

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 30 日現在

機関番号：13401

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23560084

研究課題名(和文)ステライト代替材料としての耐キャビテーション材料の開発

研究課題名(英文)Development of cavitation resistant alloy as a replacement material

研究代表者

服部 修次(Hattori, Shuji)

福井大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：00143933

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円、(間接経費) 1,260,000円

研究成果の概要(和文)：ステライト合金は、キャビテーションに対して優れた耐壊食性(耐減肉性)を示し配管の弁体などに使用されている。しかし、難加工材であること及び放射化されると半減期が長いことなどの問題がある。本研究では、純チタン粉と純ニッケル粉を種々の割合で混合してPTA肉盛を行った試験片を用いて壊食試験を行った。その結果、Ti40at%-Ni60at%の肉盛材料の耐壊食性が最も優れていること、この肉盛材料を950℃1時間の熱処理を施すとさらに耐壊食性が向上することを見出した。また、これらのTi-Ni肉盛材料の耐壊食性は、ステライトと同等であり、ステライト代替材料として使用できることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Stellite alloy is a high erosion resistant material and is widely used for valves. However, this alloy is difficult to fabricate and has a long half period for radio activated environment. Therefore, it was required that the replacement material should be developed. In this study, a PTA (plasma transferred arc) weld overlay was fabricated using the mixtures of pure titanium and nickel powders. The nickel content of weld overlay ranged from 40 at% to 80at%. It was found that the weld overlay of Ti40 at%-Ni60at% show the highest erosion resistance. The erosion resistance of this weld overlay was improved with the 1hour heat treatment at 950 degree C. The erosion resistance of these Ti-Ni weld overlays was similar to that of the stellite alloy. It was concluded that the Ti-Ni weld overlay is the replacement material by the stellite alloy.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学・機械材料・材料力学

キーワード：環境強度 キャビテーション 壊食 表面被覆材 TiNi合金

1. 研究開始当初の背景

キャビテーション壊食は、配管・機器の中でオリフィスや弁で流体の静圧が局所的に蒸気圧以下に低下したとき、発生したキャビテーション気泡が後流の圧力の回復する場所で消滅するとき衝撃波やマイクロジェットが発生して壁面を海綿状に壊食する現象である。プラント配管で発生した漏水事故の配管の内面では、材料が大きく塑性変形し、断面での壊食が非常に局所的に進行していることから気泡崩壊圧によって材料に繰返し荷重が作用して材料が減肉したことがわかる。このように、配管では、腐食だけでなくこのようなエロージョン(壊食)の進行を考慮しなければならないことを示している。

また、配管部品には流量や圧力を調節する弁やオリフィスがあり、特に弁本体もキャビテーション壊食による減肉の危険にさらされ、流量制御できなくなる危険性がある。配管部品のキャビテーション壊食については、これまで Tullis による研究 (Cavitation Guide for Control Valves, NUREG/CR-6031, 1993) があるが、主に流体力学からのアプローチであり、キャビテーション壊食が材料の問題にも関わらず材料面からの研究は行われていない。また、原子力発電所の配管部品としてコバルト合金のステライトを使用する場合、放射能化の半減期が非常に長いので原子力発電所の定期検査や廃炉の場合の除染に問題が生じている。そのため、ステライトに代わる代替材料が望まれている。とりわけ、TiNi 形状記憶合金や第 3 元素を含む TiNi 形状記憶合金は双晶変形とすべり変形の組合せで変形するので壊食されにくいことを、研究応募者は世界に先駆けて報告している (機械学会論文集 (A 編) 64 巻 626 号 1998 年及び Wear, 262, 191-197 (2007))。また、SUS304 の母材に TiNi 形状記憶合金のスパッタリングや肉盛を施した被覆材についても耐壊食性の効果を明らかにしている (機械学会論文集 (A 編) 69 巻 678 号 2003 年)。

