のみで、A s w e l d 材および 1048 K ~ 1343 K の熱処理材ではいずれも粒界腐食を生じなかった。この結果、長時間粒界腐食試験においても、ステライトは 1023 K 以上で熱処理すれば、粒界腐食を生じないことが明らかになった。

3) ステライトの粒界腐食

以上の試験結果より、ステライトの粒界腐食性は、973 K ~ 1023 K 付近に上限値があり、これ以上の温度で熱処理を行えば、粒界腐食を生じないことが明らかになった。

A s w e l d 材における実機試験片（粒界腐食あり）と円板試験片（粒界腐食なし）の粒界腐食の相違は、図 2. 5 に示したように前者が 973 K ~ 693 K の範囲を約 1.8 k s で冷却されたのに対し、後者は約 0.3 k s で冷却されており、溶接後の冷却時間の差異に起因するものと考えられる。実機相当試験体で冷却時間が小さくなったのは、ステライトをガス溶接する場合に、ステライトの溶着性を高め割れを防止するために、基材の予熱温度を 873 K 程度に加熱する必要があるためである、このことより熱容量の大きい実機のガス溶接では、ステライトは溶接後の冷却過程で既に粒界腐食性を有する状態になることを示唆している。

2. 3. 3 炭化物の特性と粒界腐食性との関係

1) 炭化物の同定

溶接時の冷却速度が早く冷却時の熱影響が少ない円板試験片から抽出した炭化物について X 線回折を行なった。

熱処理温度の影響について調べるため、X 線回折は、A s w e l d, 923 K, 973 K, 1023 K, 1173 K および 1343 K の熱処理材について実施した。図 2. 12 に一例として A s w e l d 材, 923 K 熱処理材と 1023 K 熱処理材の電子線回折結果を示す。A s w e l d 材と 923 K 熱処理材の X 線回折結果は、J C P D S カード N o 361482 (a) の Cr_7C_3 に一致した。Cr に Fe が複合化し

た、JSPDSカードNo 50720 (b) の $(Cr, Fe) : C_3$ との照合も試みたが $Cr : C_3$ と方が、より良い一致を示した。また、JCPDSカードNo 110545 (c) の $M_{2/3} : C_6$ との照合では全く一致する回折線はなかった。従って、As weld材と923K熱処理材の炭化物は、 $Cr : C_3$ であると同定された。

1023K熱処理材のX線回折結果では、 $Cr : C_3$ の他にJCPDSカードNo 350783 (d) の $Cr_{2/3} : C_6$ の回折線と一致するものがあり、炭化物中に $Cr_{2/3} : C_6$ が混在していることが分かった。また、1023K熱処理材以外の熱処理材のX線回折では、全て $Cr : C_3$ の回折結果が得られ、 $M_{2/3} : C_6$ 形の炭化物は1023K熱処理材に限って認められた。

2) 炭化物の電子線回折

図2. 13の(a)および(b)に1023K熱処理材の電子線回折の結果を示す。電子線回折は格子点間の距離を測定して、格子面間隔を求めJCPDSカードにより面指数を求めて炭化物の同定を行った。

1023K熱処理材の1次炭化物は $M : C_3$ であつたが、2次炭化物の中に $M_{2/3} : C_6$ が同定された。これらの電子回折結果は、X線回折結果と一致した。

ステライトの炭化物が $M : C_3$ であることは、D.Coutsouradis ら¹⁾の平衡状態図に対応している。

K. Löbl²⁾の $Co-Cr-C$ 系に関する実験結果によれば、998Kにおいて1.8ksの加熱で2次炭化物の析出が最大となり、それ以上の温度では析出量が減少すると報告されている。1023K熱処理材で認められた $M_{2/3} : C_6$ は、1023Kで短時間に2次炭化物が析出する過程で過渡的に形成されたとも考えられるが詳細については不明である。

3) 熱処理による炭化物の原子組成の変化

図2. 14に、熱処理による炭化物の原子組成の変化を示す。原子組成の変化は、図2. 13に示した電子線回折で得られた炭化物の原子組成を1次および2次炭化物についてプロットしたものである。

図 2. 14 に示すように、炭化物が全て 1 次炭化物である A s w e l d 材の原子組成は、C r は 8 1. 9 ~ 8 2. 9 % , C o は 1 5. 4 ~ 1 6. 2 % , W は 1. 7 6 ~ 2. 0 8 % であったが 1 次炭化物の C o , C r および W の構成比率は熱処理温度にかかわらず大差なく、1 次炭化物には熱処理による組成の変化を認めなかった。

これに対して 9 2 3 K 熱処理材の 2 次炭化物の原子組成は、C r は 8 9. 4 % ~ 9 3. 6 % と増加し、C o は 2. 8 4 ~ 6. 4 0 % と低下し、W は 3. 5 4 ~ 4. 2 2 % とやや増加した。一方、1 0 2 3 K 熱処理材では、前述したように M_7C_3 型の 2 次炭化物に加えて $M_{23}C_6$ が析出したが、この $M_{23}C_6$ 型炭化物の原子組成は、9 2 3 K の 2 次炭化物に比べて、C r 含有量は 7 4. 2 ~ 7 7. 8 % と低下し、C o 含有量は 1 4. 4 ~ 1 9. 0 % と増加し、W は 6. 8 ~ 7. 7 7 % と増加しており、1 0 2 3 K 熱処理材では 2 次炭化物の C r 含有量が顕著に低下した。ステライトの粒界腐食性が、1 次炭化物に起因しないことは、1 次炭化物の原子組成が A s w e l d 材、9 2 3 K および 1 0 2 3 K 熱処理材でもほとんど変化せず、C r の比率も比較的に低いことから考えられる。

ステライトの粒界腐食性は、7 2 3 K ~ 9 2 3 K 熱処理材で最も顕著となったが、この現象は 6 9 3 K ~ 9 7 3 K の熱処理によって、C r 比率の高い 2 次炭化物が析出し、これに伴って隣接するマトリックス部に C r 欠乏層が形成されることによって粒界腐食が発生したと推定される。ステライトの熱処理において (9 7 3 K ~ 1 0 2 3 K) × 1 4. 4 k s の熱処理が粒界腐食性の有無の限界温度となる理由は、この温度範囲が 2 次炭化物の多量析出と $M_{23}C_6$ 型炭化物が析出する境界となることに対応しているためと考えられる。すなわち、この温度範囲では多量の 2 次炭化物の析出と $M_{23}C_6$ 型炭化物が析出することによって 2 次炭化物中の C r 量が減少し、かつ、C r の拡散が進行して C r 欠乏層が消失することによると考えられる。

2. 4 結言

基材の溶け込みが無視できるコバルト基合金のステライトに関して、各種の熱処理条件に対する粒界腐食性を検討して以下の結論を得た。

1) ステライトは溶接後、693 K～973 Kに加熱されると粒界腐食感受性を示す。この粒界腐食性は、溶接後の凝固過程で生成する1次炭化物の晶出によるものではなく、溶接後の冷却過程およびその後の熱処理で析出する2次炭化物の析出によって形成されるマトリックス部のCr欠乏層の生成に起因することを明らかにした。

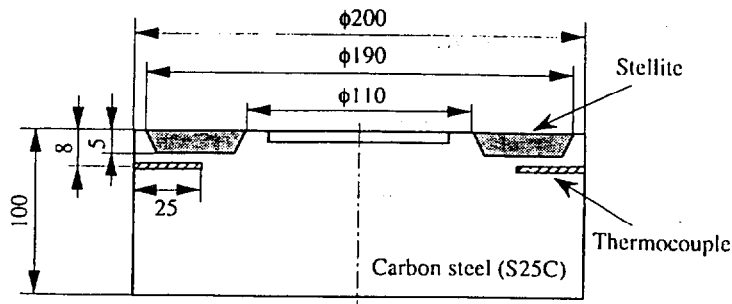
2) ステライトは、約1000 K以上で熱処理すると粒界腐食感受性を示さなくなるが、この知見はステライトの熱処理条件を選定する場合に重要である。粒界腐食性が解消する原因は、Cr含有量の少ないCr-Co-Wの複合2次炭化物の析出が支配的になると共にCrの拡散が進行してCr欠乏層の形成が解消されるためと考えられる。

参考文献

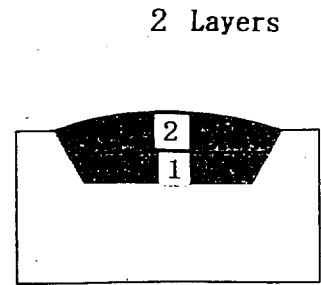
- 1) 椎木 晃, バルブにおけるキャビテーション損傷, ターボ機械, 18-10(1990)p. 598-604
- 2) V.G. Resh et al, Verhalten von Stellite bei der konditionierung von wasser-dampf-kreisläufen mit oxidationsmitteln, VGB Kraftwerkstechnik, 59-3(1979)p. 212 - 216
- 3) D. R. Rush, Be alert to new valve threat : erosion / corrosion in feedwater, Power, 135-1(1991)p. 30-32
- 4) V. H. Bischof. et al, Praxisnahe verschleißversuche an werkstoffen für wasserführende hochdruck-regelarmaturen im kraftwerksbereich, VGB Kraftwerkstechnik, 64-3 (1984)p. 248 - 253
- 5) D. Coutsouradis, On the microstructure of Co-Cr-Fe-C alloys, Cobalt, 13-12(1961)p. 4 - 23
- 6) L. V. Muysen, Hardfacing Co-Cr-X alloys by arc-welding process,

Cobalt 55-6(1972), p. 67 - 78

- 7) 松本 肇 , ステライトと自溶合金によるハードフェーシング,
溶接技術, 29-11 (1981)p. 64 - 74
- 8) L. C. Webb. et al, Guidelines for oxygenated treatment for fos
-sil plants, EPRI Report TR 102285, (1993)p. 2-19-2-20
- 9) K. Löbl , Contribution to the study of the kinetics of carb
-ide precipitation in Co-Cr-C and Co-Cr-Nb-C hardfacing all
-oys, Cobalt, 38-3(1968)p. 29 - 35

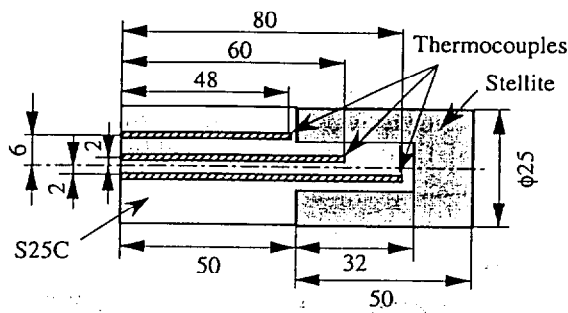


(a) 実機相当試験体

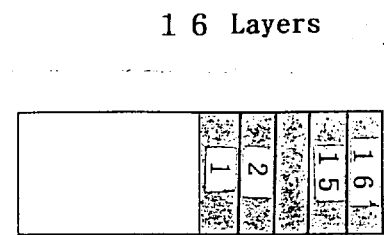


(b) 積層方法

図 2. 1 実機相当試験体とその溶接順序

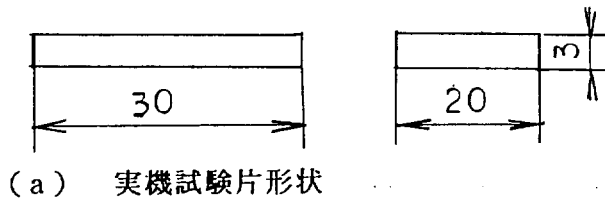


(a) 丸棒試験体



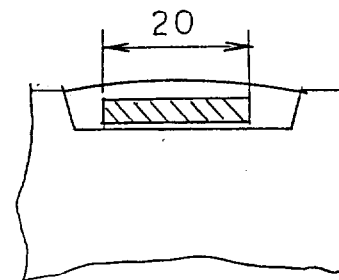
(b) 積層方法

図 2. 2 丸棒試験体とその溶接順序

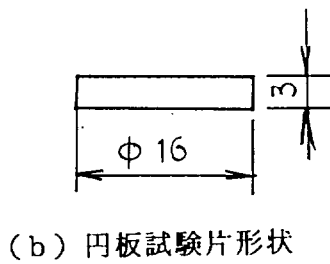


(a) 実機試験片形状

図 2. 3 実機試験片

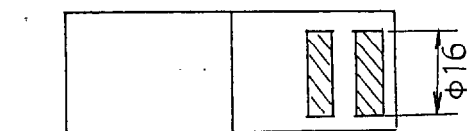


(b) 試験片加工位置



(b) 円板試験片形状

図 2. 4 円板試験片



(b) 試験片加工位置

表 2. 1 ステラトの A W S 規格

Grade	Chemical composition Wt%									
	C	Mn	Si	Cr	Co	W	Mo	Ni	Fe	Total Others
R CoCr-A	0.9 -1.4	1.00 max	0.4 -2.0	26.0 -32.0	bal	3.0 -6.0	1.00 max	3.0 max	3.0 max	0.5 max

表 2. 2 試験片の化学組成

Specimen	Chemical composition Wt%				
	C	C r	W	F e	C o
Product specimen	1.30	27.7	4.9	2.97	Bal
Bar specimen	1.35	29.2	5.0	2.89	Bal

表 2. 3 試験片の熱処理条件

Specimen	Temperature(keep time 14.4ks)
Product specimen	As weld, 693K, 773K, 823K, 873K, 923K, 973K, 1023K, 1173K, 1223K, 1343K
Bar specimen	As weld l, 693K, 773K, 873K, 923K, 973K, 1023K, 1038K, 1173K, 1223K, 1273K, 1343K

* (cooling:air cool)

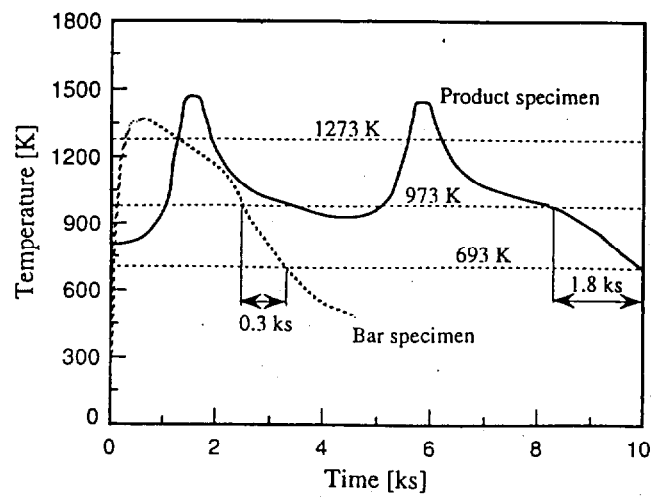


図2. 5 溶接時の温度変化

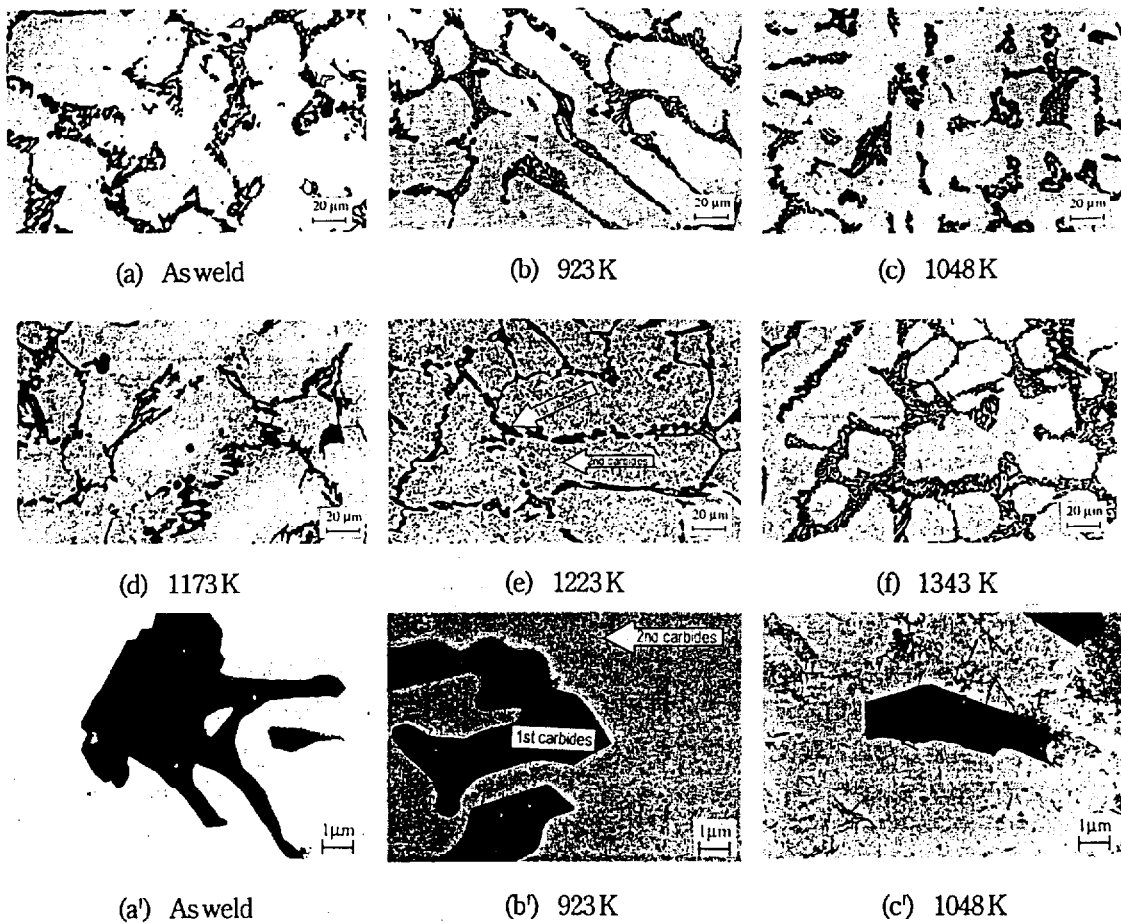


図2. 6 熱処理による金属組織の変化 (Bar試験片)

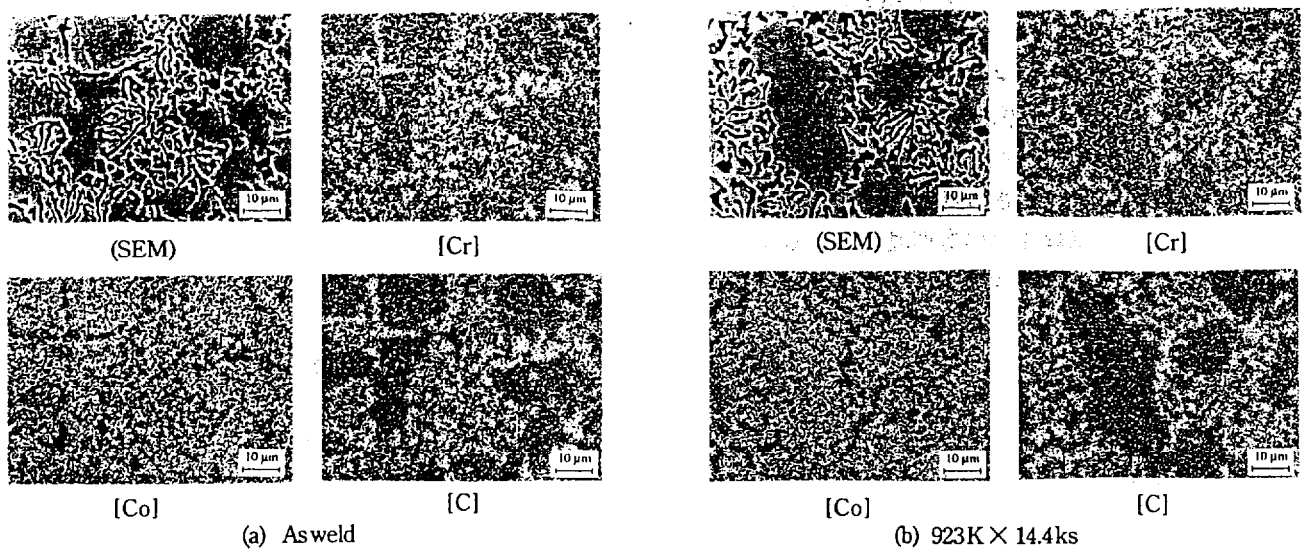


図 2. 7 主要元素の分布状態（円板試験片）

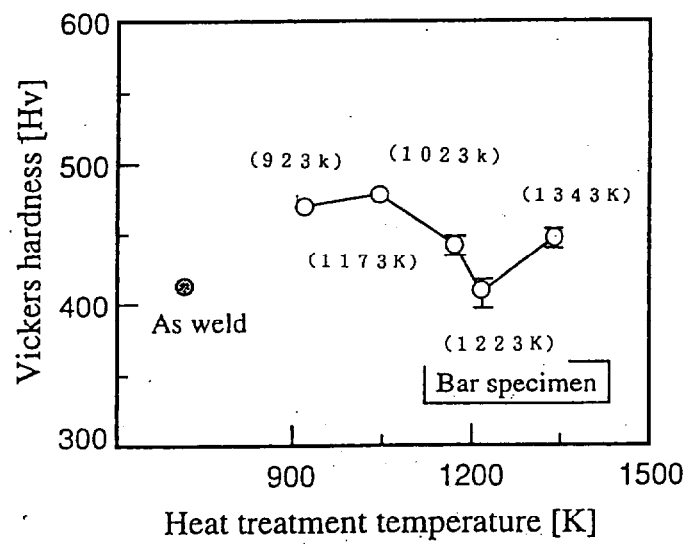


図 2. 8 熱処理による硬さの変化

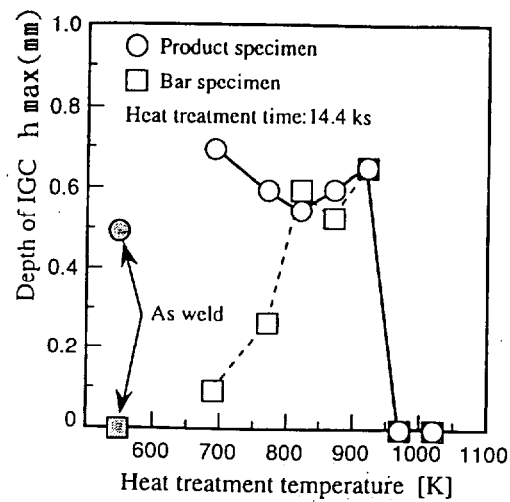


図2. 9 標準.粒界腐食試験結果（浸漬時間 57.6 ks）

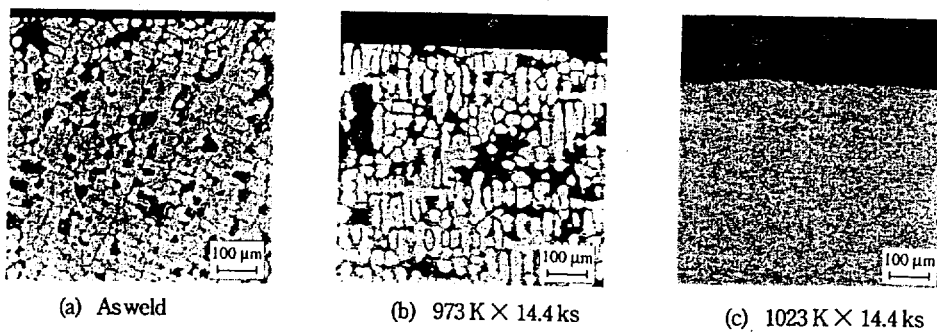


図2. 10 実機試験片の長時間粒界腐食試験結果（浸漬時間 540 ks）

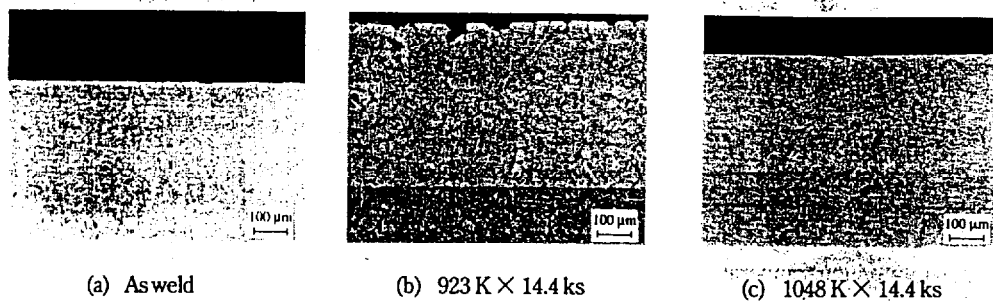


図2. 11 Bar試験片の長時間粒界腐食試験結果（浸漬時間 259.2 ks）

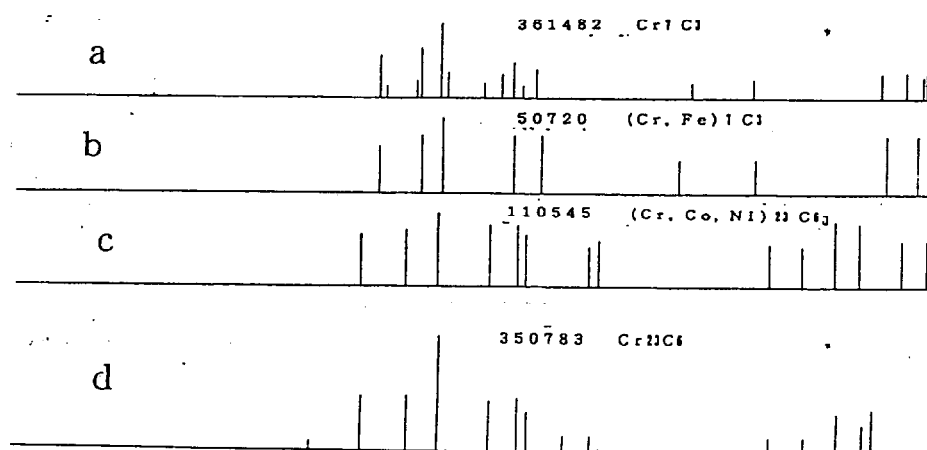
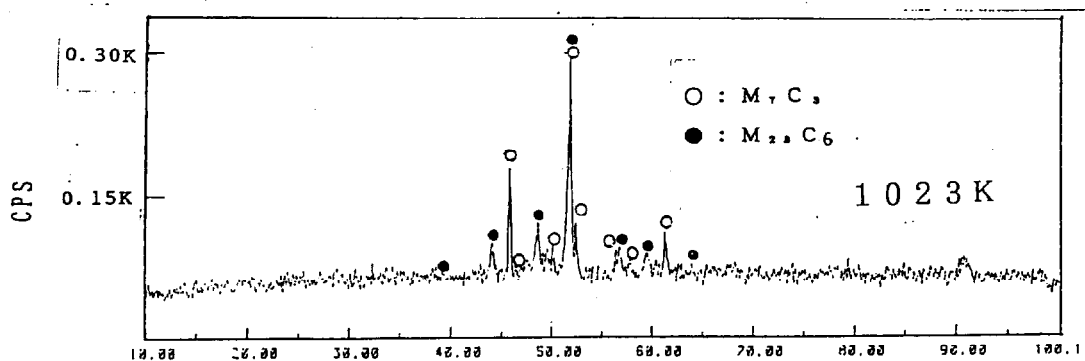
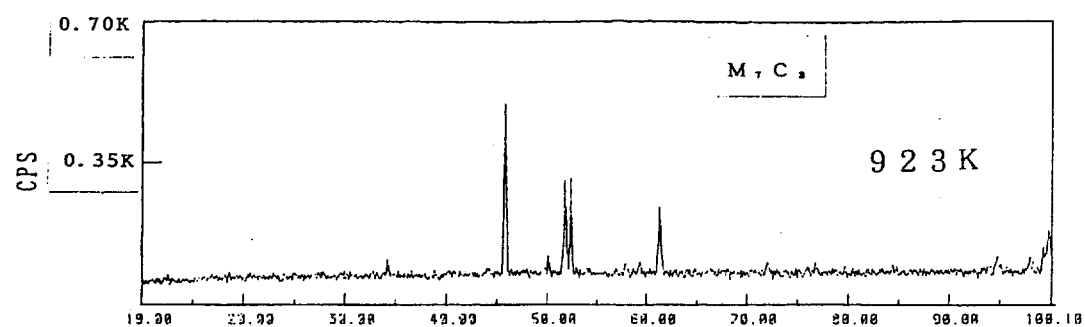
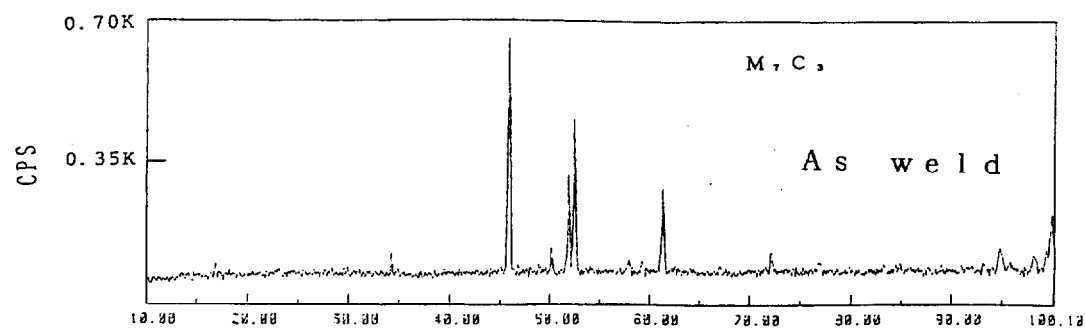
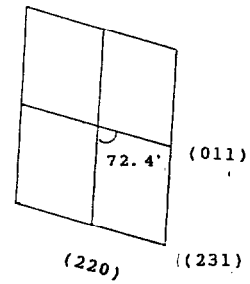
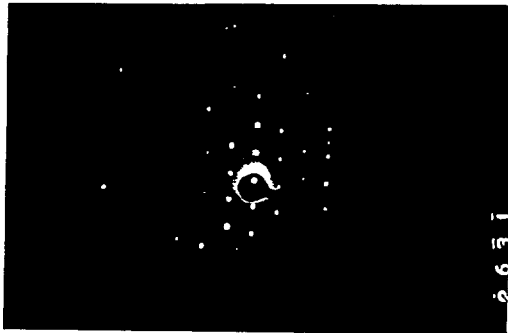
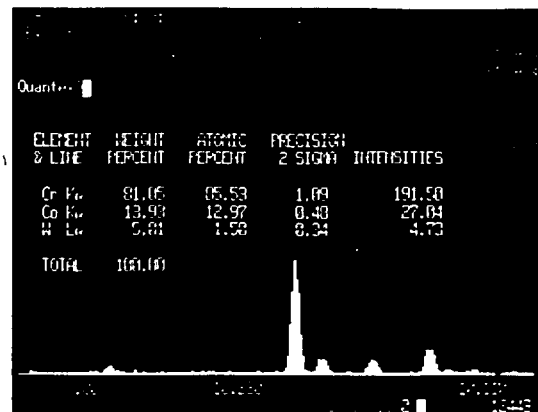
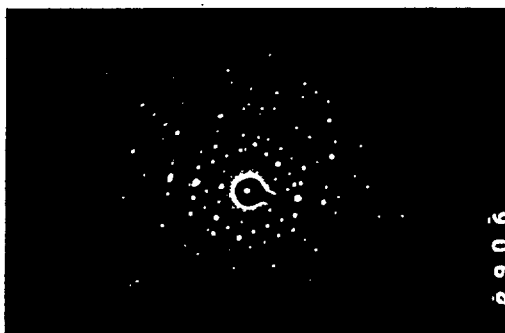
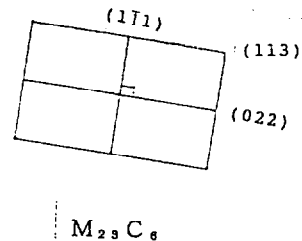
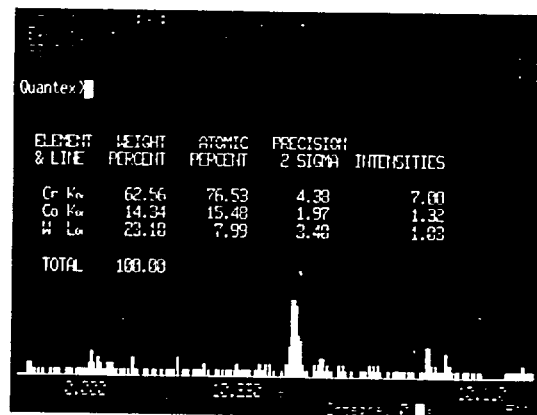


図2. 12 炭化物のX線回折結果



(a)

1 次炭化物



(b)

1 0 2 3 K

2 次炭化物

図 2. 1 3 1 次および 2 次炭化物の電子線回折結果

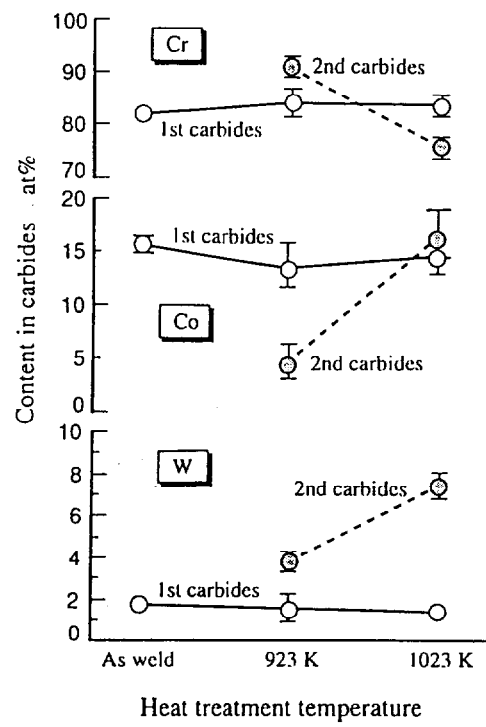


図 2. 1. 4 熱処理による炭化物の原子組成の変化

第3章 ステライトの粒界腐食に及ぼすFe含有量の影響

3. 1 緒言

第2章ではステライトの粒界腐食に対する熱処理の影響を検討した。その結果、基材の溶け込みが無視できるガス溶接を行ったステライト肉盛材は、溶接後973K以下の範囲で14.4ks時間熱処理すると粒界腐食感受性が生じるが、1023K以上で14.4ks時間の熱処理を行うと粒界腐食感受性が解消することを明らかにした。しかし、最近ではガス溶接技能者の不足や溶接作業の能率向上のためPTA (Plasma transfer arc) 溶接やTIG溶接等のアーク溶接が導入され、溶接の自動化が行われる傾向が顕著になってきている。アーク溶接はガス溶接に比べて入熱が大きく、必然的に基材（主として鉄：Fe）が溶け込む溶接方法であるため、ステライトにFeが溶け込んだ場合の諸特性について明らかにしておくことが必要である。特に、最近、ある発電プラントでPTA溶接を適用した弁のステライト製弁座に割れを生じる事例が多発したこともあり、この溶接方法によるステライトの熱処理による粒界腐食の影響も併せて解明しておく必要がある。

ステライトの化学組成に類似のC-Cr-Fe-Co系合金で、C, Cr, Feを変化させた場合の金属組織と時効に関する系統的な研究はD. Coutsouradis²⁾によって行われているが、この場合にはC量を一定としてCrとFeを変化させたものである。しかし、炭素鋼等の基材にはCrおよびWが存在せず、また、Cがステライトに比べて低いため、ステライトに炭素鋼等の基材が溶け込むとこれらの元素量も変化する。従って、同じCo系合金であるけれどもステライトの挙動を知る上では、この研究だけでは不十分である。

そこで、本章では、溶接によってステライトに基材が溶込んだ場合を対象にした実際的な立場から、アーク溶接を採用する場合に制限すべきFe含有量と採用すべき熱処理条件について明らかにすることを目的として、各種の熱処理条件におけるFe溶込みによるステライトの金属組織の変化および硬さならびに粒界腐食性の変化を検討した。

3. 2 試験方法

3. 2. 1 試験材および熱処理条件

試験材には、ステライトの鑄造試験材およびP T A溶接試験材の2種類を用いた。

鑄造試験材は、ステライトのP T A溶接用粉末と純鉄粉を混合してアルゴン雰囲気中でアーク炉で溶解し、F eの含有量を0. 9 ~ 7 0 %に変化させたインゴットを鑄造した。図3. 1は鑄造試験材の形状寸法を示す。鑄造試験材のF e含有量は、P T A溶接の通常の溶接ではF e量を3 0 %以下に制御できるが、T I Gによる隅肉溶接では最大5 0 ~ 6 0 %に上がることがあるため、本試験では鑄造試験材のF e量を最大7 0 %とした。

インゴットの鑄造時の冷却は、鑄造容器を水冷しているため溶解後、6 9 3 K（鋭敏化が問題となる下限温度）まで冷却する時間は0. 0 5 k s程度の短時間であった。このため、鑄造試験材には凝固後の冷却時の熱影響は無視できる。鑄造試験材は粗加工の状態で、未熱処理、9 2 3 K、1 0 2 3 Kおよび9 2 3 K + 1 0 2 3 Kおよび1 1 7 3 Kの熱処理をそれぞれ1 4. 4 k s時間行い、それよりΦ 1 6 × 3厚さの鑄造試験片を作製した。ここで、9 2 3 Kは、基材が炭素鋼の場合にステライトを溶接して後に適用される後熱処理温度である。1 0 2 3 Kは第2章で基材の溶け込みが無視できるステライトの粒界腐食感受性が解消した温度、1 1 7 3 Kは炭素鋼の焼ならし温度である。試験片の熱処理は1 5 0巾×1 5 0高さ×2 5 0長さの小形熱処理炉を用い、加熱時の昇温による熱影響を少なくするため、炉内温度が各熱処理温度になった状態で試験片を炉に入れ各設定時間保持した後に空冷した。

図3. 2に鑄造試験片の形状寸法と鑄造試験材からの試験片切り出し位置を示す。鑄造試験片は、製作後に金属組織の観察とビッカース硬さ分布を測定した。金属組織の観察は、光学顕微鏡で行い一部の試験片はX線マイクロアナライザで行って各元素の分布状態を調べた。

P T A試験材は、Φ 1 3 0 × 5 0高さの炭素鋼基材に円周状に幅2 5 × 5高さにステライトのP T A溶接を行い、9 2 3 Kで1 4. 4 k s保

持空冷する熱処理を行った。その後、この試験材のステライトをステライト面が基材から約3.5 mm高さになるまで面加工を行って後、ステライト部分を基材から円輪状に切り離して、1023 K、1073 K、1123 Kおよび1173 Kで0.3 ks～28.8 ksの熱処理を行い、15巾×20長さ×3厚さの試験片を作製した。図3.3に試験素材の溶接状態を、図3.4にPTA試験片の形状寸法と切り出し位置を示す。

各試験片の化学成分を表3.1および表3.2に示す。表3.1の試験片記号S0～S70および表3.2の試験片記号P16とP20の数値の部分は、ほぼ、試験片のFe量を表している。

3.2.2 鋳造試験片およびPTA試験片の粒界腐食試験

鋳造試験片は、各種の熱処理を行って後、JIS G 0575に規定されているステンレス鋼の粒界腐食試験に適用される硫酸・硫酸銅水溶液試験（ストラウス試験）を第2章に述べている手順に従って行い粒界腐食性を調べた。

鋳造試験片の腐食浸漬時間は、未熱処理、1023 Kおよび1173 Kで14.4 ksの熱処理を行った試験片では規定の57.6 ks、923 Kおよび923 K+1023 K（923 Kの熱処理を行って後、更に1023 Kの熱処理を行う）で14.4 ksの熱処理を行った試験片では、粒界腐食性とその解消の程度がより明確になるように、規定より長い86.4 ksである。

PTA試験片の腐食浸漬時間は、粒界腐食感受性が解消する熱処理条件を決定するため、1023 K～1173 Kで時間を変化させた熱処理を行って後、規定の57.6 ks時間である。

各試験片とも粒界腐食試験後に試験片を切断して研磨し、断面の写真を撮影し、写真上で最大腐食深さを測定した。

3.3 試験結果および考察

3.3.1 熱処理によるFe含有ステライトの金属組織の変化

図3.5と図3.6には、923 Kおよび1173 Kの鋳造試験片の

金属組織を光学顕微鏡によって調べた結果を示す。

光学顕微鏡による金属研磨面のエッチングは、炭化物に対して村上試薬で行い、マトリックスに対してVilllela 試薬で行った。図中の無印は村上試薬による結果を、*印はVilllela 試薬による結果を示す。

