弁座材料の研究開発

本田 整*, 平野 克己*, 末松 博行*, 竹本 和弘*

* 岡野バルブ製造株式会社

The Research and Development of the Valve Seats Material

Tadashi Honda*, Katumi Hirano*, Hiroyuki Suematu* and Kazuhiro Takemoto*

* Okano Valve MFG. Co.

This paper describes the experiments of the sliding tests of the alloys for the large size gate valve seats materials used at high pressure and high temperature. The four grade Plasma Transfer Arc welding powders have been made as laboratory scale and 23 kinds of seat specimens also have been made using these powders. Sliding tests have been done combined with the already existed Ni base hard facing alloy which has 529 to 613 HV hardness as disc specimens in 293K, 473K and 573K pressurized water. The test method simulates the gate valve. It is clarified that the Ni alloy which contains iron about 40% shows the good sliding property, good pressure tightness and also shows the good mechanical properties as the gate valve seats material.

Key words: gate valve seats material, Ni-base alloys, plasma welding powder, sliding test, pressure tightness, surface roughness, leakage, Co-free material

1. 緒 言

米国の溶接標準 (AWS) に R CoCr-A として規定されているステライト合金は 30%Cr-4%W-1%C-Co Bal という組成からなるコバルト基合金であり弁座材料としては極めて優れた特性を有している。すなわち、良好な耐食性を有し流体のキャビテーション作用に対して大きな抵抗を示し、また、摺動性も良好である。ステライトは多くの点で発電用弁の弁座材料としての適性を有しているため発電用弁の弁座材としては主として同合金が使用されてきた。

しかし、同合金に使用される Co は高価なため、安価な材料で代替しようとする試みは従来から行われてきている。また、原子力発電では被曝低減の観点から Co の使用を低減する研究が行われている^{1)~3)}。

発電所において Co 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性機能を付与することである。

Table 1 に示すような主として 2.5 MPa 以下の差圧

で使用される既存のニッケル基合金を口径 650 mm の弁にプラズマ・トランスファ・アーク溶接 (以下では PTA と称す) を適用して弁体と弁座に溶接し、293K の水中で弁の出口圧を大気圧、入口圧を 7.45 MPa として弁を 9 回開閉した場合に弁体および弁座にかじり傷が生じた。Fig. 1 にかじり傷の発生状態を示す。かじり傷は弁体と弁座に対応して発生していた。この傷の平均粗さは 3.5~9.7 μmRa であった。

Fig.1 The galling of the valve disc and seat made of Ni-base alloy

* 〒800-0039 北九州市門司区中町 1-14 (1-14, Nakamachi, Moji-ku, Kitakyusyu, 800-0039 Japan)

この部分を調査した結果、かじりは弁座側合金が剪断破壊をすることから始まることが分かった。また、断面組織をみると弁座側合金の表面下組織は加工の影響により変化しているが弁体側の合金の組織の変化は少ないことが分かった。

このような観察結果から、このかじり現象を防止するためには弁座に使用している合金の剪断特性を改良すれば解決できると考えられた。そこで本報では、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。試作に当たっては、(1) 弁座材に Fe 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 Fe 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 Ni 基合金を使用した。

試験は、仕切弁を模擬した試験装置で温度 293～573 K 圧力 8.63 MPa の高温高圧水中で摺動試験を実施し、摺動特性を調べた。

2. 試験方法

2.1 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としては PTA を採用することにし、弁座材料として Table 1 に示す 4 種類の合金粉末を水アトマイズ法で約 50 kg 製作した。

これらの合金粉末を使用して PTA 溶接を行うことによって 23 種類の弁座試験体を製作した。

Table 2 に試験体基材の化学成分を示す。

Fig. 2 に弁体および弁座試験体 (Fig, Table では、それぞれ Disc および Seat と称す) の形状寸法を示し、Table 3 および Table 4 に製作した弁座試験体の試験面の分析結果と平均ビッカース硬さ HV を示す。なお、弁体試験体は Table 1 に示す既存の合金 (以下では弁体材と称す) を PTA で溶接し試験体を製作した。

Table 3 に示すように、2 層溶接では基材の溶込みが

Table 1 Chemical composition of the PTA powders

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
S1	0.88	3.76	9.77	0.52	20.7	1.56	—	Bal
S2	0.71	4.39	9.79	0.23	40.4	1.60	—	Bal
S3	0.20	5.17	13.7	0.56	20.5	0.98	0.56	Bal
S4	0.21	4.82	10.9	0.48	35.2	0.79	0.50	Bal