このように、配管材料や配管部品に対してステライトに代わる耐キャビテーション被覆材料を開発することは、原子力プラントの設計や管理に対して非常に急務な課題である。

2. 研究の目的

キャビテーションの壊食問題を解決するには、次の手法が特に重要である。キャビテーションを発生しない設計を行う。キャビテーション壊食の正確な予測を行う。耐キャビテーション壊食性に優れた材料を開発する。本研究は、この手法を対象として、耐キャビテーション壊食性に優れた肉盛材料の開発及び施工方法の確立を主目的とし、具体的には、

- (1) 耐壊食性に優れた TiNi の肉盛に先立ち、加熱割れを防ぐための下地肉盛の

検討

- (2) 成分調整に便利な純 Ti と純 Ni の粉末を用いて、両粉末の混合粉を用い最適混合比の検討
- (3) 肉盛材を試験片形状に機械加工後、熱処理を行い、最適熱処理温度及び時間の検討
- (4) キャビテーション壊食試験による耐壊食性の評価と、壊食面の微視組織観察

を実施する。以上を総合して、コバルト合金のステライトに代わる耐キャビテーションに優れた被覆材料の開発を行う。

3. 研究の方法

肉盛材料は純 Ti と純 Ni の金属粉末を所定の原子%になるように混合し製作した Ti-Ni 合金は、Ti-Ni 二元合金状態図を参考に、合金粉肉盛材を 5 種類 (Ti60-Ni40, Ti50-Ni50, Ti40-Ni60, Ti30-Ni70, Ti20-Ni80) を作成した。Ti60-Ni40 は純 Ti 粉体と純 Ni 粉体を形状記憶効果を示す原子%60:40 となる割合で混合して肉盛したものである。肉盛方法は PTA 肉盛法を採用し、本研究室で導入した図 1 の肉盛溶接装置を用いて肉盛を施工した。PTA 肉盛法は、電極と母材との間にプラズマアークを発生させ、肉盛材料を粉体にてプラズマアーク中に供給し肉盛溶接する方法であり、この方法はプラズマアークにより母材や粉体の熔融温度以上に加熱できることから、十分な密着強度が期待できる。PTA 肉盛法以外の溶接方法として、TIG 溶接、ガス溶接がある。TIG 溶接は、熱に強いタングステン電極を持ち、その周囲に不活性ガスを流して溶接する方法である。ガス溶接は、燃焼ガスで材料を溶かして接合する溶接である。しかし、それぞれ熟練度を要し、溶接材の他に消耗電極を必要とするなどの欠点があるの