1) マトリックスの変化

Fe 含有ステライトのマトリックスは、S 0 ~ S 4 0 では熱処理条件に関せずオーステナイトであった。

S 5 0 の未熱処理材では粒界にトルースタイト状の組織が認められたが、9 2 3 K と 1 0 2 3 K 熱処理材では焼戻しマルテンサイトが結晶粒内に認められた。1 1 7 3 K 熱処理材では焼戻しが進んでマルテンサイトは、フェライト化した。

S 6 0 では、未処理材では網目状にオーステナイトが残留し、その中の組織はマルテンサイトであった。9 2 3 K, 1 0 2 3 K および 9 2 3 K + 1 0 2 3 K の熱処理材では焼戻しマルテンサイトであったが、1 1 7 3 K 熱処理材では熱処理温度が、 A_{c3} 変態点を上回るため新しいマルテンサイトが生成していた。

S 7 0 の未熱処理材は、ほぼ完全なマルテンサイト、9 2 3 K, 1 0 2 3 K および 9 2 3 K + 1 0 2 3 K 熱処理材では焼戻しマルテンサイトであり、1 1 7 3 K 熱処理材では新たに生成したマルテンサイトであった。

2) 炭化物の変化

炭化物はFe 含有量が増加するとともに減少した。炭化物の分布は、熱処理に関わらずS 0 ~ S 2 0 では網目状であったが、S 3 0 から分離しはじめ、S 4 0 では片状になり、S 5 0 では点状となった。S 6 0 では粒界に細い線状の炭化物のみが認められ、S 7 0 では炭化物は消失した。1 1 7 3 K 熱処理以外のS 4 0 と S 5 0 ではオーステナイト粒界に村上試薬で帯状に着色する部分が認められた。これは微細な炭化物が生成したためである。

1 0 2 3 K および 9 2 3 K + 1 0 2 3 K の S 5 0 では帯状着色部が粒状炭化物に変化していた。また、1 1 7 3 K 熱処理材では網目状炭化物

の他に粒状炭化物が析出していた。

1 1 7 3 K 熱処理材では S 4 0 で網目状組織が再生し、S 5 0 でも片状炭化物が認められ、S 6 0 ~ S 7 0 でも点状炭化物が認められた。また、粒状炭化物は、S 0 ~ S 1 0 では、析出量はやや少なかったが S 2 0 ~ S 4 0 では粒内に均一に分布し、S 5 0 ~ S 6 0 では片状および点状炭化物の周囲にも分布していた。表 3. 3 は、これらの金属組織の変化の特徴をまとめて示したものである。

3. 3. 2 熱処理による F e 含有ステライトの硬さの変化

図 3. 7 は、F e 含有ステライトの未熱処理、9 2 3 K、9 2 3 K + 1 0 2 3 K、1 0 2 3 K および 1 1 7 3 K で焼戻した場合のビッカース硬さの変化を示す。

F e 含有ステライトの硬さは未熱処理材では、S 0 ~ S 1 0 で高い値になるが、F e が増加して S 2 0 ~ S 3 0 では硬さは大きく低下し、S 3 0 で最低値になった。しかし、更に F e が増加して S 4 0 以上では再び硬さは増加し、S 5 0 ~ S 6 0 でピーク値を示したが、その硬さは S 0 ~ S 1 0 より小さく、また S 7 0 では低下した。

9 2 3 K の熱処理材では、F e 含有量と硬さの変化の関係は未熱処理材と類似の傾向を示しながら硬さは全般的に低下した。すなわち、9 2 3 K 熱処理材の S 0 ~ S 3 0 では、F e 量の増加に伴って硬さは低下し、S 3 0 で最低値を示した。S 4 0 以上では硬さは再び増加して、S 6 0 で最も高くなったが、S 7 0 ではやや低下した。しかし、S 3 0 と S 7 0 では未処理材とほぼ等しい値を示した。

9 2 3 K + 1 0 2 3 K 熱処理材および 1 0 2 3 K 熱処理材では、F e 含有量による硬さ変化は殆ど同一分布を示した。この場合の硬さは S 3 0 までは、F e 含有量に伴って硬さは低下したが、9 2 3 K 熱処理材に比べて硬さは高かった。硬さは S 4 0 で大きく低下し最低硬さを示した。しかし、S 4 0 の硬さは 9 2 3 K 熱処理材の場合と殆ど変わらなかった。S 5 0 では 9 2 3 K 熱処理材より硬さはやや高くなり、S 6 0 ~ S 7 0 では 9 2 3 K 熱処理材に比べて硬さは低下した。

1 1 7 3 K 熱処理材の硬さは、S 0 ～ S 3 0 までは F e 量の増加に伴って低下し、S 0 ～ S 1 0 では 1 0 2 3 K 熱処理材の硬さとほぼ同等であり、S 2 0 ～ S 3 0 では 9 2 3 K 熱処理材と 1 0 2 3 K 熱処理材の中間の値を示した。一方、S 4 0 では硬さは増加した。S 5 0 では硬さは 9 2 3 K 熱処理材と同程度まで低下した。F e 量が S 6 0 では硬さは 9 2 3 K 熱処理材の場合より増加し、S 7 0 では大きく増加した。

3. 3. 3 F e 含有ステライトの金属組織と硬さの関係

F e 含有ステライトの金属組織と硬さとの間には相互に関連性が認められる。S 0 ～ S 4 0, すなわち、F e 量が 0. 9 ～ 4 3 % のステライトの硬さは炭化物の固溶と凝集ならびに析出で変化する炭化物量に依存しており、炭化物量が多い場合に硬さが高かった。S 5 0 ～ S 7 0, すなわち、F e 量が 5 3 % ～ 7 0 % の硬さの変化は、マトリックスのマルテンサイト変態とその焼戻しに関係しており、マルテンサイトが生成した場合に硬さは高く、焼戻効果が大きい場合に硬さの低下が大きかった。S 0 ～ S 4 0, すなわち、F e 量が 0. 9 % から 4 3 % まで増加する場合の硬さの低下は、炭化物量が F e 含有量の増加によって減少することに起因していると考えられる。

9 2 3 K 熱処理材で、S 0 ～ S 3 0, すなわち、F e 量が 0. 9 % から 3 1 % の場合に、未熱処理材に比べて硬さが低下したのは鑄造時に析出した炭化物が細かく分散したことによると考えられる。S 5 0 ～ S 7 0, すなわち、F e 量が 5 3 ～ 7 0 % の場合に未処理材に比べて硬さが低下するのは、未熱処理材のマルテンサイトが 9 2 3 K の熱処理で焼戻されることによると考えられる。

1 0 2 3 K 熱処理材で S 0 ～ S 3 0, すなわち、F e 量が 0. 9 % から 3 1 % の場合に、9 2 3 K 熱処理材の場合に比べて硬さが高くなっているのは、微視的には既に 2 次炭化物の析出が生じていることによると推定される。S 6 0 ～ S 7 0, すなわち、F e 量が 6 2 ～ 7 0 % の 1 0 2 3 K 熱処理材が、9 2 3 K 熱処理材よりも硬さが更に低下している理由は、1 0 2 3 K の方が焼戻しが更に進むためと考えられる。

1 1 7 3 K 熱処理材では、網目状の炭化物は巾が小さくなっていて炭化物量は減少するが、粒状炭化物の析出が生じるため硬さはある程度増加すると考えられる。このため、S 0 ~ S 1 0, すなわち、F e 量が 0. 9 ~ 1 1 % の場合では、1 0 2 3 K 熱処理材と同等の硬さを示し、S 2 0 ~ S 3 0, すなわち、F e 量が 2 2 ~ 3 1 % の場合では、9 2 3 K 熱処理材と 1 0 2 3 K 熱処理材の中間の硬さを示すものと思われる。1 1 7 3 K 熱処理材の S 5 0 (F e 量が 5 3 %) では A_{c3} 変態点が 1 1 7 3 K 以上であるのでマルテンサイト変態は生じず焼戻しが生じて硬さが低くなり、S 6 0 ~ S 7 0, すなわち、F e 量が 6 2 ~ 7 0 % では A_{c3} 変態点が 1 1 7 3 K 以下であるためマルテンサイトへの再変態が生じ硬さが未熱処理と同等以上となっているものと考えられる。²⁾ なお、S 4 0 (F e 量が 4 3 %) の場合には 9 2 3 K 熱処理材、1 0 2 3 K 熱処理材および 9 2 3 K + 1 0 2 3 K 熱処理材の硬さはほぼ等しく、未熱処理と 1 1 7 3 K 熱処理材の硬さも等しい。この F e 量による硬さの変化は更に検討が必要であるが、局部的にマルテンサイトが生成することも推測される。

硬度変化で注目すべき点は 1 0 2 3 K のみの熱処理を行ったものと 9 2 3 K + 1 0 2 3 K の熱処理を行ったものの硬さの分布にほとんど差異がないことである。このことは、9 2 3 K の熱処理効果がその後に行う 1 0 2 3 K 熱処理によって無視できることを示している。9 2 3 K の熱処理を行った試験片に、更に高温度の熱処理を加えて粒界腐食試験をすることは、後者の温度で直接熱処理した場合に相当すると考えてよいことを示唆している。

3. 3. 4 F e 含有量による粒界腐食性の変化

9 2 3 K, 1 0 2 3 K, 9 2 3 K + 1 0 2 3 K および 1 1 7 3 K で 1 4. 4 k s 熱処理した鑄造試験片について、JIS G 0575 に規定する硫酸・硫酸銅沸騰溶液による粒界腐食試験を行った。

図 3. 8 ~ 図 3. 9 は、代表的なものとして 9 2 3 K 熱処理材および 1 1 7 3 K 熱処理材の断面写真を示す。これらの図において粒界腐食が

生じた部分の炭化物が黒く現出している。

図 3. 10 は、粒界腐食を生じた炭化物の写真から求めた最大浸食深さ $h_{\max}$ を示したものである。

(1) 923 K 試験片の場合 (試験時間: 86.4 ks)

923 K 熱処理材では、S0 では、 $h_{\max} = 0.035$ mm の粒界腐食しか生じなかった。しかし、S5 では、0.55 mm の浸食が生じ、S10 ~ S30 で $h_{\max} = 0.7 \sim 0.85$ mm まで増加した。S40 ~ S50 の粒界腐食の程度は S20 ~ S30 と同等であった。

(2) 1023 K 試験片の場合 (試験時間: 57.6 ks)

1023 K 熱処理材の粒界腐食の生じない Fe 量は S10 であったが、S20 でも浸食深さは、 $h_{\max} = 0.03$ mm であり、浸食深さは顕著に減小した。しかし、S30 ~ S40 では、S0 ~ S20 に比べて粒界腐食深さは顕著に大きくなった。S50 では銅が析出して試験片表面を覆っていたため浸食深さの評価は、その面の下について行ったが、粒界腐食を生じる傾向が認められた。また、S60 では結晶粒界の部分を残してマトリックスのマルテンサイト部分が優先的に腐食した。S70 では、マルテンサイト組織全体が腐食する全面腐食の形態を示した。

(3) 923 K + 1023 K 試験片の場合 (試験時間: 86.4 ks)

923 K + 1023 K 熱処理材の腐食挙動は、ほぼ、1023 K 熱処理材の場合と同様であった。すなわち、S10 まで粒界腐食を生じず S20 でも浸食深さは $h_{\max} = 0.06$ mm と著しく減小し、923 K 熱処理材に比べて Fe 量の粒界腐食に対する感受性は低下した。しかし、S30 では、浸食深さは 923 K 熱処理材の場合と同程度に大きくなった。S40 ~ S50 でも粒界腐食は生じたが、923 K 熱処理材に比べるとその程度は減少した。S60 では、マトリックスのマルテンサイトのみが腐食して結晶粒界は残存し 1023 K 熱処理材の場合と同様な傾向を示した。S70 では腐食形態は全面腐食となった。

(4) 1173 K 試験片の場合 (試験時間: 57.6 ks)

1173 K 熱処理材では、Fe 量が S30 まで粒界腐食を生じなかった。しかし、S40 ~ S50 では、1023 K 熱処理材と同程度の粒界

腐食を示した。S 6 0 ~ S 7 0 では，粒界腐食をする傾向は認められたが，銅の析出が多く深さを測定出来なかった。

以上の試験結果より，ステライトはF e 含有量が多くなるとともに粒界腐食を生じ易くなり，ガス溶接に比べてF e 溶解込みの多くなるP T A 溶接では粒界腐食感受性が高くなることが推測できる。一方，9 2 3 K よりも高温で熱処理を行うと，粒界腐食性を生じないF e 量が多くなった。すなわち，1 4 . 4 k s の熱処理時間で，9 2 3 K で粒界腐食感受性が見られないF e 量は，S 0 (F e : 0 . 9 %) のみであったが，1 0 2 3 K と9 2 3 K + 1 0 2 3 K では，S 1 0 (F e : : 1 1 %) までであり，1 1 7 3 K ではS 3 0 (F e : 3 1 %) までと増加した。

3 . 3 . 5 熱処理温度と時間が粒界腐食に及ぼす影響

前項では，F e 含有ステライトを9 2 3 K 以上の高温で，一定時間（1 4 . 4 k s ）加熱した後に空冷した試験片を粒界腐食する試験であった。その結果，粒界腐食を生じない限界の加熱温度はF e 量が増加するとともに上昇した。逆に，F e 量を一定にし，かつ，加熱温度も一定とした場合に，加熱時間を変えて熱処理を行うとき，粒界腐食を生じない限界の加熱時間を調べておくことも重要である。そこで，次に，F e 含有ステライトを9 2 3 K 以上の高温で何時間以上加熱すると粒界腐食感受性が解消するかを明らかにするために，加熱温度を1 0 2 3 K ，1 0 7 3 K ，1 1 2 3 K および1 1 7 3 K として時間を変えて加熱して粒界腐食試験を行った。供試した試験片は，表 3 . 2 のP 1 6 ，P 2 0 および表 3 . 1 のS 3 0 である。

図 3 . 1 1 に，試験結果の代表的なものとして，P 2 0 の場合を示す。F e 量が一定のステライトでは，加熱温度1 0 7 3 K では，加熱時間3 . 6 k s の熱処理では粒界腐食を生じたが，加熱時間7 . 2 k s の熱処理では，粒界腐食を生じなかった。加熱温度1 1 2 3 K では，1 . 8 k s では粒界腐食を生じたが，3 . 6 k s では生じなかった。加熱温度1 1 7 3 K では，0 . 3 k s では粒界腐食を生じたが，0 . 9 k s では粒界腐食を生じなかった。

他の試験片でも同様であり、表 3. 5 は、粒界腐食を生じなくなる加熱温度と加熱時間とをまとめて示したものである。このように、加熱温度が高くなるほど粒界腐食を生じない加熱時間は短くなる傾向がある。

図 3. 12 には、表 3. 5 の結果を基にして、試験温度の逆数と粒界腐食感受性が解消する時間との関係を示す。それぞれの曲線に対して曲線の上方は粒界腐食を生じない加熱時間を示している。

図 3. 12 は、熱処理での加熱温度と Cr 等の元素の拡散との関係を示していると考えられ、熱処理温度が低い場合には、元素の拡散が生じ難く粒界腐食の起因となっている Cr 欠乏層が解消し難いことを示している。逆に、温度が高い場合には、拡散が促進されるため粒界腐食感受性の解消が短時間で行われることを示している。また、ステライトは、高温では Cr 濃度の低い 2 次炭化物を生成して Cr 分布の平準化に寄与するために、この点からも高温では粒界腐食の解消が進行すると考えられる。¹⁾

一方、ステライトが Fe を含有すると、粒界腐食感受性を解消し難くする傾向が認められ、Fe 含有量が多いほど同一加熱温度に対して粒界腐食感受性を解消するための時間は長時間側に移行した。この点は、本試験で初めて得られた知見である。

3. 3. 6 X線面分析及び線分析

試験片の S10、S20 および S30 の X 線マイクロアナライザによる、Cr、Co、Fe ならびに W 成分の分布とその分布の熱処理温度による変化を面および線分析によって調べた。

図 3. 13 は、1023 K 熱処理の面分析の結果で、ステライトの基材である Co と Fe は固溶体を形成しており、そのマトリックスの中に Cr が主体の複炭化物が分布している。また、S10、S20 では炭化物のまわりに Cr の拡散層が認められるが S30 には拡散層はない。この熱処理の場合に粒界腐食感受性がほぼ解消したのは S20 までであり、このような拡散が生じたことが粒界腐食感受性が解消した原因と考えられる。面分析の結果から、Fe の粒界腐食におよぼす影響は、先ず

C o - C r の固溶体に F e が固溶して相対的に C r の濃度レベルを下げて、C r の高い 2 次炭化物が生成すると、その隣接部に C r レベルのさらに低い C r 欠乏層を形成し、腐食が生じ易くなること、C r の拡散を遅延させる効果によって熱処理による C r 欠乏層の解消を遅らせることが、F e の影響として考えられる。

図 3. 14 は 1 0 2 3 K 熱処理材の線分析結果である。C r の熱処理による拡散については、9 2 3 K で熱処理をした S 3 0 の C r の分布は、結晶粒の初晶が生じる結晶粒の中央で低くなり粒界の炭化物の方で高くなる偏析傾向を示したが、熱処理温度が 1 0 2 3 K および 1 1 7 3 K と高くなるとともに、この偏析は解消した。

この結果は、9 2 3 K より高温の熱処理が C r の拡散を促進している状態を示すもので、粒界腐食性の改善が C r の拡散で C r 欠乏層が解消されることによって生じる機構を示す根拠であると考えられる。

3. 3. 7 F e 含有ステライトの粒界腐食性

本試験の結果を、第 2 章で検討した基材の溶込みが無視できる場合のステライトの粒界腐食性と比較すると、ステライトが 9 2 3 K 熱処理で鋭敏化され粒界腐食性を有するようになるのは同様である。

しかし、本章では、F e を 0. 9 % 含有しているものでは、9 2 3 K で熱処理しても殆ど粒界腐食性を示さず F e を 6. 3 % 含有するもので粒界腐食性を示した。第 2 章では、基材の溶込みは無視できる円板試験片には、ステライト規格値内の F e 量として F e が 2. 8 9 % 含まれ、これを 9 2 3 K で熱処理した場合には粒界腐食を生じた。F e 含有の影響は、F e 含有量が多くなるほど粒界腐食感受性は促進された。しかし、F e が 2 0 % 以上では侵食深さは飽和した。

第 2 章では、基材の溶込みが無視できるステライトの粒界腐食感受性を解消できる熱処理温度として 1 0 2 3 K の温度が有効という結論が得られた。しかし、F e 含有ステライトでは、F e 含有量が多くなるとともに、粒界腐食感受性を解消できる熱処理温度は 1 0 2 3 K よりも高くなった。すなわち、保持時間が 1 4. 4 k s 以内で粒界腐食感受性を解

消できる熱処理温度は、F e 量が 1 5 % では 1 0 2 3 K であったが 2 0 % ~ 3 0 % では 1 0 7 3 K 以上の温度での熱処理が必要であり、4 0 ~ 5 0 % では 1 1 7 3 K の熱処理を行っても粒界腐食感受性は解消しないことが判明した。

これらより、ステライトの粒界腐食性では、熱処理の他に F e 含有量に関する検討が必要であり、工業的観点からも重要であることが明らかになった。

3. 4 結言

ステライトの F e 含有量を 0. 9 ~ 7 0 % まで変化させた試験片によって種々の熱処理条件下で金属組織、硬さおよび粒界腐食性との関係を調べた。得られた主な結果は以下の通りである。

1) ステライトの金属組織は炭化物とマトリックスよりなるが、マトリックスは F e 含有量が 5 0 % 未満はオーステナイトであり、5 0 % 以上ではマルテンサイトとなった。炭化物は F e 量の増加と共に減少したが、F e 量が 2 0 % までは網目状に分布した。F e 量が 3 0 % では網目が分離し、それ以上の F e 量では片状および点状となり、6 0 % では粒界にのみ存在し 7 0 % では炭化物は消失した。

2) F e 含有量による硬さの変化は、F e が 5 0 % 未満では F e が含有されることによって生じる炭化物量の変化と熱処理による 2 次炭化物の析出および凝集によって生じ、F e 量が 5 0 % 以上ではマトリックスのマルテンサイトの生成と熱処理による焼戻し効果に応じて変化する。

3) 粒界腐食に及ぼす F e の影響は、ステライトを 9 2 3 K で熱処理した場合は、F e 含有量が 5 % 程度の少量でも顕著である。

F e 含有ステライトの粒界腐食感受性は、F e が 1 5 % 程度までは 1 0 2 3 K の熱処理でよいが、F e 含有量がそれ以上になるとより高温

の熱処理が必要となる。また、同一熱処理温度で粒界腐食感受性が解消する時間は、Fe含有量が多くなると長時間が必要となる。これらはCrの拡散によるCr欠乏層の解消に関係している。

アーク溶接でステライトを溶接する場合に粒界腐食感受性を防止できるFe含有量と熱処理温度は、保持時間を14.4ksとする場合には、Fe量15%までは1023K以上、30%までは1173K以上が必要である。

参考文献

- 1) 本田 整, 高久 啓, 佐久間 俊雄, コバルト基合金溶接部の粒界腐食性に及ぼす熱処理条件の影響, 材料と環境, 47-3(1998)
p.207-213
- 2) D.Coutsouradis, L.Habraken, On the microstructure of Co-Cr-Fe-C alloys, Cobalt, 13-12(1961) p.4-23

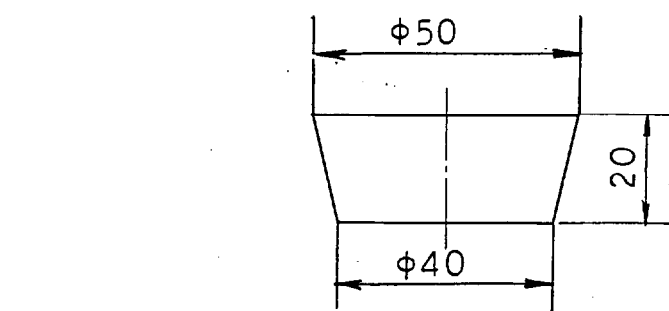


図 3. 1 鑄造試験材

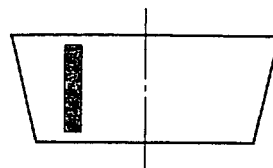
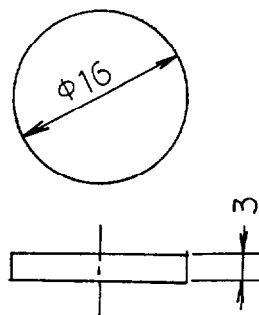


図 3. 2 鑄造試験片の形状寸法と加工位置

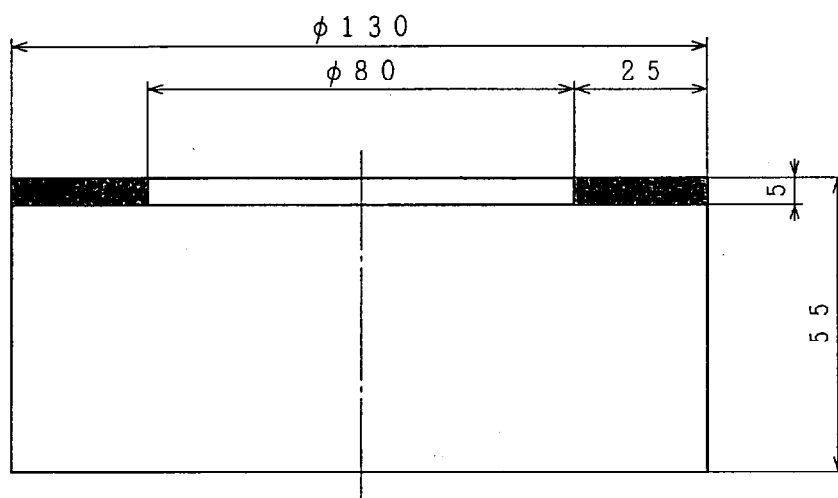


図 3. 3 P T A 試験材

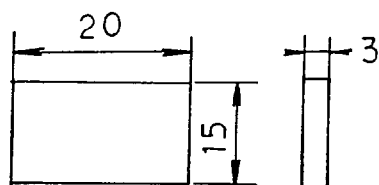


図 3. 4 P T A 試験片の形状寸法と加工位置

表 3. 1 鑄造試験片の化学成分

Grade	Chemical composition Wt%				
	C	F e	C r	W	C o (Bal)
S O	0.81	0.91	27.5	4.32	66.5
S 5	0.96	6.30	26.5	4.31	61.9
S 1 0	0.70	11.3	26.0	3.90	58.1
S 2 0	0.81	21.9	22.8	3.51	51.0
S 3 0	0.69	31.4	20.4	3.15	44.4
S 4 0	0.56	42.8	17.5	2.72	36.4
S 5 0	0.39	52.6	14.1	1.85	31.1
S 6 0	0.28	62.0	11.3	1.56	24.9
S 7 0	0.20	69.9	8.7	1.30	19.9

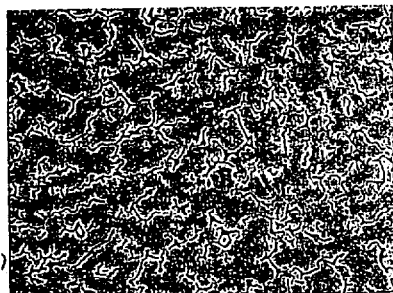
表 3. 2 P T A 試験片の化学成分

Grade	Chemical composition Wt%				
	C	F e	C r	W	C o (Bal)
P 1 6	0.98	16.0	25.7	3.7*	53.6
P 2 0	0.94	21.1	22.9	3.5*	51.6

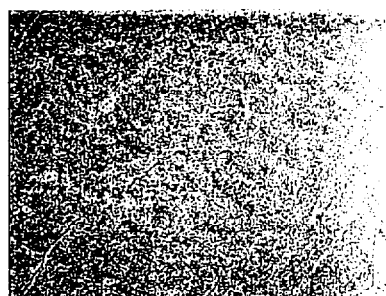
*推定値



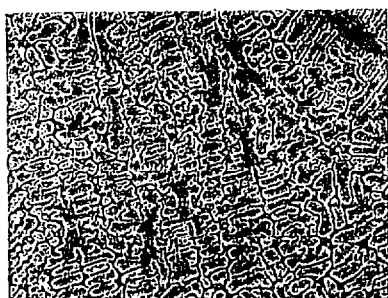
S 0



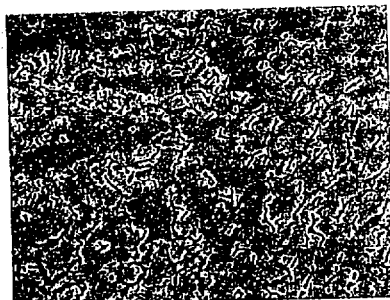
S 3 0



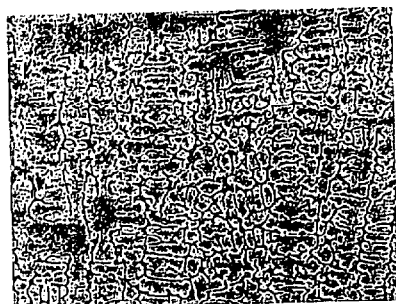
S 6 0 *



S 5



S 4 0



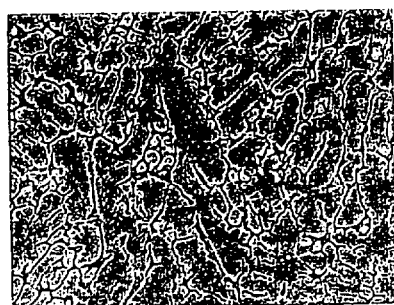
S 1 0



S 5 0 *



S 7 0 *



S 2 0



* V i l l e l a 試薬

0.10MM

無印 村上試薬 Etching

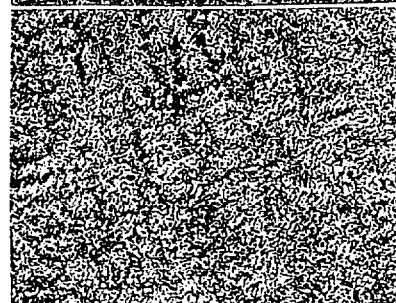
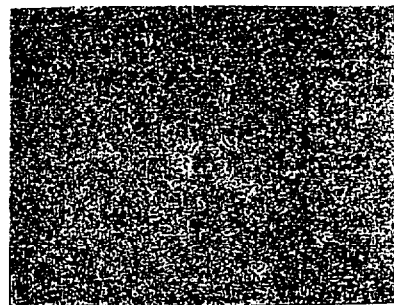
図 3. 5 9 2 3 K 熱処理材の金属組織



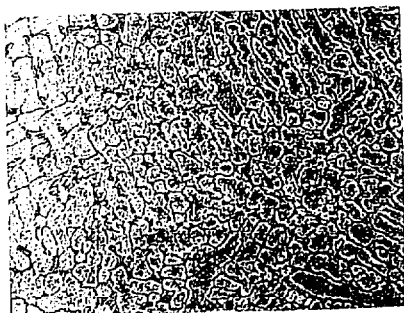
S 0



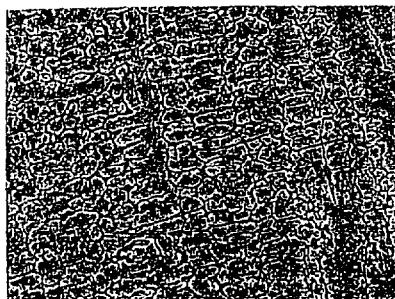
S 3 0



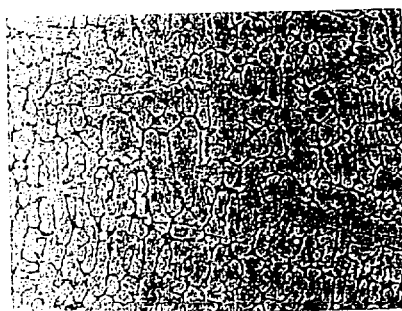
S 6 0 *



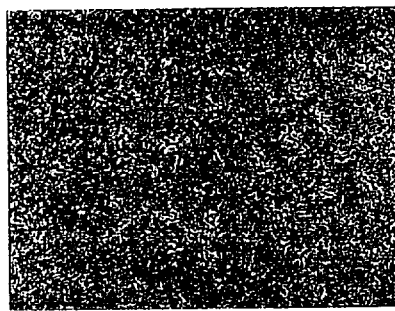
S 5



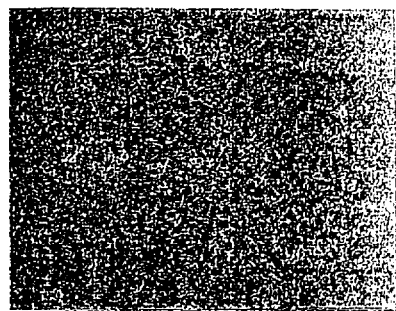
S 4 0



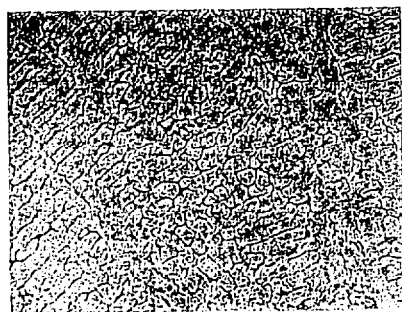
S 1 0



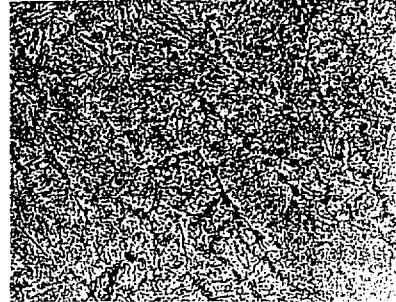
S 5 0 *



S 7 0 *



S 2 0



* V i l l e l a 試薬

無印 村上試薬 Etching

0.10MM

図 3. 6 1 1 7 3 K 熱処理材の金属組織

表3. 3 Fe含有ステライトの金藏組織の変化 (鑄造試験片)

Test piece	Heattreatment conditions									
	As Cast		9 2 3 K		1 0 2 3 K		1 1 7 3 K			
	Matrix	Carbide	Matrix	Carbide	Matrix	Carbide	Matrix	Carbide	Matrix	Carbide
S 0		網目状炭化物		網目状炭化物		網目状炭化物 太く量多い		網目状炭化物 細かい		粒内 粒状炭化物析出
S 5										
S 1 0	γ		γ		γ		γ			
S 2 0		減少		減少		減少		減少		増加
S 3 0	γ	網目分離	γ	網目分離	γ	網目分離	γ	網目分離		同上
S 4 0	γ	片状化 帯状着色	γ	片状化 帯状着色	γ	片状化 帯状着色	γ	網目再生		同上
S 5 0	$\gamma + T r$	片状 帯状着色	粒内 焼戻M	点状 帯状着色	粒内 焼戻M	点状 帯状着色	焼戻M	片状		片状の 周囲
S 6 0	新生M	線状炭化物	焼戻M	線状炭化物	焼戻M	線状炭化物	再生M	点状		点状の 周囲に広く
S 7 0	新生M	炭化物なし	焼戻M	炭化物なし	焼戻M	炭化物なし	再生M	点状少数		点状の周囲

γ : オーステナイト

M : マルテンサイト

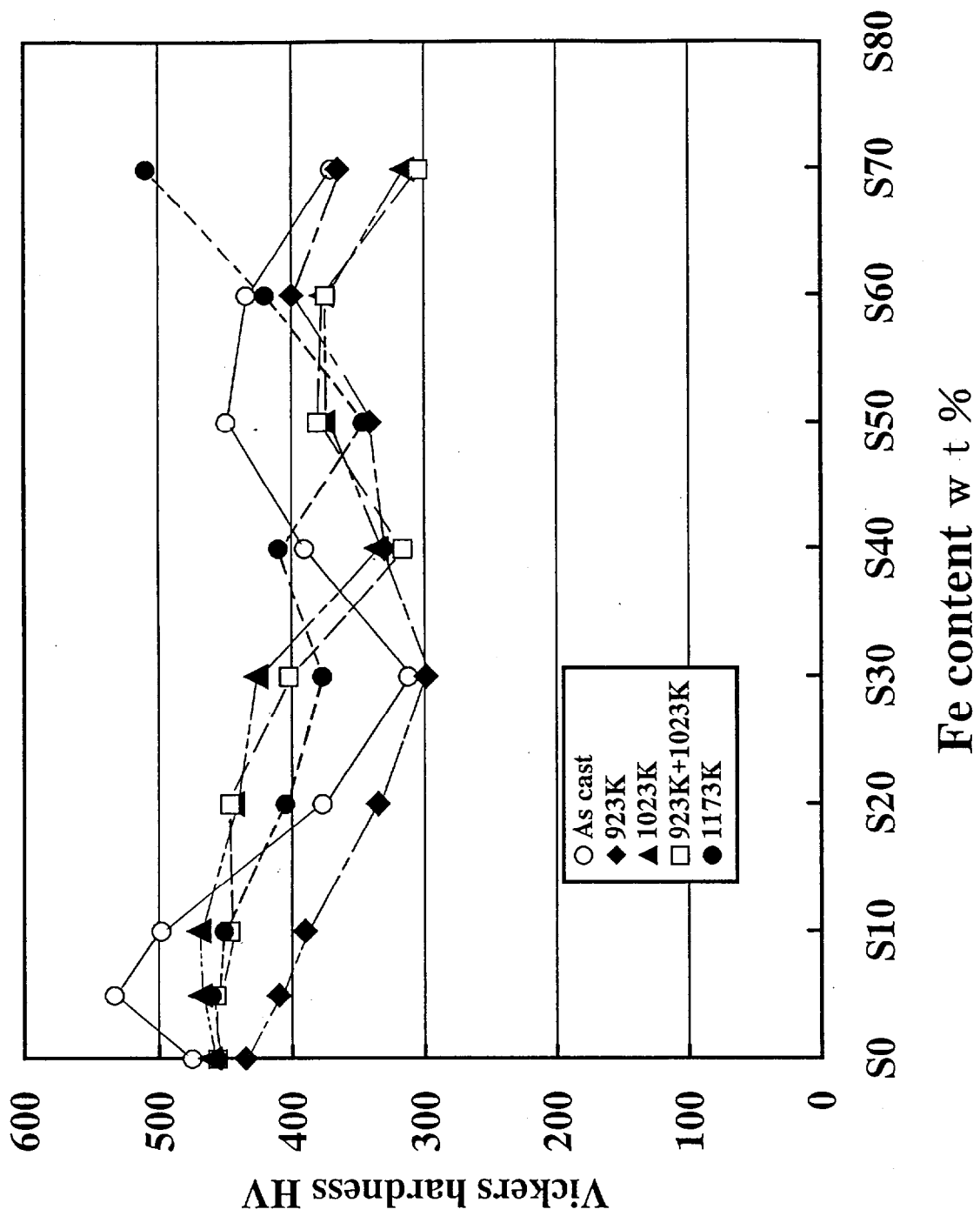


図 3. 7 各熱処理条件とビッカース硬さとの関係 (鋳造試験片)

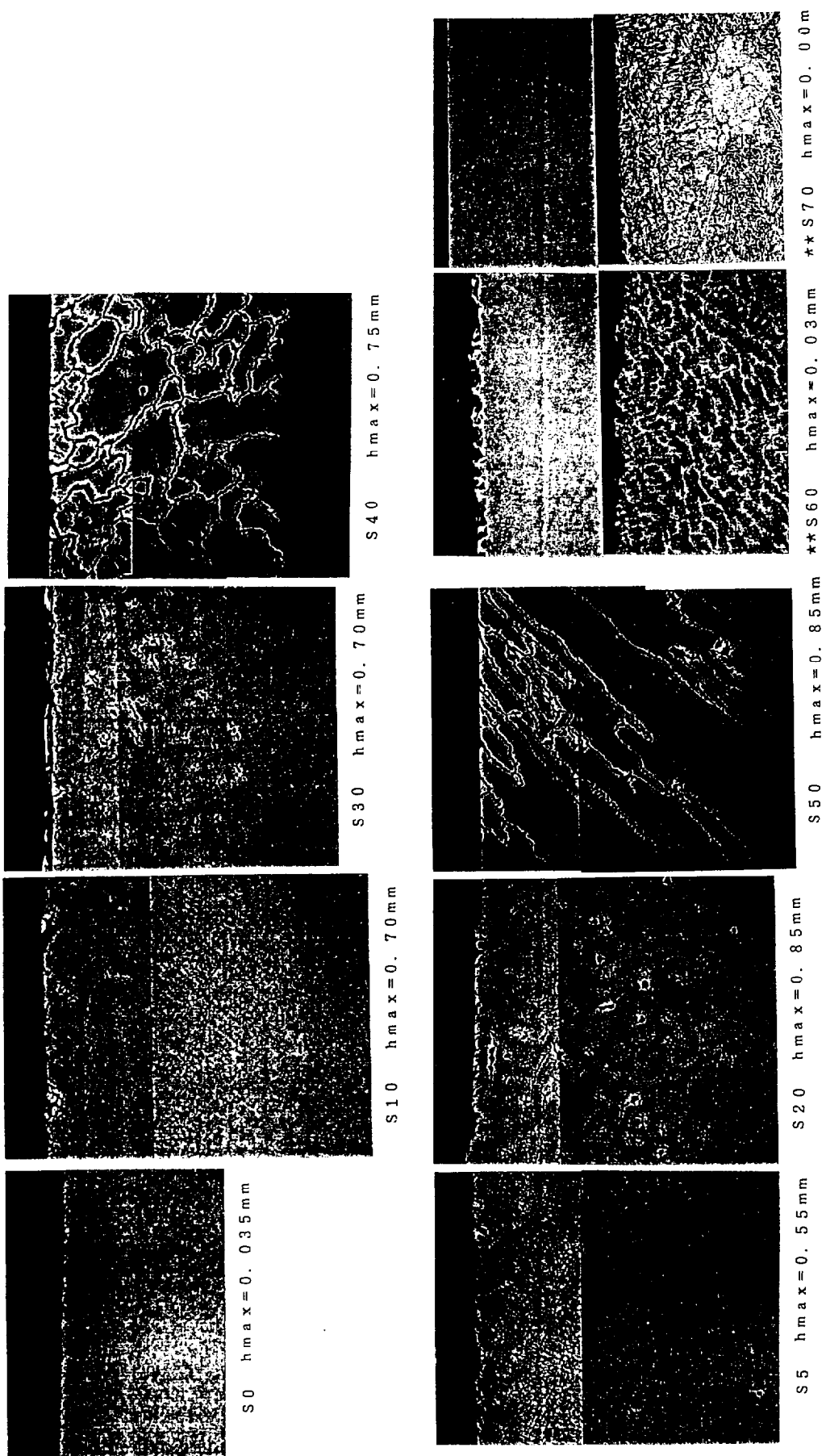


図3. 8 9 2 3 K 熱処理材の粒界腐食試験結果 (86. 4 k s)
(**3. 6 k s)