* D0, S0 : Already existed Ni base alloys

D0 used as the disc material

S0 used as the seat material

S1 ~ S4 : Seat materials of the trial production

Table 2 Chemical composition of the base metal

Grade	Chemical composition wt%							
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Cu
Base metal	0.25	0.18	0.34	0.013	0.014	0.05	0.06	0.05
S25C spec.	0.22	0.15	0.30	0.030	0.035	0.20	0.20	0.30
	-0.28	-0.35	-0.60	Max	Max	Max	Max	Max

Fig.2 The shape and dimensions of the disc and seat specimens

試験面にまで認められたが、Table 4 に示すように、3 層溶接では試験面への基材の溶込みの影響は少なくなり、ほぼ、粉末自体の Fe 含有量を示した。

Table 3 Fe, Cr and Sn content and the hardness of the seat specimens

No	Fe, Cr and Sn wt%			Hardness HV	Grade
	Fe	Cr	Sn		
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	
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	
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	
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	

なお、Table 5 に弁体試験体の Fe 含有量と平均ビッカース硬さ HV を示す。また、Fe 以外他成分の変動は Fe 溶込量に対応して生じるので、Fe 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。

溶接後は弁座および弁体試験体共に 923 K の応力除去焼鈍を実施した。

2.2 試験装置および方法

試験は弁体および弁座試験体を組み合わせて 196.2

MPa の面圧を加えた状態で弁体試験体を 12 mm/1 回摺動する摺動試験によって摺動性の良好な弁座材料を選定することにした。摺動試験は 293 K、473 K および 573K の高温水中で行い摺動回数は100 回を目標とした。

ここで試験面圧は、口径 600 mm の仕切弁が差圧 7.35 MPa を受けながら弁が開く時に弁座に加わる最大面圧 98.1 MPa の 2 倍に選定した。

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。

Fig. 3 に摺動試験に使用した試験装置の断面図を示す。Fig. 3 に示すように、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。

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 μmRa 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め、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やって 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

Table 4 Fe content and the hardness of the additional seat specimens

No	Fe wt%	Hardness HV	Grade	No	Fe wt%	Hardness HV	Grade
S15	23.6	441	S1	S34	24.3	385	S3
S16	23.7	436		S35	37.7	299	
S24	40.4	308	S2	S44	37.0	307	S4
S25	40.7	312		S45	37.7	299	
S26	42.9	308		—			

Table 5 Fe content and the hardness of the disc specimens

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

Fig.3 The shape and dimensions of the test equipment

(Stem)を上下させ、弁座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 倍という関係があるので、粗さの評価は平均粗さ μmRa で行った。

3. 試験結果および考察

3.1 供試弁座の Fe 量と硬さ

Table 3 および Table 4 に示した弁座試験体の Fe 分析値と硬さとの関係を Fig. 4 に示す。

Fig. 4 に示すように、弁座の硬さは Fe 量にほぼ比例して低下した。硬さは、C 量の少ない S3 および S4 合金が S1 および S2 合金に比してやや低い値を示した。

Fig.4 Relationships between Fe content and the hardness

3.2 摺動面の粗さと漏洩量ならびに粗さ評価基準

Fig. 5 および Fig. 6 に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

Fig. 5 Sliding test result of the specimens at 293 K

Fig. 6 Sliding test result of the specimens at 573 K

じていない。

Fig. 7 に摺動試験終了後の弁体摺動面の平均粗さと漏洩量との関係を示す。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。

Fig. 7 Relationships between disc surface roughness and leak rate

Fig. 7 において、2 ml/3.6 ks/25 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に規定されている漏洩量である。

試験データにはばらつきがあるが、293 K および 473 K において 100 回摺動後の漏洩量が 10 ml/3.6 ks/25 mm のものは実用性があると考えられる。この場合に、粗さが 0~1 μmRa では実験数に対して漏洩の生じた件数は 6/20, 1~2 μmRa では 1/6, 2 μmRa 以上では 11/12 であった。

最大漏洩量は 0~1 μmRa では 10 ml/3.6 ks/25 mm, 1~2 μmRa では 10.3 ml/3.6 ks/25 mm であったが、2 μmRa 以上では粗さが大きくなるに従って漏洩量は増加し 3 μmRa 以上では 50 ml/3.6 ks/25 mm 以上となった。

また、573 K 試験の結果では、0~1 μmRa と 1~2 μmRa の粗さの間には漏洩量に差が認められ後者の漏洩量が多くなった。従って本試験では粗さが 1 μmRa 以下のものを良好(E), 1~2 μmRa 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 μmRa 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 しか高くはないため、573 K では漏洩が蒸気の状態で生じ、粘性係数が加圧水に比して極めて小さくなるのでこのような結果が得られたものと考えられる。