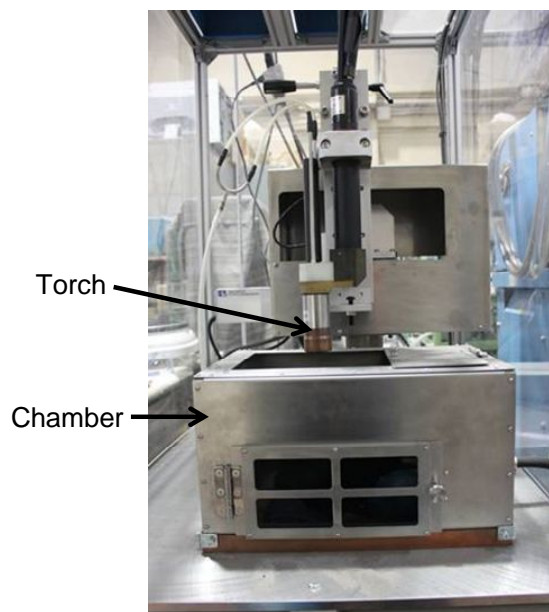


Fig.1 Weld overlay apparatus

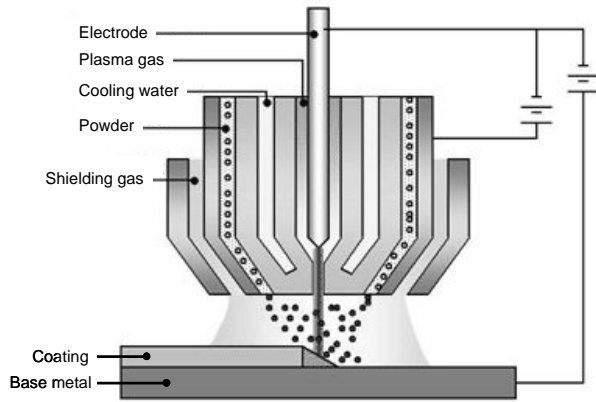


Fig.2 Construction of torch

で、長野工科大学校での実績があり、長所の多いPTA肉盛法を採用した。PTA肉盛法の torchの概略図を図2に示す。キャビテーション壊食試験片は、オーステナイト系ステンレス鋼 SUS304 の母材に純 Ni 粉体で下地肉盛を作成し、その上に純 Ti と純 Ni の混合粉や Ti-Ni 合金粉を用いてプラズマ移行アーク粉体 (PTA) 肉盛法を施した試験材料を用いた。参照材料としてオーステナイト系ステンレス鋼 SUS304 単一材を用いた。肉盛材料より 22 mm × 22 mm × 厚さ 8 mm の試験片をワイヤカッターで切り取り試験面はエメリー紙 #1200 で研磨した後、バフ仕上げにより鏡面状とした。キャビテーション壊食試験方法は、ASTM G32-03 規格に基づいて製作した図5に示す磁わい振動装置を用いて静置試験片法で行った。振動子の増幅ホーンの先端に直径 16mm の SUS304 製のディスクを取り付け、このディスクと平行にすき間 1mm 隔てて試験片を対向させて静置した。振動子の共振周波数は 19.5 kHz で、ディスク端面の全振幅 (peak to peak) は 50 μm 一定とした。ディスクは端面を鏡面状に磨いたものを用い、10 時間使用するごとに新しいものと交換した。試験液はイオン交換水を用いて、恒温装置で液温を 25 ± 1 に保持した。壊食試験は約 60 時間まで行った。試験後の試験片はアセトン中で超音波洗浄した後、精密天秤 (感度 0.01 mg) で質量を測定した。試験結果は、質量減少量を材料の密度で除して体積減少量を求めた。材料の密度は、肉盛部の剥離が生じた肉盛材については、密度計を用いて測定し、それ以外については、内挿法で計算した。さらに体積減少量を試験面積 (201mm²) で除した平均壊食深さ (MDE) で整理した。また、MDE-時間曲線の最大速度期の直線部の勾配を MDER と定義した。壊食面の形状は非接触表面形状測定システムで測定した。壊食面の観察は走査型電子顕微鏡 (SEM) で行った。また、成分分析は JOEL エネルギー分散型 X 線分析装置で行った。

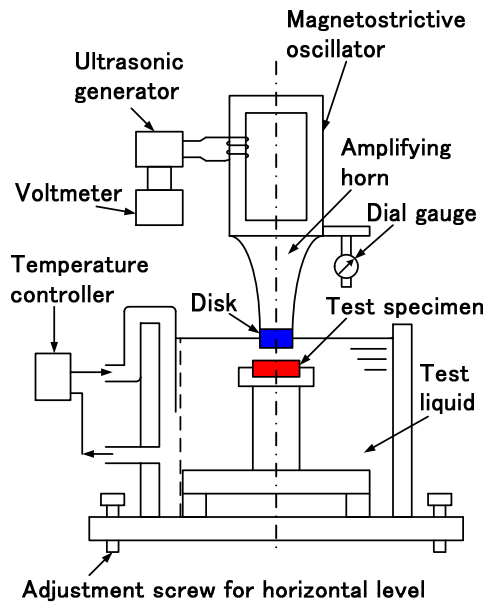


Fig.3 Vibratory apparatus

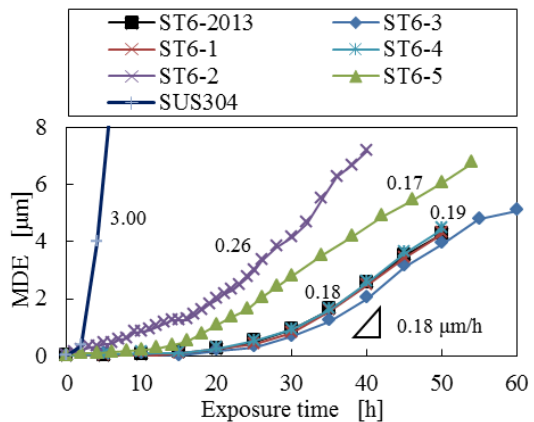


Fig.4 MDE-time curves of ST6 weld overlays

4. 研究成果

(1) ステライト肉盛材

Ti-Ni 合金肉盛材のキャビテーション壊食試験に先立ち、これまで最も耐壊食性に優れていることが知られているステライトの耐壊食性について検討した。本研究には、オーステナイト系ステンレス鋼 SUS304 の母材にコバルト基合金である ST6 の粉体を PTA 肉盛法で肉盛を施した試験材料を用いた。