1.02MM

最大粒界腐食深さ: h_{max}

**Vilela 試薬 Etching

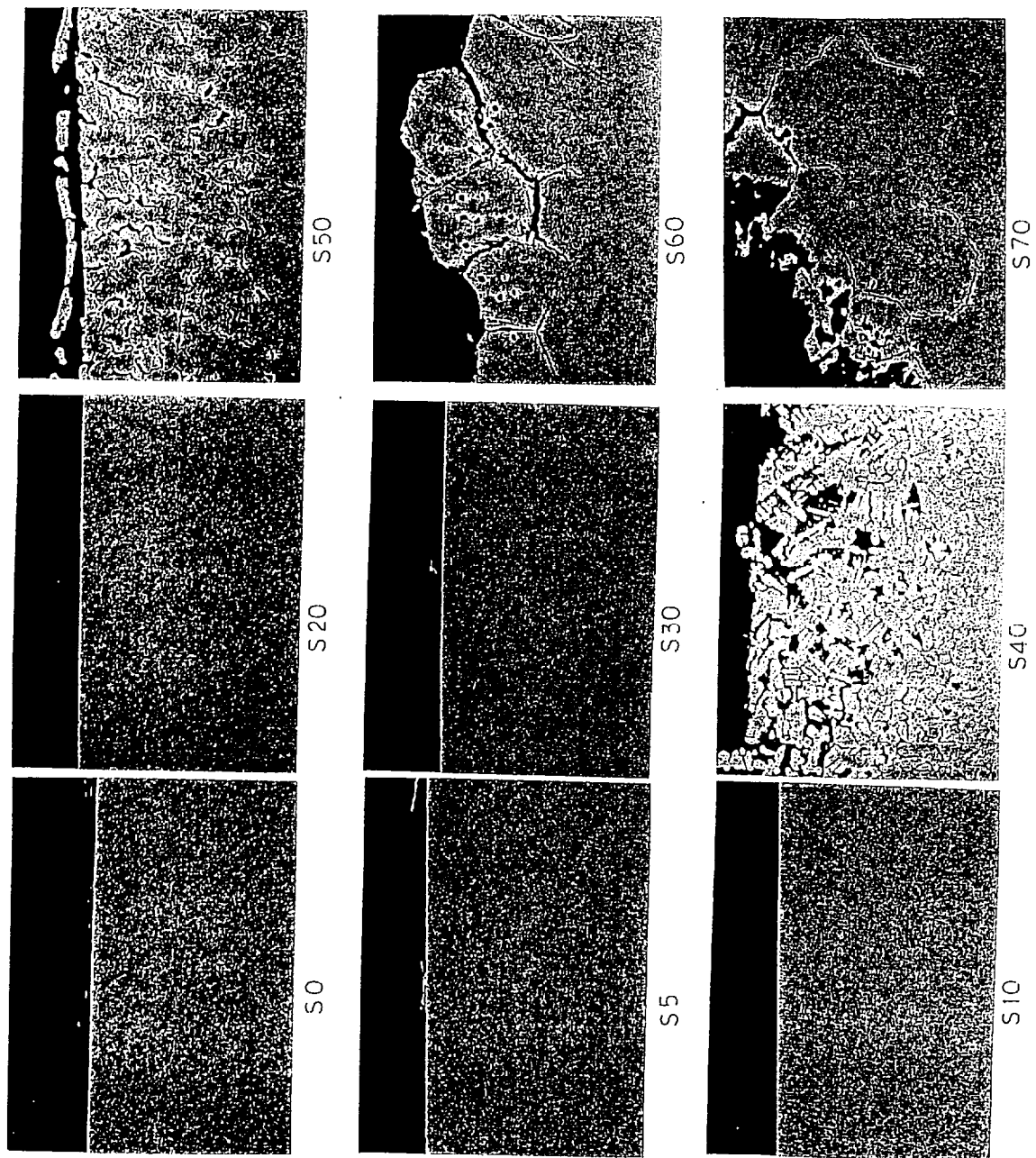


図 3. 9 1173 K 熱処理材の粒界腐食試験結果

試験時間 : 57.6 k s

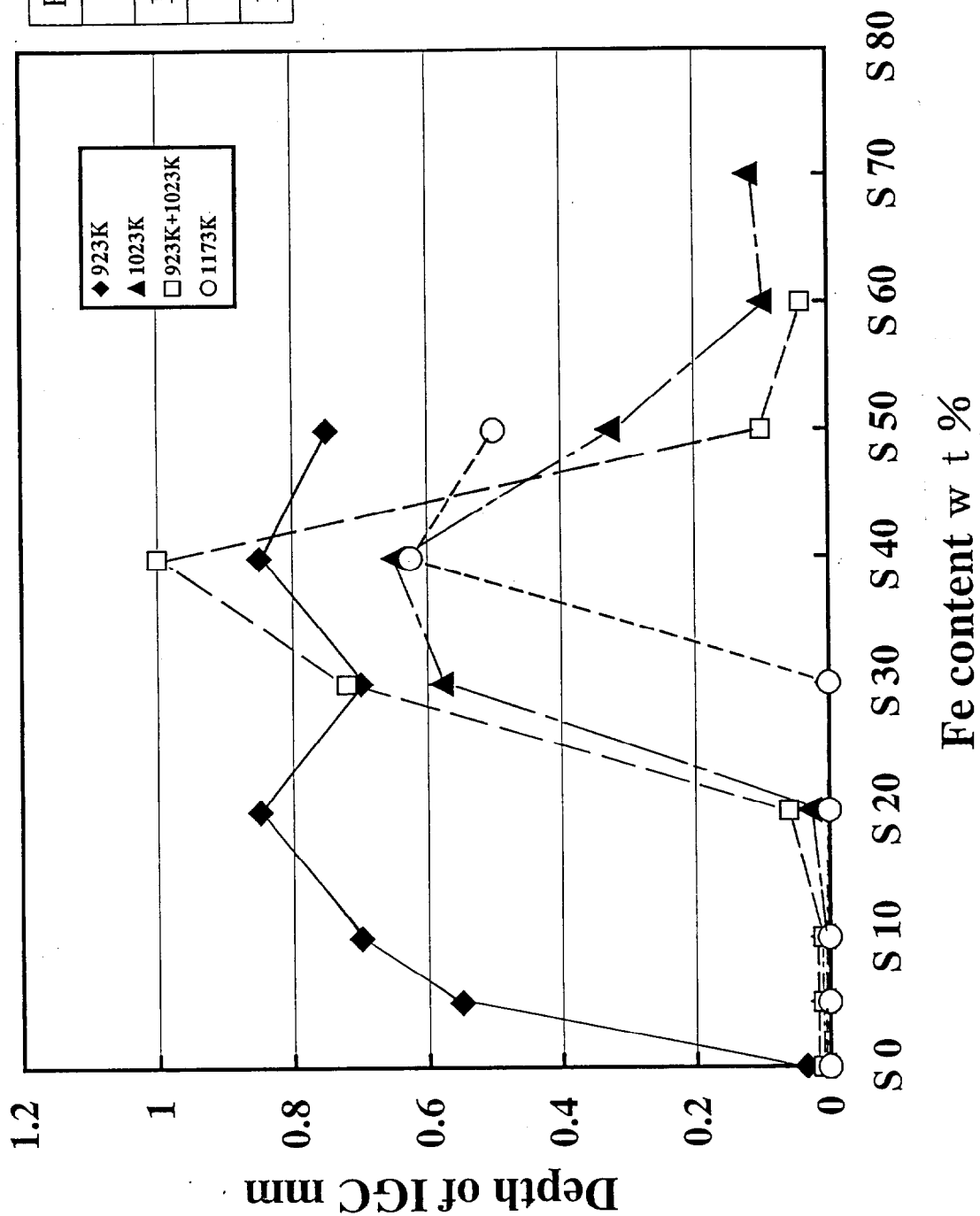
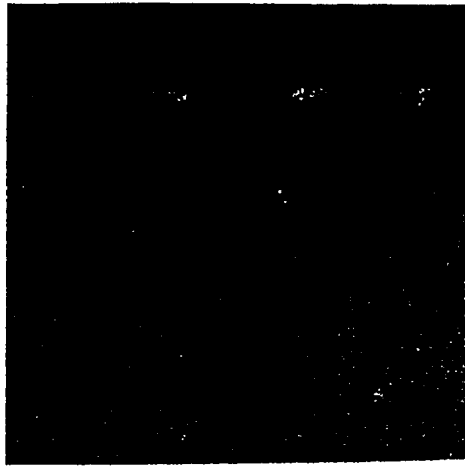
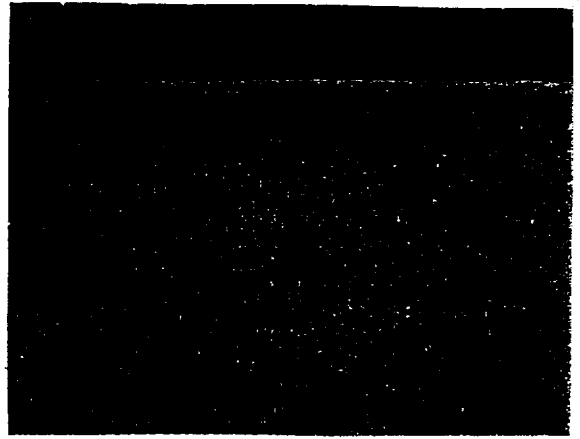


図3. 10 各熱処理でのFe含有量とIGC (粒界腐食) 深さとの関係

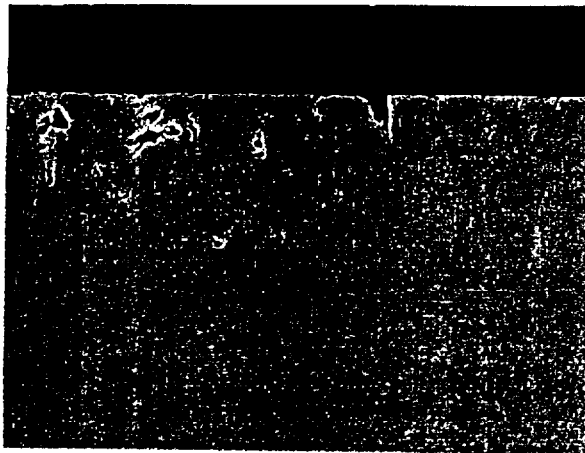


加熱時間 3.6 k s

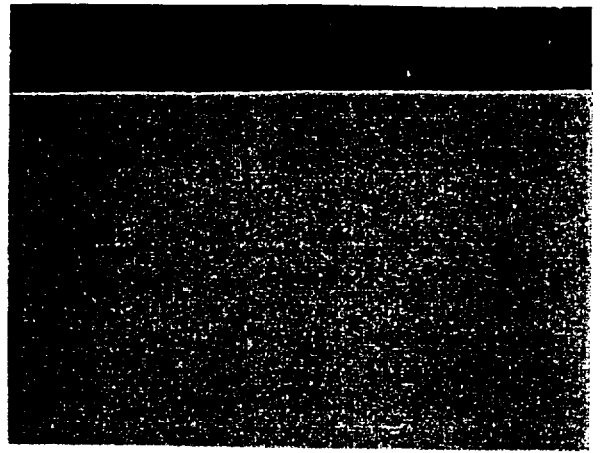


加熱時間 7.2 k s

1073 K

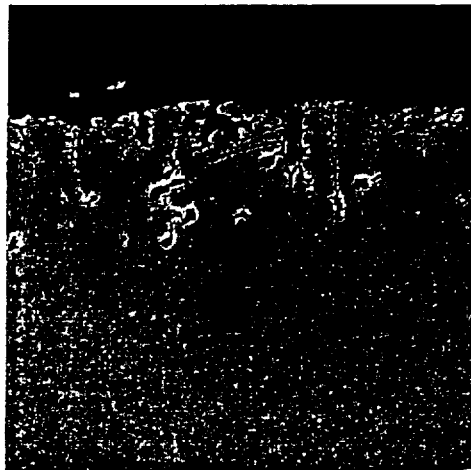


加熱時間 1.8 k s

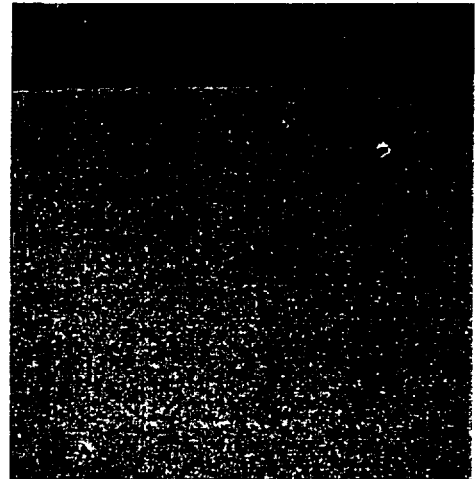


加熱時間 3.6 k s

1123 K



加熱時間 0.3 k s



加熱時間 0.9 k s

1173 K

粒界腐食解消前

粒界腐食解消

図3. 11 P20の粒界腐食解消に関する試験結果

表 3. 5 粒界腐食性が解消する熱処理時間 (k s)

試験片 記号	F e 量 w t %	熱処理温度 K			
		1 0 2 3	1 0 7 3	1 1 2 3	1 1 7 3
P 1 6	1 6. 0	1 0. 8	3. 6	1. 8	0. 3
P 2 0	2 1. 1	1 8. 0 *	7. 2	3. 6	0. 9
S 3 0	3 1. 4	2 5. 2	9. 0	4. 5	3. 6

* 推定値

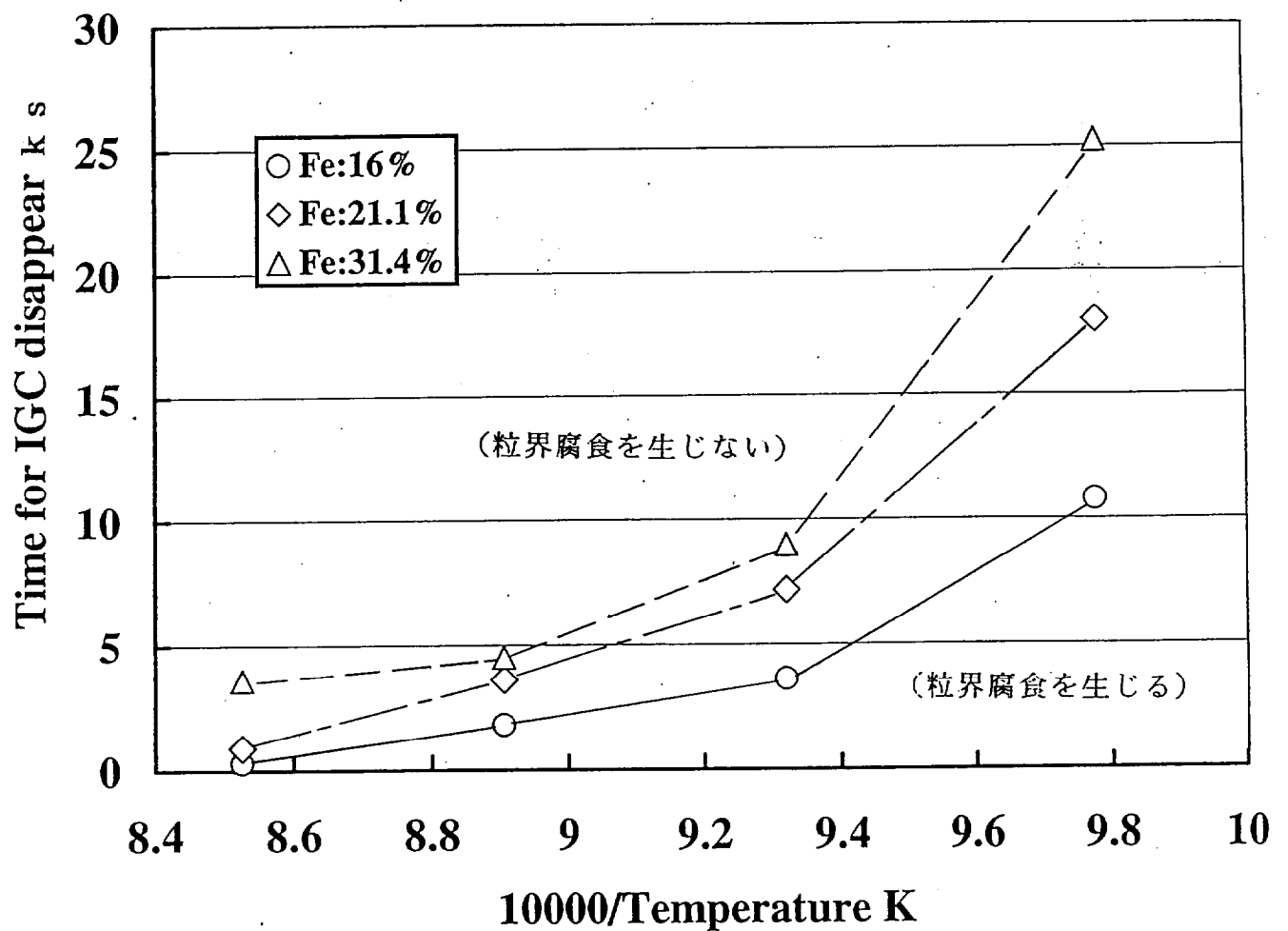
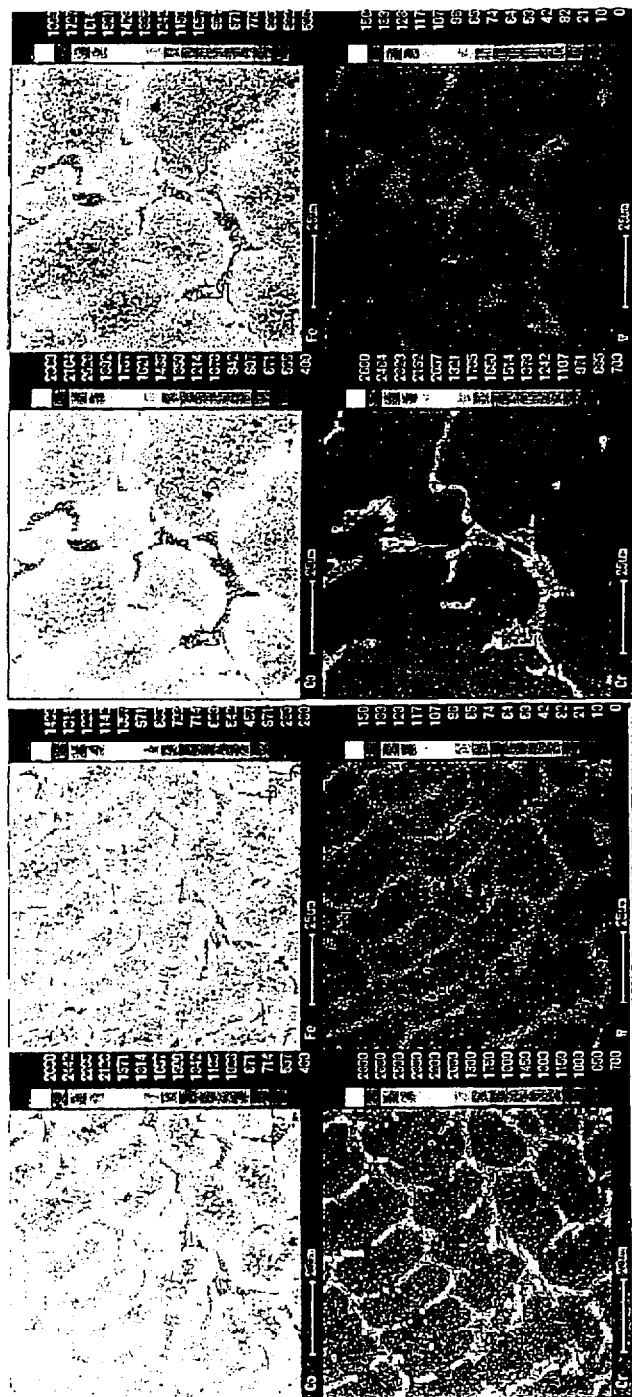


図 3. 1 2 各 F e 含有量における熱処理温度と粒界腐食解消時間



S10

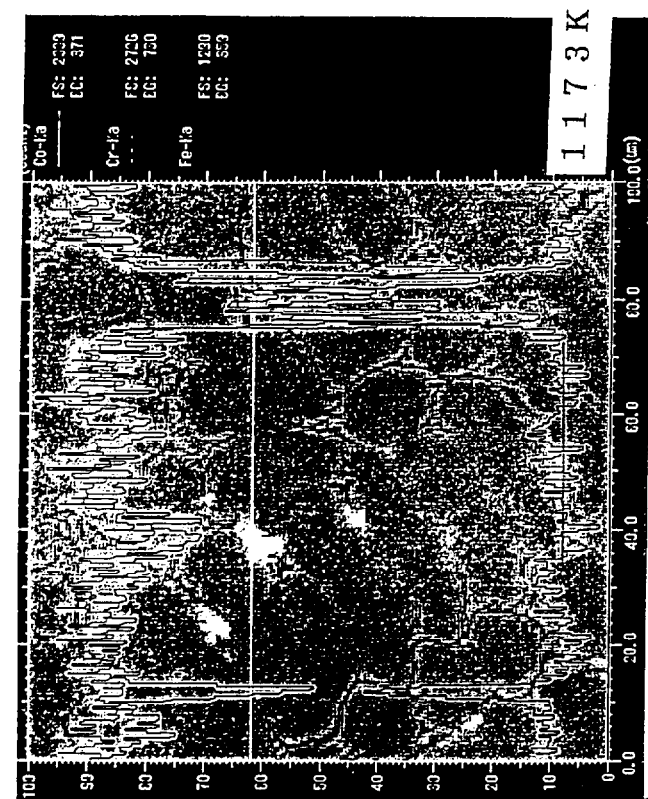
S30

S20

1023K

図3. 13. 1023K熱処理による元素分布状態の面分析

★ Crは、S10、S20では、炭化物から拡散しているが
S30では全く拡散していない。



S 2 0

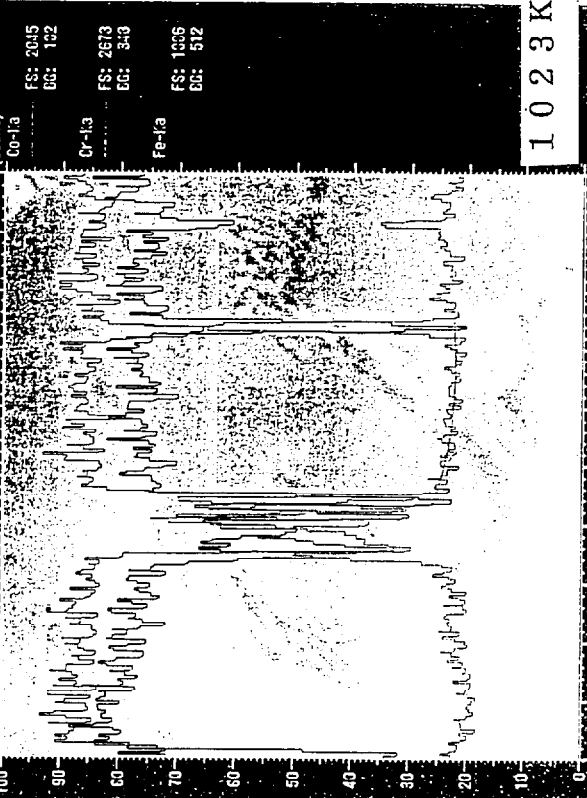
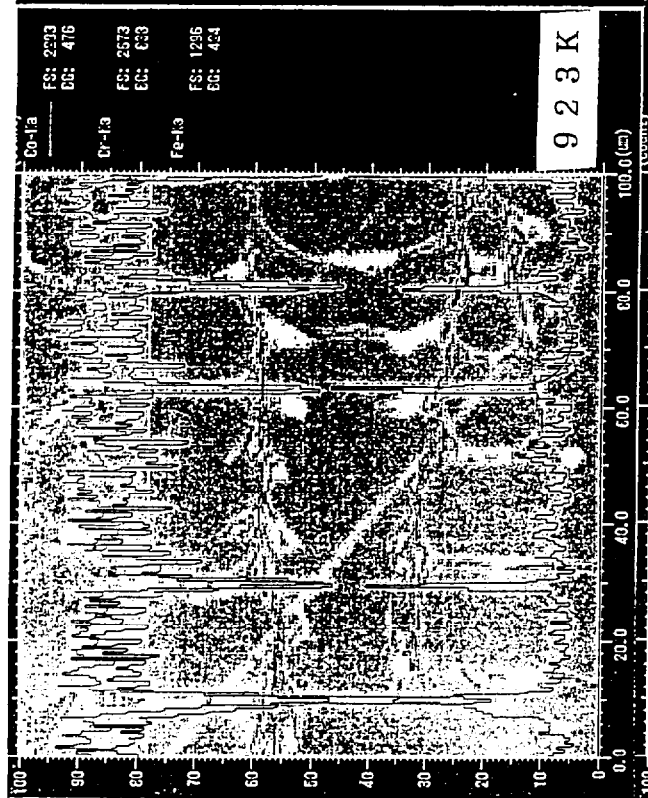


図3. 14 1023 K熱処理による元素分布状態の線分析

★ 線分は, Crの粒内偏析を示す。

第4章 ステライトのキャビテーション・エロージョン特性

4. 1 緒言

ステライトの特徴は耐食性，耐摺動摩耗性，耐キャビテーション・エロージョン性に優れると共に，機械的および熱的耐衝撃性も良好なものである。このため，ステライトは多くの機械の機能性部品に適用されているが，特に，バルブの弁座には同合金が主として使用されている。しかし，最近，流体の流量や圧力を調整する調節弁のステライト製弁座にエロージョンが発生するので，これに他の合金を使用したところ耐エロージョン性が改善されたという事例が報告されている。¹⁾ また，安全弁の弁座はステライトと400系ステンレス鋼あるいはインコネル系超合金が組み合わされて使用されているが，弁座が漏洩した場合にステライト側にエロージョンが認められるという事例もある。これらの事例から，ある流体条件下ではステライトの耐エロージョン性が，これらの合金よりも低下する場合があることが予測された。前章までに，ステライトの粒界腐食性が熱処理によって変化することを示したが²⁾，これらの問題との関連性を検討することも重要である。

また，ステライトはガス溶接によって基材に溶着されて使用されるのが基本的な使用方法であるが，最近ではガス溶接技能者の減少や品質安定化の観点からプラズマ・トランスファ溶接（PTA）やティグ溶接（TIG）のようなアーク溶接による溶着方法も適用される場合が多くなってきた。しかし，アークを用いる溶接では溶接入熱が大きく，基材（主として鉄）の合金中への溶込み量がガス溶接に比べて必然的に多くなりFe含有量を高める傾向にある。アーク溶接で，Feがステライトに溶込んだ場合に，同合金の主要な機能の一つである耐キャビテーション・エロージョン性がどのように変化するか明らかにすることは，アーク溶接を適用する上で極めて重要である。このため，本章では，流体条件，金属組織およびFe含有量がステライトのキャビテーション・エロージョン特性におよぼす影響を他の比較合金材と対比しながら検討した。

4. 2 試験方法

4. 2. 1 供試材料

ステライト試験材には、第2章で述べた $\Phi 25\text{ mm}$ の炭素鋼棒にステライトを約 50 mm 高さにガス溶接した丸棒試験材と、第3章に述べたと同様にステライトのPTA粉末と純鉄を混合してアルゴン中でアーク溶解した鑄造試験材である。

図4. 1～図4. 2は試験材の形状寸法を示す。

試験材には 923 K で 14.4 ks の熱処理を施工した。この熱処理は炭素鋼にステライトを溶接した場合に通常、施工される後熱処理である。試験片は、これらの試験材から加工した。

このほかに、丸棒試験材では、 1173 K 及び 1343 K の熱処理を施工したものからも試験片を加工してステライトの熱処理がエロージョンにおよぼす影響について試験した。

また、比較合金材は、主として安全弁の弁座材料として使用されている 400 系ステンレス鋼の SUS630 (H900) 及び (H1075) 、インコネル系合金の NCF718 (H) および NCF750 (S1+H1) である。

表4. 1と表4. 2は各試験材の化学成分を示す。

4. 2. 2 試験材の金属組織、硬さ及び機械的性質に関する試験

試験材の基礎データを求めるため、試験材から $\Phi 16 \times 8$ の試験片を加工して光学顕微鏡による金属組織の調査とビッカース硬さを測定した。

また、ステライトにFeを含有させた鑄造試験材からは、 $\Phi 4 \times 20$ （平行部）の小型引張試験片を加工して機械的性質を求めた。伸びは試験片の平行部にストレンゲージを貼付して求めた。

比較合金材の機械的性質はJIS Z 2201に規定する 14 A 号試験片によって測定した。各試験片の形状寸法を図4. 3～図4. 5に示す。

4. 2. 3 エロージョン試験

図4. 6にエロージョン試験片の形状寸法と試験片切り出し位置を示

す。エロージョン試験片は、試験材から $\Phi 16\text{ mm} \times 3\text{ mm}$ の円板試験片を加工した。試験片の供試面はバフによる鏡面仕上げとした。

エロージョン試験は、JIS R 1615に規定する『ファインセラミックスの高温・高圧環境適性試験方法』に準拠して実施した。

図4. 7にJIS R 1615に規定する高圧高温噴流によるエロージョン試験装置を示す。試験条件は、①温度 300 K ，圧力 14.7 MPa ，流量 $0.029\text{ m}^3 / 3.6\text{ ks}$ ，試験時間 72 ks ，②温度 423 K ，圧力 14.7 MPa ，流量 $0.026\text{ m}^3 / 3.6\text{ ks}$ ，試験時間 3.6 ks ，③温度 473 K ，圧力 2.9 MPa ，流量 $0.026\text{ m}^3 / 3.6\text{ ks}$ ，試験時間 72 ks の3条件であり，加圧水を口径： $0.3\text{ mm} \times 1\text{ mm}$ のノズルから噴流として噴射させて，試験片の試験面に衝突させ，エロージョン損傷の深さと損傷巾を測定した。

300 K の試験では，約 170 m/s の流速の噴流が試験片に衝突する流体条件での試験材のエロージョン特性を評価するもので，試験対象は主としてエロージョン特性である。

423 K の試験では，噴流衝突の際に発生する蒸気泡による流速の加速と蒸気泡の崩壊による衝撃が生じる最も過酷な流体条件での試験材のエロージョン特性を評価するもので，試験対象は主としてキャビテーション・エロージョン特性である。

473 K の試験条件は， 423 K の試験に比べて，キャビテーション作用は，やや弱く，エロージョン・コロージョン効果が顕著になる条件である。

4. 2. 4 走査型電子顕微鏡による観察とX線回折

エロージョン損傷部を走査型顕微鏡（以下ではSEMと称す）を用いて観察し，エロージョンの発生状態および発生機構についての検討を行った。また，微小領域X線回折装置によりエロージョン損傷部の結晶構造の変化も調べた。

4. 3 試験結果および考察

4. 3. 1 供試材料の金属組織

図4. 8は供試材料の金属組織を示す。ステライトの923K熱処理材の金属組織は、オーステナイト基地の中に、ステライトが凝固する際に晶出した炭化物（1次炭化物）が分布している。光学顕微鏡では明瞭でないが微視的に観察すると、1次炭化物の回りに微細な炭化物（2次炭化物）が析出している。

1173K熱処理材は、1次炭化物が分解し基地の中に2次炭化物が析出し、このため1次炭化物が細くなっている。

1343K熱処理材は、炭化物が一度基地に固溶して再析出をした組織で均一な網目状炭化物に囲まれた粒内には、粒状炭化物が分布している。

SUS630の組織は、マルテンサイト基地のなかにCu-Niの化合物が析出した組織である。なお、H900は硬化材であり、H1075は通常材である。

NCF750およびNCF718の組織は、オーステナイト基地の中にNi-Al-Tiの化合物（ γ' ）が析出した組織であるが、NCF750の方が、析出物が多い。

Fe含有ステライトの金属組織の説明は、第3章で行っているので本章では省略する。

4. 3. 2 供試材料の機械的性質

図4. 9にはステライトと比較合金材の硬さと機械的性質を比較して示す。SUS630HはH900の熱処理材、SUS630はH1075熱処理材を示す。

ステライトの硬さは、SUS630HやNCF718と変わらないが、耐力や引張強さは、SUS630HやNCF718の方が、はるかに大きい。また、SUS630やNCF750の硬さはステライトより低い、それらの強度は同等以上である。

図4. 10は、Fe含有ステライトの硬さと機械的性質を示す。Fe

含有ステライトでは、Fe含有量が多くなると硬さ、耐力および引張強さ等の強度は低下し、S30で最低値を示した。Fe量がS40以上になると、硬さや強度は再び増加した。

このような機械的性質の変化の中、S0～S30までの硬さや強度の低下は、オーステナイトであるマトリックスの中で、Fe量の増加に伴って炭化物が減少することに起因しており、それ以上にFe量が増加した場合は、基地がマルテンサイト化するために硬さや強度が増加する。伸び等の延性は、S0で1.5%程度であるが、S30では4%程度まで増加した。しかし、更にFe量が多くなると延性も低下した。

4.3.3 ステライトと比較合金材のエロージョン特性に関する試験

1) エロージョン損傷部のSEM観察

ステライトと比較合金材のエロージョン機構の差異について検討するために、試験片のエロージョン損傷部のSEM観察を行った。

図4.11に代表的なものとしてSUS630Hの観察結果を示した。SUS630Hおよびその他の比較合金材では噴流温度300K及び423Kのエロージョン形態は類似しており、共にデインプル破面を示し延性破壊が生じている。

図4.12は、ステライトのSEM観察結果を示す。ステライトの300K試験片はデインプル破面を示し延性破壊が生じている。

423K試験では、炭化物周囲のエロージョンによる破壊が優先して生じ、この後に、破壊は結晶粒内に進展していたが、粒内の破面は擬劈開でエロージョンによる破壊が脆性的に生じていることが明らかになった。また、噴流が衝突して生じる試験片中心部の無損部の結晶粒内には交差した線条模様が認められ、微小領域X線回折の結果、このような模様を示す部分は六方晶系でありε相であることが判明した。従って、ステライトは流体の強い衝撃力に対しては、面心立方晶のγ相からε相に同素変態することによって衝撃エネルギーを吸収すると共に加工硬化して耐エロージョン性を高めることが推定される。³⁾

噴流温度473Kの試験では、試験時間が72ksと長いため、ε相

の生成模様は判別出来なかった。しかし、破面の中にデンプル組織も認められ、脆性破壊と延性破壊が同時に進行したものと考えらる。

図4. 13は、エロージョン中心から離れた2次流れ部分のエロージョン状態を示しており、炭化物の周囲が損傷しているのが認められる。

これらのSEM観察の結果から、ステライトは、せん断作用でエロージョンを生じるような流体条件では、相の変態を伴わず延性破壊を生じるため比較合金材と損傷形態が変わらず、また、炭化物の周囲が優先的にエロージョンされるために比較合金材よりも耐エロージョン性が劣り、キャビテーションを伴うような流体条件に対しては相変態を生じて硬化するために耐エロージョン性が優れることが推定される。

2) エロージョン損傷深さと損傷巾

(1) 噴流温度300Kでの試験結果

図4. 14は、噴流温度300Kのエロージョン試験で得られた各供試材のエロージョン損傷深さおよび損傷巾を比較して示した。

本試験でのエロージョン深さは10 μm 以下で全般的に小さかった。エロージョン深さは、SUS630Hで0.2~0.5 μm 、SUS630で2.8~6 μm 、NCF750で2~5 μm であり、NCF718には損傷は認められなかった。これに対してステライトの損傷深さは6 μm であった。エロージョン損傷巾は、SUS630Hで0.5~0.6 mm、SUS630で0.3~0.6 mm、NCF750では0.2~0.4 mmであり、NCF718は0であった。これに対してステライトは噴流の衝突する中心部に0.36 mm巾の損傷を生じない無損部があり、その外側に2.0 mm巾の損傷部があった。

これらをまとめると以下のようなものである。

- (a) 本試験では、エロージョン損傷の深さは、ステライトよりも比較合金材の方が同等かまたは浅い。
- (b) エロージョン損傷巾は、ステライトでは噴流が直接衝突する部分にノズル径に、ほぼ相当する無損部が認められ、この外側に広い範囲にエロージョン損傷が生じていたが、比較合金材では噴流衝突部が最も損傷を受けており、その外側にはエロージョン損傷は生じて

いなかった。NCF 718は損傷されていなかった。

(2) 噴流温度 423 Kでの試験

図4.15に、423 Kのエロージョン試験で得られた各供試材のエロージョン損傷深さおよび損傷巾を比較して示した。

本試験におけるエロージョン損傷深さは、SUS 630Hで $32\ \mu\text{m}$ 、SUS 630で $60\ \mu\text{m}$ 、NCF 750で $31\ \mu\text{m}$ 、NCF 718では $14\sim 17\ \mu\text{m}$ であった。これに対してステライトの損傷深さは、 $1\ \mu\text{m}$ 以下であった。

エロージョン損傷は、比較合金材では噴流の衝突する中心部に集中しており、損傷巾はSUS 630H、SUS 630およびNCF 750では $0.73\sim 0.87\ \text{mm}$ であり、NCF 718では $0.50\ \text{mm}$ であった。

これに対して、ステライトでは噴流の当たる中心部には無損部が認められたが、その外周部に $1.9\ \text{mm}$ にわたってエロージョンが発生していた。

これらをまとめると以下のようなものである。

- (a) 本試験では、エロージョン損傷深さは、ステライトよりも比較合金材の方が著しく大きかった。
- (b) エロージョン損傷巾は、比較合金材では、噴流中心部に損傷が集中して発生したが、ステライトでは噴流の衝突する部分には無損部が認められた。
- (c) ステライトは、無損部の外側に約 $2\ \text{mm}$ 巾の広い範囲のエロージョン損傷が生じたが比較合金材には認められなかった。

(3) 噴流温度 473 Kでの試験

図4.16に、試験時間が $72\ \text{ks}$ に対する各合金のエロージョン試験結果を示す。試験結果にはエロージョン損傷深さおよび巾を示した。

本試験ではステライトの損傷深さが $12\sim 37\ \mu\text{m}$ であったのに対して、SUS 630Hで $340\ \mu\text{m}$ 、SUS 630で $395\ \mu\text{m}$ 、NCF 750で $310\ \mu\text{m}$ またNCF 718で $380\ \mu\text{m}$ であった。

エロージョン損傷巾は、ステライトが中心部で $0.25\sim 0.57\ \text{mm}$

m 損傷され、その外側に 1.5 mm 損傷されていたのに対して、SUS 630H では 0.46 mm、SUS 630 は 0.50 mm、NCF 750 は 0.4 mm また NCF 718 では 0.45 mm 損傷され、更に、NCF 750 では、その外側に 1.4 mm、NCF 718 では 1.2 mm の損傷が認められた。

これらをまとめると以下のようなものである。

- (a) 本試験では、ステライトに比べて他合金が、著しく深くまでエロージョンされていた。
- (b) エロージョン巾については、中心部はステライトと他の合金に大差がなく 0.4 ~ 0.6 mm の範囲で損傷されていた。
- (c) エロージョン中心部の外側の損傷は、ステライト、NCF 750 および NCF 718 に認められたが、SUS 630H および SUS 630 には生じていなかった。NCF 750 および NCF 718 の中心部の外側の損傷は、結晶粒界が浸食されており、本質的にステライトの損傷と類似するものであった。

4. 3. 4 ステライトと比較合金材のエロージョン特性の相違

300 K および 423 K でのエロージョン試験結果から、ステライトは比較合金材に比べて特異なエロージョン挙動をすることが分かった。すなわち、300 K および 423 K のエロージョン試験でステライトは、噴流の衝突する中心部にはエロージョンの発生しない無損部が生じ、その外側がエロージョンされたが、比較合金材では中心部にエロージョン損傷が集中して生じた。このようなエロージョンの挙動から、ステライトは、噴流が衝突する中心部よりも噴流が試験片に衝突した後、周囲に広がって流れる 2 次流れの部分にエロージョンが生じることが分かった。

また、ステライトは、423 K では噴流の衝突する位置でのエロージョン損傷は比較合金材に比べて顕著に小さかったが、300 K での中心部外側のエロージョン損傷深さは比較合金材よりも、むしろ大きい値を示した。

これらの試験結果から、ステライトはキャビテーションの発生を伴う

ような過酷な流体のエロージョンに対しては、423 Kおよび473 Kの試験結果が示すように良好な耐エロージョン性を示すが、エロージョン・コロージョン流体に対しては、400系ステンレス鋼やインコネル系合金よりも耐エロージョン性が劣ることが明らかになった。