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。

3.3 弁体面硬さおよび弁座 Fe 量と弁体面粗さ

摺動試験を行った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 Fig. 8 に示す。

Fig. 8 において、293 K および 473 K 加圧水中で試験した場合に面粗さが 1 μmRa 以下となる硬さと Fe 量の組合せは、弁体面の硬さ 529~613 HV と弁座の Fe 量 35.8~50.9 %であることが分かった。

573 K で試験を行った場合に、面粗さが 1 μmRa 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 ± 1.5

Fig.8 Effect of disc hardness and seat Fe content to the disc surface roughness

%であることが分かった。

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面粗さは増加した。

Fig. 9 に Fe 量と弁体面粗さとの関係を示す。

Fig. 9 に示すように 293 K 水中で Fe 量について試験した範囲 (Fe : 20~50%) では、Fe 量が多いほど面の粗さは小さくなった。573 K の試験でも Fe 量が増加するに伴って粗さは小さくなったが、Fe 量が 43 % 以上となると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 Fe 量が $41.5 \pm 1.5\%$ の場合が、293~573 K の試験において最も良好であることが分かった。

以上の試験結果から弁体材と組み合わせた場合に摺動

Fig.9 Relationships between Fe content and disc surface roughness

性の良好な弁座材料として、Table 1 の中から Fe を 40% 含有する S2 が選定され、S2 合金を硬さ 529 HV 以上の硬さを有する既存の Ni 合金の弁体材と組み合わせて使用することによって 573 K、196.1 MPa の高温高圧下でも良好な摺動性が得られることが分かった。なお、弁座材の Fe 量 40% は Fig. 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 230~310 HV 程度である。

3.4 S2 合金の摩擦係数および機械的性質

3.4.1 S2 合金の摩擦係数

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 Fig.10 に示す。Fig.10 に示すように摩擦係数は 293 K で摺動させた場合は、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 で摺動試験を行った場合の摩擦係数は、摺動回数によって大きくは変化せず、473 K の場合は 0.5、また 573 K の場合は 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た。

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

Fig.10 The friction coefficients of the alloy S2

Table 6 The mechanical properties of S2 alloy compared with Stellite

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

* Catalog values ** TP without notch *** HRC convert to HV

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た。

仕切弁の駆動装置であるギヤケースは、摩擦係数が 0.5 で設計されているので、摩擦係数の点については、S2 合金を弁座に適用してもギヤケースの容量を大きくする必要はないことが分かった。

3.4.2 S2 合金の機械的性質

S2 合金の機械的性質についてステライトの値と比較して Table 6 に示す。

Table 6 に示すように S2 合金はステライトに比べて硬さが 140 HV 程度低く、このため引張強さが 747 MPa 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、衝撃値は切欠きの無い試験片での試験結果では 34 J 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おり、破壊し難い材料であることが分かった。

5. 結 論

高温高圧用大型仕切弁の弁座材の研究開発を行った結果以下の結論が得られた。

1) 摺動後の弁体面の平均粗さと流体の漏洩量との間には密接な関係があり、流体が 293 K 水および 473 K の高温高圧水の場合は平均粗さが $1 \mu\text{mRa}$ 以下では漏洩を生じないか生じても極めて少ないことが分かった。573 K の試験では、293 K や 473 K の高温高圧水の場合に比して同じ面粗さでも漏洩が生じ漏洩量は 293 K で漏洩量の約 100 倍であった。しかし、573 K の漏洩量

も摺動面の平均粗さとの間に密接な関係が認められた。

2) 既存材を弁体を使用した場合に摺動面を傷つけない摺動性の良好な合金としては、Ni 基合金の Fe 量を増加させるのが有効であることが分かった。しかし、Fe 量が 43% を上回ると 573 K での摺動性が低下した。弁座に開発した S2 合金を使用した場合に 293~573 K で最も良好な摺動性の得られる組合せは、弁体材の硬さ 529~613 HV、弁座材の Fe 量 $41.5 \pm 1.5\%$ であることが分かった。

3) 本弁座材の良好な摺動性は、弁体材と弁座材との間に 230~310 HV 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 Fe が NiFe_2O_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。

4) 上述の組合せにおいて、293~573 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分かった。

5) 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く破壊し難い材料であることが分かった。

(Manuscript received August 3, 1998;
in final form November 10, 1998)

参 考 文 献

- 1) 多田 薫, 藤原鉄雄, 蓮沼正彦, 河合光雄: 日本原子力学会誌, **34**, 174 (1992).
- 2) 多田 薫, 石井新一: 日本原子力学会誌, **35**, 641 (1993).
- 3) 藤村公也, 鈴木士郎: 火力原子力発電, **47**, 194 (1996).