ステライト 6 (ST6) 肉盛材の質量減少量 - 時間曲線を求め、質量減少量をステライトの密度 (6.47) と試験面積 (201mm²) で除して求めた平均壊食深さ (MDE: Mean Depth of Erosion) で結果の比較を行った。

図4は平均壊食深さ (MDE) - 時間曲線である。ST-1 から ST-5 の材料は異なる方法によって作成されたものであるが、詳細については現段階で不明である。MDE 曲線は、壊食速度が極めて遅い期間である潜伏期を過ぎた後、急速に増加し、壊食速度が最大となる最大速度期になり直線的に増加する。

図中の数字は、最大速度期の直線部の勾配 (MDER) を示す。潜伏期間が長い材料ほど最大速度期の勾配が小さくなる傾向を示している。

このように各種の ST6 肉盛材は SUS304 に比べて約 13~15 倍の優れた耐壊食性を示す。

(2) 下地肉盛の検討

本研究室では Ti-Ni 合金の肉盛材の耐壊食性が非常に優れていることを報告している。しかし、下地なしの Ti-Ni 肉盛材は試験開始後き裂が発生し、試験経過とともにき裂周辺から壊食が進展する。一方、下地 Ni ありの Ti-Ni 肉盛材は、前述のように Ni が凝固時の熱ひずみを吸収するので、き裂が発生しにくくき裂周辺の壊食も少なくなるという効果がある。そこで下地 Ni の厚さがどのように壊食の影響を受けるのか、どの厚さが壊食に対して強いのかを調査した。ステライト同様、肉盛方法は PTA 肉盛法を採用し、肉盛溶接装置を用いて肉盛を施工した。

Ti-Ni alloy A と Ti-Ni alloy C の下地 Ni 肉盛をしていない Ti-Ni 合金と、それぞれ 0mm, 2mm, 3mm の下地 Ni 肉盛り厚さを持つ 3 種類の Ti-Ni 合金、合わせて 5 種類の材料の壊食試験を行った。図 5 は Ti-Ni の合金と Ni を種々の厚さで下地肉盛した材料のキャピテーション壊食試験結果である。種々の厚さで下地 Ni 肉盛をした Ti-Ni 合金もしていない合金もあまり MDE の挙動に変化がないことがわかる。従って下地 Ni 肉盛の厚さは壊食にほとんど影響しない。

これ以降の研究では純 Ni の下地肉盛のみ、厚さを 3mm とし実験を行った。

(3) 純チタン粉及び純ニッケル粉の混合肉盛材のキャピテーション壊食

肉盛材の Ti と Ni の成分を変化させてキャピテーション壊食試験を行うために、本研究では Ti60-Ni40~Ti20-Ni80 までの 5 種類の肉盛材を準備して壊食試験を行った。

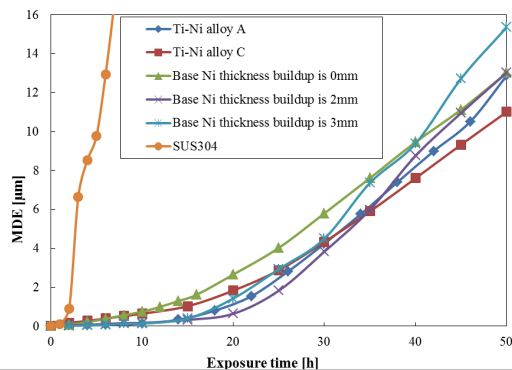


Fig. 5 MDE-time curves of hard facing weld

図 6 は、肉盛材の平均壊食深さ (MDE) - 時間曲線である。いずれの材料も壊食の潜伏期を経た後、最大速度期に至る。また、MDER は Ti20-Ni80(weld) が最も速く 6.34 $\mu\text{m/h}$ 、Ti40-Ni60(weld) が最も遅く 0.25 $\mu\text{m/h}$ であった。従って Ti40-Ni60 は Ti20-Ni80(weld) に比べて約 25 倍の耐壊食性を示す。