4. 3. 5 ステライトの熱処理がエロージョン特性に及ぼす影響

ステライトの923 K、1173 Kおよび1343 Kの熱処理材から加工した円板試験片について、噴流温度423 K、圧力14.7 MPaと噴流温度473 K、圧力2.9 MPaで72 k sのエロージョン試験を行った。

1) エロージョン損傷部のSEM観察

図4.17～図4.18に1173 K及び1343 Kの熱処理材のエロージョン損傷部のSEM観察結果を示す。1173 K熱処理材の2次流れに相当する部分では、粒界はエロージョンされているが、粒内に析出した炭化物がエロージョンの抵抗となっている状態が認められた。また、同様な状態は、1343 K熱処理材の噴流温度473 Kの試験結果にも認められた。

2) エロージョン損傷深さと巾

図4.19はエロージョン深さとエロージョン巾を示したものである。

423 Kでの試験では、ステライトのエロージョン深さは、923 K熱処理材で45～47 μ mであるのに対して、1173 K及び1343 K熱処理材では52～53 μ mで、後者の方が、やや、大きかった。しかし、エロージョン巾は、923 K熱処理材で3.3～3.5 mmであったのに対して1173 K、1343 K熱処理材では2.5～2.6 mmであり、後者のエロージョン巾が小さくなっていた。

473 Kの試験では、エロージョン深さは、923 K熱処理材では48 μ mであったのに対して、1173 K熱処理材では20 μ m、1343 Kでは33 μ mであった。また、エロージョン巾は、923 K熱処理材の場合は1.55 mmであったのに対して、1173 K熱処理材で0.30 mm、1343 K熱処理材で0.20 mmであり、後者のエロージ

ヨン巾が顕著に小さくなった。

この試験結果から、ステライトの耐キャビテーション性は、熱処理によってあまり変化しないが、流体のせん断作用によるエロージョンには熱処理の影響が表れ 9 2 3 K で熱処理した場合に比べて、1 1 7 3 K 及び 1 3 4 3 K で熱処理した場合に、耐エロージョン・コロージョン性が向上することが明らかになった。

この原因として、9 2 3 K 熱処理材では、炭化物に隣接して C r 欠乏層が形成されて粒界腐食性が顕著に低下するため、エロージョン・コロージョンが進行しやすくなる。これに対して、1 1 7 3 K 熱処理材では 2 次炭化物の析出と C r の拡散で C r 欠乏層が解消して粒界腐食性が消失すると共に、析出した 2 次炭化物がエロージョンが進行する場合の抵抗となる。また、1 3 4 3 K 熱処理材では、炭化物の固溶と再析出が生じて、同じく粒界腐食性が消失し粒状炭化物がエロージョンが進行する場合の抵抗となることが考えられる。²⁾

4. 3. 6 F e 含有量がエロージョン特性に及ぼす影響

1) エロージョン損傷部の S E M 観察と X 線回折

図 4. 2 0 ~ 図 4. 2 2 は、F e 含有ステライトの 3 0 0 K の噴流エロージョン試験の S E M 観察結果を示す。

F e 含有量が S 5 ~ S 2 0 および S 4 0 で試験片の原表層に斜めに交叉した線条模様が認められたが、S 1 0 と S 4 0 の、この部分を X 線回折した結果、六方晶が検出された。C o 基合金では同素変態で六方晶系である ϵ 相が生成するのは、S 3 0 が限度と考えられるので⁴⁾、S 4 0 で検出された六方晶は同素変態の ϵ 相ではなく、他の例えばマルテンサイトではないかと思われる。

F e を添加していない S 0 では、中心部に無損部がありそれより放射状にエロージョンが生じているが各位置ともにデインブル組織が認められ延性破壊を生じていた。S 5 では、損傷部は広がっているが中央の残存する原表層に ϵ 相がみられた。しかし、デインブル組織も認められ十分な ϵ 相への変態は生じていなかった。S 1 0 ~ S 2 0 では、損傷は

炭化物周辺に主として生じ、深いエロージョンはなくなり随所に ϵ 相が認められた。S 3 0では損傷部は、やや広くなっており、 ϵ 相の生成はS E Mで認められなかった。また、損傷部にはデンプルが認められ延性破壊が生じていた。S 4 0では、中心部の損傷が大きく深くなると共に、大きな結晶粒界の損傷が認められた。S 5 0では、結晶粒界が深くエロージョンされていた。S 6 0では、中央に深い孔が生じ結晶粒界がエロージョンされていた。S 7 0では、全マルテンサイト組織であるため結晶粒界が選択的にエロージョンされることはなく全面的なエロージョンが生じていた。破壊形態はS 5 0～S 7 0共にデンプルで延性破壊が生じていた。

2) エロージョン損傷部の深さ

図4. 23に、300 Kおよび423 K試験によるエロージョン深さの変化を示す。

300 KではF e含有量が増加するとエロージョン深さは、ステライト自体より減少しS 1 0～S 3 0で最も小さくなった。S 4 0以上になると深さは増加しS 6 0で最も深くなった。S 7 0になると深さはS 6 0の場合よりもやや減少した。しかし、S 6 0の場合でもエロージョン深さはステライト自体のS 0よりも浅かった。

423 K試験では、エロージョン深さはF e含有量と共に増加した。F e含有量がS 1 0の場合のエロージョン深さはF eを含有しないS 0の場合の深さの2倍程度であったが、S 2 0になると深さは5倍程度に増加した。S 3 0以上ではエロージョン深さは、ほぼ一定となりF eを含まないS 0の場合に比べて10～20倍程度となった。

3) F e含有ステライトのエロージョン特性

以上のS E M観察と損傷深さの測定結果から、300 Kの噴流エロージョン試験で、ステライトのF e溶込み量が6% (S 5) 以下ではステライト自体の硬さが高いため塑性変形を生じず ϵ 相も加工硬化も生じないところから耐エロージョン性は向上しないが、F e含有量が10～20% (S 1 0～S 2 0) ではステライトの硬さが低下して、衝撃圧が小さい流体条件でも塑性変形が生じ ϵ 相が生成して衝突エネルギーを吸収

すると共に加工硬化により硬さが高くなるため耐エロージョン性が向上するものと考えられる。Fe含有量が30% (S30) は、 ϵ 相の生成する限界と思われた。Fe含有量が40% (S40) 以上では塑性加工は生じて同素変態の ϵ 相は生じず結晶粒が粗大化して粒界部分が優先的にエロージョンされるために耐エロージョン性は低下し、Fe量が50～60% (S50～S60) では粒界には炭化物が生成し粒内はマルテンサイトであり粒界が優先的にエロージョンされるためエロージョン損傷は増加する。また、Fe量が70% (S70) では組織がマルテンサイト単相となるため粒界の損傷が減じて耐エロージョン性はある程度回復するものと考えられた。

423 Kでの噴流エロージョン試験では、噴流が蒸気の発生を伴って高速となり試験片への衝突時に蒸気泡が崩壊するキャビテーション効果を有する強力な衝撃力を有するために、図4. 12に示したように ϵ 相の生成と加工硬化がFe含有量が少ない場合にも生じるためFe含有量が少ないもの程、耐エロージョン性が良好となるものと考えられた。ステライトの耐エロージョン性を向上させる限界となるFe量が20% (S20) であるのは、このFe量が ϵ 相の生成範囲内であり、また硬さが比較的高くて変態が生じるための衝撃に耐え得る限界であることに対応しているものと思われる。Fe30% (S30) では、この効果は認められなかったが、このFe量が ϵ 生成の限界であるためと思われる。Fe40% (S40) 以上では同素変態の ϵ 相が生成しないためエロージョン性の向上は認められないものと考えられた。

以上のようなSEM観察と損傷深さの計測結果から、ステライトのエロージョン特性は、 ϵ 相の生成の有無が大きく関わっており ϵ 相が生成する場合には耐エロージョン性が著しく向上することが分かった。

ϵ 相の生成には材料側と流体側の因子が関与し、流体の衝撃圧が小さいエロージョン作用の場合には、むしろFe量が10～30%含有されている場合が適しており、エロージョン作用が大きいキャビテーション作用のような場合にはFe量が少ない方が適していることが分かった。しかし、Fe量が40%以上では金属組織的に同素変態の ϵ 相が生じな

いために、焼戻しマルテンサイトの存在やマルテンサイトの焼戻し状態等に応じてキャビテーション損傷量は多少変化するが、その程度は大差ないようになるものと考えられた。

4. 4 結言

C o 基合金であるステライトのエロージョン特性に関する試験を流体条件、熱処理およびF e 含有量が変化した場合について実施した。その結果、以下の結論が得られた。

- 1) ステライトは、キャビテーションの発生を伴うような過酷な流体のエロージョンに対しては、大きな耐エロージョン性を示すが、せん断作用によるエロージョンを生じるような流体に対しては、400系ステンレス鋼やインコネル系合金よりも耐エロージョン性が劣ることが明らかになった。
- 2) ステライトのエロージョン性におよぼす熱処理条件の相違は、キャビテーションの発生を伴うような過酷な流体のエロージョンに対しては、ほとんど、影響は認められなかった。しかし、エロージョン・コロージョンを生じるような流体に対しては、923 K熱処理材に比べて1173 Kおよび1343 K熱処理材では、エロージョン性が顕著に改善された。
- 3) ステライトが良好なエロージョン性を示すためには、ステライトが流体の衝撃力で、塑性変形すると共に同素変態をして ϵ 相となり加工硬化することが必要である。F e 含有量がエロージョン性に及ぼす影響は、材料側と流体側の因子が関与しており、流体の衝撃圧が小さいエロージョン作用の場合は、F e が10～30%含有されている方が塑性変形して ϵ 相を生成するのに適しており、むしろ耐エロージョン性が向上した。しかし、キャビテーションを伴うような過酷な流体条件では、F e を含有していなくても塑性変形が生じて ϵ 相が生成する

ので、この場合はFe含有量は出来るだけ少ない方が望ましいことが分かった。

参考文献

- 1) D. R. Bush, Bealert to new valve threat erosion / corrosion in feedwater, Power. 135-1 (1991) P. 30 ~ 32
- 2) 本田 整, 高久 啓, 佐久間 俊雄, コバルト基合金溶接部の粒界腐食に及ぼす熱処理の影響, 材料と環境 47-3 (1998) p. 207-213
- 3) Conn, A. F, Mechanisms of Cavitation Damage, 14th ITTC, Report of cavitation Committee (1975) p. 94
- 4) D. Coutsouradis, I. Habraken, On the microstructure of Co-Cr-Fe-C alloys, Cobalt. 13-12 (1961) p. 4-23

表4. 1 ステライトと比較合金の化学成分

Materials	Chemical Composition Wt %					Others
	C	Cr	Mo	W	Ni	Co
SUS 630	0.04	15.75	-	-	4.06	-
In 750	0.04	15.06	-	-	73.06	-
In 718	0.05	17.92	3.08	-	53.35	-
Stellite 6	1.35	28.8	-	4.56	-	Bal
						-

表4. 2 Fe含有ステライトの化学成分

No	Grade	Chemical composition Wt%			
		C	Fe	Cr	W
1	S0	0.81	0.91	27.5	4.32
2	S5	0.96	6.30	26.5	4.31
3	S10	0.70	11.3	26.0	3.90
4	S20	0.81	21.9	22.8	3.51
5	S30	0.69	31.4	20.4	3.15
6	S40	0.56	42.8	17.5	2.72
7	S50	0.39	52.6	14.1	1.85
8	S60	0.28	62.0	11.3	1.56
9	S70	0.20	69.9	8.7	1.30

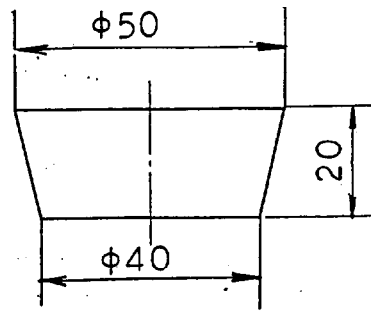


図4. 1 鑄造試験材

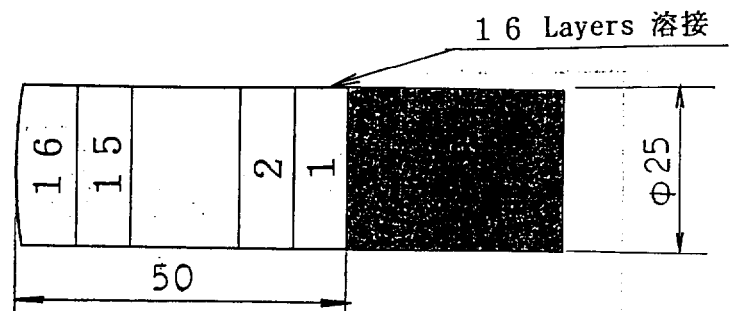


図4. 2 ガス溶接試験材

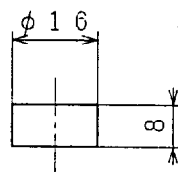


図4. 3 金属組織および硬さ試験片

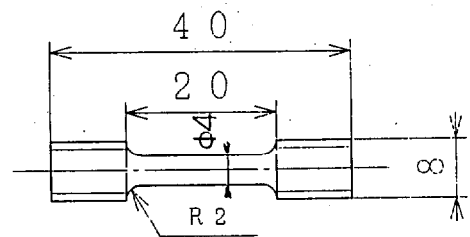


図4. 4 ステライト引張試験片

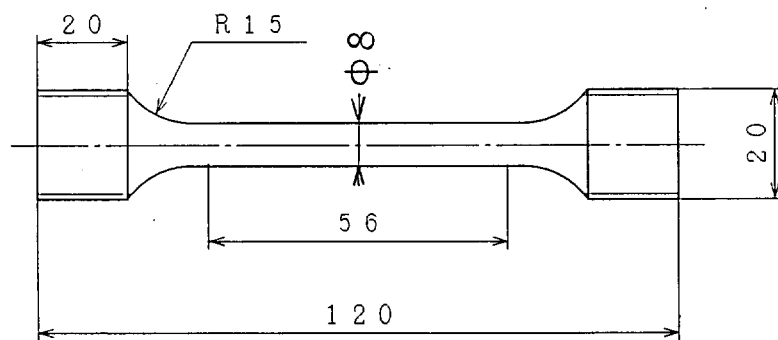
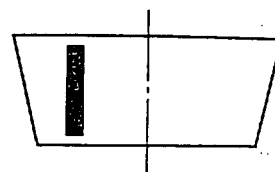
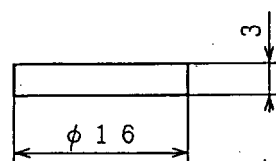
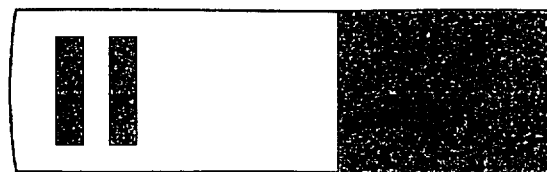


図4. 5 比較合金材の引張試験片 (1 4 A号試験片)



鑄造試験片



ガス溶接試験片

図4.6 エロージョン試験片

試験片加工位置

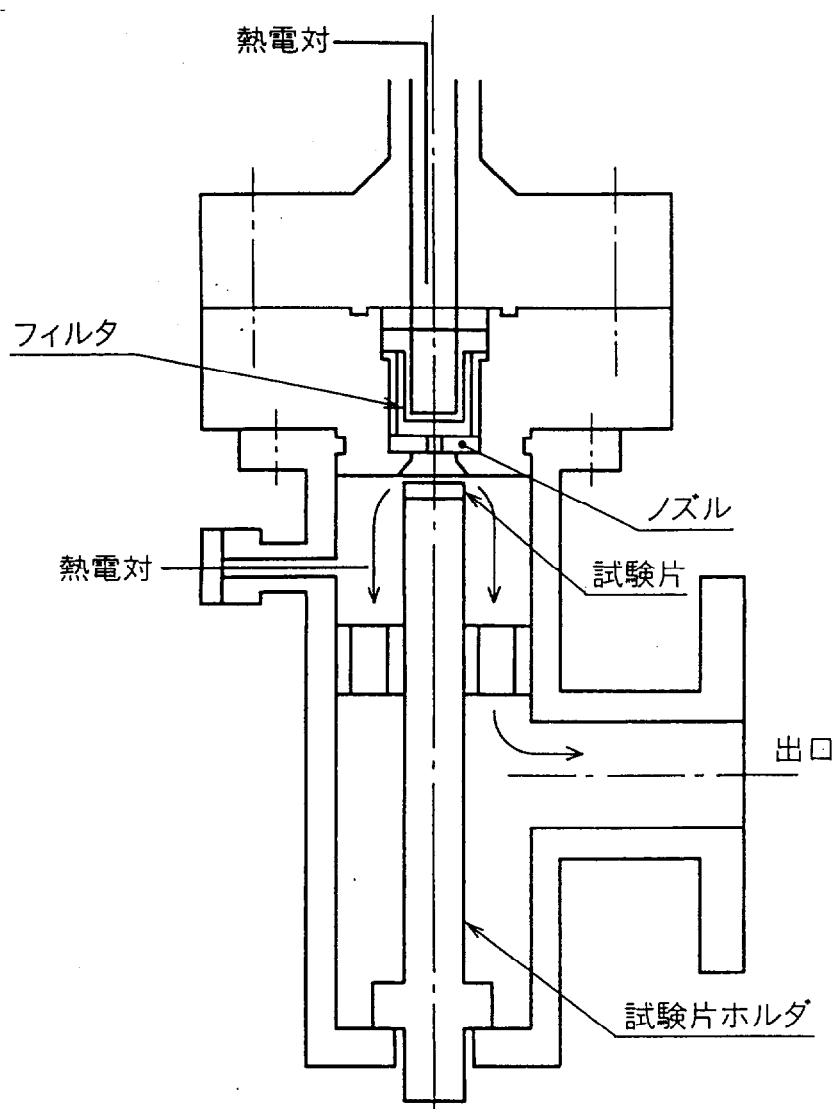


図4.7 エロージョン試験装置主要部



923K

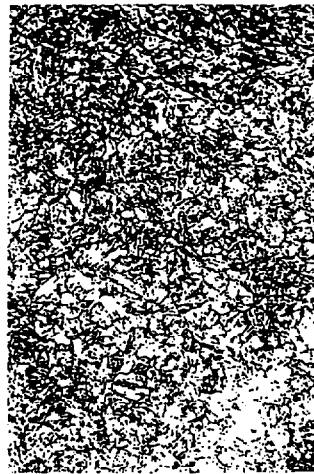


1173K



1343K

ステラライトの熱処理条件と金属組織



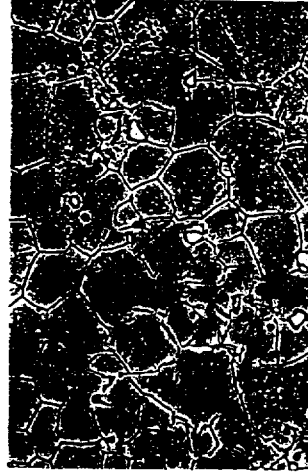
SUS630 H900



SUS630 H1075



NCF750



NCF718

0.025mm

比較合金の金属組織

0.025mm

図4. 8 ステライトおよび比較合金の金属組織

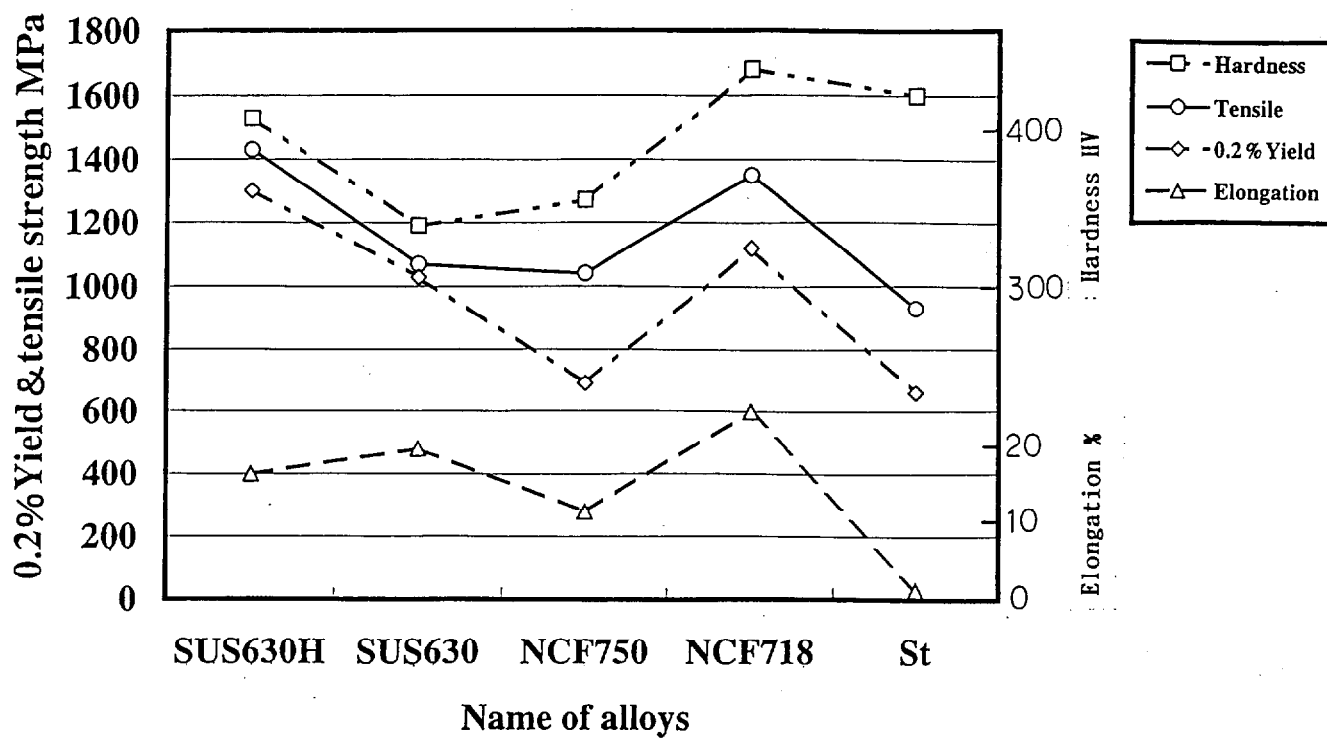


図 4. 9 ステライトおよび比較合金の機械的性質

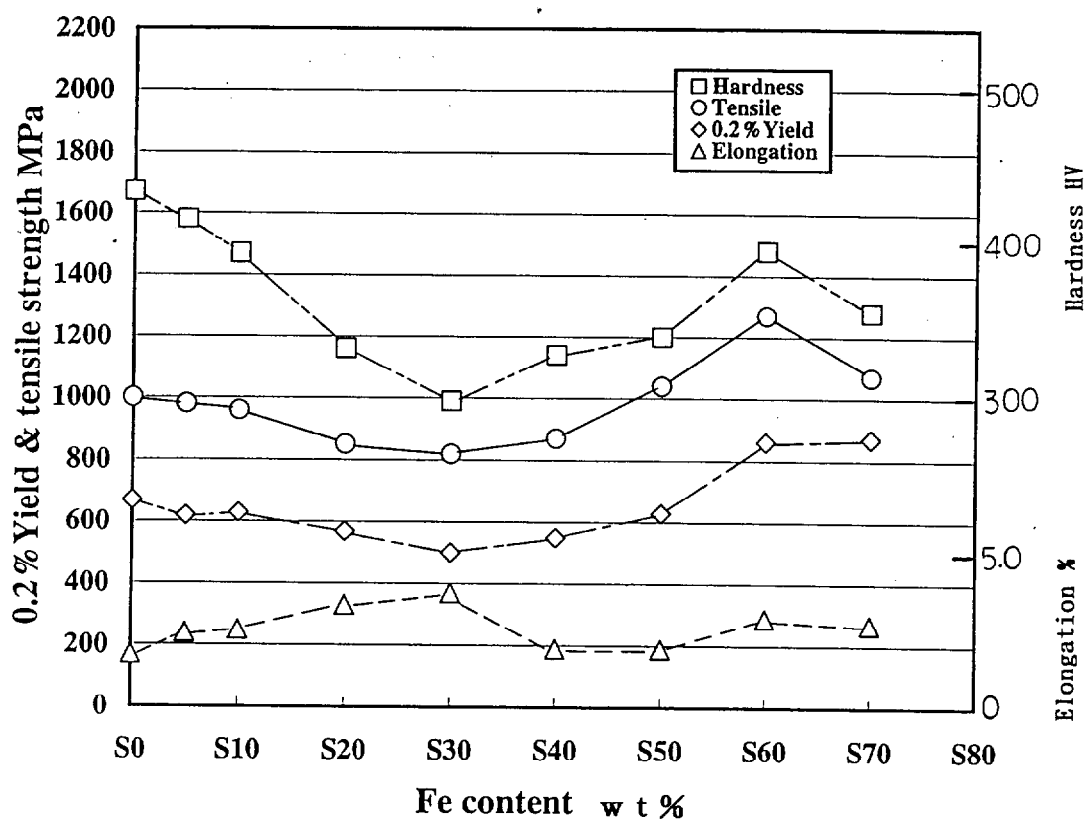
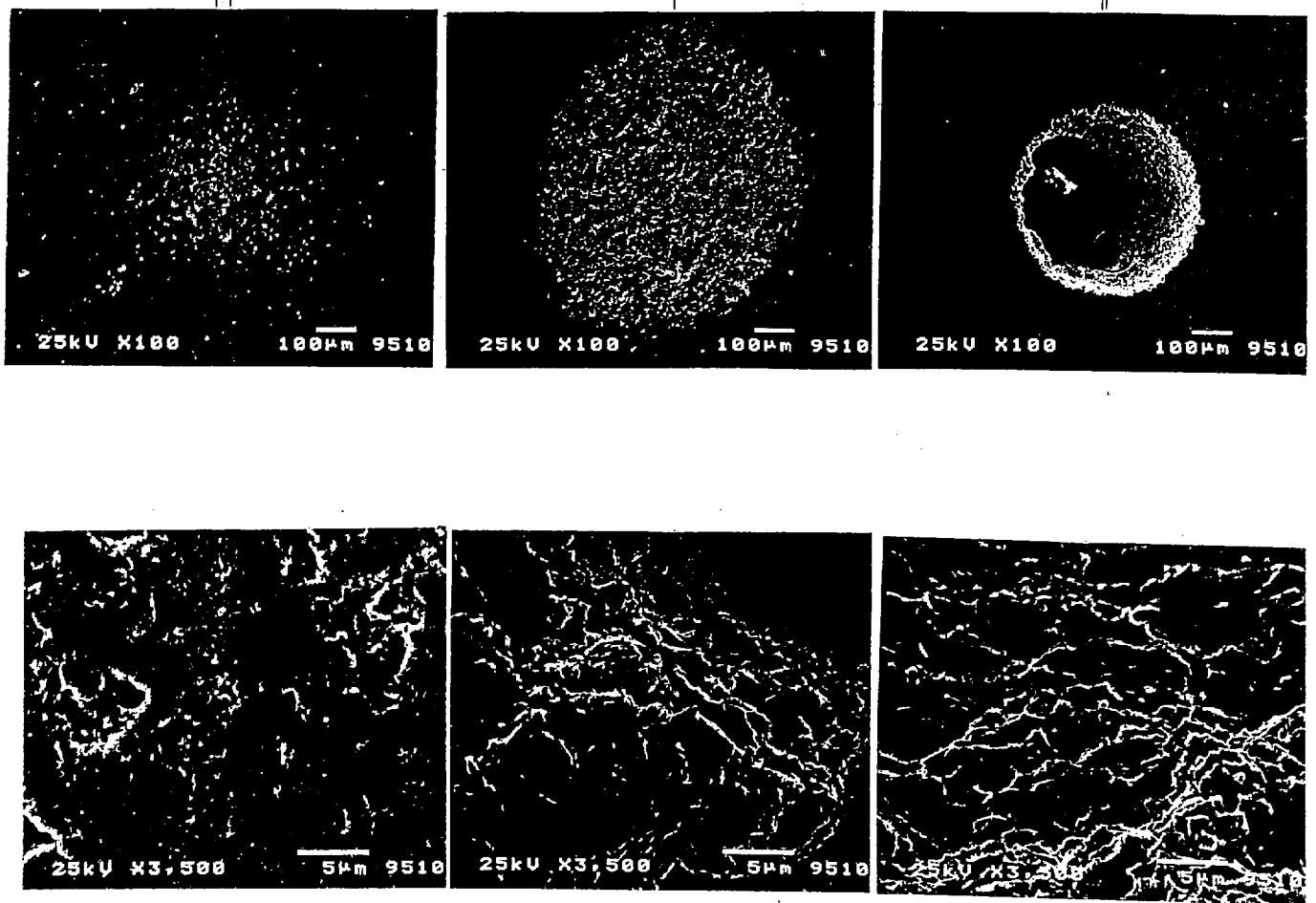


図 4. 10 Fe 含有ステライトの機械的性質



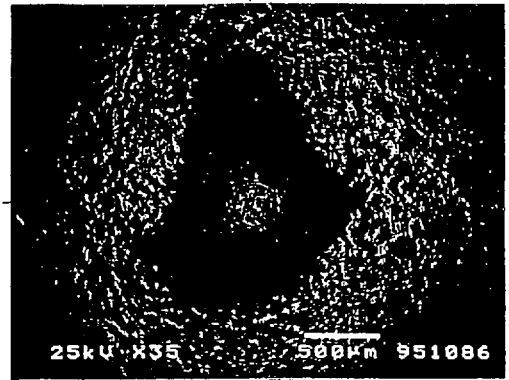
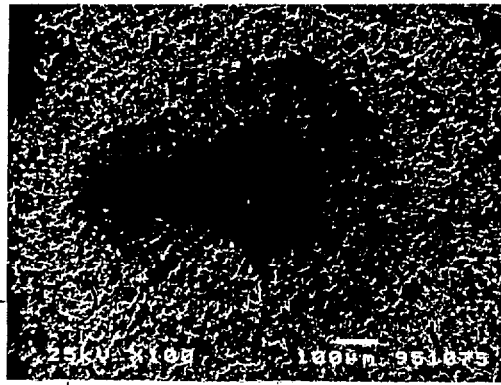
300K×72ks

423K×3.6ks

473K×72ks

○ 観察位置

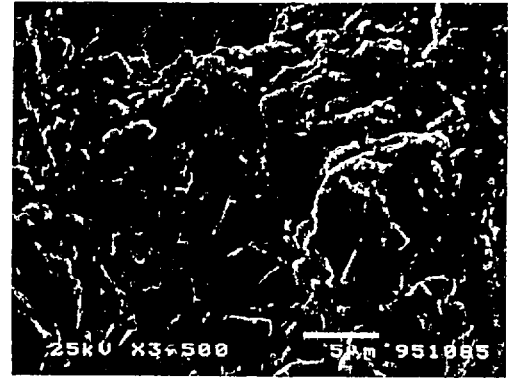
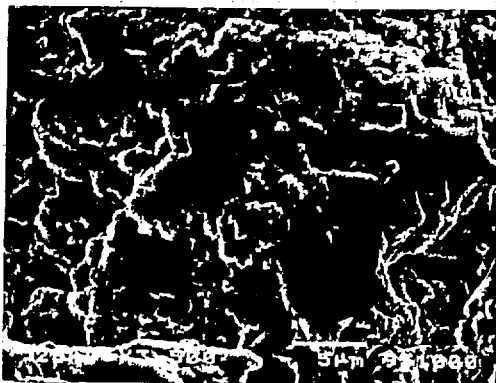
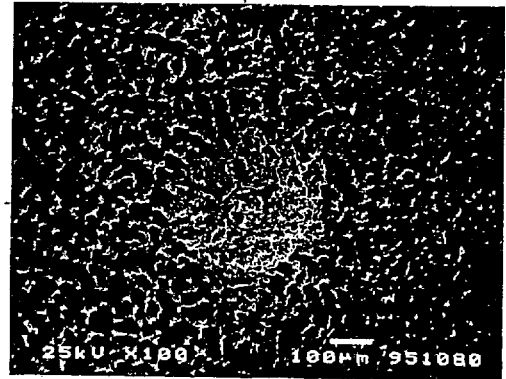
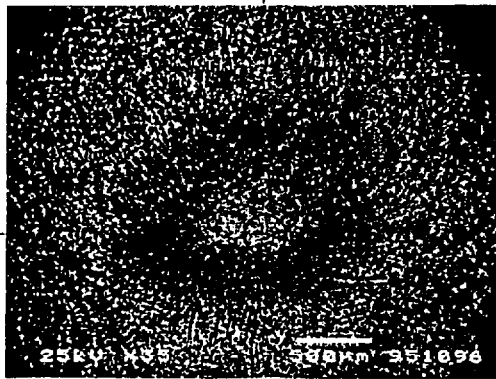
図4. 11 SUS630Hのエロージョン損傷状態



300K×72ks

線条模様

423K×3.6ks

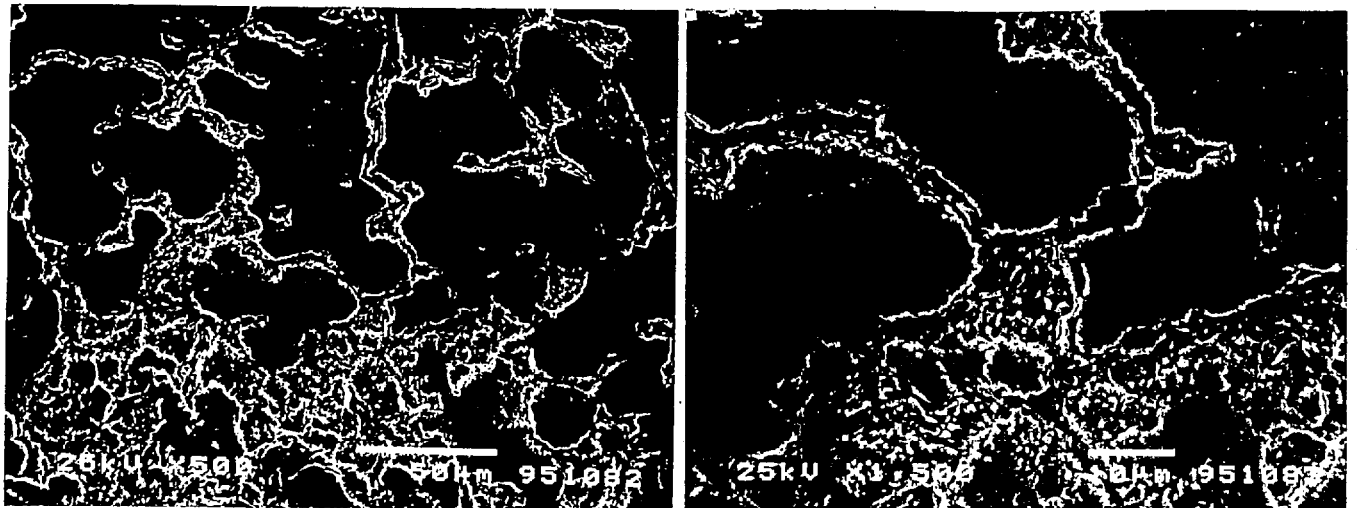


423K×54ks

473K×72ks

図4. 12 ステライトのエロージョン損傷状態

○ 観察位置



473K×72ks

図4. 13 ステライトの2次流れによるエロージョン損傷状態

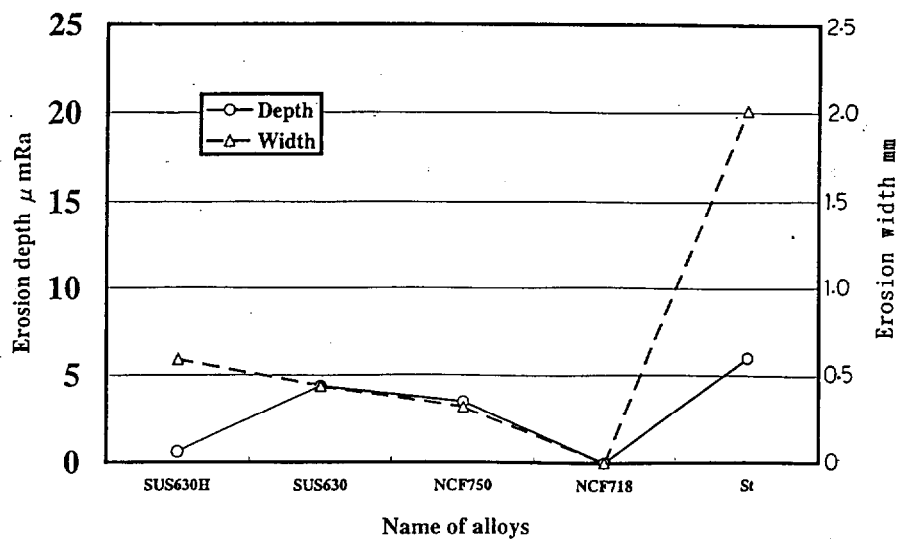


図 4. 1 4 ステライトおよび比較合金のエロージョン試験結果 (300 K)

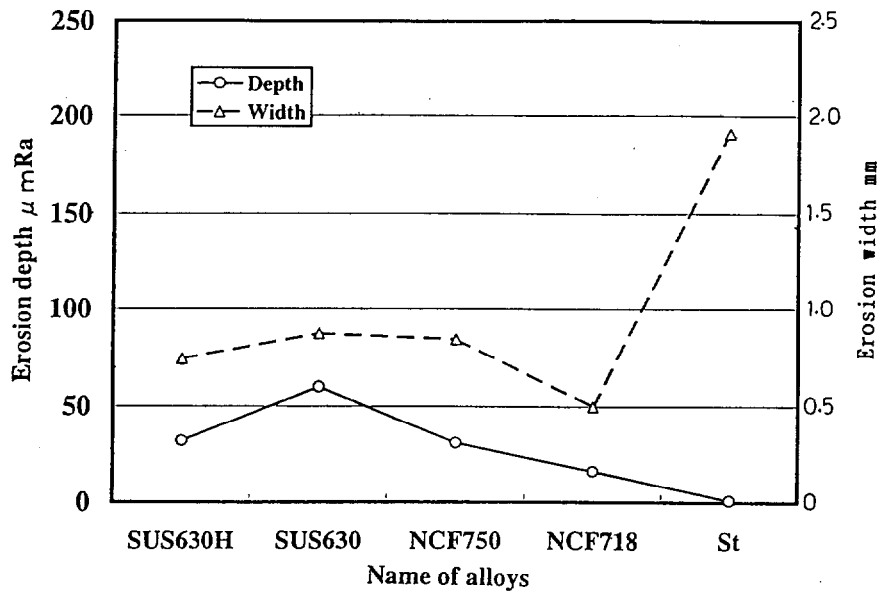


図 4. 1 5 ステライトおよび比較合金のエロージョン試験結果 (423 K)

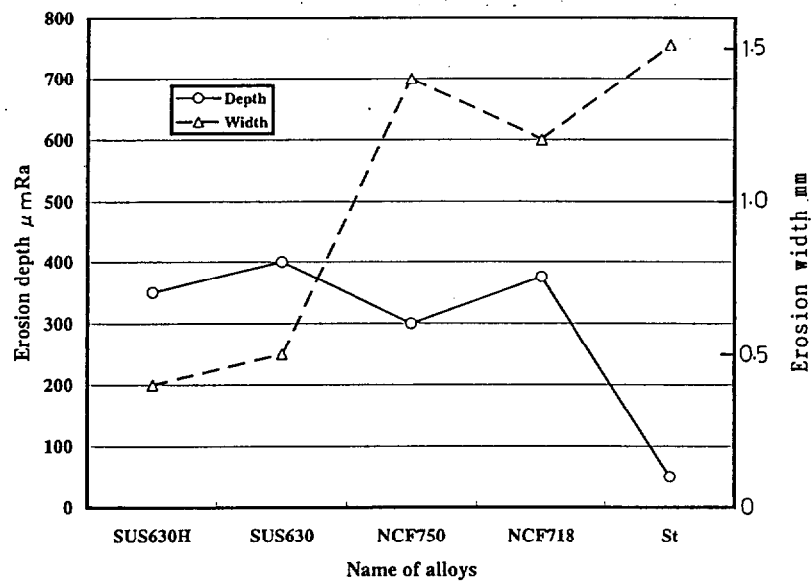
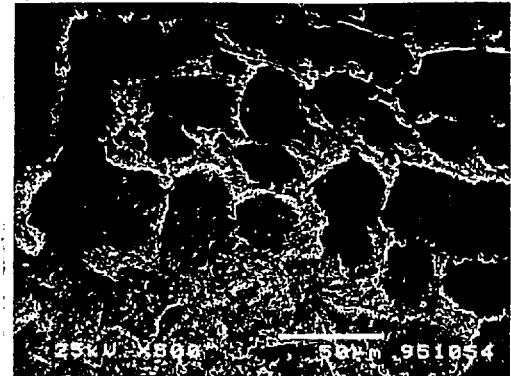
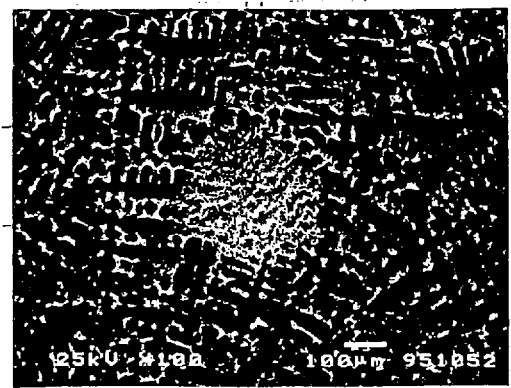
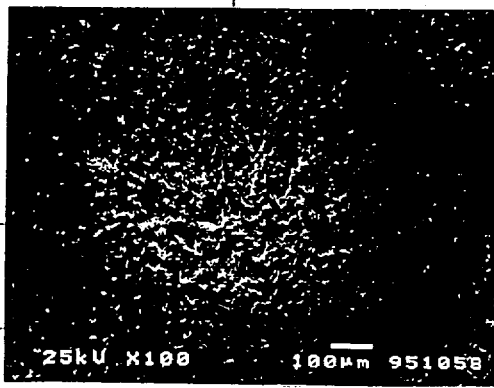


