

機関番号：54101

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2008～2010

課題番号：20760475

研究課題名(和文)人工衛星触媒式スラスタ用耐熱合金の劣化機構の解析

研究課題名(英文) Environmental deterioration analysis of heat resisting alloys for the mono-propellant thruster

研究代表者

黒田 大介 (KURODA DAISUKE)

鈴鹿工業高等専門学校・材料工学科・准教授

研究者番号：70343879

研究成果の概要(和文) : L-605 合金はその優れた高温強度および高温耐酸化性から人工衛星に搭載される一液触媒式スラスタの構成材料として使用されている。しかしながら、本合金を N_2 および NH_3 の存在する高温環境中に暴露した場合には著しい劣化が生じることが問題となっている。本研究では、 N を含む環境中で熱処理した L-605 合金のマイクロ組織、力学的特性などを評価し、L-605 合金の劣化機構の解明を試みた。 N_2 ガス雰囲気中で 1173 K の温度で 86.4 ks 以上の熱処理を施した L-605 合金では硬くて脆い Cr 窒化物および W 炭化物の析出が認められた。また、L-605 合金の力学的特性は熱処理時間の増加とともに低下した。これらの結果から、L-605 合金の劣化には Cr 窒化物だけでなく W 炭化物が寄与していることを明らかにした。

研究成果の概要(英文) : L-605 alloy has been used for the mono-propellant structure and screen materials because of its excellent combination of high strength and high oxidation resistance. However, deterioration of L-605 alloy in a high temperature environment with nitrogen and ammonia has been reported. Therefore, the composition, microstructure, hardness and tensile properties of L-605 alloy were evaluated with and without heat treatment in a nitrogen gas atmosphere in order to investigate the degradation mechanism of the alloy. The chromium nitride and the tungsten carbide were precipitated in the alloy after the heat treatment. These precipitates were increased with increasing heat treatment duration. Tensile strength and elongation to fracture of L-605 alloy were decreased with heat treatment at 1173 K for up to 86.4 ks in nitrogen gas atmosphere. These results indicate that the chromium nitride and tungsten carbide formations are causal factors of deterioration of L-605 alloy.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2009年度	600,000	180,000	780,000
2010年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,000,000	900,000	3,900,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学，構造・機能材料

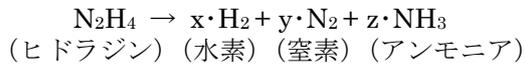
キーワード：構造・機能材料，人工衛星，長寿命化，環境劣化，解析・評価

1. 研究開始当初の背景

宇宙軌道上で人工衛星の姿勢を制御する

ために、ヒドラジンを推進とする一液触媒式スラスタが人工衛星に搭載されている。一液

触媒式スラスタは、優れた高温耐酸化性を有するL-605合金により主に構成されているが、本合金をヒドラジンの分解により生じるH₂、N₂およびNH₃の混合ガス雰囲気中で加熱した場合には窒化物の形成が原因と考えられる著しい劣化が生じることが問題となっている。



特に、推進力発生の要となる触媒層部分において著しい劣化（脆性的な破壊）が生じることが報告されており、この劣化が宇宙軌道上での人工衛星の不具合の原因の1つであると考えられている。

一液触媒式スラスタの長寿命化および信頼性向上のために触媒層部分の構造などについて改良が行われているが、構成材料であるL-605合金についての検討は行われていないため根本的な解決には至っていない。

2. 研究の目的

そこで本研究では、一液触媒式スラスタの長寿命化のための基礎的データの蓄積を目的とし、Nを含む高温環境中に暴露したL-605合金の表面組成、マイクロ組織、力学的特性などについて詳細な検討を行った。それらの結果から、L-605合金の劣化機構の解明を試みた。また、L-605合金の代替材料として使用が開始されているInconel625合金についても同様の実験を行い、人工衛星用耐熱合金としての信頼性を検討した。

3. 研究の方法

(1) 熱処理設備の改良

Nを含む環境中で熱処理を行えるように、既存の特殊環境下熱処理装置の雰囲気ガス調整部および冷却部を改良した。また、供給ガス中に含まれる水分などが熱処理におよぼす影響を極力少なくするために、雰囲気ガスの露点をモニタリングできるように改良を行った。

(2) 供試材および試験片作製

厚さ(t)= 1.5 mmのL-605合金およびInconel625合金の板材を供試材として使用した。高速精密切断機により長さ(l)= 50 mm、幅(w)= 10 mmの引張試験片作製の試料を切り出し、さらにフライス盤を用いて平行部断面積4 mm²のダンベル型の引張試験片を作製した。また、引張試験片の表面性状を均一にするために#600のSiC研磨紙により引張試験片の長さ方向に湿式研磨を施した。研磨後の引張試験片に対してアセトン中で300 sの超音波洗浄を施し、十分に脱脂、洗浄した。なお、マイクロ組織観察、構成相の同定および硬さ測定については、板材から切り