図 7 はそれぞれの成分と MDER の関係図を示したものである。Ni の含有量が増加すると MDER が低下し、Ni が 60at% になると最小値となり、それ以上になると逆に壊食速度が増加する傾向が見られる。このように Ti40at%-Ni60at% の成分の肉盛材が最も耐壊食性に優れている。これは壊食面の詳細な微視組織観察は省略するが、TiNi と TiNi₃ が適切に混合した組織が耐壊食性に優れることを明らかにした。

次に熱処理の影響を調べた。Ti-Ni 合金材の熱処理に対する影響を調べるために、Ti-Ni 合金材の基準材料である Ti50-Ni50 の肉盛材を試験材料として、電気炉を用いて、熱処理温度 950 で 1 時間、2 時間、5 時間、10 時間とそれぞれ熱処理を施し、壊食試験を行った。

図 8 は平均壊食深さ (MDE) - 時間曲線である。成分を変えた肉盛材と同様に、Ti50-Ni50 で熱処理時間を変えた試験でも、潜伏期と最大速度期が観察できる。

図 9 は MDER - 熱処理時間曲線である。熱処理を開始すると MDER の値が低下し、1 時間で

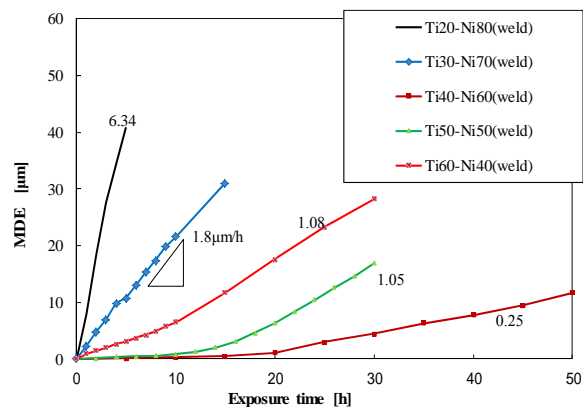


Fig. 6 MDE-time curves of weld overlays

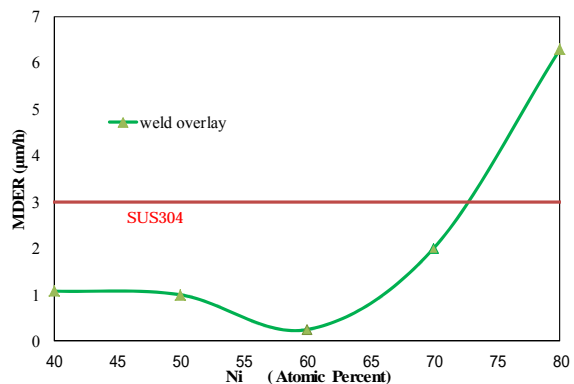


Fig. 7 MDER of weld overlays

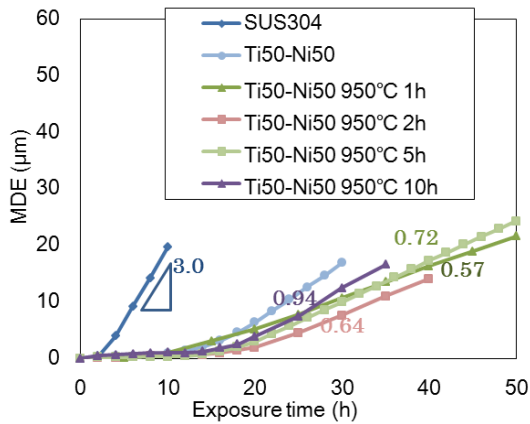


Fig. 8 MDE-time curves of heat treatment specimens

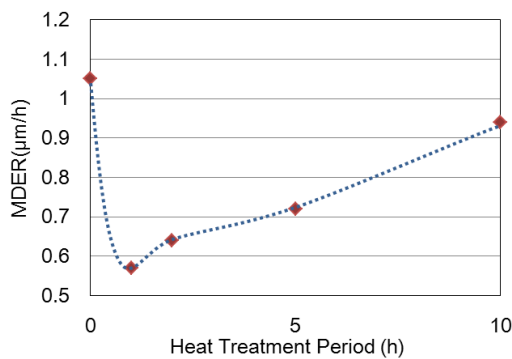


Fig. 9 Relation between heat treatment period and MDER