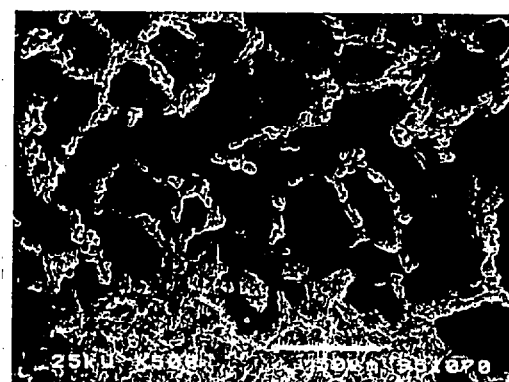
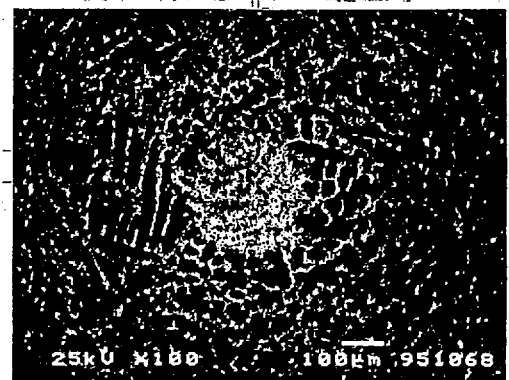
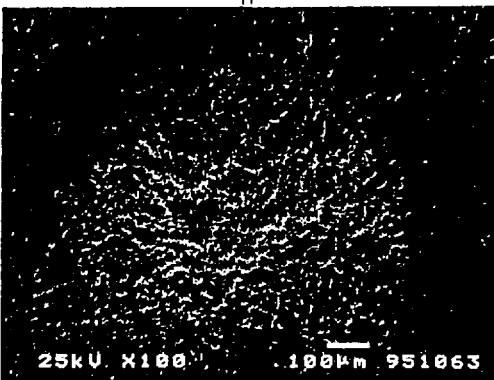
図 4. 1 6 ステライトおよび比較合金のエロージョン試験結果 (473 K)



423 K × 72 k s

473 K × 72 k s

図4. 17 ステライトのエロージョン状態 (1173 K熱処理材)



423 K × 72 k s

473 K × 72 k s

図4. 18 ステライトのエロージョン状態 (1343 K熱処理材)

○ 観察位置

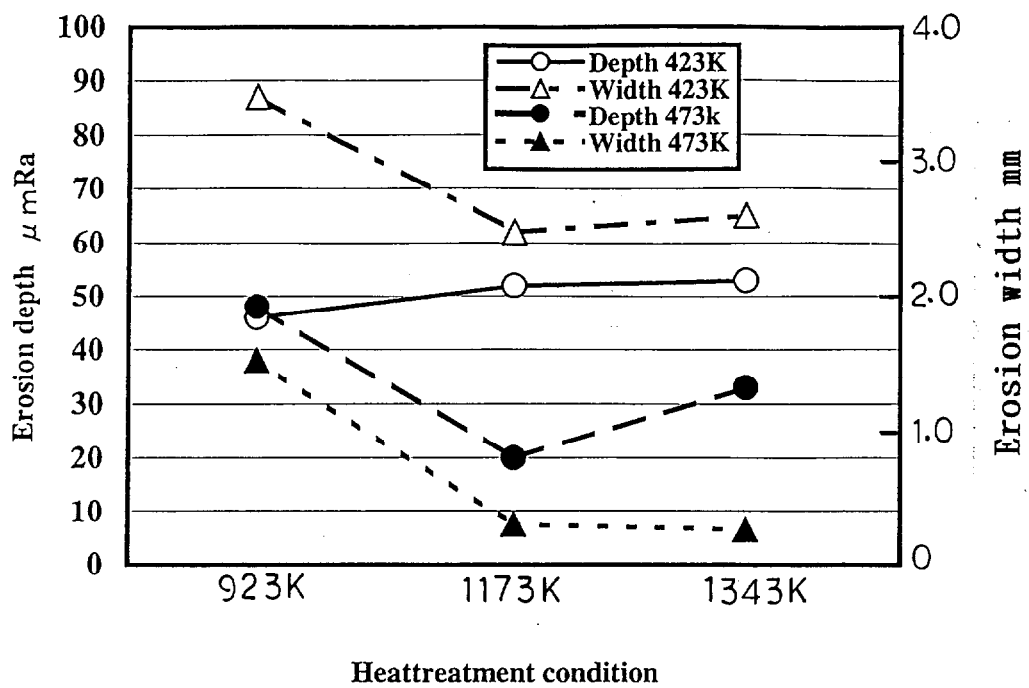


図4. 19 ステライトの熱処理条件とエロージョン試験結果

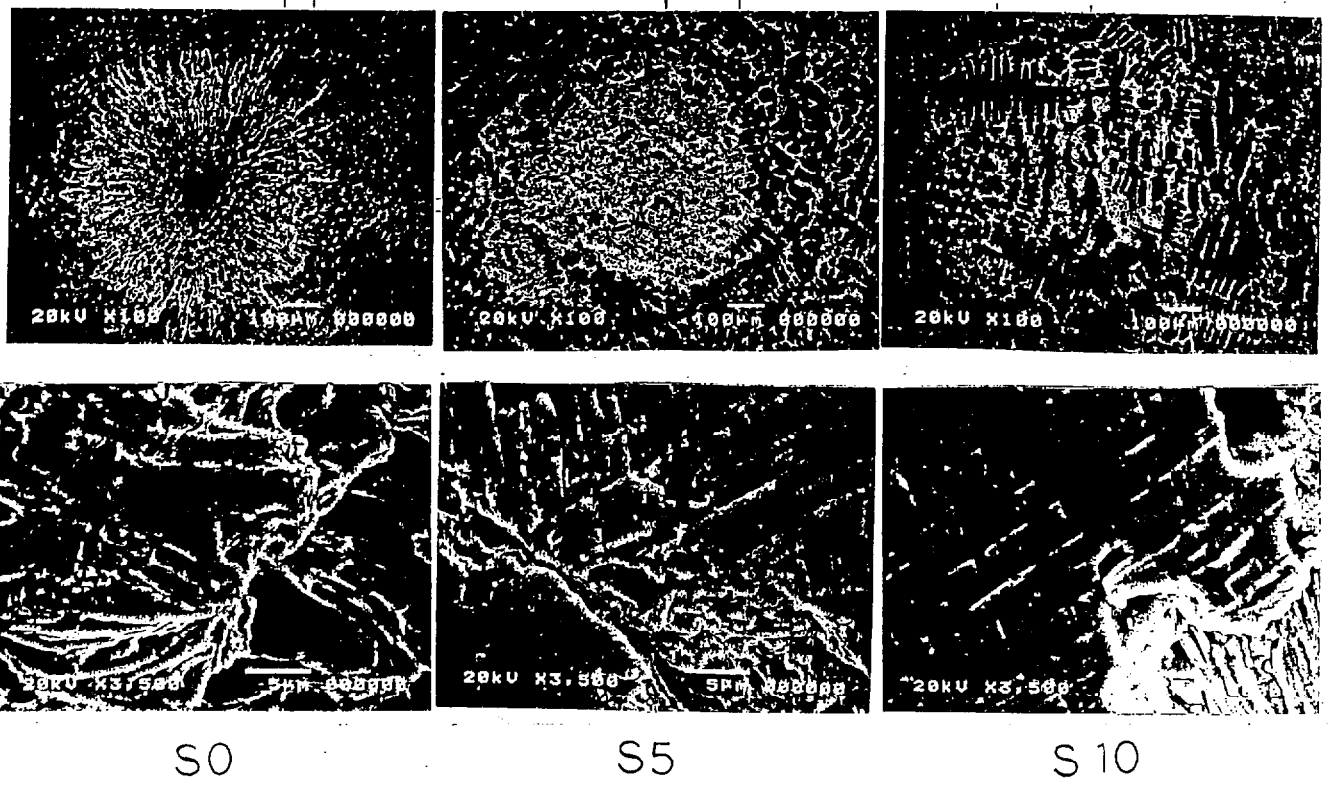


図4. 20 Fe含有ステライトのエロージョン損傷状態 1 (300 K試験)

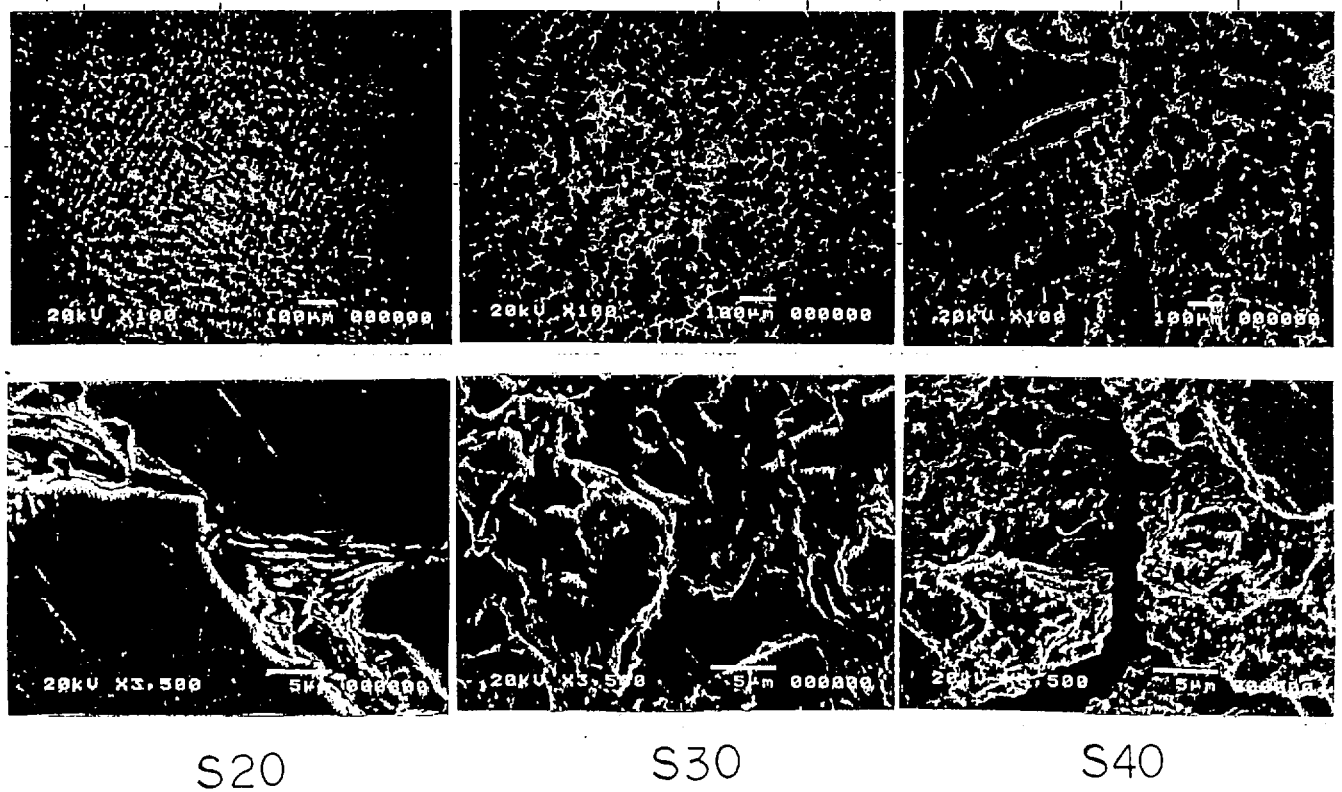
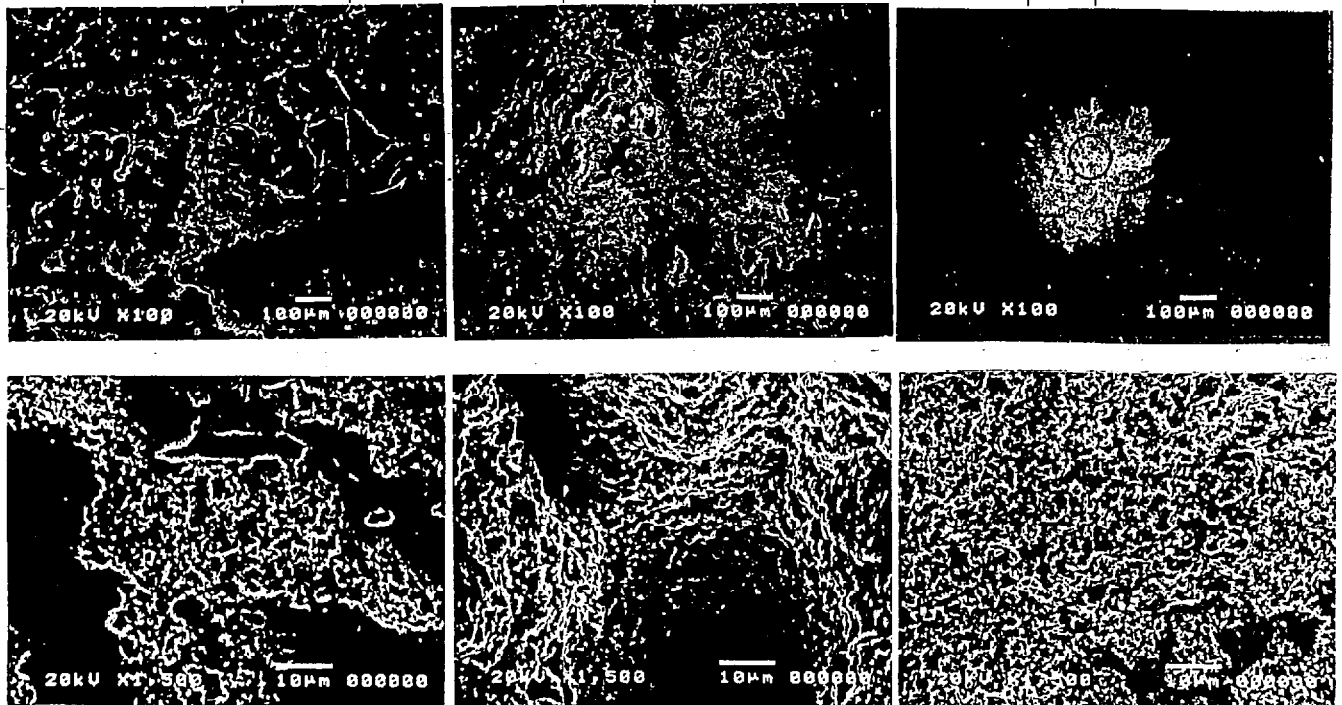


図4. 21 Fe含有ステライトのエロージョン損傷状態 2 (300 K試験)

○ 観察位置



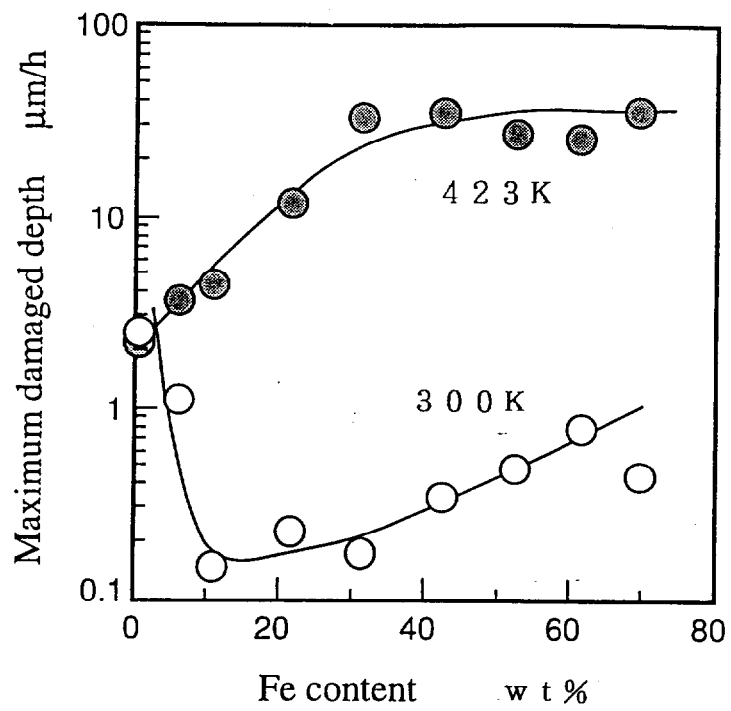
S50

S60

S70

図4. 22 Fe含有ステライトのエロージョン損傷状態 3 (300K試験)

○ 観察位置



エロージョン試験結果

図 4. 23 Fe 含有ステライトのエロージョン試験結果 (S 0 ~ S 70)
(温度: 300 K および 423 K, 圧力: 14.7 MPa)

第5章 C oフリー弁座材料の開発

5. 1 緒言

原子力発電用弁では，ステライトに含有されるC oが腐食あるいは摩耗して原子炉内を循環する場合に放射能化して半減期が5. 3年と長いC o⁶⁰となり配管や機器の放射能レベルを高める点から問題となり，各国でステライトを代替する弁座材料の開発研究が実施されてきた。^{1) ～7)}

原子力発電所において，C o低減効果が最も大きいのは弁座面積が広く使用台数の多い給水系の大型仕切弁の弁座であるが，この場合に最も困難な課題は代替材に摺動特性を付与することである。

さらに，C oは，産地が偏在し価格も高いところから安価な材料でステライトを代替しようとする試みは従来から行われてきており，特に，弁座機能が単純な逆止弁の弁座には早くから13クロム系ステンレス鋼が使用されてきた。

本章では，まず，既存の弁座材料の摺動特性に関する試験について記述し，ついで，高温高圧下で使用される大型仕切弁のC oフリー弁座材料の開発について述べる。

なお，弁には弁体側の弁座と弁箱側の弁座があるが，本論文では，前者を弁体（D i s c），後者を弁座（S e a t）と称することにした。

5. 2 既存の弁座材料の摺動性評価試験

5. 2. 1 試験方法

摺動試験は，水中において，口径600mm（以下では600Aと称す）の弁座の最大面圧の2倍の面圧である196MPaを負荷した293Kおよび573Kで，摺動回数100回の後に摺動面の表面粗さを測定するものである。表5. 1は，弁体と弁座材料として種々の組み合わせを行った試験片を用いた摺動試験における表面粗さの変化を調べたものである。この結果が良好と評価された既存のC oフリー弁座材料は，D0とS0の組み合わせのみであった。このため，D0とS0の組み合わせについて，口径650Aの1500LBクラスの仕切弁（最高使用

条件：573 K，10.14 MPa）を使用して実弁による摺動試験を行った。

試験弁の弁体にD0合金，弁座にS0合金をPTA溶接によって適用した。実弁による摺動試験は，室溫水中（温度約293 Kで圧力1.94～10.0 MPa）および高温水中（温度438～503 K，圧力3.92～7.8 MPa）ならびに飽和蒸氣中（温度563～575 K，圧力7.35～8.62 MPa）で行った。

5. 2. 2 試験結果および考察

実弁試験は，多数回実施したが，圧力2.55 MPaで293 K水中で弁を摺動させた場合の他は，数回～十数回の弁の開閉によって弁座にかじり傷が生じた。

図5.1に，293 K水中で，弁の出口圧を大気圧とし，入口圧を7.45 MPaとして弁を9回開閉した場合の弁体および弁座に生じたかじり傷を示す。弁体と弁座のかじり傷は対応して生じるのが通例である。図5.2は，かじり傷の状態を示す。図5.2aは，摺動の初期でかじり傷は弁座のS0合金が剪断破壊をすることから始まることが認められた。この時点では，弁体のD0合金には，これに対応するくぼみが認められるだけであった。

5.2bは，摺動がさらに進んだ状態を示しており，S0合金が剪断破壊されると共にD0合金の破壊が始まり，破壊が更に進行すると図5.2cに示すようにS0，D0合金共に大きく破壊した。

このため，本弁座材料は試験片による摺動試験では良好な摺動性を示したが，実弁による試験では満足な結果が得られなかった。

試験片と実弁試験の摺動試験結果の間に生じた結果の相違については，PTA溶接では基材（主としてFe）が溶接材に溶け込むことが避けられないが，大型弁の弁体，弁座では小型試験片よりもその傾向が大きい。

Fe溶け込みによって，特に弁座側のS0合金の剪断力が低下して，かじり傷を発生する原因となったことが考えられる。従って，Coフリー弁座材料として採用できないという結論に至った。

5. 3 C o フリー弁座材料の開発

前項の結果にもとずき、既存のニッケル基合金（D 0 および S 0）を口径 6 5 0 A 弁の弁体と弁座に P T A 溶接を適用して溶接し摺動試験を行った場合に発生したかじり傷を検討した結果、このかじり傷を防止するためには弁座に使用している S 0 合金の剪断特性を改良すれば解決できると考えられた。

このため、高温高圧下で使用される大型仕切弁の弁座材料を開発することを目的として、弁座材料に要求される耐焼き付きかじり性および気密性を有することが期待される材料を試作して摺動試験を実施した。

試作に当たっては、

- （１）弁座材に F e を添加し合金の硬さを低下させることによって延靱性を高め剪断破壊が生じる前に塑性変形が生じるようにすること
- （２）弁体に適用する合金と弁座材との間に比較的大きな硬度差をつけ、弁座材が摺動によって摩耗し加工硬化を生じても弁体を傷つけるほどにまで進まないこと
- （３）摺動に際して F e の酸化被膜を発生させ潤滑効果が生じるようにすること
- （４）耐食性が良いこと

の諸点を考慮した。なお、弁体側には既存材である高硬度の N i 基合金である D 0 を使用した。これらの材料の組合わせについて、温度 2 9 3 K ～ 5 7 3 K、圧力 8 . 6 3 M P a の水中での摺動性を調べた。

5. 3. 1 試験方法

1) 供試材料

本試験において、大型弁の製造における溶接方法は P T A 溶接を採用することにし、弁座材料として表 5. 2 に示す 4 種類の合金粉末 S 1 ～ S 4 を水アトマイズ法で約 5 0 k g 製作した。

試作合金の、S 1、S 2 合金は C r 含有量を 1 0 % とし、F e 量を 2 0 % と 4 0 % に変化させて F e 量の潤滑効果について検討した。S 3、

S 4 合金は，C r を 1 1 ～ 1 3 % と多くして耐酸化性を高め，F e 量を 2 0 と 3 0 % とし S n を添加して潤滑効果について検討した。これらの合金粉末を使用して P T A 溶接を行うことによって 2 3 種類の弁座試験体を製作した。試験体基材には S 2 5 C を用いた。

図 5 . 3 は，弁体および弁座試験体の形状寸法を，表 5 . 3 は弁座試験体の試験面の分析結果と平均ビッカース硬さを示す。なお，弁体試験体は表 5 . 2 に示す既存の D 0 合金を P T A 溶接し試験体を製作した。表 5 . 3 に示すように，弁座試験片の F e 量は，P T A 溶接での基材の溶込む場合も含めて試験体を製作した。図 5 . 4 に表 5 . 3 の F e 量と硬さとの関係を示すが，弁座の硬さは，C 量の少ない S 3 および S 4 合金が S 1 及び S 2 合金に比してやや低い値を示したが，いずれも F e 量に，ほぼ比例して低下した。

表 5 . 4 に弁体試験体の F e 含有量と平均ビッカース硬さ H V を示す。また，F e 以外の他成分の変動は F e 溶込量に対応して生じるので，F e 溶込量の少ない試験体では変動は小さいものと思われる。

溶接後に弁座および弁体試験体は共に 9 2 3 K の応力除去焼鈍を行った。

2) 試験装置および摺動試験方法

図 5 . 5 に摺動試験に使用した試験装置の断面図を示す。

本試験装置では試験体に負荷する面圧は弁座および弁体試験体を密着させた状態で試験容器内の圧力すなわち自圧で負荷することにしており，この構造は仕切弁と同様である。

摺動試験は，弁体および弁座試験体を組合わせて 1 9 6 . 2 M P a の面圧を加えた状態で 2 9 3 K ， 4 7 3 K および 5 7 3 K の高温水中で弁体試験体を 1 2 m m / 1 回摺動させて行った。摺動試験の摺動回数は 1 0 0 回を目標として行い，摺動性の良好な弁座材料を選定することにした。

ここで試験面圧 1 9 6 . 2 M P a は，口径 6 0 0 A の仕切弁が差圧 7 . 3 5 M P a を受けながら弁が開く時に弁座に加わる最大面圧 9 8 . 1 M P a の 2 倍として選定した。因みに，仕切弁では弁が全閉している時よ

りも弁が開く直前で受圧面積が最小となるため面圧は最も大きくなる。

試験は次の手順で実施した。

試験体の試験面を実弁と同様に 600 メッシュのペーパーで仕上げ、試験面の粗さを $0.1 \mu\text{m Ra}$ 以下とした。この試験体を試験装置にセットし、初期面圧を負荷する油圧ラムによって弁体試験体の背面を押して試験面を弁座試験体の試験面に密着させた。次に、ポンプで水道水を圧力容器内に送り込み 8.63 MPa まで昇圧した後、弁体背面を押している油圧ラムを引き込み内圧のみで試験体間に面圧が負荷されるようにした。なお、高温試験ではヒーターにより圧力容器を介して水を 473 K および 573 K になるまで加熱した。この時には水が熱膨張して圧力が増加するので、この増加する圧力を逃して 8.63 MPa の圧力を保持した。試験状態が設定されて後、摺動用ピストンによって弁棒 (Stem) を上下させ、弁体試験体を上下に動かし弁座試験体との摺動を行わせた。

摺動試験中の摩擦係数は弁棒上部に取り付けたロードセルで計測した。

また、試験体の気密性を評価するため試験後の漏洩量を計測した。高温試験では漏洩水は蒸気となるので、これを水中で凝縮させて温度 293 K での水量として計測した。試験終了後、 293 K の状態において試験面の平均粗さと最大粗さを計測した。しかし、最大粗さは平均粗さの約 10 倍という経験的な関係があるので粗さの評価は平均粗さ $\mu\text{m Ra}$ で行った。

5. 3. 2 試験結果および考察

1) 摺動面の粗さと漏洩量ならびに粗さ評価基準

図 5. 6 および図 5. 7 は摺動試験を実施した試験体を示す。試験面には摺動痕は認められるが、かじり傷は生じていない。

図 5. 8 は摺動試験終了後の弁体の摺動面の平均粗さと漏洩量との関係を示す。縦軸において、 $V1 = 2 (2 \text{ ml} / 3.6 \text{ ks} / 25 \text{ mm})$ の漏洩量：弁座 1 インチ長さ当たり 1 時間で漏洩が生じる量は弁が新製された時点で規定されている漏洩量である。弁体摺動面の平均粗さと漏洩量との間には密接な関係が認められ、平均粗さが粗いほど漏洩量は多

くなることがわかる。弁座については摺動面が狭いため粗さの計測は実施しなかった。試験結果にはバラツキがあるが、293 Kおよび473 Kにおいて100回摺動後の漏洩量が $V_l = 10$ のものは実用性があると考えられる。この場合に粗さが $0 \sim 1 \mu m R_a$ では、実験数に対して漏洩の生じた件数は6件/20件、 $1 \sim 2 \mu m R_a$ では1件/6件、 $2 \mu m R_a$ 以上では11件/12件であった。

最大漏洩量は $0 \sim 1 \mu m R_a$ では $V_l = 10$ 、 $1 \sim 2 \mu m R_a$ では $V_l = 10 \sim 3$ であったが、 $2 \mu m R_a$ 以上では粗さが大きくなるに従って漏洩量は増加し $3 \mu m R_a$ 以上では $V_l = 50$ 以上となった。

また、573 K試験の結果では、 $0 \sim 1 \mu m R_a$ と $1 \sim 2 \mu m R_a$ の粗さの間には漏洩量に差が認められ後者での漏洩量が多くなった。従って本試験では粗さが $1 \mu m R_a$ 以下のものを良好(E)、 $1 \sim 2 \mu m R_a$ のものを実用可(S)、それ以上のものを実用不可(U)と分類することにした。573 Kで試験した場合は、293 Kおよび473 Kで試験した場合に漏洩の生じない粗さでも漏洩が生じるが、その漏洩量は面粗さが $1 \mu m R_a$ の場合に、293 Kで漏洩の生じた漏洩量の100倍程度であった。

この原因としては、試験圧が沸点の圧力より293 Kでは8.63 MPa、473 Kでは7.17 MPa高いのに対して573 Kでは0.14 MPaしか高くないため、573 Kでは漏洩が蒸気の状態が生じ、粘性係数が加圧水に比して極めて小さくためと考えられる。従って、573 Kの場合も摺動性の良否は293 Kおよび473 K加圧水の場合と同様に弁体面の粗さで評価することにした。

2) 弁体面硬さおよび弁座Fe量と弁体面粗さ

図5.9に摺動試験終了後の弁体面の粗さの良否と弁体面の硬さおよび弁座試験体のFe量との関係を示す。293 Kおよび473 K加圧水中で摺動した場合に面粗さが $1 \mu m R_a$ 以下となる硬さとFe量の組合わせは、弁体面の硬さ529～613 HVと弁座のFe量35.8～50.9%であることがわかる。

573 Kで摺動試験を行った場合に、面粗さが $1\text{ }\mu\text{mRa}$ 以下となる弁体面の硬さと弁座のFe量との関係は、弁体面の硬さ529～613 HVと弁座のFe量 $41.5 \pm 1.5\%$ であることがわかる。弁体面の硬さが500 HV以下の場合、Fe量の如何にかかわらず弁体面粗さは増加した。

図5.10は弁座のFe量と弁体面粗さとの関係を示す。293 K水中では、Fe量が多いほど弁体面の粗さは小さくなった。473 Kの試験でも同様であった。573 Kの試験でもFe量が増加するに伴って弁体面の粗さは小さくなったが、Fe量が43%以上となると弁体面粗さは増加する傾向を示した。この現象は、Fe量が40%を上回ると硬度の低下が大きくなり高温では弁座の摩耗量が大きくなって摺動性が低下することを示していると考えられる。従って、弁座の摺動性は弁座のFe量が $41.5 \pm 1.5\%$ の場合が、293 K～573 Kの試験において最も良好であることがわかる。

以上の試験結果から弁体材と組合わせた場合に摺動性の良好な弁座材料として、表5.2の中からFeを40%含有するS2を選定し、S2合金を硬さ529 HV以上の硬さを有する既存のNi合金の弁体材と組合わせて使用することによって573 K、196.1 MPaの高温高压下でも良好な摺動性が得られると結論した。なお、弁座材のFe量40%は図5.4に示すように硬さ300 HVに相当しているので、S2合金と弁体材との間の硬度差は230 HV～310 HV程度である。

5.3.3 S2合金の摩擦係数および機械的性質

1) S2合金の摩擦係数

図5.11に293 K、473 Kおよび573 Kの圧力8.63 MPaの水中で面圧196.1 MPaを負荷した状態で摺動試験を行った場合の摩擦係数の摺動回数による変化を示す。293 Kで摺動させた場合には、摩擦係数は摺動回数と共に0.13から0.4まで増加した。473 Kおよび573 Kで摺動させた場合には、摩擦係数は摺動回数によってほとんど変化せず、473 Kで0.5、573 Kで0.43程度で

あった。573 Kの摩擦係数が473 Kよりも小さくなるのは弁座表面が酸化されて酸化膜を生じ、摺動に際して金属と共に剪断力の弱い酸化膜が剪断されることによると考えられる。

573 Kで摺動試験を行った試験体から採取したS2合金の摩耗粉のX線回折を行った結果、 NiFe_2O_4 (Trevorite:JCPDS カード No. 10-325) が主として認められた。従って、高温水中での摺動試験では、これらの酸化物が摺動特性に影響していると考えられる。また、293 Kや473 Kの水中での摺動においても、摺動面が剪断される場合には剪断部の温度が上昇し、これらの酸化物が生成することが考えられ、この酸化物の生成を促進する役割をFeが有していることが弁体材との硬度差と共に摺動性を向上させる原因の一つとして考えられる。

仕切弁の駆動装置であるギャケースは、摩擦係数が0.5で設計されているので摩擦係数については、S2合金を弁座に適用してもギャケースの容量を大きくする必要はない。

2) S2合金の機械的性質

表5.5にS2合金の機械的性質をステライトの値と比較して示す。S2合金はステライトに比べて硬さが140HV程度低く、このため引張強さが747MPaであってステライトの80%程度となっている。

これに対して、切欠の無い試験片（弁座材は一般に脆性材であるので切欠を加工しない）でのシャルピ衝撃試験結果では34Jを示してステライトの約3倍であり伸びも5%を上回りステライトの5倍以上となっている。以上のように、S2合金はステライトに比して強度はやや小さいが延靱性に富んでいる材料であることがわかる。

5.4 結言

高温高圧用大型仕切弁の弁座材の開発研究を行った結果以下の結論が得られた。

1) 低圧弁の弁座材として使用されている既存のニッケル合金のD0およびS0合金は、試験片による摺動試験では弁座材料としての適性がある。

ると判断されたが，この材料を実弁に適用した摺動試験では，満足すべき結果を得られなかった。このため，この材料の組み合わせはC o フリーの大型仕切弁のC o フリー材料として採用できない。

2) D 0 合金とS 0 合金との間のかじりはS 0 合金側の剪断破壊が端緒となっていることが判明した。

3) 既存材の試験結果に基づいて，弁体側にはD 0 合金を使用することにし弁座側に開発した合金を適用して弁座材の開発を行った。

摺動試験を行った結果以下の試験結果が得られた。

- (1) 弁座に開発したS 2 合金を使用した場合に2 9 3 K ~ 5 7 3 K で最も良好な摺動性の得られる組み合わせは，弁体材の硬さ5 2 9 H V ~ 6 1 3 H V ，弁座材のF e 量4 1 . 5 ± 1 . 5 % であることが分かった。
- (2) S 2 合金の良好な摺動性は，弁体材と弁座材との間に2 3 0 H V ~ 3 1 0 H V 程度の硬度差があることと摺動に際して弁座材に含有しているF e がN i F e ₂ O ₄ 等の酸化物の被膜を形成することが有効に作用していることが推定された。
- (3) 上述の組み合わせにおいて，2 9 3 K ~ 5 7 3 K の摩擦係数は0 . 5 以下であり，本弁座材を使用してもギャケースの設計基準を変更する必要がないことが分かった。
- (4) 開発合金はステライトに比して強度は，やや小さいが延靱性が高い材料であることが分かった。

参考文献

- 1) E. W. Ohrliner, E. P. Whelan, Development of Cobalt-free Hard-facing Alloys for Nuclear Applications 1984 Progress, EPRI NP-4237 Project 1935-5 Interim Report, September (1985)
- 2) T. Wada, E. P. Whelan, Development of Cobalt-free Hard-facing Alloys for Nuclear Applications 1985 Progress, EPRI NP-4775

Research Project, 1935-5 Interim Report, October (1986)

- 3) 多田 薫, 藤原 鉄雄, 蓮沼 正彦, 河合 光雄, Ni-Cr-Mo-Nb 合金の耐摩耗性および耐食性, 日本原子力学会誌 34-2 (1992) p. 76-82
- 4) 多田 薫, 石井 新一: コバルトフリー材料の耐摩耗性, 耐食性および耐衝撃性, 日本原子力学会誌 35-7 (1993) p. 51-58
- 5) 藤村 公也, 鈴木 士郎: 被曝低減のためのステライト代替材料の開発, 火力原子力発電誌 47-2 (1996) p. 76-82
- 6) 斉藤 吉之, 美野 和明, コバルトフリー耐摩耗ステンレス鋼の開発
発学振耐熱材料第123 委員会 vol. 37 No1 第4.5 分科会 p. 59-65

表 5. 1 C o フリー弁座材の摺動試験結果

試験材の化学成分 W t %

弁座材料	C	Si	Mn	Cr	W	Mo	Nb	B	Sn	Ni	Fe	Co
ステライト	1	—	—	30	4	—	—	—	—	—	—	Bal
A	1	3	9	25	—	2	—	—	—	4	Bal	—
B	—	—	—	25	—	10	10	—	—	Bal	8	—
C	—	1	—	Bal	—	3	—	0.5	—	41	—	—
D 0	0.3	7	—	18	1	—	—	0.9	0.7	Bal	5	—
S 0	1	6	—	10	2	—	—	0.5	—	Bal	3	—

摺動試験結果

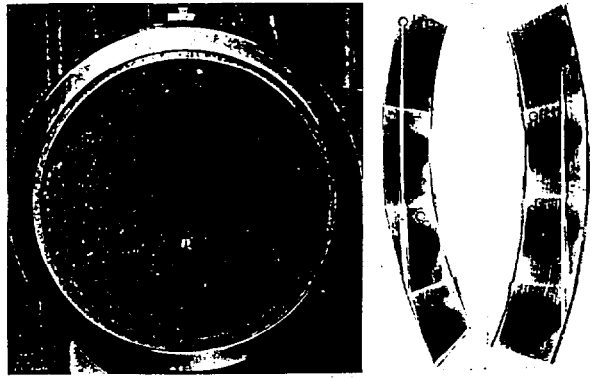
弁体 (Disc)	弁座 (Seat)	293K	573K	備考
ステライト	ステライト	◎	○	比較材
A	A	◎	× *	* at 473K
B	B	×	×	
C	C	×	×	
D 0	S 0	◎	○	

1) 試験条件

試験面圧 試験温度・圧力 摺動回数
 196MPa 293K × 8.63MPa 水 100 回
 573K × 8.63MPa 水 (× : 中断した
 ものもある)

2) 試験結果の評価

表面粗さ
 ◎ : 0.5 μ mRa 以下
 ○ : 1.0 μ mRa 以下
 × : 1.5 μ mRa 以上



弁体 D 0 弁座 S 0 弁体 D 0

図 5. 1 仕切弁の弁体と弁座に生じたかじり傷

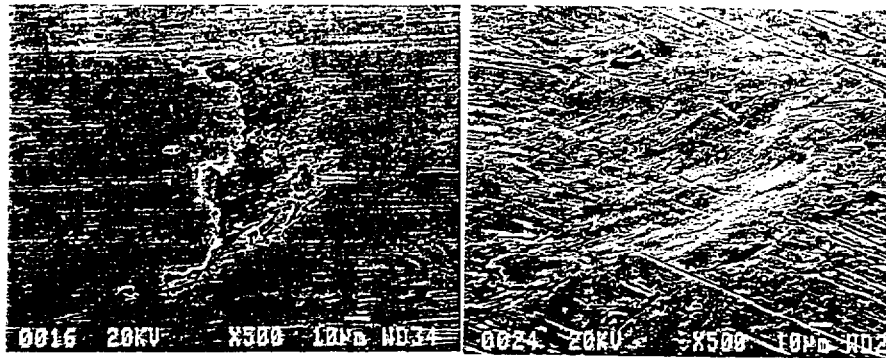


図 5. 2 a 弁座剪断開始と弁体のくぼみ

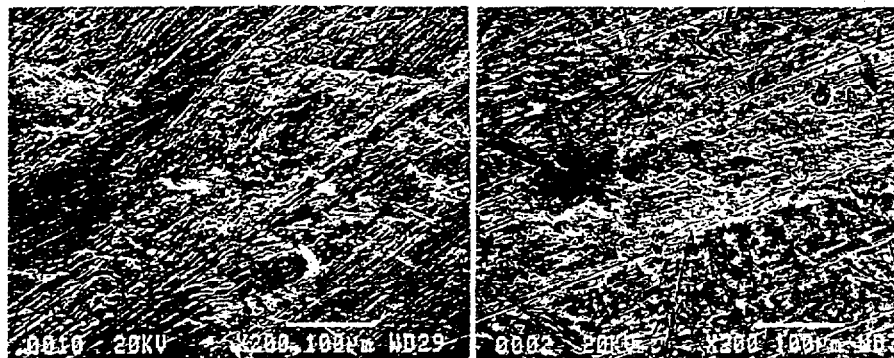
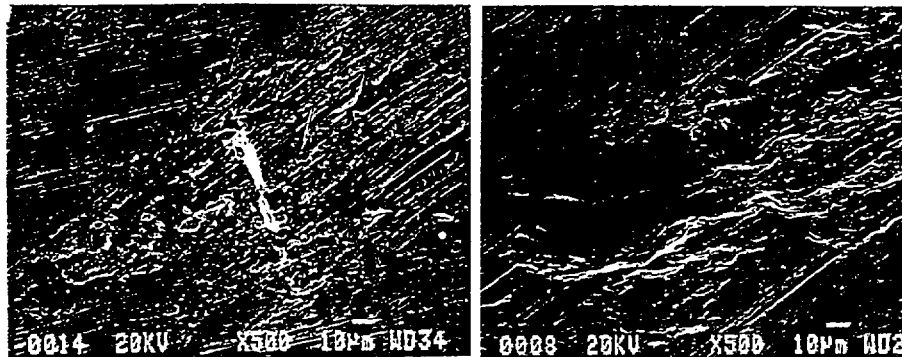