出したt=1.5 mm、l=20 mmおよびw=15 mmの板状試料を用いて行った。

(3) 熱処理

引張試験片および板状試料をステンレス製の試料台に載せ、1 atmのN₂ガスを満たした雰囲気制御熱処理炉に挿入した。熱処理温度は1073 Kおよび1173 Kとし、1173 Kの温度については最長1036.8 ks保持後炉冷の熱処理を施した。また、力学的特性におよぼす熱処理雰囲気の影響を評価するために、L-605合金についてはArガス雰囲気中で1173 K、345.6 ks保持後炉冷の熱処理を施した試料およびN₂ガス雰囲気中で1173 K、345.6 ks保持後炉冷の熱処理を施した後に#600のSiC研磨紙により表面窒化物層を除去した試料についても引張特性を評価した。

(4) ミクロ組織観察

熱処理前後の板状試料を高速精密切断機により長さ方向の中央部から2分割に切断し、アセトン中にて300 sの超音波洗浄を施した。洗浄後に切断面が観察面となるように常温硬化性のエポキシ樹脂に埋入し、マイクロ組織観察用の試験片とした。#600までのエメリー研磨紙による湿式研磨および3 μmまでのダイヤモンドならびに0.05 μmのアルミナを用いたバフ研磨を施し、観察面を鏡面仕上げした。観察面の腐食は王水により行なった。なお、マイクロ組織観察は光学顕微鏡(OM)および走査型電子顕微鏡(SEM)により行なった。

(5) 構成相の同定

X線回折装置(XRD)を用いて、熱処理前後の試験片の構成相を同定した。X線管球としてCu-Kαを用い、管電圧40 kV、管電流20 mA、回折速度2θ/θ=2°/minの条件で回折を行なった。なお、回折角度範囲は2θ/θ=40°-100°とした。

(6) 硬さ測定

マイクロビッカース硬さ試験機を用いて、マイクロ組織観察用試験片の観察面の中央部および表層部の硬さ測定を行った。それぞれの部位について3点のマイクロビッカース硬さ測定を行ない、それらの平均値を硬さとした。なお、硬さ測定は負荷荷重25 gf、荷重保持時間15 sの条件で行なった。

(7) 引張試験

インストロン型引張試験機を用いて熱処理前後のL-605合金およびInconel625合金の引張特性を評価した。引張試験は、引張速度1 mm/minの条件で室温大気中にて行った。引張試験片の平行部に直接貼り付けたひずみゲージにより0.2%荷重を測定した。また、引張試験機のロードセルにより最大引張荷重を測定した。非接触式精密形状測定機により引張試験前後の引張試験片の平行部のtおよびwを測定し、それらの値から破断伸

びおよび断面減少率を算出した。引張特性は、0.2%耐力、最大引張強さ、伸びおよび断面減少率により評価した。なお、引張試験はそれぞれの熱処理条件について3回行ない、その平均値より評価した。SEMを用いて引張試験後の引張試験片の破面観察を行った。