最小となり、その後増加する傾向がある。MDERの値が低いほど耐壊食性が高いので、熱処理時間が1時間の場合が最も耐壊食性が高い。Ti50-Ni50の壊食抵抗は熱処理によって改善され、熱処理前に比べて1.3倍となる。

(4) アーク溶解材

アーク溶解装置は肉盛溶解装置に比べ、肉盛技術が不要で、試験片の加工も不要、少量の粉末で溶解し、粉末以外の材料でも使用可能などの利点がある。アーク溶解炉より作成したTi-Ni混合粉の溶解材を用いて試験を行い、耐壊食性について検討した。

図10は、アーク溶解材の平均壊食深さ(MDE) - 試験時間曲線である。肉盛材の試験結果と同様に壊食の潜伏期を経た後、最大速度期に至る。

図11は、肉盛材と溶解材それぞれの成分とMDERの関係図である。両材料共にNiの含有量が増加するとMDERが低下しNiが60at%になると最小値となり、それ以上になると逆に壊食速度が増加する。両材料の曲線傾向は非常によく似ている。従って、溶解材による壊食試験によって肉盛材の結果が得られることになる。

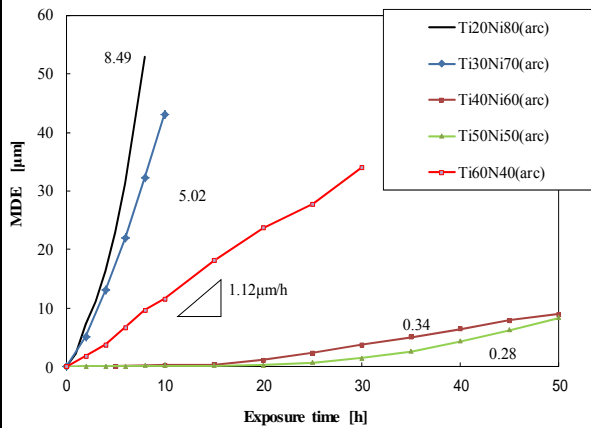


Fig. 10 MDE-time curves of electric arc furnace castings

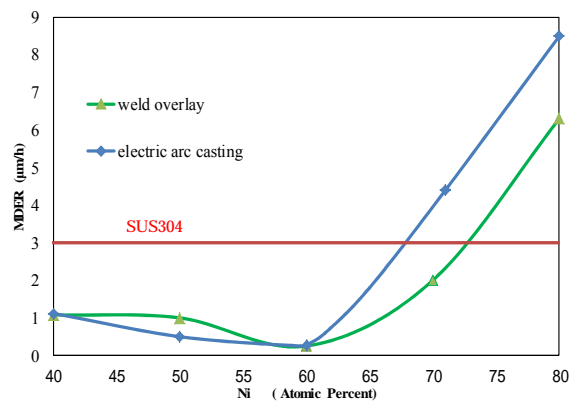


Fig. 11 MDER of weld overlays and electric arc castings

(5) 各種材料の耐キャビテーション壊食

壊食抵抗はMDE曲線の最大速度期の傾きの逆数、すなわち、単位深さを壊食するのに要する時間で定義した。図12に、ピッカース硬さと壊食抵抗の関係を示す。図中の直線(Carbon steel)は、本研究室で構築したデータベースを基に炭素鋼68種類を解析した結果から得られた壊食抵抗の基準線である。試験材料の壊食抵抗はほぼ硬さと良い相関性を示す。Ti40-Ni60(arc)、Ti40-Ni60(weld)の壊食抵抗が良い。Ti50-Ni50に熱処理を行うと耐壊食性が高くなっている。