図 5. 2 b 弁座剪断破壊と弁体の破壊開始



弁座 図 5. 2 c 弁座と弁体の破壊 弁体

図 5. 2 かじり傷の SEM による観察結果

表 5. 2 P T A 粉末の化学成分

Grade	Chemical composition wt%							
	C	S i	C r	B	F e	W	S n	N i
D 0	0.24	6.99	17.5	0.91	5.0	1.16	0.70	Bal
S 0	0.97	5.34	9.90	0.50	2.53	2.11	—	Bal
S 1	0.88	3.76	9.77	0.52	20.7	1.56	—	Bal
S 2	0.71	4.39	9.79	0.23	40.4	1.60	—	Bal
S 3	0.20	5.17	13.7	0.56	20.5	0.98	0.56	Bal
S 4	0.21	4.82	10.9	0.48	35.2	0.79	0.50	Bal

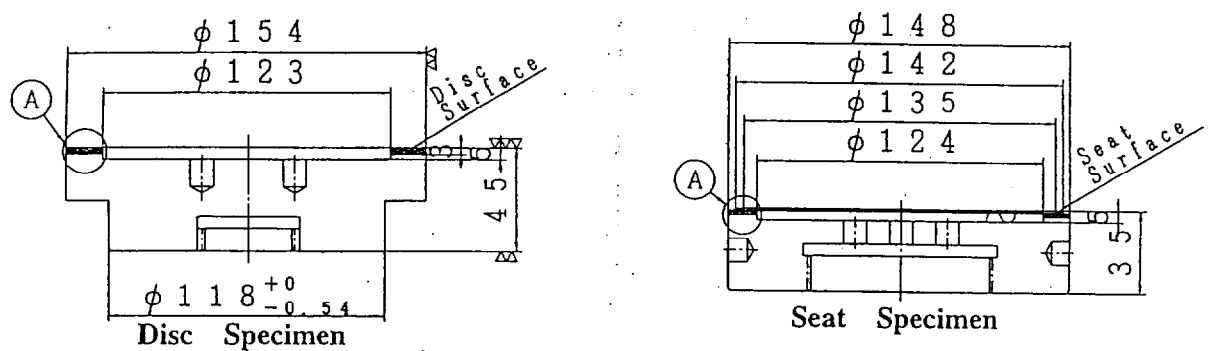


図 5. 3 試験体の形状寸法

表 5. 3 弁座試験体の F e , C r
および S n 含有量と硬さ

No	Fe, Cr and Sn wt%			Hardness	Grade
	Fe	Cr	Sn	HV	
S11	24.5	7.56	—	426	S 1
S12	27.8	8.59	—	387	
S13	32.9	7.26	—	353	
S14	33.5	8.68	—	341	
S15	23.6	—	—	441	
S16	23.7	—	—	436	
S21	43.8	8.34	—	272	S 2
S22	44.9	8.16	—	269	
S23	45.3	7.94	—	268	
S24	50.9	8.46	—	246	
S25	40.4	—	—	308	
S26	40.7	—	—	312	
S27	42.9	—	—	308	
S31	21.6	13.2	0.36	427	S 3
S32	25.8	12.7	0.47	393	
S33	33.6	11.0	0.43	334	
S34	24.3	—	—	385	
S35	37.7	—	—	299	
S41	34.0	10.9	0.41	323	S 4
S42	37.7	10.2	0.38	299	
S43	41.7	9.43	0.37	284	
S44	37.0	—	—	307	
S45	37.7	—	—	299	

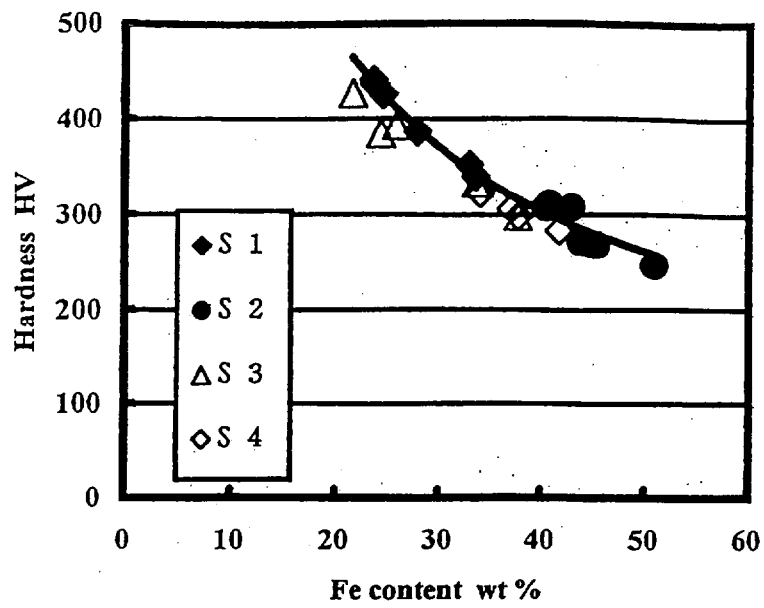


図5. 4 F e 含有量と硬さとの関係

表5. 4 弁体試験体の F e 含有量と硬さ

No	Fe wt%	Hardness HV	No	Fe wt%	Hardness HV
D01	12.1	613	D06	19.1	521
D02	12.7	579	D07	20.7	502
D03	14.0	560	D08	21.2	478
D04	16.1	579	D09	24.3	452
D05	17.8	529	D010	27.9	409

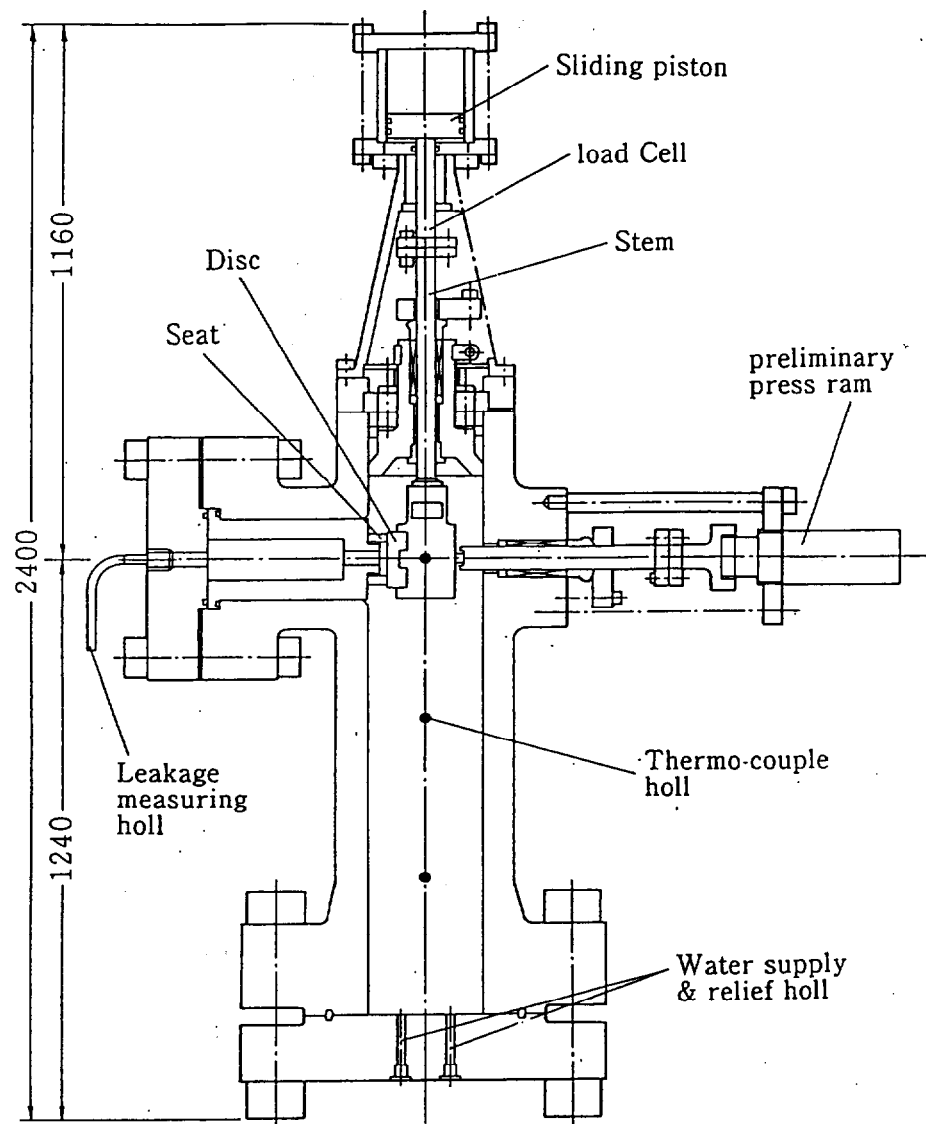


図 5. 5 試験装置の形状寸法

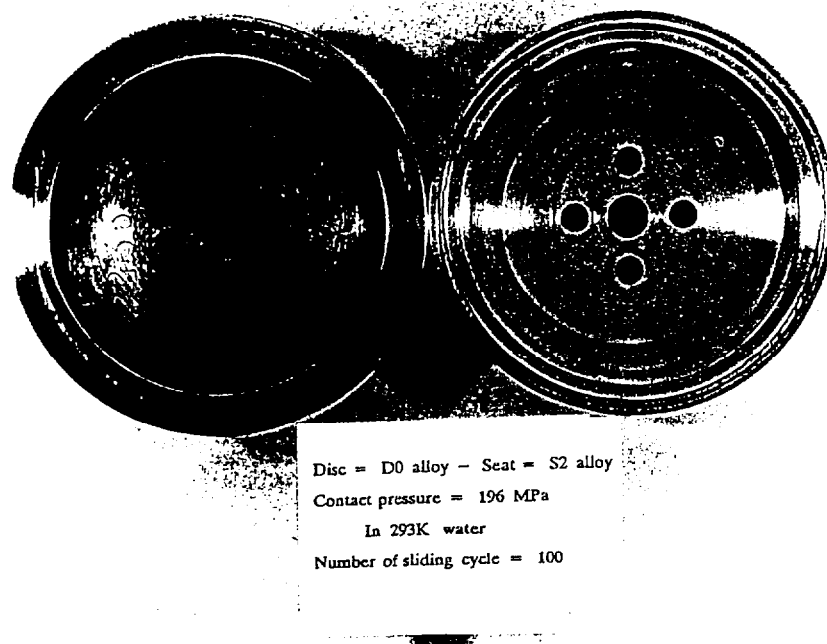


図5. 6 試験体の摺動試験結果（293 K）

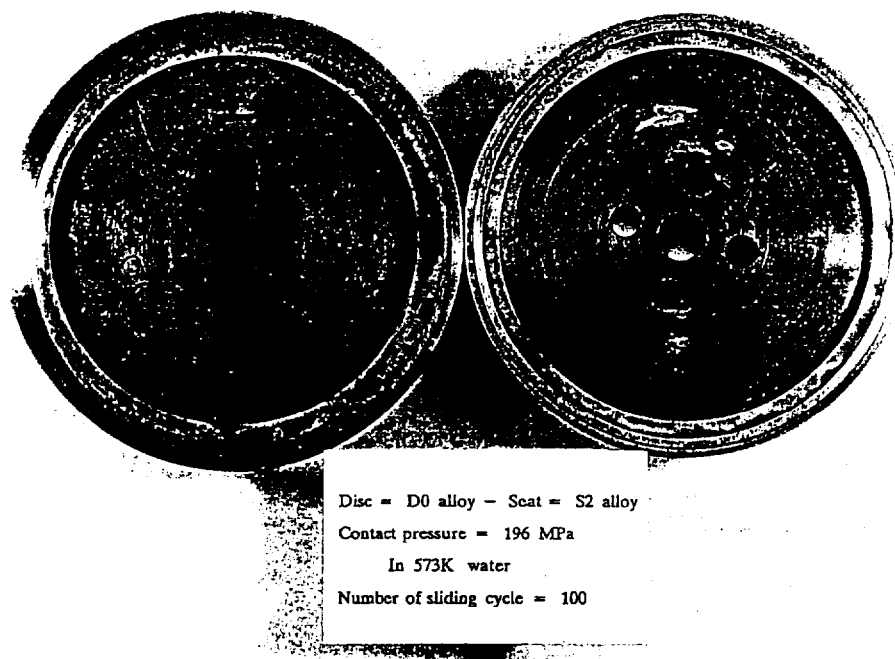


図5. 7 試験体の摺動試験結果（573 K）

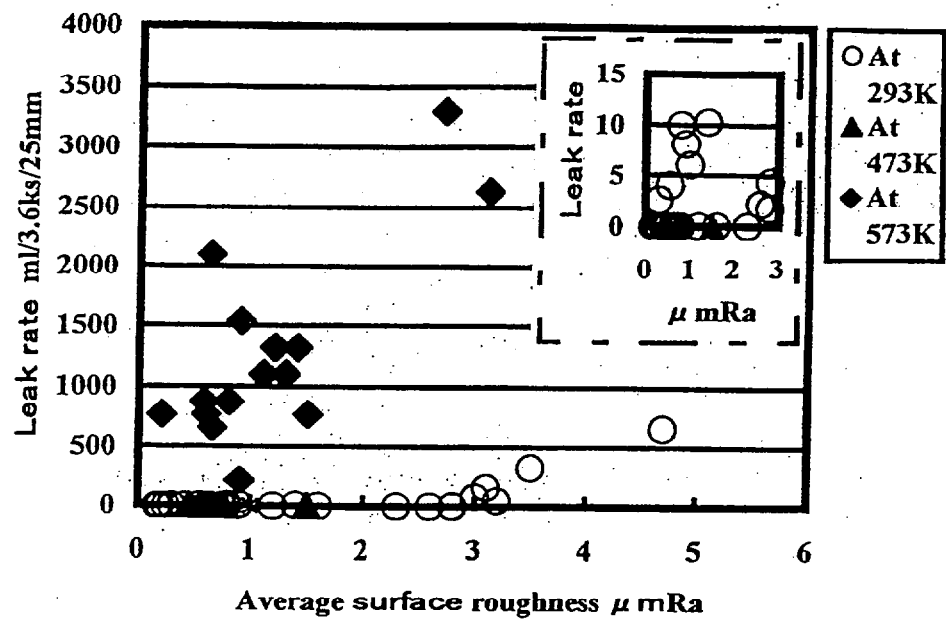


図5. 8 弁体面の粗さと漏洩量との関係

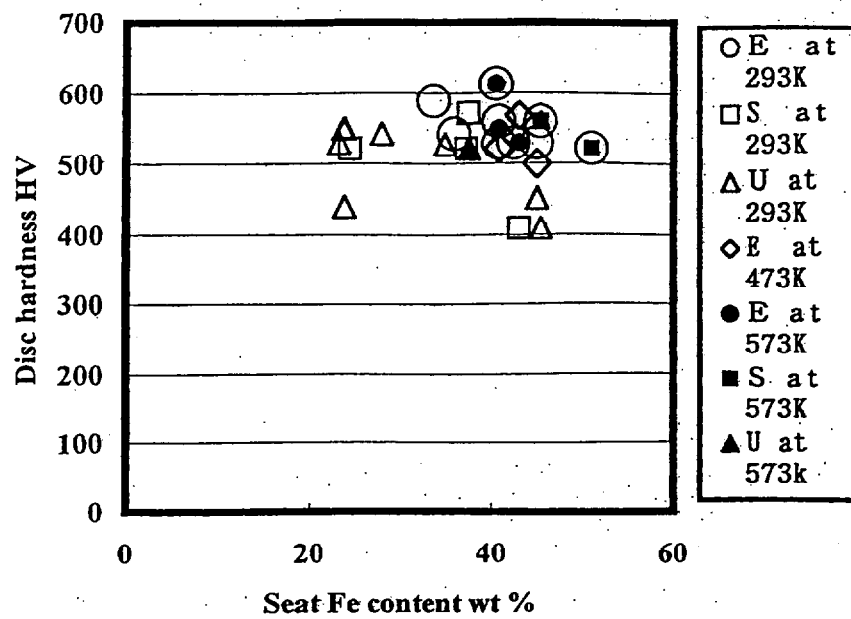


図5. 9 弁体硬さおよび弁座F e含有量と弁体面粗さとの関係

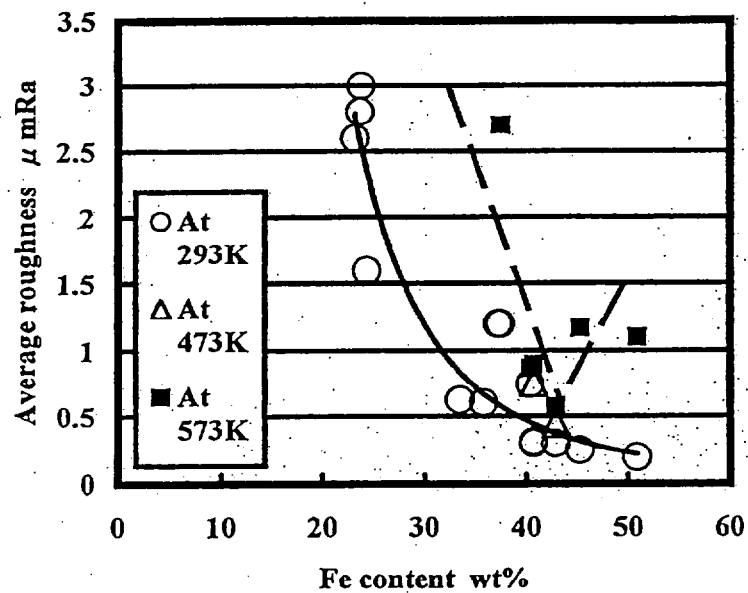


図5. 10 F e含有量と弁体面粗さとの関係

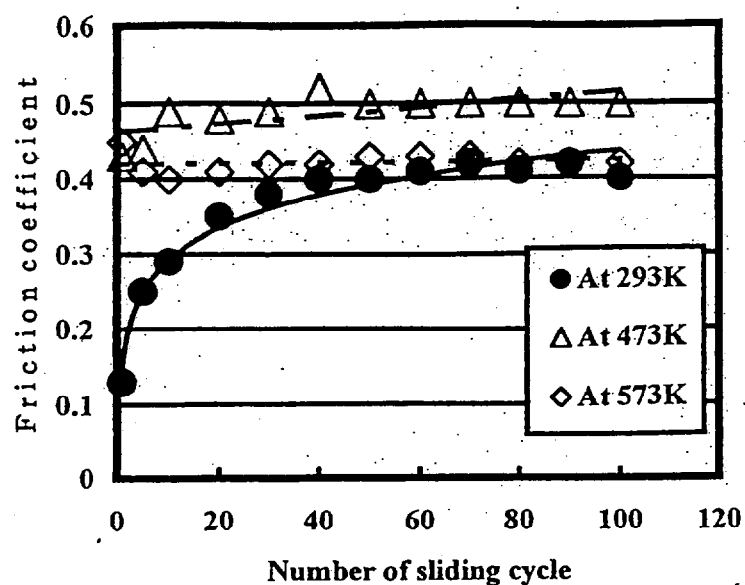


図5. 11 S2合金の摩擦係数

表5. 5 S2合金の機械的性質のステライトとの比較

Mechanical properties	Tensile strength MPa	Bending strength MPa	Elon- gation %	Impact ** value J	Hardness HV
S2 alloy	747	1500	≥5	34.3	297
Stellite *	922	—	1.1	10.8	434 ***

*カタログ値

**切欠なし

*** HRCより換算

第6章 C o フリー弁座材料のP T A溶接試験

6. 1 緒言

仕切弁の弁体および弁座のステライトを代替できる材料として、弁体に既存のN i 基合金を使用し、弁座材料に新たに開発したN i 基合金材料（S 2）を組合わせることによって2 9 3 K～5 7 3 Kの高温高圧水中での摺動において良好な耐焼付きかじり性と気密性が得られることを明らかにした。

しかし、これらを大口径の実弁に適用する場合には、弁体および弁座の基材である炭素鋼との接合方法について検討しておく必要がある。このような接合方法としては、P T A溶接および熱間静水圧接合法（H I P）等が適当と考えられる。実用上、P T A溶接は多種類の弁体および弁座の基材に柔軟に対応した溶接接合が行え、かつ、機器の導入も容易である。しかし、P T A溶接は自動溶接であるため、溶接施工条件を適切に設定しない場合には健全な溶接部が得られない。

本章では、大口径弁の弁体および弁座の肉盛溶接条件を確立することを目的として、既存および新弁座材料のN i 基合金を対象にしてP T A溶接試験を行った。ただし、本試験では、溶接材としては、主として入手の容易な既存のN i 基合金を使用したP T A溶接試験を行い、新たに開発した弁座材料を用いた溶接は既存材について得られた溶接条件をもとにした溶接に関する確認試験を行った。

6. 2 試験方法

6. 2. 1 供試材

溶接条件設定用の供試材としては、口径6 0 0 A，9 0 0 L B級弁の弁体および弁座試験体を対象とした。

図6. 1は弁体および弁座試験体の形状寸法を示す。弁座試験体は標準弁座基材（Seat a）と弁座の剛性を高めるために弁座幅を1. 5倍とした試験体（以下では1. 5倍弁座：Seat bと称す）を用いた。

試験体数は、弁体試験体2個、弁座試験体各3個である。

供試体は、円周を弁体試験体で4等分、弁座試験体で6等分に分割して異なる溶接条件での肉盛溶接を行い最適溶接条件を求めることとした。

表6. 1に、P T A溶接に適用したD 0, S 0合金および開発した新弁座材料であるS 2合金のP T A粉末の化学成分を示す。P T A溶接は、電気アークによって溶接トーチの中にアルゴンガスのプラズマを発生させ、この中に粉末を供給して溶融し、更にプラズマアークによって基材表面に溶着を行うものである。溶接には、プラズマ粉体肉盛溶接装置を使用した。

6. 2. 2 溶接条件

P T A溶接等のアークを使用する肉盛溶接では、基材の溶込みによる肉盛部の希釈が避けられない。この希釈が多量に生じると肉盛部の特性が変化して本来の材料特性を示さなくなる。このため、本試験は、肉盛部のF e量および硬さが溶接条件によってどのように変化するかを明らかにし、肉盛部の希釈が出来るだけ少なくなる溶接条件を求めることを目的とした。

溶接条件における肉盛溶接部への基材の溶け込みおよび硬さを変動させる要因としては、以下の因子が考えられる。これらの因子の中で制御できる可変因子と制御できない不変因子がある。

- | | |
|-------------|----------------------|
| a) 溶接電流 | 可変 |
| b) 溶接電圧 | 一定（過去の実績では大きな変化なし） |
| c) 粉末送給量 | 可変 |
| d) 溶接速度 | 可変（単位面積当たりの粉末量Mで定まる） |
| e) ウイーピング幅 | 可変（ワーク・サイズで定まる） |
| f) 溶接層数 | 可変 |
| g) 肉盛厚さ | 一定（経験的な一定値あり） |
| h) 肉盛幅 | 一定（ワーク・サイズで定まる） |
| i) パス数 | 可変（ウィーピング幅で定まる） |
| j) 予熱温度 | 一定（経験的な一定値あり） |
| k) プラズマ・ガス量 | 一定（経験的な一定値あり） |

1) 対象物のサイズ

この中で、c), d), e), f) および g) の間には、式 (1) の関係がある。

$$P / V = \rho \cdot W \cdot T \quad (1)$$

ここに、

P : 粉末送給量 g / m i n

ρ : 肉盛金属の比重 g / m m ³

V : 溶接速度 m m / m i n

W : ウイービング幅

T : 1 層当たりの肉盛厚さ m m

従って、肉盛厚さ T、ウイービング幅 W および粉末送給量 P を定めると溶接速度 V は決る。ここで、T は一定とすることができ、W はワークのサイズで決まるので、式 (1) における可変因子は粉末送量 P と溶接速度 V となる。

本試験では、 $\rho = 7.2 \times 10^3$ g / m m ³ , T = 2.5 m m, また W は弁体試験体では 30 m m, 弁座試験体では 27 m m とし、かつ、弁体試験体では 4 パス、弁座試験体では標準試験体で 4 パス、1.5 倍試験体で 6 パスとした。

また、溶接速度は溶接速度当たりの粉末送給量の比である P / V が一定値となるようにして試験した。そして、P / V の値は、基材の溶け込みが少なくなるように、従来からの実績値より、やや、大きく定め、弁体試験体では、P / V = 0.529, 標準弁座試験体では 0.45 また 1.5 倍弁座試験体では 0.412 とした。溶接層数は 2 層とし、全肉盛厚さは 5 m m とした。

他の可変因子には、溶接電流があるが、この値は他因子とは独立して定められる。以上より、実質的に希釈量 (F e 溶込量) を独立に変えうる溶接因子は、

(1) 溶接電流 (I)

(2) 粉末送量 (P)

の 2 つの因子となる。

表 6. 2 ～ 表 6. 3 に、試験条件と積層順序を示す。表 6. 2 に示すように溶接条件としては、溶接電流を一定として粉末送給量を変化させるものと、表 6. 3 に示すように粉末送給量を一定として電流値を変化させるものの 2 系列の試験を行った。

肉盛幅は、必要寸法の内外周に、それぞれ 5 mm ずつの予盛を行うこととした。すなわち、肉盛幅は弁体試験体は 47 mm、弁座試験体は 40 mm、1.5 倍弁座試験体は 55 mm とした。

また、溶接時の予熱およびパス間温度は、弁体試験体に溶接した D0 合金では肉盛部の割れ防止の観点から 873 K とした。また、弁座試験体に溶接した S0 合金では、D0 合金よりも延靱性が大きいので予熱温度は 773 K とした。予熱およびパス間温度は、その都度測定した。

6. 2. 3 溶接後の検討項目

溶接後は、923 K の応力除去焼鈍を行って後、肉盛溶接部の各溶接条件に対応する円弧部の中央部分を切断して以下の項目を調べた。

- 1) 弁座として使用される基材境界から 3.5 mm の位置の切削粉による Fe 量の分析（この位置では、溶接条件に応じ一定値となる）
- 2) 同上の硬さ測定（この位置では、溶接条件に応じ一定値となる）
- 3) 肉盛溶接部の内部欠陥の有無
- 4) 肉盛部の金属組織と切断面の硬さ分布の調査

6. 2. 4 新弁座材に関する確認試験

前項までの試験で得られた結果を検討して溶接条件を選定し、この条件を適用して、口径：600 A の標準試験体へ新弁座材料の PTA 溶接を行って選定した溶接条件が適切であることの確認試験を行った。口径が 600 A の試験体の寸法形状は図 6. 1 の標準試験体と同様である。

6. 3 試験結果および考察

6. 3. 1 溶接部のマクロ組織と内部欠陥

図 6. 2 は各溶接条件で肉盛溶接した場合の肉盛断面のマクロ組織で

ある。電流一定で粉末送給量が増加すると基材の溶込みが減少し、粉末送給量一定で溶接電流が増加すると基材の溶込み量が増加する傾向がある。また、外周側の肉盛厚さは肉盛部の中央および内周側に比して少なくなっている。

このようなマクロ組織は、プラズマアークの熱量が粉末の溶融に吸収されること、ならびにプラズマの熱量が電流の増加に伴って増加し基材の溶融を促進することを示している。

さらに、肉盛部外周の肉盛厚さが薄くなる主たる原因は、外周部では溶接周速が早くなり、単位時間当たりの溶接面積が内周部に比して広くなって、その結果として粉末送給量が減少することによると考えられる。

肉盛部の厚さは、ワークの平均径に対して設定されるので弁体および弁座を4パスならびに6パスで溶接する場合の内外周パスの溶接面積の差異について検討すると以下のようなになる。

弁体の場合：1.10，標準弁座の場合：1.09，1.5倍弁座の場合：1.18であり、弁体および標準弁座の場合で約10%，1.5倍弁座の場合で約12%の粉末送給量の差異が生じることになることが分かる。なお、溶接欠陥は各肉盛溶接部共に認められなかった。

6.3.2 肉盛部の金属組織と断面硬さ

図6.3は弁体試験体に適用したD0合金肉盛部のFe溶込み量の最も少なかった1D（表6.4）の金属組織を示す。1Dではクロム硼化物（クロムボライド）の量が多くて長く成長しているのが認められ、角状をしたクロムの炭化物が析出しているのが特徴的に認められた。また、マトリックス（ α -Ni）の中で薄くエッチングされている部分はNi₃Si（ニッケル・シリサイド）の組織である。

図6.4は、標準弁座試験体S0合金肉盛部の、Fe溶込み量の最も少なかった3I（表6.4）の金属組織を示す。S0の組織も本質的にはD0と変わらないが、3Iでは粒状をしたボライドが分布しているのが認められ、角形をしたクロムの炭化物も少量認められた。また、マト

リックスの中に薄くエッチングされている部分はNi₃Siの組織である。

図6.5は、Fe量の少ないD0およびS0溶接部の断面に沿う硬さの分布を示したものである。硬さは1層目である基材との境界から1mmの位置では、基材溶け込みの影響で、やや硬さは低い。2mmの位置からD0およびS0合金自体の硬さに達し、その後は、硬さは、やや増加しながら2層目の表面の達している。弁座部として使用する基材から3.5mmの位置の硬さは、合金自体の硬さを示していた。

6.3.3 溶接条件に関する試験

表6.4は、基材から3.5mm位置の硬さとFe量を表6.2～表6.3の溶接条件と対応させてまとめたものである。図6.6(a)は、溶接を実施した試験体断面の中で、基材から3.5mmの位置の溶接部のFe量を溶接条件に対応させて示す。溶接電流を一定として粉末送給量を変化させた場合の肉盛部のFe量は、粉末送給量の増加とともに直線的に減少した。これは、粉末送給量が増加するとプラズマの熱量が粉末の溶融に消費され基材の溶込みが減少することによるものと考えられる。各試験体において、最もFe溶け込み量の少ないのは、弁体試験体においてD0合金を適用し溶接電流を150A、粉末送給量を43g/minとして4パスで溶接した場合で、全Fe量は10.7%となった。粉末中のFe量が5%であるので実質溶込み量は約6%である。弁座試験体ではS0合金を適用した標準弁座試験体では、溶接電流を160A、粉末送給量を43g/minとして4パスで溶接した場合で、全Fe量は、10.1%となった。粉末中のFe量が、2.53%であるので実質溶込み量は、約7.5%である。1.5倍弁座試験体に同じ溶接電流と粉末送給量で6パス溶接した場合では、全Fe量は7%となり、実質溶込み量は、4.5%である。

図6.6(b)はS0合金について溶接電流を180Aまたは160Aとして、標準弁座および1.5倍弁座に対して粉末送給量を変化させた肉盛溶接を行った場合のFe量の変化を示す。180Aの場合にも、

ほぼ粉末送給量に比例してF e量は減少した。しかし、180Aの場合は溶接電流が160Aの場合に比較して、同一粉末送給量に対してF e量は4～6%多くなった。

図6.7は粉末供給量を一定として、溶接電流を変化させた場合の溶接電流とF e量との関係を示す。弁体試験体では、D0合金の粉末送量を36g/minとして4パス溶接を行った場合、標準弁座試験体では、S0合金の粉末送給量を20g/minとして4パス溶接を行った場合、ならびに1.5倍弁座試験体では、6パス溶接を行った場合の溶接電流とF e量との関係である。粉末送給量が一定の場合には、溶接電流とF e溶込み量との間にはいずれも比例関係があり、溶接電流が増加するとF e溶込み量は増加した。これは、溶接電流に比例してプラズマの熱量が増加するため基材の溶込みが増加することを示している。

以上の結果から、粉末送給量Pと溶接速度Vとの比P/Vを一定とし、かつ、肉盛パス数を一定とした場合には、肉盛部基材の溶接部への溶け込みによるF e量の増加は、粉末送給量と溶接電流とによって定まることがわかる。

予熱及びパス間温度を、D0合金ではワレ防止の観点から873Kとし、S0合金では773Kとした場合の、肉盛部のF e量は次の実験式で、ほぼ表わせる。

1) D0合金弁体4パス2層の場合

$$F e = 0.3A - 0.68P - 9.8 + C \quad (2)$$

2) S0合金標準弁座4パス2層の場合

$$F e = 0.31A - 0.64P - 14.5 + C \quad (3)$$

3) S0合金1.5倍弁座6パス2層の場合

$$F e = 0.31A - 0.75P - 12.1 + C \quad (4)$$

ここに、

F e : 肉盛部のF e量 (Wt%) (基材より3.5mmの位置)

A : 電流値 (A)

P : 粉末送給量 (g/min)

C : 粉末中の F e 量 (W t %) (D O 合金 : 約 5 % ,
S O 合金 : 約 2 . 5 %)

また、図 6 . 8 ~ 図 6 . 1 0 に示すように、弁体試験体、標準弁座試験体ならびに 1 . 5 倍弁座試験体共に基材から 3 . 5 m m の位置の肉盛部の硬さは溶接条件によって定まるが、F e 量との間に相関関係があり、粉末送給量が増加するか、あるいは溶接電流が減少して F e 溶込み量が減少し肉盛部の F e 量が少なくなると硬さは高くなる。

しかし、各試験体共に、肉盛部の硬さは肉盛溶接部の位置によってバラツキ、内周や中央部に比して外周部で低い値を示した。この主な原因は、内周や中央部に比して外周部の溶接周速度が速くなり単位当たりの粉末送給量が少なくなるためと考えられる。このことは弁座試験体において、1 . 5 倍試験体の方が標準試験体に比して F e 量の多い場合に外周部の硬さの低下が大きいことから推定される。

弁体試験体については、その他の原因として外周部では溶接熱量が他部分に伝熱されずに肉盛部に集中することが考えられる。しかしながら、この溶接位置での硬度差は F e 溶込み量が減少すると各試験体共に、小さくなった。

本溶接試験の結果から、P T A 溶接において基材からの希釈を出来るだけ少なくして、しかも健全な溶接肉盛部を得るために以下の溶接条件を選定した。

D O 合金については、前述した新弁座材と組み合わせた摺動試験の結果、良好な摺動性が得られる硬さは 5 3 0 H v 以上が必要なことが判明しているので、この値を上回り、かつ、最高硬さを 6 1 5 H v 程度として、硬度が高くなり過ぎて溶接ワレの生じない範囲に硬さが納まるように溶接条件を選定する。

S O 合金については、新弁座材料を溶接する条件を設定することを目的として、F e 量が 3 % となるように選定した。すなわち、新弁座材料は、S O 合金よりも更に延靱性が大きく溶接ワレが生じ難く、かつ、新弁座材料 (F e 含有量 4 0 %) の摺動性を良好に維持するためには、含有 F e 量を $4 1 . 5 \pm 1 . 5$ % にする必要があることが判明しているの

でFeの溶込みは出来るだけ低くなるようにする。

従って、各合金の溶接条件は表6. 5のように定めた。

6. 4 新弁座材料に関する溶接施工確認試験結果

6. 4. 1 弁座試験体およびPTA粉末

弁座試験体は、図6. 1に示した標準弁座形状を用い、新弁座材料（S2合金）のPTA粉末の化学成分は表6. 1に示すとおりである。

6. 4. 2 溶接条件の設定

新弁座材の溶接条件は、基本的に表6. 5のS0合金の溶接条件に従うものとしたが、PTA溶接装置のウイーピング幅を内外周の余盛を5mmとした肉盛幅（40mm）に一致させ、2パスによる2層肉盛溶接を採用し溶接条件の単純化を計った。

また、S0合金の肉盛厚さが、5mmの計画値に対して肉盛厚さに余裕があったところから、式（1）の比重： ρ として $\rho = 8 \times 10^{-3} \text{ g/mm}^3$ を採用することにし、計算が容易に行えるようにして溶接条件の設定を行った。

この場合には、式（1）に、 ρ 、W、TおよびPとして以下の値を代入することによって溶接速度Vは、62. 5mm/minとなる。

比重	$\rho : 8 \times 10^{-3} \text{ g/mm}^3$
ウイーピング幅	W : 40mm
肉盛厚さ	T : 2. 5/mm（全肉盛厚さ：5mm）
パス数	2
粉末送給量	P = 50 g/min

従って、粉末送給量と溶接速度の比： $P/V = 0. 8$ となり溶接試験で採用した値：0. 45より大きくなったが、これは基材の溶け込みを抑制したためである。新弁座材に関する具体的な溶接条件は同じく表6. 5に示したようになった。

6. 4. 3 溶接試験結果および考察

1) 溶接部の外観および加工面の液体浸透試験結果

図 6. 1 1 に弁座試験体に肉盛溶接を行った外観状態を示す。

肉盛溶接部を弁座形状に加工し，加工面の液体浸透試験を行い，新弁座材料の溶接部には欠陥がないことを確認した。

2) 金属組織

図 6. 1 2 は肉盛溶接を行った試験体の S 2 合金の金属組織である。新弁座材料の組織は，Ni－Fe－Cr のマトリックスの中に棒状および粒状の Cr－ボライドおよび Cr を主体とする複炭化物が網目状に析出した均質な組織をしており，その他に Ni₃Si（ニッケル・シリサイド）が分布していた。

3) Fe 溶込み量と硬さ分布

肉盛溶接を行った試験体を弁座形状に加工する直前の弁座面から分析サンプルを加工して Fe 量を分析した結果，全 Fe 量は 44. 7 % であり，Fe の溶込みは 4. 7 % であって目標値の 3 % に対して，やや高くなった。図 6. 1 3 は断面上の硬さ分布を示す。硬さは基材から 3. 5 mm の位置では 300 HV を示しており目標値に達していた。

以上の試験結果から、新弁座材料の溶接条件として S 0 合金について得られた条件をそのまま適用しても，ほぼ期待通りの肉盛溶接が行えることが判明した。

6. 5 結言

弁体試験体および弁座試験体に対する既存の Ni 合金ならびに弁座試験体に新弁座材料である合金を適用した肉盛溶接試験を実施した結果，以下の結論が得られた。

- 1) P T A 溶接において，粉末送給量と溶接速度との比を一定とし肉盛パス数を一定とした試験を行い，この場合の肉盛部の基材からの希釈は粉末送給量と溶接電流によって定まることを明らかにした。

- 2) F e 溶込み量が減少すると肉盛部の硬さは高くなり合金自体の硬さを示すようになった。また、肉盛部の内外周の硬さの差異はF e 溶込み量が減少すると小さくなった。
- 3) 試験結果を基にして、D 0 合金を弁体に肉盛材料として用い新弁座材料を弁座に用いる場合に良好な摺動性が得られ、かつ、溶接ワレの生じない硬さの範囲である5 3 0 ~ 6 1 5 H V になるようなD 0 合金の溶接条件を定めた。
- 4) S 0 合金の溶接条件を基準として、新弁座材料のS 2 合金の弁座試験体の溶接条件を定めた。この条件では、D 0 合金と組み合わせた場合に摺動性の良好な、F e 量4 1 . 5 ± 1 . 5 % の上限値をやや上回った。

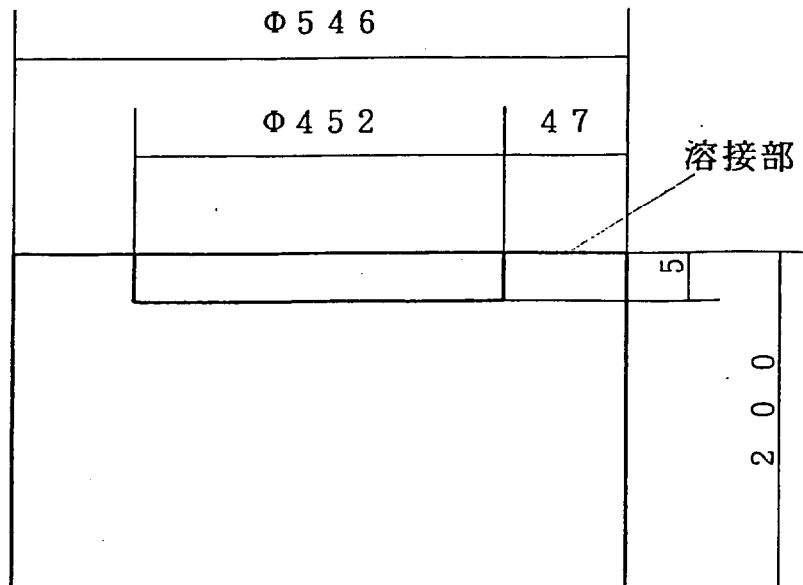
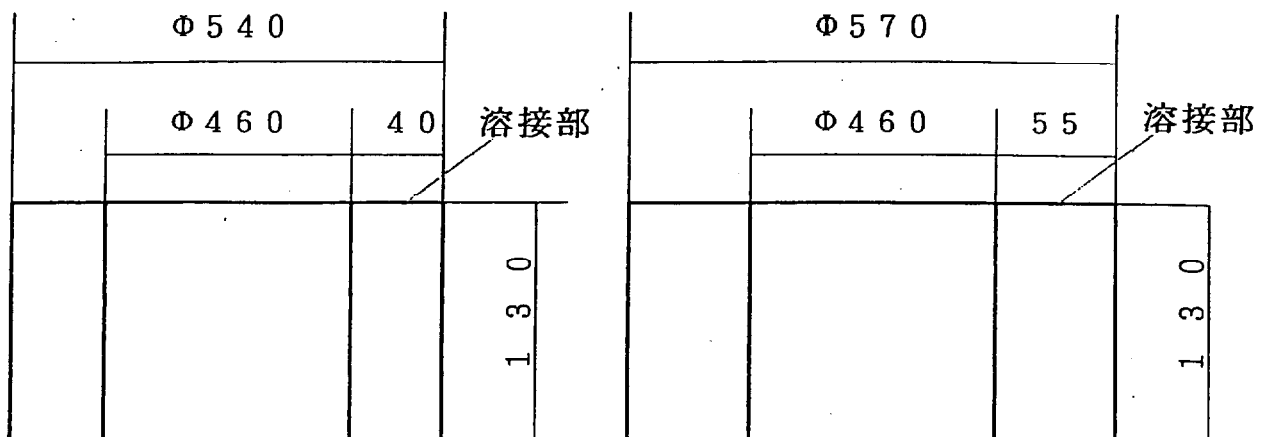


図 6. 1 弁体試験体の形状寸法



標準弁座試験体 (Seat a)

1.5倍弁座試験体 (Seat b)

図 6. 2 弁座試験体の形状寸法

図 6. 1 試験体

表 6. 1 P T A 用溶接材料

Grade	Chemical composition Wt%							
	C	Si	Cr	B	Fe	W	Sn	Ni
D0	0.24	6.99	17.5	0.91	5.0	1.16	0.70	Bal
S0	0.97	5.34	9.90	0.50	2.53	2.11	—	Bal
S2	0.71	4.39	9.79	0.23	40.4	1.60	—	Bal

表 6. 2 溶接条件 (溶接電流一定)

Specimen	welding current A	Test No.	weldindg velocity mm/Min	powder supply rate g/Min	waving width mm	pass Num.
Disc	150	1A	41.6	22.0	30	4
		1B	54.8	29.0		
		1C	68.0	36.0		
		1D	81.3	43.0		
Seat :a	180	3A	33.3	15.0	27	4
		3B	44.4	20.0		
		3C	55.5	25.0		
		3D	66.6	30.0		
Seat :b	180	5A	38.8	16.0	27	6
		5B	50.9	21.0		
		5C	63.0	26.0		
		5D	75.1	31.0		
Seat :a	160	3F	55.6	25.0	27	4
		3G	68.9	31.0		
		3H	82.0	37.0		
		3I	95.6	43.0		
Seat:b	160	5F	60.6	25.0	27	6
		5G	75.2	31.0		
		5H	89.8	37.0		
		5I	104.4	43.0		

* 溶接電圧: 35V , ** 溶接層数:2

*** 予熱温度: 弁体 873K, 弁座 773K

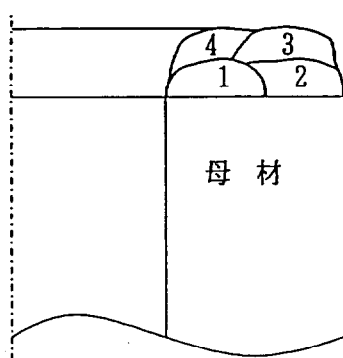
表 6. 3 溶接条件 (粉末供給量一定)

Specimen	Test No.	welding current A	welding velocity mm/Min	powder supply rate g/Min	waving width mm	pass Num.
Disc	2A	140	68.0	36.0	30	4
	2B	150				
	2C	160				
	2D	170				
Seat:a	4A	140	44.4	20.0	27	4
	4B	160				
	4C	180				
	4D	200				
Seat:b	6A	140	50.9	21.0	27	6
	6B	160				
	6C	180				
	6D	200				

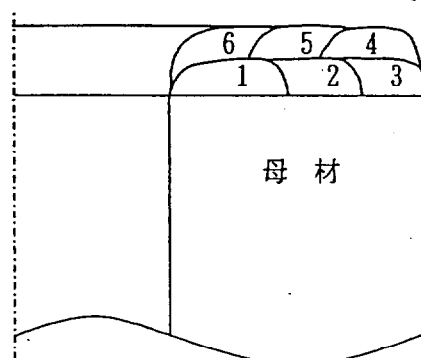
* 溶接電圧:35V ** 溶接層数:2

*** 予熱温度: 弁体 873K , 弁座 773K

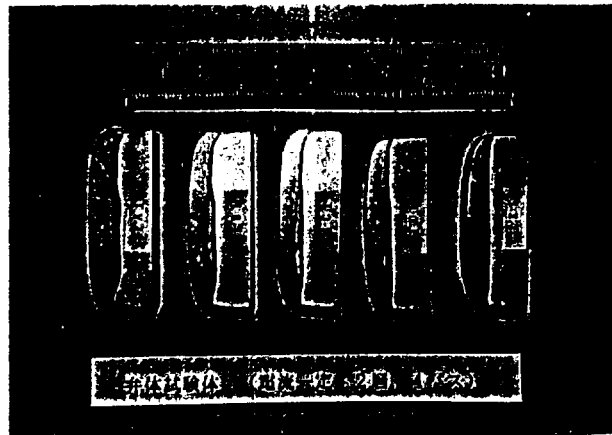
積層順序



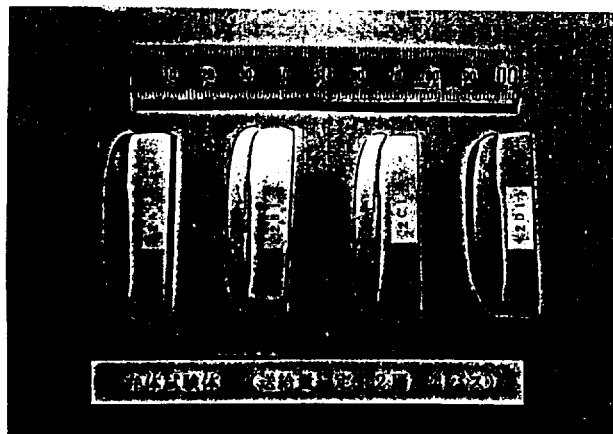
弁体試験体
標準弁座試験体



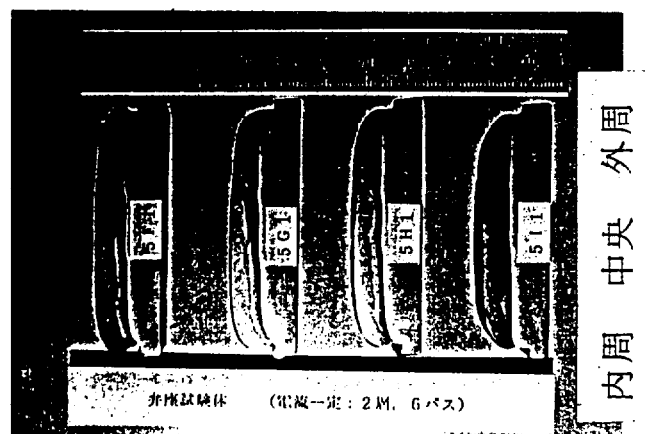
1. 5倍弁座試験体



電流 : 150 A → 粉末量 : 大



粉末量 : 36g/Min → 電流 : 大



電流 : 160 A → 粉末量 : 大

図 6. 2 溶接部のマクロ組織

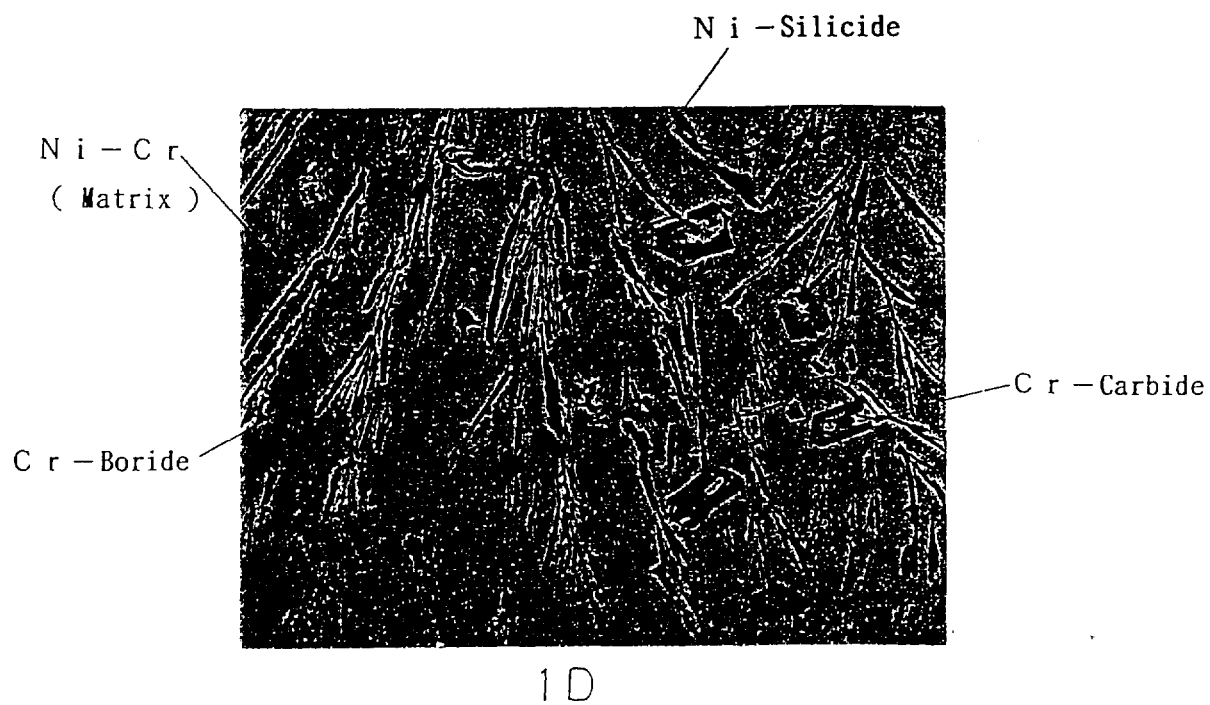


図6. 3 弁体に適用するD0合金の金属組織

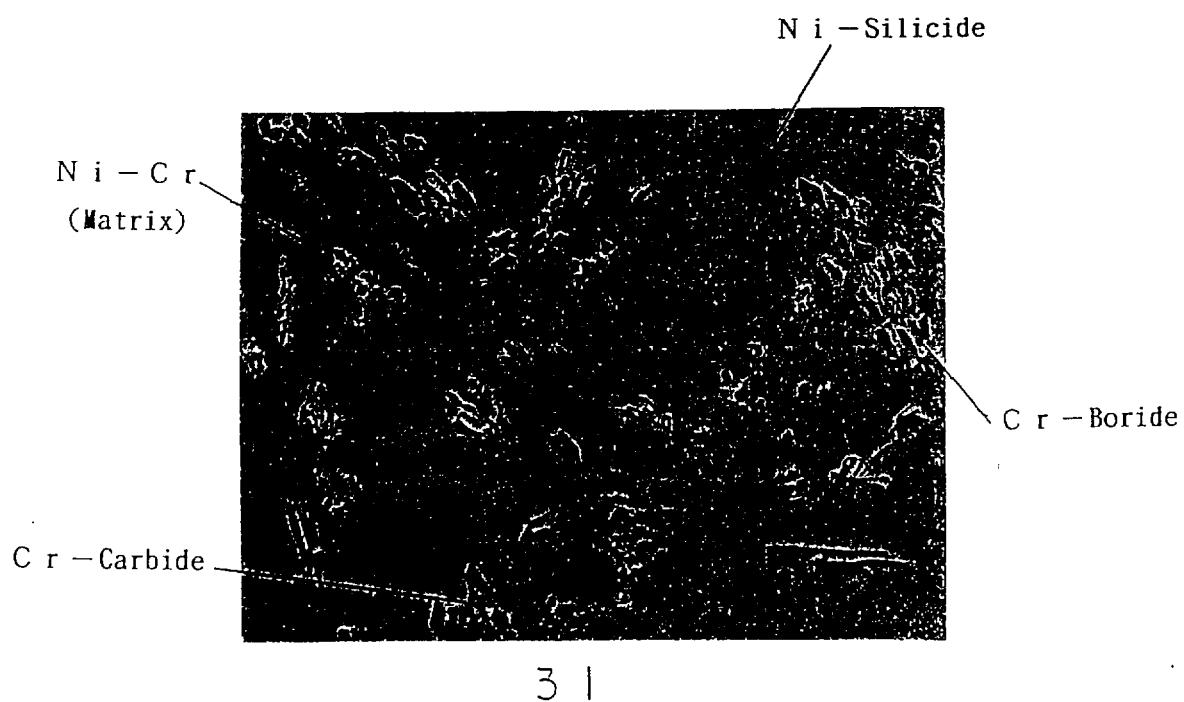


図6. 4 弁座に適用するS0合金の金属組織

村上試薬 エッチング

0.04 mm

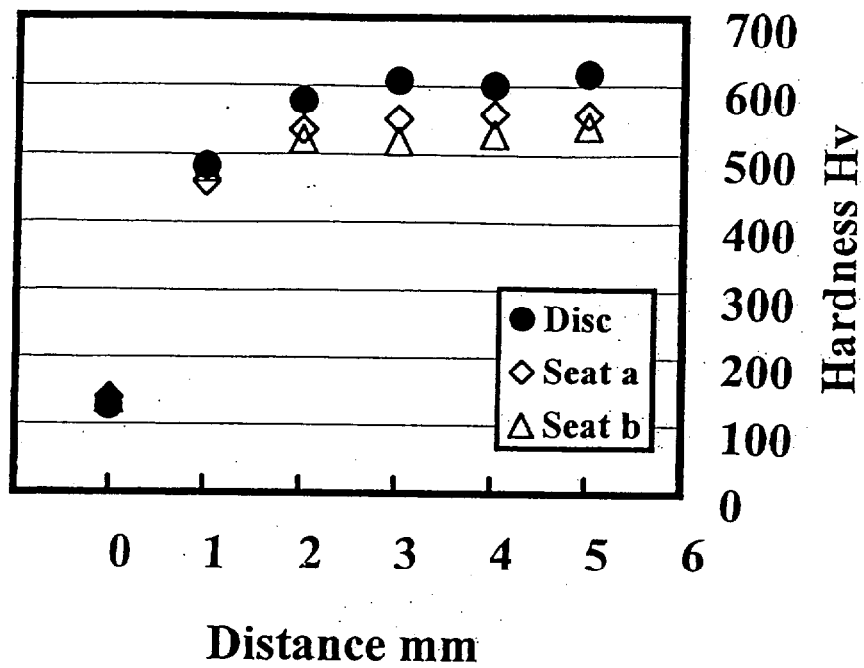
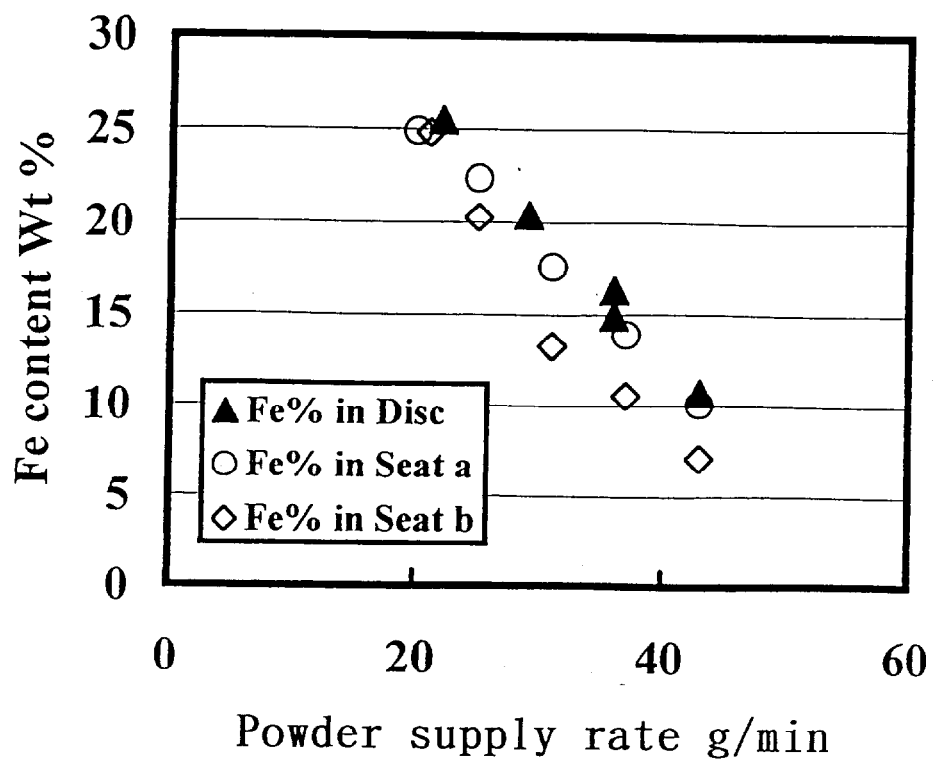



図6. 5 弁体および弁座試験体の断面硬さ
(F e 量 : 1 0 % 以下)

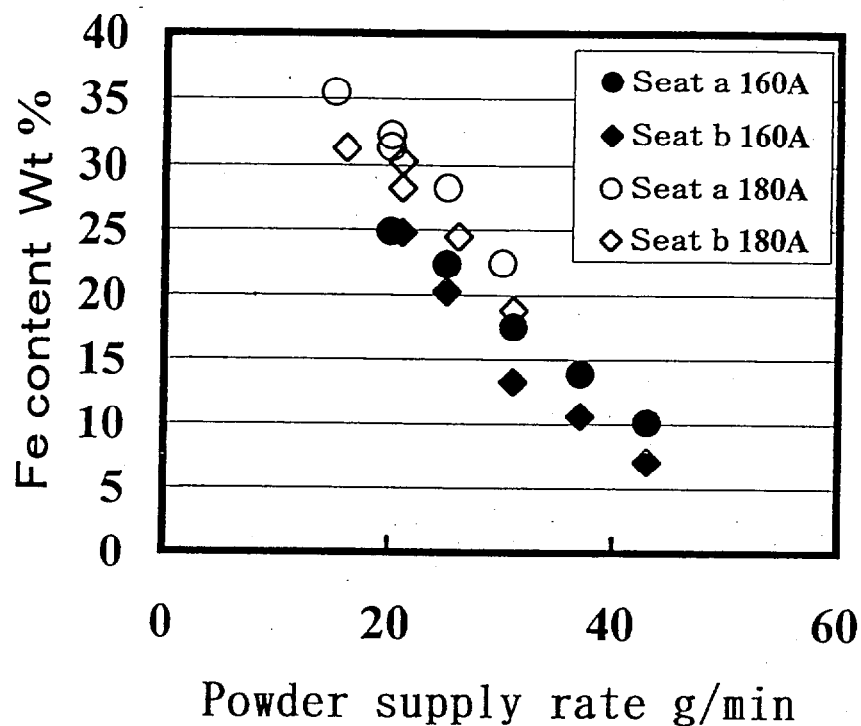
表 6. 4 溶接試験結果

Speci -men	Test No.	Hardness			Fe Wt%	Speci -men	Test No.	Hardness			Fe Wt%
		Hv						Hv			
		I	M	O				I	M	O	
Disc	1A	457	462	390	25.5	Disc	2A	566	573	522	13.5
	1B	539	531	455	20.4		2B	585	563	503	16.3
	1C	582	589	539	14.9		2C	534	573	473	17.9
	1D	610	620	586	10.7		2D	514	505	415	22.6
Seat:a	3A	288	294	234	35.5	Seat:a	4A	453	415	433	17.9
	3B	325	332	252	32.3		4B	396	396	290	24.9
	3C	380	380	266	28.3		4C	290	302	287	31.4
	3D	425	423	401	22.5		4D	228	250	254	36.6
Seat:b	5A	254	320	230	31.3	Seat:b	6A	464	464	436	16.9
	5B	283	317	261	28.3		6B	411	402	363	24.8
	5C	405	403	327	24.5		6C	351	342	262	30.3
	5D	446	411	417	18.9		6D	292	284	237	35.7
Seat:a	3F	483	478	438	22.4	I : 内周部 M : 中央部 O : 外周部					
	3G	522	491	486	17.6						
	3H	520	500	483	13.9						
	3I	554	557	557	10.1						
Seat:b	5F	400	481	411	20.3						
	5G	496	511	464	13.3						
	5H	484	519	483	10.6						
	5I	528	530	517	7.1						

I : 内周部
M : 中央部
O : 外周部



(a) 弁体試験体の溶接電流：150 A
弁座試験体の溶接電流：160 A



(b) 弁座試験体の溶接電流：160 Aと180 Aの比較

図6. 6 弁体および弁座試験体 (Seat a, b) の粉末送給量による Fe 溶込量の変化 (電流一定)

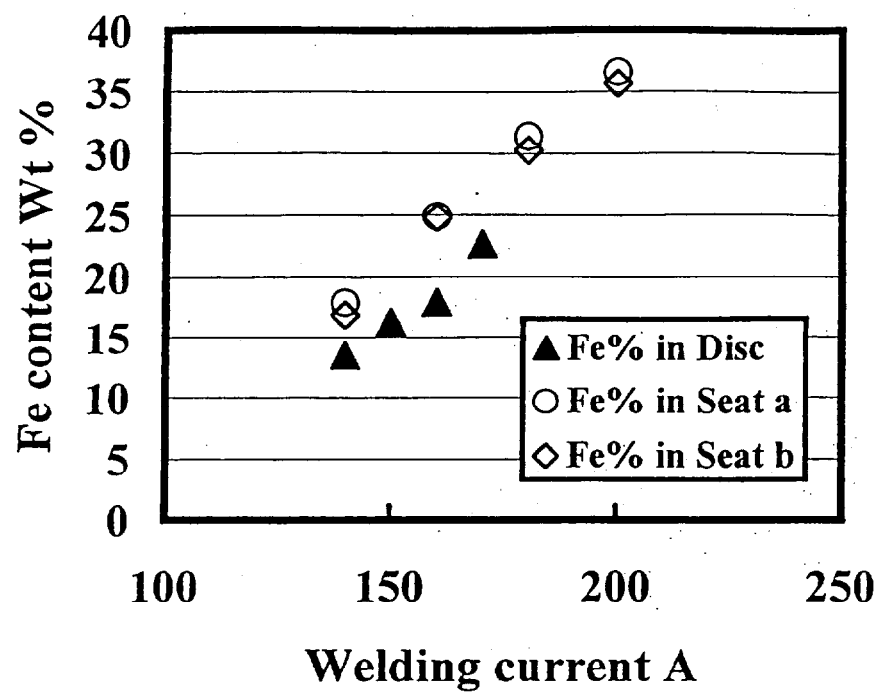


図6. 7 溶接電流による F e 溶込量の変化

弁体試験体の粉末送給量：36 g / M i n

弁座試験体の粉末送給量：20 g / M i n

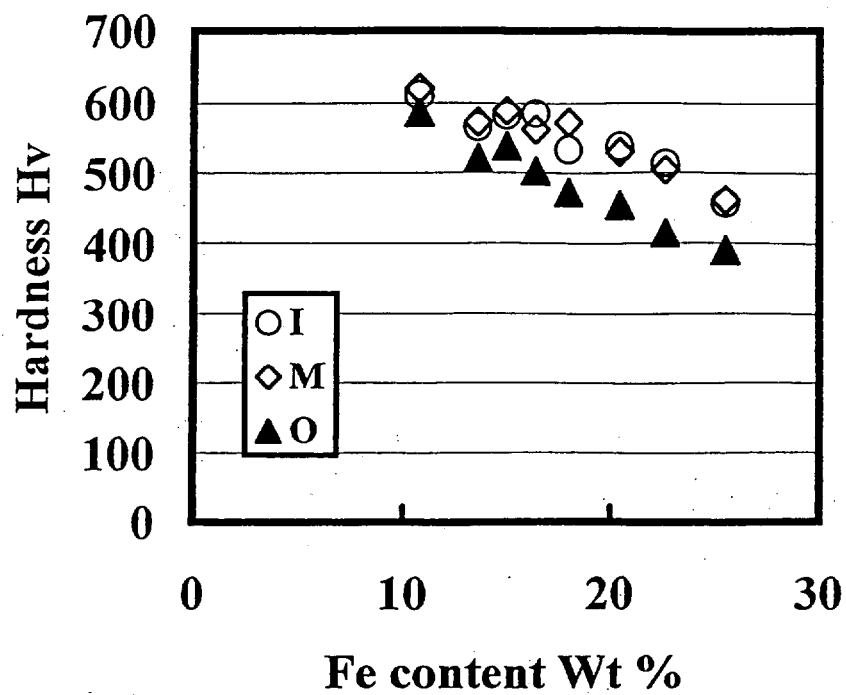


図6. 8 弁体試験体のF e 溶込量と硬さとの関係

I : 内周部, M : 中央部, O : 外周部

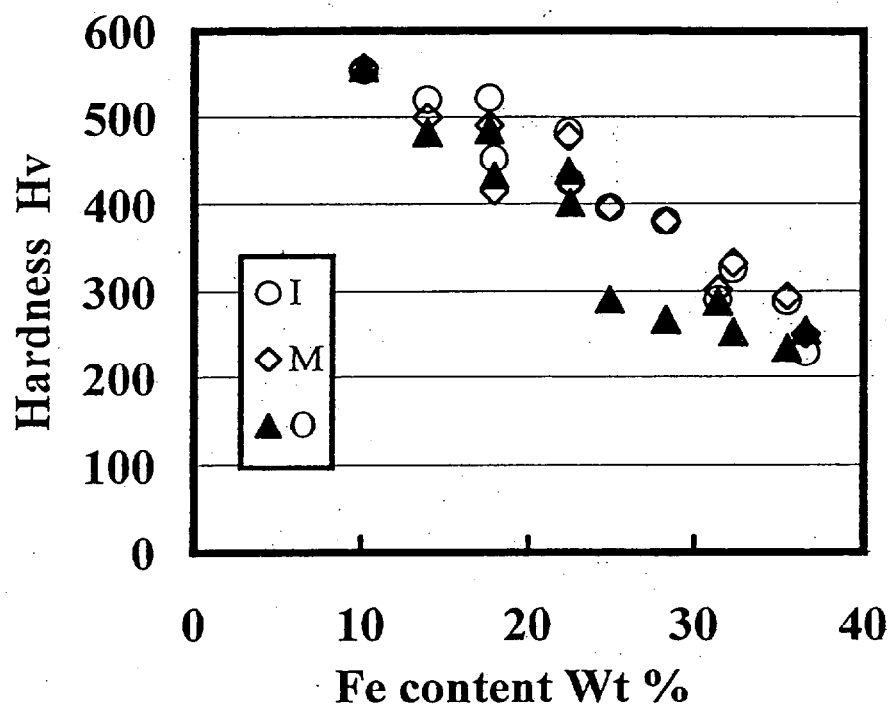


図6. 9 標準弁座試験体のF e 溶込量と硬さとの関係

I : 内周部, M : 中央部, O : 外周部

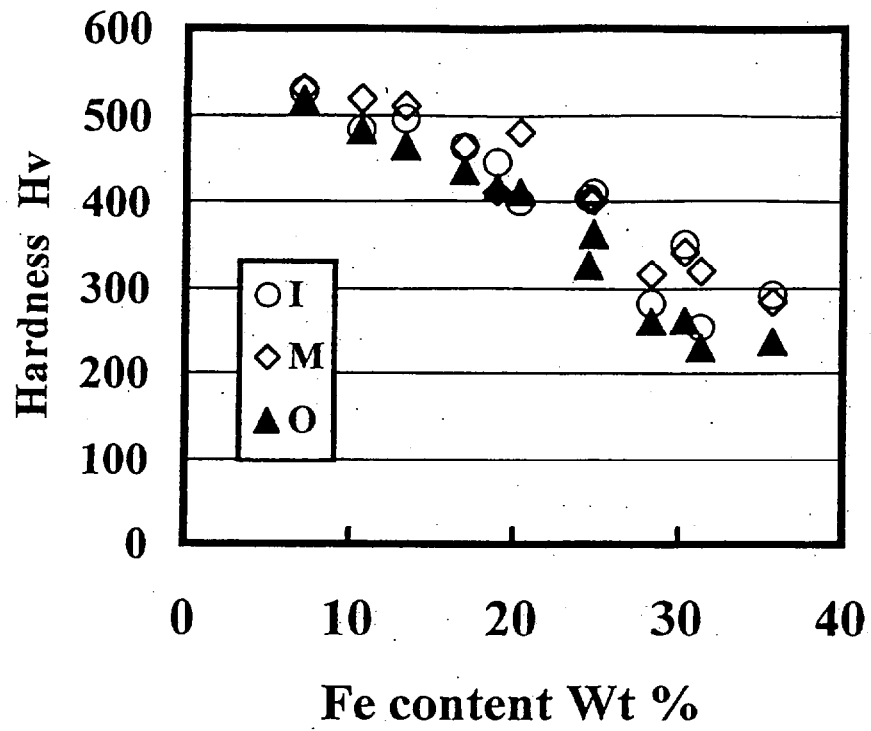
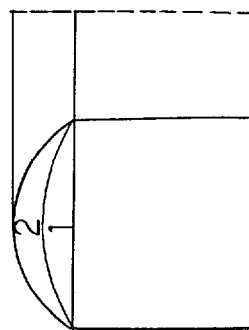


図6. 10 1. 5倍弁座試験体のFe溶込量と硬さとの関係

I : 内周部, M : 中央部, O : 外周部

表 6. 5 各合金材料の P T A 溶接条件

合金の種類	D 0	S 0	S 0	S 2
使用対象	弁体	標準弁座	1. 5 倍弁座	標準弁座
溶接条件	予熱温度 K	8 7 3	7 7 3	7 7 3
	パス数	4	4	2 *
	層数	2	2	2
	全肉盛厚さ mm	5	5	5
	溶接電流 A	1 5 0	1 6 0	1 6 0
	粉末送給量 g / m i n	4 1	5 0	5 0
	目標 F e 溶込量 W t %	7	3	3
	目標全 F e 量 W t %	1 2	5. 6	4 3
目標硬さ HV	5 3 0 ~ 6 1 5	5 5 0	5 5 0	3 0 0



* S 2 積層方法

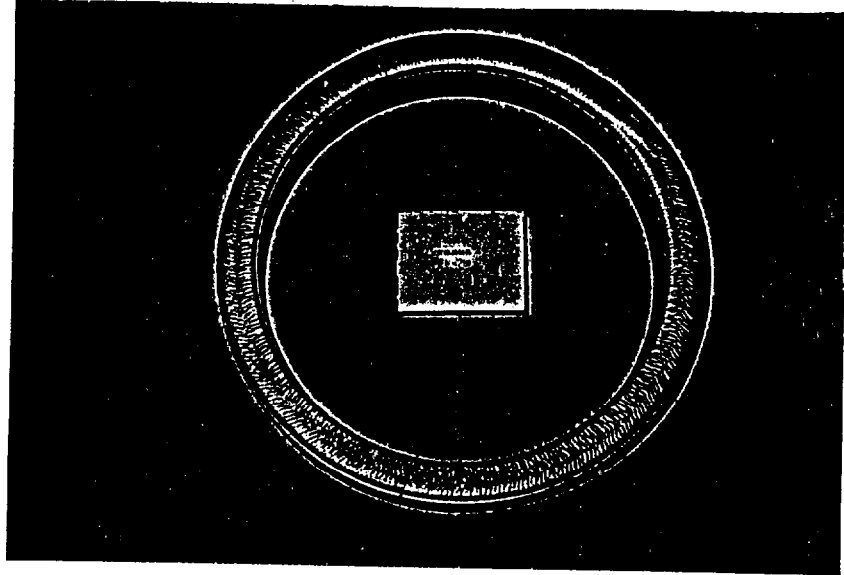


図6. 1 1 新弁座材料：S 2 合金溶接部の外観状態

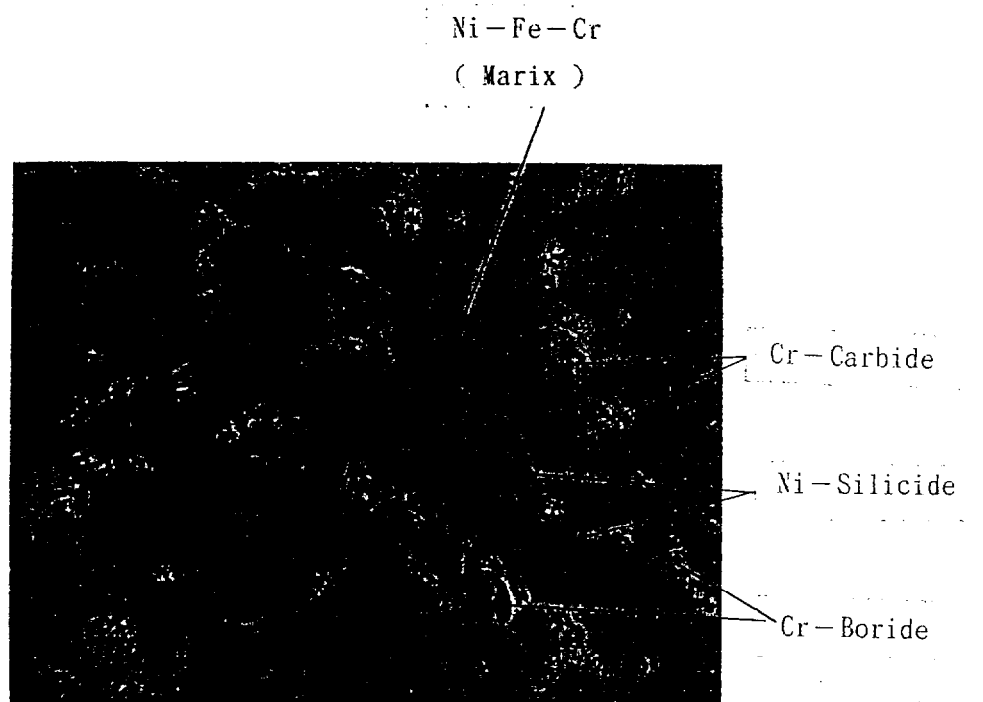


図6. 1 2 新弁座材料：S 2 合金溶接部の金属組織

村上試薬 エッチング

0. 0 4 m m



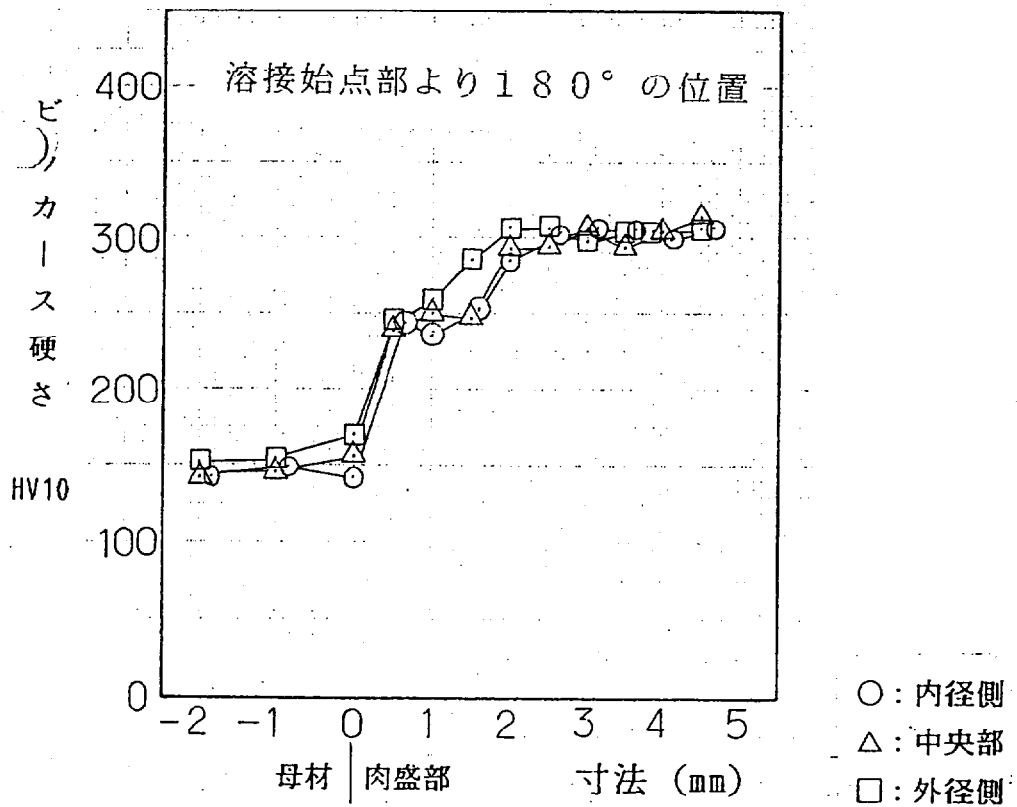
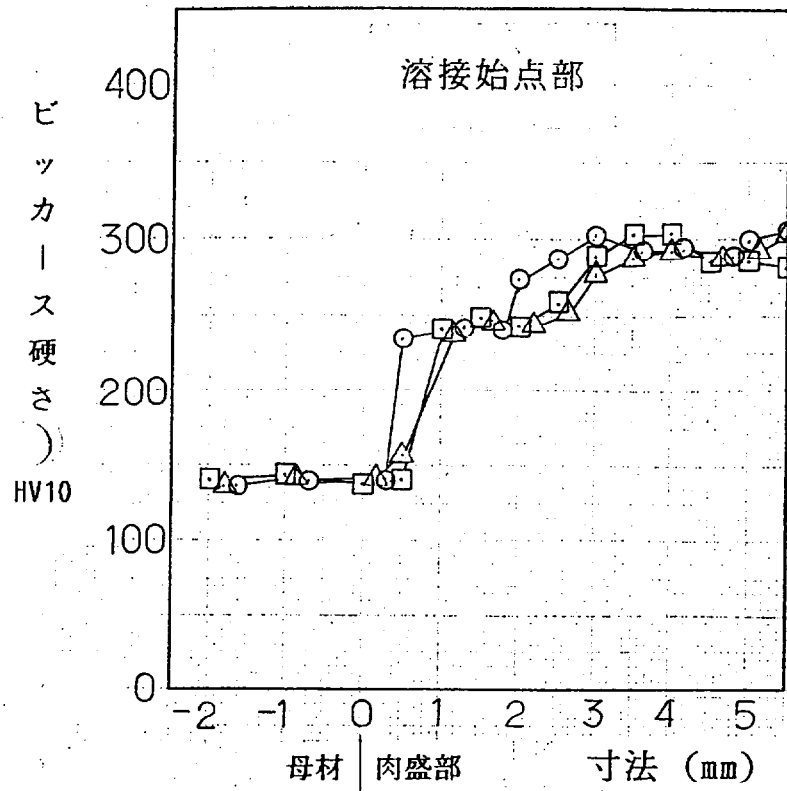