またSUS304の壊食抵抗を1として他の材料を相対評価したところ、各材料系は2~4倍のばらつき範囲で整理できる。壊食抵抗は質量減少量を密度、試験面積、試験材料で除して単位時間当たりの壊食深さに換算し、その逆数、すなわち単位深さを壊食するのに要する時間で定義した。

本研究室でこれまで得られた各種工業材料の壊食抵抗とTi-Ni合金材の結果をSUS304を基準として対数目盛りで比較した。今回試験を行ったTi-Niの肉盛材、アーク溶解材はSUS304に比べ約12倍、またST6と同等の耐壊食性を示すので、ST6の代替材料として用いることができる。

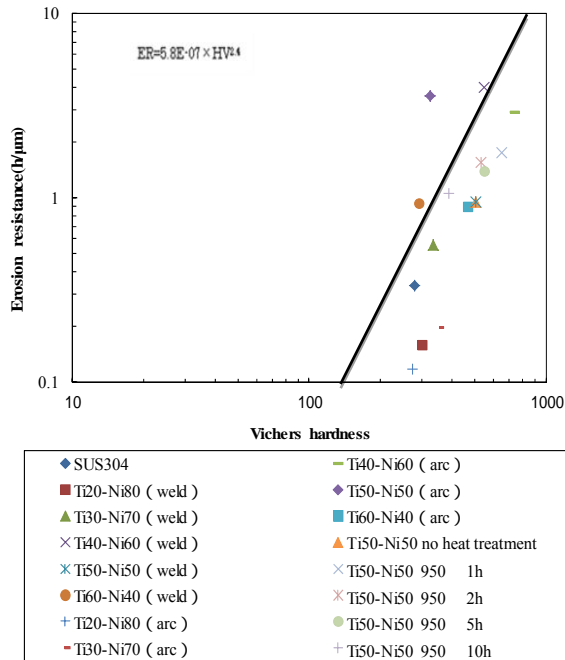


Fig. 12 Normalized erosion resistance versus Vickers hardness of Ti-Ni alloy

(6)まとめ

各種の ST6 肉盛材は，SUS304 に比べて約 13～15 倍の非常に優れた耐壊食性を示す．
Ti-Ni 肉盛材の耐キャビテーション壊食性に対して下地 Ni 肉盛の厚さはほとんど影響しない．

Ti-Ni 肉盛材は，Ni 成分を多くしていくと耐壊食性も高くなり，60%を超えると減少する．

肉盛材も溶解材も Ti40-Ni60 の場合が最も耐壊食性に優れている．

成分を変化させた溶解材の最大壊食速度 (MDER)は肉盛材と同様の傾向を示す．耐壊食性に強い成分の順番は，紙面の都合上観察結果は省略するが $TiNi+TiNi_3 > TiNi > Ti_2Ni$ である．

Ti-Ni 肉盛材及びアーク溶解材はステライトと同等の耐壊食性を示すので，代替材料として利用できる．

5．主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 0 件)

〔学会発表〕(計 3 件)

Shuji Hattori, Tianghong Zhou,
Cavitation Erosion of Ti-Ni Weld Overlays Using Pure Metal, International Symposium on Advanced Mechanical and Power Engineering 2013, Fukui-shi, University of Fukui.

服部 修次、周 天虹、瞿 超、Ti-Ni 混合粉肉盛材のキャビテーション壊食に及ぼす化学成分及び熱処理の影響、日本機械学会 2012 年度年次大会、金沢大学期間キャンパス

服部 修次、瞿 超、純金属粉を用いた Ti-Ni 混合粉肉盛材のキャビテーション壊食、第 67 回ターボ機械協会総会講演会講演別刷集 (2012) pp.67-72.

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕
出願状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等

6．研究組織

(1)研究代表者

服部 修次 (HATTORI Shuji)
福井大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：00143933

(2)研究分担者

()

研究者番号：

(3)連携研究者

()

研究者番号：