図6. 13 新弁座材料：S 2合金溶接部の断面硬さ
(新弁座材：2層2パス)

第7章 C o フリー弁による摺動性確認試験

7. 1 緒言

前章では，C o フリーの摺動性に優れた新しい弁座材料 S 2 を開発し，この材料の適正な P T A 溶接条件を確立した。本章では，これらの弁座材料を実弁に適用した場合の摺動試験を行い，実弁としての適用性を確認した。

試験対象弁は，口径 3 0 0 A，圧力級 9 0 0 L B の電動 W G（ウェジ・ゲート）弁である。ここで，3 0 0 A の摺動試験は大口径である 6 0 0 A 弁を想定した条件下で行い，試験結果から大口径弁の弁座材料の健全性を評価することにした。

摺動試験は，2 9 3 K および 5 4 8 K の室温および高温高圧水中での摺動試験を行った。

なお，本試験では，弁座材料として既存材料である S 0 合金を弁座，D 0 合金を弁体に適用したものの 5 4 8 K での試験も実施し，本研究で開発した S 2 合金を弁座，D 0 合金を弁体に適用した弁と同一条件で摺動特性を比較した。

7. 2 試験方法

7. 2. 1 供試弁

図 7. 1 は，供試弁の形状寸法を示す。図 7. 2 は，供試弁の弁体および弁座の形状寸法を示す。供試弁は，弁型式：電動 W G 弁，口径：3 0 0 A の圧力級：9 0 0 L B（設計圧力：1 0. 0 M P a，設計温度：5 7 3 K）の弁である。供試弁の弁体側材料は D 0 合金とし，弁座材料は，既存材料と開発した弁座材料を適用するものの 2 ケースとした。材料の組合わせを以下に示す。

	弁体側材料	弁座側材料
ケース 1	D 0	S 0（既存材料）
ケース 2	D 0	S 2（新規開発材料）

弁体および弁座の摺動面は，それぞれ前章で示した P T A 溶接条件で

肉盛溶接し，その後，通常の方法に従って製作した。

7. 2. 2 評価項目

評価項目としては，以下の各項とした。

- (1) 試験前の室温状態での弁座部の漏れ量
- (2) 差圧負荷状態での摺動試験（室温および高温）
- (3) 試験後の室温状態での弁座部の漏れ量
- (4) 弁を分解して弁体と弁座の摺動面の観察

7. 2. 3 試験条件

供試弁の摺動試験条件は，600 A弁の作動特性を模擬する試験条件を用いた。600 A弁の作動特性に影響する要因には，弁の構造，使用温度，弁座の面圧ならびに摺動距離が考えられる。600 A弁は高温で1例として，560 Kで使用されるが，使用圧力は，室温では，差圧8.62 MPa，高温では，弁の入口（以下では1次圧と称す）と出口（以下では2次圧と称す）間の差圧は7.35 MPaであり，この場合の弁座の平均面圧は最小値36.3 MPa（弁全閉時），最大値88.3 MPa（弁全開直前）である。

この条件を300 Aで模擬するためには，弁の構造は300 A弁と600 A弁では同一であるため，弁座面圧と全摺動距離を600 A弁と同一となるように条件を設定した。

(a) 差圧条件

600 A弁の面圧を300 A弁で得るためには室温では，300 A弁試験は9.81 MPaが必要であり，高温では差圧を8.23 MPaとする必要がある。

しかし，600 A弁の使用温度560 Kを300 A弁で再現するには，高温水循環装置側からの制約を受けるので，300 A弁の試験では温度を548 Kに下げざるを得なかった。

また，300 Aの高温摺動試験は，2次圧力を試験温度の飽和圧力（5.98 MPa）より高くしておかないと，2次側で試験水の沸騰が生じる。

以上のことを考慮して、試験条件は次のようにした。すなわち 1 次圧は 15.2 MPa, 2 次圧は 7.0 MPa, 差圧 8.2 MPa, 試験温度は 548 K である。

(b) 開閉回数

次に、弁の開閉回数は、600 A 弁は使用寿命中に、約 50 回の開閉が行なわれると予想される。これは、原子力発電所の給水系の仕切弁は、頻繁に開閉されるような使用条件になく、ほぼ、1 年間に 1 回の開閉が行われる。これに試運転時の開閉作動を加えると原子力発電所ならびに弁の寿命 40 年間の開閉作動数は、50 回を見込んでおけばよいことになる。

600 A 弁の 1 回当たりの摺動距離は、22.5 mm であるのに対して 300 A 弁では 13.6 mm である。従って、600 A 弁の 50 回開閉での摺動距離は最大で 1125 mm ($22.5 \text{ mm} \times 50$) となり、この摺動距離動に相当する 300 A 弁の摺動回数は 83 回である。しかし、ケース 2 の新弁座材を使用した弁での摺動試験では、室温水中で 100 回、高温水中で 105 回まで連続して試験した。なお、弁の 1 回当たりの摺動距離を同一とすることは出来なかった。

7. 2. 4 摺動試験方法

室温での 300 A 弁の摺動試験は、通常弁の検査と同様に次の手順で実施した。

弁内を満水とした状態で操作機により供試弁を全閉し、弁の 1 次側（上流側）から 8.62 MPa の試験圧力を加え、先ず試験前の弁座の漏洩量を計測した。（試験前の漏れ量）

試験前の漏洩量が許容値内 ($2 \text{ ml} / 3.6 \text{ ks} / 25 \text{ mm}$) にあることを確認して後に、内圧 0 での作動 3 回、内圧（全圧）8.62 MPa での作動 3 回、弁の 1 次側から 8.62 MPa の試験圧力を加えた状態で作動 3 回の計 9 回弁の開閉操作を繰り返して作動状態が良好なことを確認した。

この通常弁に対して行う作動確認が終了して後に、ケース 1 では高温

摺動試験を行った。ケース2では、差圧9.81MPaで100回までの室溫水中での摺動試験を行い、その後、弁座面の再摺合わせを行ってから、同一弁を用いて、高温摺動試験を行った。

図7.3は300A弁の高温試験装置を、また、図7.4は試験状況を示す。

高温摺動試験では、作動状態が良好なことを確認した後、弁をヒータで加熱すると同時に高温水発生循環装置を運転し弁と装置間で水を循環させ温度と圧力を高めていき、温度が548K、圧力が15.2MPaになるようにした。この状態で供試弁を全閉し、2次側の圧力調節弁を開いて2次側の圧力を7.00MPaとし、弁の前後に8.2MPaの差圧を付けた状態で弁を全開させる操作をケース1では18回（漏洩が生じたため）、ケース2では105回まで繰り返した。

すべての摺動試験終了後は、弁を室溫まで冷却し室溫水で8.62MPaの差圧を付けて弁座部からの漏洩量を測定した。（試験後の漏れ量）

その後、弁を分解し弁体と弁座の摺動面の状態を調査した。

7.3 摺動試験結果

7.3.1 既存材料を弁座に適用した場合（ケース1）

既存材料を弁体（D0合金）、弁座（S0合金）に適用した弁では、高温摺動試験のみ行ったが、18回の開閉操作で弁座から漏洩し、弁の前後に差圧を付けることができなくなり、摺動試験を中止した。

図7.5は摺動試験を中止した時点での弁体と弁座面の摺動面を示す。弁体の摺動面に最大5.5μmRaの深いかじり傷が発生していた。

7.3.2 開発した弁座材料を弁座に適用した場合（ケース2）

1) 室溫水中での試験

図7.6は室溫水中での100回摺動後の弁体と弁座の摺動面の状況および粗さの測定結果を示す。表7.1は評価結果である。漏洩量は、0.83ml/3.6ks/25mmで極めて少なく、摺動面の粗さも弁体0.06~0.49μmRa、弁座0.06~0.35μmRa

と小さく良好な試験結果を示した。

2) 548 K 高温水中での試験

図 7. 7 は 543 K 高温水での 105 回摺動後の弁体と弁座の摺動面の状況および粗さの測定結果を示す。表 7. 2 は評価結果である。漏洩量は、 $5.25 \text{ ml} / 3.6 \text{ ks} / 25 \text{ mm}$ であり、摺動面の粗さは、弁体 $0.06 \sim 0.53 \mu \text{m Ra}$ 、弁座 $0.08 \sim 1.2 \mu \text{m Ra}$ と小さく良好な試験結果を示した。

第 5 章で弁座材料開発の際に採用した試験結果の評価基準は、100 回摺動後の弁体の粗さが $1 \mu \text{m Ra}$ 以下の場合を良好、 $1 \sim 2 \mu \text{m Ra}$ の場合を実用可としており、漏洩量については、 $10 \text{ ml} / 3.6 \text{ ks} / 25 \text{ mm}$ 以下であることを条件としているが、この評価基準と比較しても良好な結果を示した。

7. 4 結言

新たに開発した Co フリー弁座材料を電動 WG 弁、900 LB 級の 300 A 弁の弁座に用いて大口径弁 600 A の使用状態を模擬した摺動試験条件で、室温水および高温水中で摺動試験を行った。その結果、次の試験結果が得られた。

- 1) 既存材料を適用した 300 A 弁では、548 K の高温摺動試験で摺動 18 回で漏洩量が多くなり、実用性がないことが判明した。
- 2) 開発した弁座材料を適用した 300 A 弁では、室温水および 548 高温水での摺動試験でかじり傷もなく漏洩量も少なく良好な摺動性を示した。

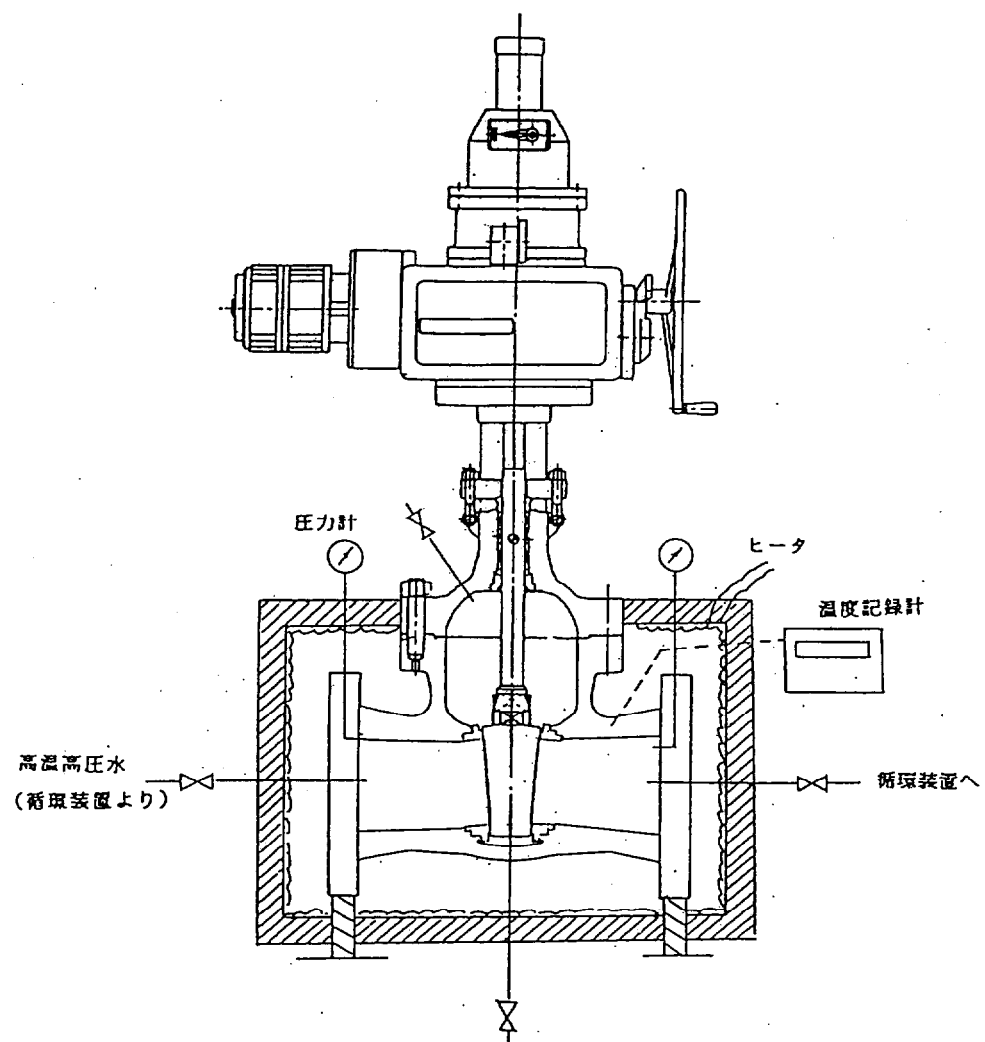


図 7. 3 高温試験装置

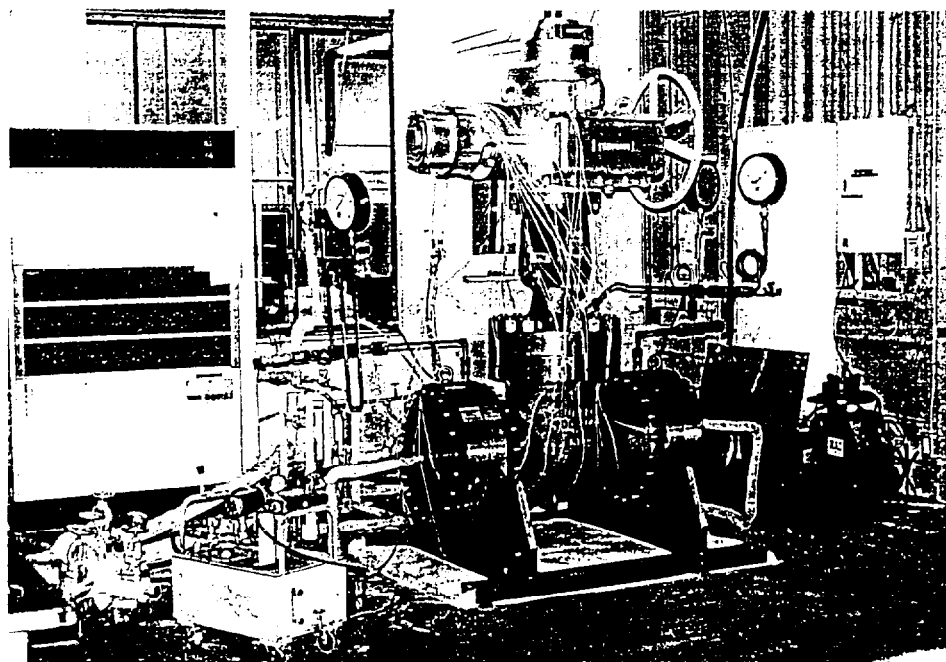
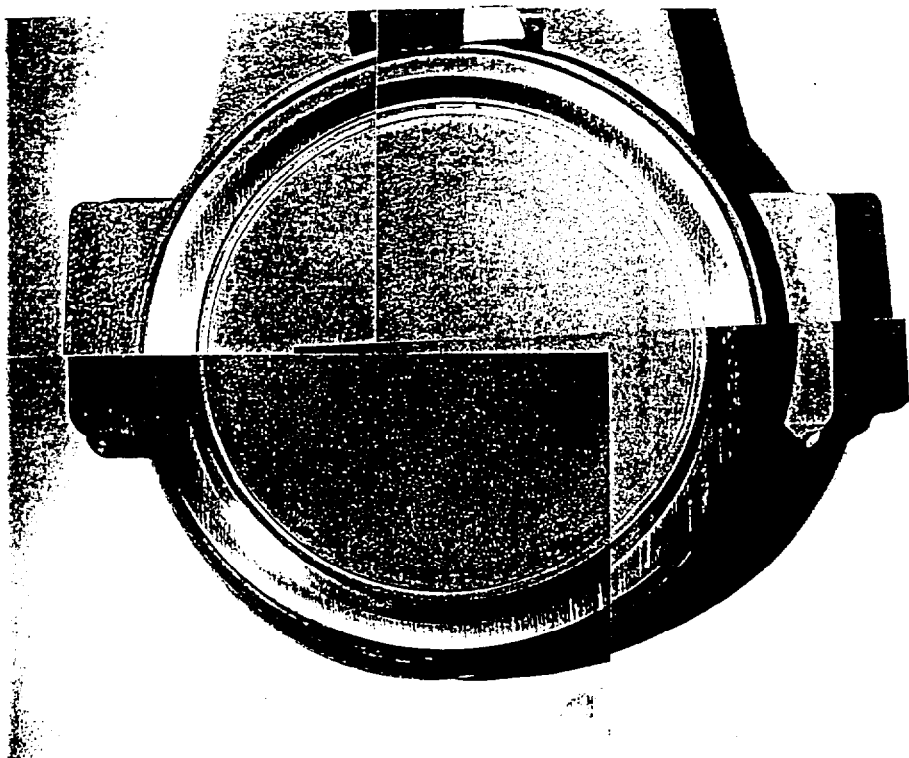
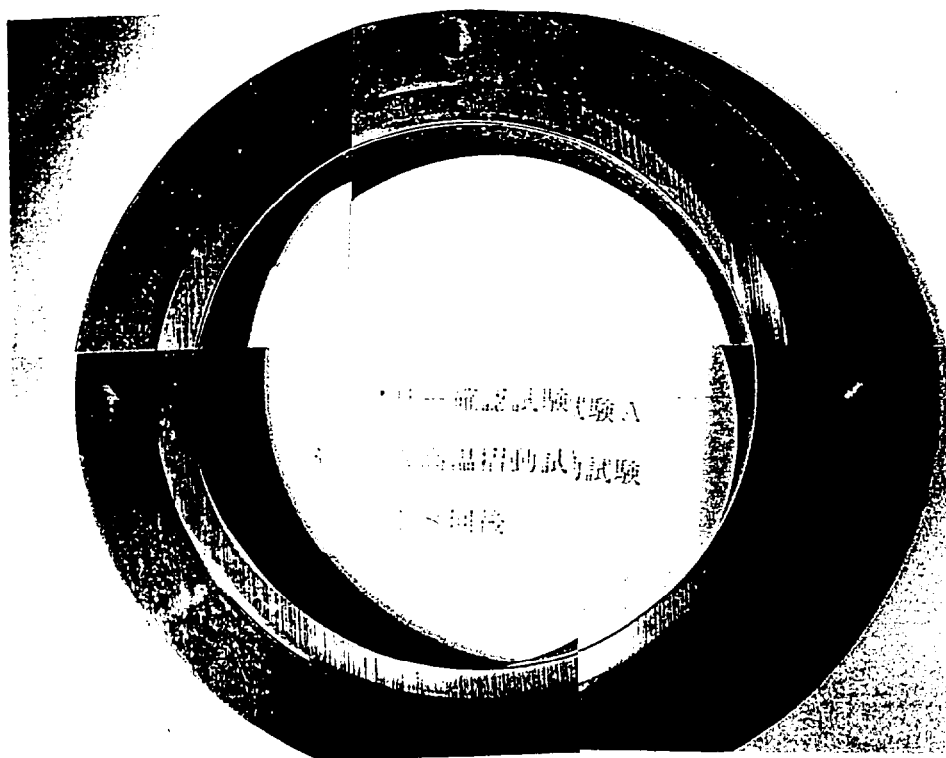


図 7. 4 高温摺動試験状況

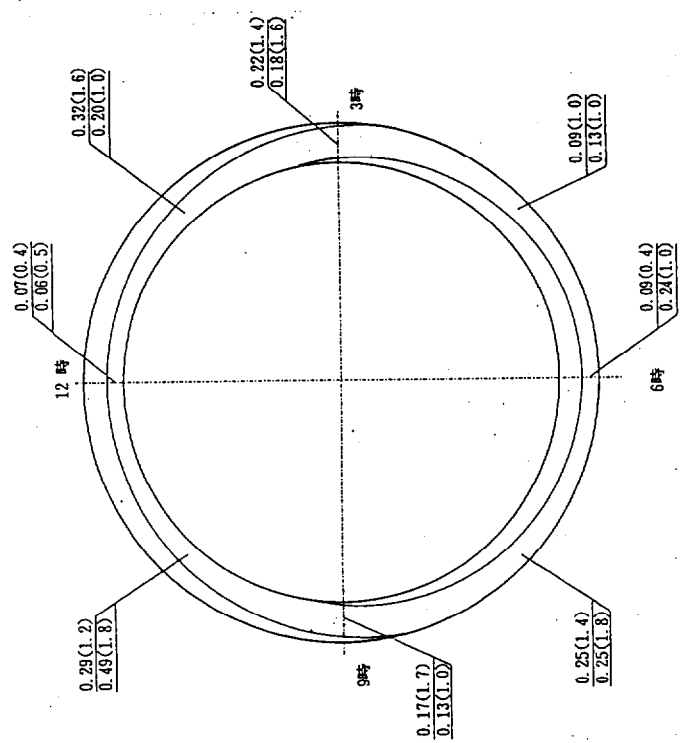
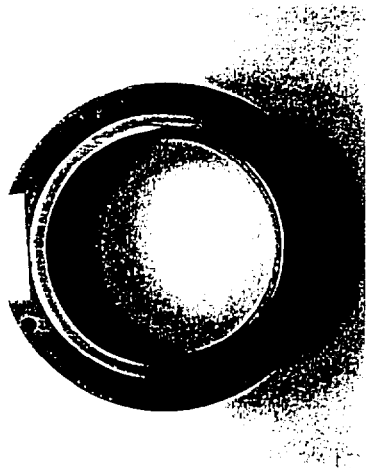
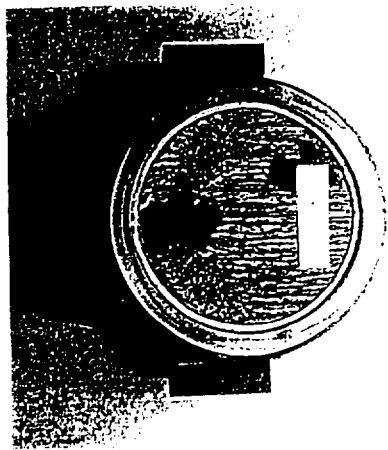


弁体

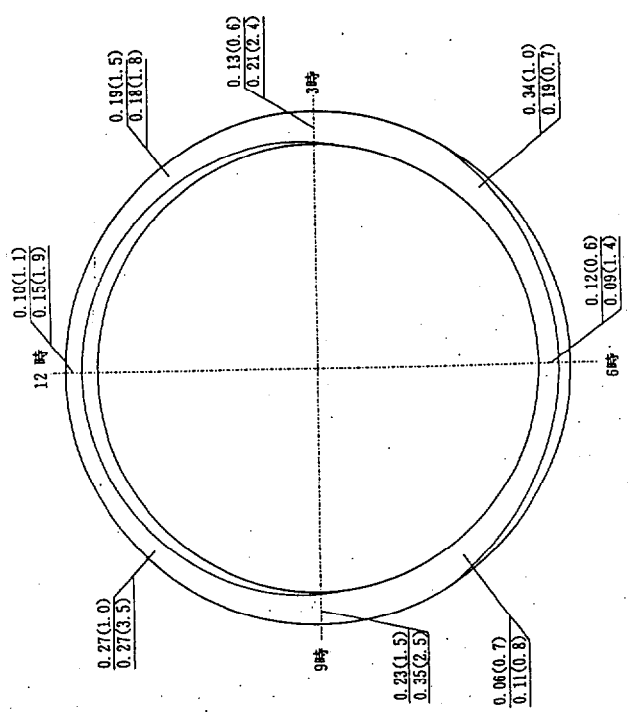


弁座

図7. 5 既存材適用弁の高温摺動試験結果(ケース1)



弁体

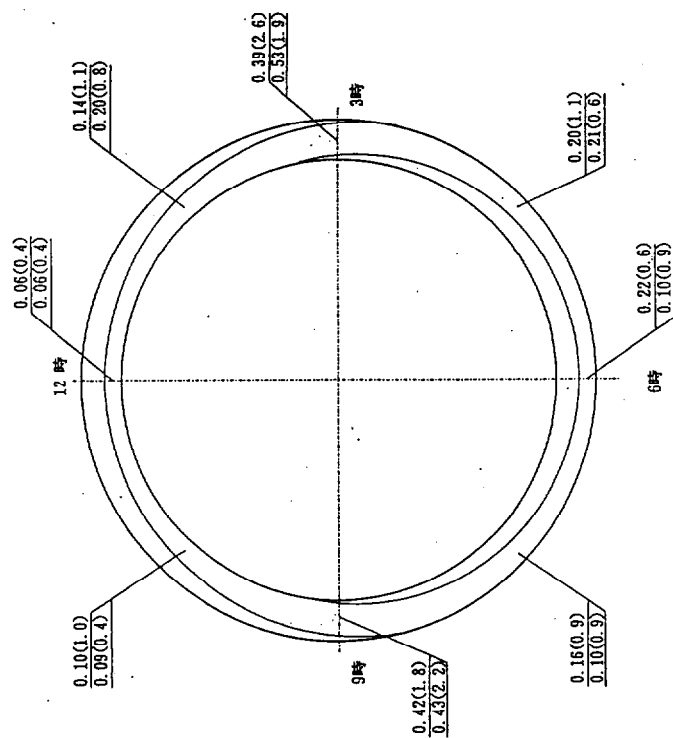
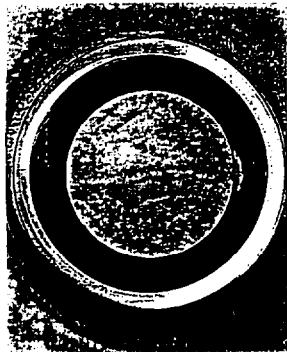
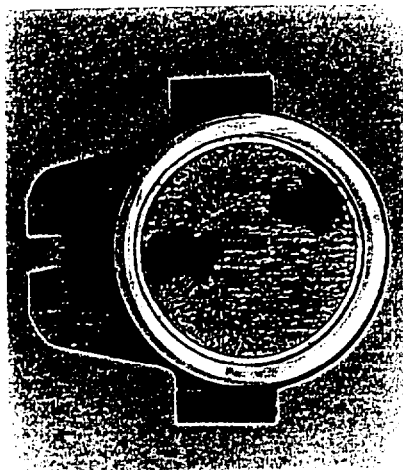


弁座

図 7. 6 開発材適用弁の室温摺動試験結果 (ケース 2)

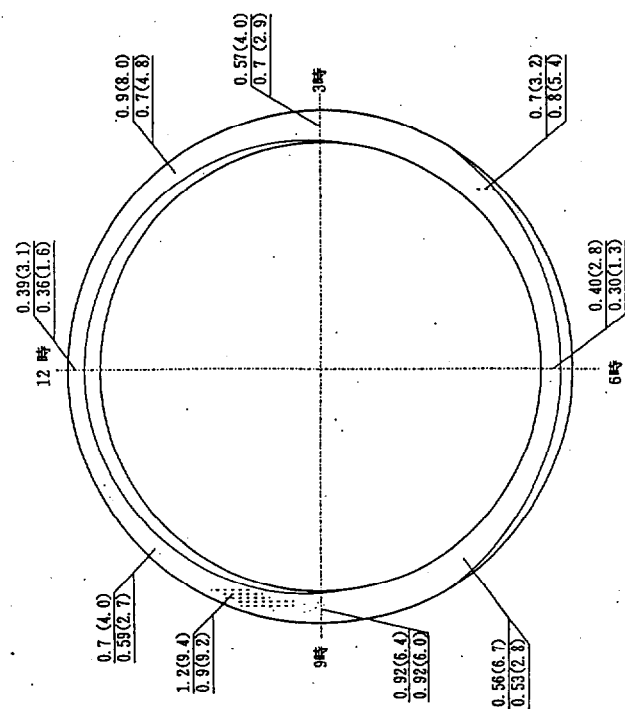
表 7. 1 開発材適用弁の摺動試験の評価結果

N o	評価項目	試験条件	測定項目	試験結果
1	室温弁座漏れ量 (試験前)	流体 : 室温水 圧力 : 8. 6 2 M P a 保持時間 : 3 M i n	弁座漏れ量	0. 3 5 m l / 3. 6 k s / 2 5 m m (製造時の許容値 2 m l / 3. 6 k s / 2 5 m m)
2	室温作動試験 (各 3 回)	a) 無負荷作動試験 : 内圧 0 M P a b) 負荷作動試験 : 内圧 8. 6 2 M P a c) 差圧作動試験 : 差圧 8. 6 2 M P a	弁作動状態	良好
3	室溫水中 差圧作動試験 (100回)	流体 : 室温水 差圧 : 1 1. 3 M P a (100回) 9. 8 M P a (100回) 平均面圧 : 最小値 5 0 M P a 最大値 1 3 0 M P a	弁作動状態	良好 (摺動距離 1 1. 3 m m / 回)
4	室温弁座漏れ量 (試験後)	1 と同じ	弁座漏れ量	0. 8 3 m l / 3. 6 k s / 2 5 m m
6	弁分解調査		外観調査 表面粗さ	良好 弁体 : 0. 0 6 ~ 0. 4 9 μ m R a 弁座 : 0. 0 6 ~ 0. 3 5 μ m R a



弁体

測定値表示例: $R_a(R_y)$
 R_a : 算術平均粗さ 単位 μm
 R_y : 最大高さ 単位 μm



弁座

測定値表示例: $R_a(R_y)$
 R_a : 算術平均粗さ 単位 μm
 R_y : 最大高さ 単位 μm

図 7. 7 開発材適用弁の高温摺動試験結果 (ケース 2)

表 7. 2 開発材適用弁の摺動試験の評価結果

N o	評価項目	試験条件	測定項目	試験結果
1	室温弁座漏れ量 (試験前)	流体 : 室温水 圧力 : 8. 6 2 M P a 保持時間 : 3 M i n	弁座漏れ量	1・0 m l / 3. 6 k s / 2 5 m m (製造時の許容値 2 m l / 3. 6 k s / 2 5 m m)
2	室温作動試験 (各 3 回)	a) 無負荷作動試験 : 内圧 0 M P a b) 負荷作動試験 : 内圧 8. 6 2 M P a c) 差圧作動試験 : 差圧 8. 6 2 M P a	弁作動状態	良好
3	高温水中 差圧作動試験 (1 0 5 回)	流体 : 高温循環水 (5 4 8 K) 溶存酸素 : 2 0 0 p p b 差圧 : 8. 2 M P a (1 0 0 回) 平均面圧 : 最小値 3 6 M P a 最大値 9 5 M P a	弁作動状態	良好 (摺動距離 1 1. 3 m m / 回)
4	室温弁座漏れ量 (試験後)	1 と同じ	弁座漏れ量	5. 2 5 m l / 3. 6 k s / 2 5 m m
6	弁分解調査		外観調査 表面粗さ	良好 弁体 : 0. 0 6 ~ 0. 5 3 μ m R a 弁座 : 0. 0 6 ~ 1. 2 μ m R a

第 8 章 結 論

本研究の結果得られた結論について以下に総括する。

第 1 章「緒論」では，弁座材料の必要特性や使用形態ならびにステライトに発生している諸問題ならびに C o フリー弁座材料について概観すると共に，本研究の必要性および目的ならびに本論文の構成について述べている。

第 2 章「ステライトの粒界腐食におよぼす熱処理の影響」では，基材の溶け込みが無視できるコバルト基合金のステライトの粒界腐食試験を行い，各種の熱処理条件下の粒界腐食感受性を検討して以下の結論を得た。

- 1) ステライトは，溶接後，693～973 K に加熱されると粒界腐食感受性を示す。この粒界腐食性は，溶接後の凝固過程で生成する 1 次炭化物の晶出によるものではなく，溶接後の冷却過程および後熱処理で析出する 2 次炭化物の析出によるマトリックス部の C r 欠乏層の生成に起因することを明らかにした。
- 2) ステライトは，約 1000 K 以上で熱処理されると粒界腐食感受性を示さなくなり，この知見はステライトの熱処理条件を選定する場合に重要である。粒界腐食性が解消する原因は，C r 含有量の少ない C r - C o - W の複合 2 次炭化物の析出が支配的になると共に C r の拡散が進行して C r 欠乏層の形成が緩和および解消されるためと考えられる。

第 3 章「ステライトの粒界腐食におよぼす F e 含有量の影響」では，ステライトの F e 含有量を 0.9～70 % まで変化させた試験片によって粒界腐食試験を行い，種々の熱処理条件下の金属組織，硬さおよび粒界腐食性との関係を検討して以下の結論を得た。

1) ステライトの金属組織は炭化物とマトリックスよりなる。マトリックスはF e含有量が50%未満ではオーステナイトであり、50%以上ではマルテンサイトとなった。炭化物はF e量の増加と共に減少し、F e量が20%までは網目状に、F e量が30%では網目が分離し、それ以上のF e量では片状および点状となり、F e量が60%では粒界のみに存在し、F e量が70%では炭化物は消失した。

2) F e含有量による硬さは、F eが50%未満ではF eが含有されることによって生じる炭化物量の変化と熱処理による2次炭化物の析出および凝集に依存して変化し、F e量が50%以上ではマトリックスのマルテンサイトの生成と熱処理による焼戻し効果に応じて変化する。

3) 923 Kで熱処理した場合には、F e含有量が5%程度の少量でもステライトの粒界腐食性は顕著に現れる。

F e含有ステライトの粒界腐食感受性は、F eが15%程度までは1023 Kの熱処理で解消するが、それ以上のF e含有量のステライトではより高温の熱処理が必要となる。また、同一熱処理温度で粒界腐食感受性が解消する保持時間は、F e含有量が多くなるほど長時間が必要となる。これらはC r拡散によるC r欠乏層の解消に関係していると考えられる。この結果、F eが溶け込むアーク溶接でステライトを肉盛溶接する場合に粒界腐食感受性を生じないF e含有量と熱処理温度は、加熱保持時間を14.4 k sとする場合には、F e量15%までは1023 K以上、30%までは1173 K以上の熱処理が必要である。

第4章「ステライトのキャビテーション・エロージョン特性」では、C o基合金であるステライトのエロージョン特性に関する試験を流体条件、熱処理およびF e含有量が変化した場合を検討して以下の結論を得た。

1) ステライトは、キャビテーションの発生を伴うような過酷な流体の

エロージョンに対しては，大きな耐エロージョン性を示すが，せん断作用によるエロージョンを生じるような流体に対しては，400系ステンレス鋼やインコネル系合金よりも耐エロージョン性が劣ることを明らかにした。

2) ステライトのエロージョン性におよぼす熱処理条件の相違は，キャビテーションの発生を伴うような過酷な流体のエロージョンに対しては，ほとんど影響は認められなかった。しかし、エロージョン・コロージョンを生じるような流体に対しては，923 K熱処理材に比べて1173 Kおよび1343 K熱処理材では，耐エロージョン性が顕著に改善された。

3) ステライトが良好な耐エロージョン性を示すためには，ステライトが流体の衝撃力で，塑性変形すると共に同素変態をして ϵ 相となり加工硬化することが必要である。Fe含有量がエロージョン特性に及ぼす影響は，材料側と流体側の因子が関与しており，流体の衝撃圧が小さなエロージョン作用の場合は，Feが10～20%含有されている方が塑性変形して ϵ 相を生成するのに適しており，むしろ耐エロージョン性が向上した。しかし，キャビテーションを伴うような過酷な流体条件では，Feを含有していなくても塑性変形を生じて ϵ 相を生成するので，この場合はFe含有量は出来るだけ少ない方が望ましいことが明らかになった。

第5章「Coフリー弁座材料の開発」では，高温高压大型仕切弁の弁座材の開発研究を行った結果，以下の結論を得た。

1) 低压弁の弁座材として使用されている既存のニッケル合金のD0およびS0合金は，試験片による摺動試験では高温高压状態で使用される大口徑弁の弁座材料として適性があると判断されたが，実弁の摺動試験では，満足すべき摺動試験結果は得られなかった。このためCo

フリー材料としては、この材料組み合わせは採用出来ないという結論とした。

2) D 0 合金と S 0 合金との間の実弁に発生したかじり傷の観察結果によれば、かじり傷は S 0 合金側が剪断破壊をすることが端緒となっており、S 0 合金の耐剪断破壊性を改良すれば新材料の開発が可能であることが明らかになった。

3) 既存材の試験結果に基づいて、弁体側には D 0 合金を使用することにし弁座材の開発を行った。弁座側に開発した合金を適用して摺動試験を行った結果、以下の結果を得た。

- (1) 弁座に開発した S 2 合金を使用した場合に 2 9 3 K ~ 5 7 3 K で最も良好な摺動性の得られる組み合わせは、弁体材の硬さ 5 2 9 H V ~ 6 1 3 H V の場合に、弁座材の F e 量 $41.5 \pm 1.5\%$ であることを明らかにした。
- (2) S 2 合金の弁座材の良好な摺動性は、弁体材と弁座材との間に 2 3 0 H V ~ 3 1 0 H V 程度の硬度差があることと摺動に際して弁座材に含有している F e が N i F e₂O₄ 等の酸化物の被膜を形成することが有効に作用していることが推定された。
- (3) 上述の組み合わせにおいて、2 9 3 K ~ 5 7 3 K の摩擦係数は、0.5 以下であり、本弁座材を使用しても仕切弁の駆動装置であるギヤケースの設計基準を変更する必要がないことが明らかになった。
- (4) 開発合金はステライトに比べて強度は、やや小さいが延靱性が高い材料であることを示した。

第 6 章「C o フリー弁座材料の P T A 溶接法」では弁体試験体および弁座試験体に対する既存の N i 合金ならびに弁座試験体に新弁座材料である S 2 合金を適用した肉盛溶接試験を行った結果、以下の結論を得た。

1) P T A 溶接において、粉末送給量と溶接速度との比を一定とし肉盛

パス数を一定とした試験を行った場合の基材からの希釈は粉末送給量と溶接電流によって定まることを示した。

- 2) F e 溶け込み量が減少すると肉盛部の硬さは高くなり合金自体の硬さを示すようになった。また、肉盛部の内外周の硬さの差異はF e 溶け込み量が減少すると小さくなった。
- 3) 試験結果を基にして、D O 合金を弁体に肉盛材料として用い新弁座材料 (S 2 合金) を弁座に用いる場合に良好な摺動性が得られ、かつ、溶接ワレの生じない硬さの範囲である 5 3 0 H V ~ 6 1 5 H V になるような溶接条件を定めた。
- 4) S O 合金について得られた溶接条件を基準として、新弁座材料の S 2 合金の弁座試験体に対する溶接条件を定めた。しかし、この条件ではD O 合金と組み合わせた場合に摺動性の良好な、F e 量 4 1 . 5 ± 1 . 5 % の上限値をやや上回った。
新弁座材料の肉盛部のF e 量を最適化するためには、溶接条件の調整には限界があり、P T A 粉末自体のF e 含有量を 3 7 % 程度にすることが必要である。

第 7 章「弁による摺動確認試験」では、新に開発したC o フリー弁座材料を電動W G 弁、9 0 0 L B 級の 3 0 0 A 弁の弁座に適用して室温水および高温水中で摺動試験を実施した。摺動試験条件に、大口径弁 6 0 0 A の使用状態を模擬した条件を用いた。また、高温摺動試験では、既存材料を適用した弁座についても行った。その結果、以下の結論を得た。

- 1) 既存材料を適用した 3 0 0 A 弁では、5 4 8 K の高温摺動試験で摺動 1 8 回で漏洩量が多くなり試験を中止した。弁体の摺動面には深いかじり傷があり実用性がないことが判明した。

2) 開発した弁座材料を適用した300A弁では、室温水および548K高温水での摺動試験で100回以上の摺動に対してかじり傷もなく漏洩量も少なく良好な摺動性を示した。

3) 本摺動試験の結果、高温高圧大口径の仕切弁に使用できる弁座材料を開発し、実弁でその性能を実証したことは、原子力発電用弁のCOフリー化を進める上で大きな成果を納めたことになる。

今後は、弁体材の改良も併せて行い、更に良好な弁性能を有する材料の開発を進める予定である。

謝 辞

本論文をまとめるに当って、終始懇切なご指導を頂きました東京工業大学工学部渋谷寿一教授に厚く御礼申し上げます。

また、本論文の内容について、御討論、御助言を頂いた東京工業大学工学部小林英雄教授、恩沢忠男教授、水流 徹教授、岸本喜久雄教授、井上裕嗣助教授に深く感謝致します。

なお、本論文をまとめる上で一方ならず御協力、御援助頂きました電力中央研究所の高久 啓上席主幹（現信州大学工学部教授）、佐久間俊雄上席研究員ならびに岩田宇一研究員に御礼申し上げます。

研究の実施に際しては、岡野バルブ製造株式会社開発部の方々の御協力を得ました。

各位に心から感謝申し上げます。

2000年3月

本田 整