4. 研究成果

(1) 熱処理による表面組成の変化

N₂ガス雰囲気中で1073 Kおよび1173 Kの温度で熱処理したL-605合金の表面近傍の合金組成の変化をFig. 1に示す。1073 Kの

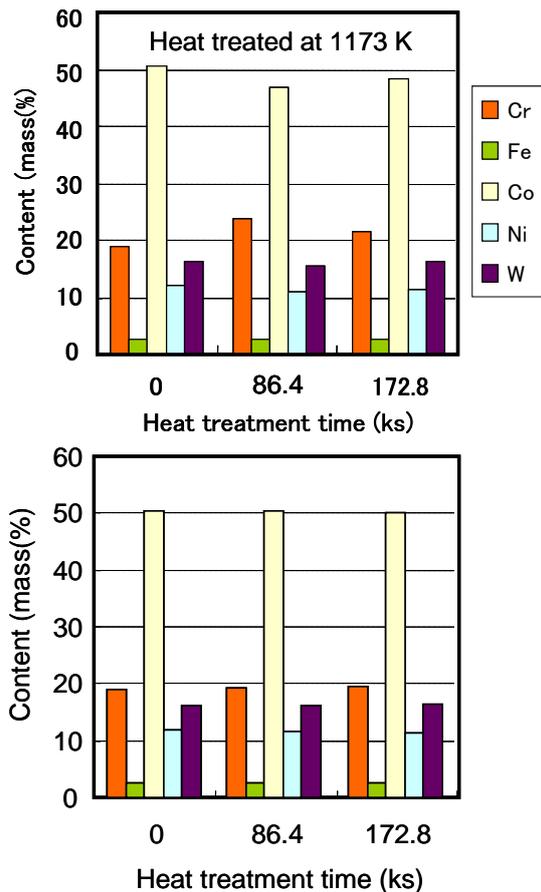


Fig. 1 N₂ ガス雰囲気中で 1073 K および 1173 K の熱処理を施した L-605 合金の表面部分での合金組成の変化

熱処理を施した試料では熱処理による合金組成の変化は認められなかったが、1173 Kで熱処理を施した試料では熱処理による合金組成の変化が認められた。また、L-605合金に対して1173 Kの熱処理を施すことにより合金成分であるCrが表面部分に優先的に濃化することが明らかになった。さらに、L-605合金においてはArガス雰囲気中で1173 Kの熱処理を施した場合にも表面部分でのCrの濃化が生じることが明らかになった。Inconel625合金においても熱処理による表面部分でのCrの濃化が認められた。

(2) 熱処理による硬さの変化

N₂ガス雰囲気中で1173 Kの熱処理を施したL-605合金の表面部分および中心部分の硬さと熱処理時間の関係をFig. 2に示す。N₂ガス雰囲気中で1173 Kの熱処理を施すことによりL-605合金の表面部分および中心部分の硬さは熱処理時間の増加とともに増加する傾向が認められた。また、表面部分の硬さは中心部分の硬さよりも高くなることが明らかになった。これらの結果と表面部分の組成分析の結果から、N₂ガス雰囲気中で熱処理したL-605合金の表面部分ではCr窒化物の形成の可能性が示唆された。

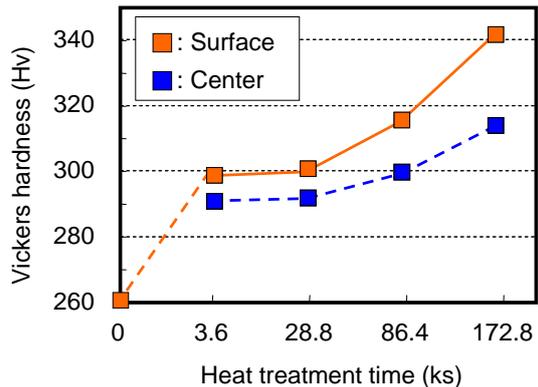


Fig. 2 N₂ ガス雰囲気中で 1173 K の熱処理を施した L-605 合金の表面部分および中心部分の硬さと熱処理時間の関係

(3) 熱処理によるマイクロ組織変化

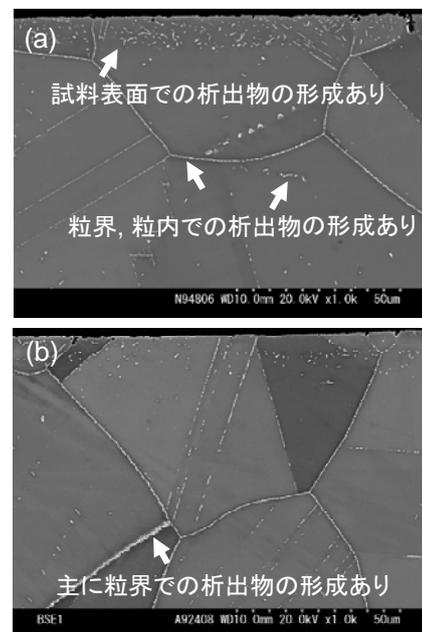


Fig. 3 (a)N₂ ガス雰囲気中および(b)Ar ガス雰囲気中で 1173 K の温度で 172.8 ks の熱処理を施した L-605 合金のマイクロ組織写真

N₂ ガス雰囲気中および Ar ガス雰囲気中で 1173 K の温度で 172.8 ks の熱処理を施した L-605 合金のマイクロ組織写真を Fig. 3 (a) および (b) に示す。熱処理前の試料では表層部分および中心部分のいずれにおいても析出物の形成は認められなかった。一方、N₂ ガス雰囲気中で熱処理を施した試料では Fig. 3 (a) に示すように表層部分、結晶粒界および結晶粒内に析出物の形成が認められた。EDAX 分析の結果から、表層部分では Cr を主体とする窒化物、結晶粒界および結晶粒内では W を主体とする炭化物が形成されていることが明らかになった。また、Ar ガス雰囲気中で熱処理を施した試料においても Fig. 3 (b) に示すように結晶粒界および結晶粒内の W 炭化物の形成が生じることが明らかになった。なお、これらの析出物については、XRD による構成相の同定でも検出されている。

これらの結果は、熱処理雰囲気に関係なく L-605 合金に対して 1173 K の温度で長時間の熱処理を施すことにより脆性的な破壊が生じる可能性があることを示唆している。

(4) 熱処理による引張特性の変化

① L-605 合金の引張特性の変化

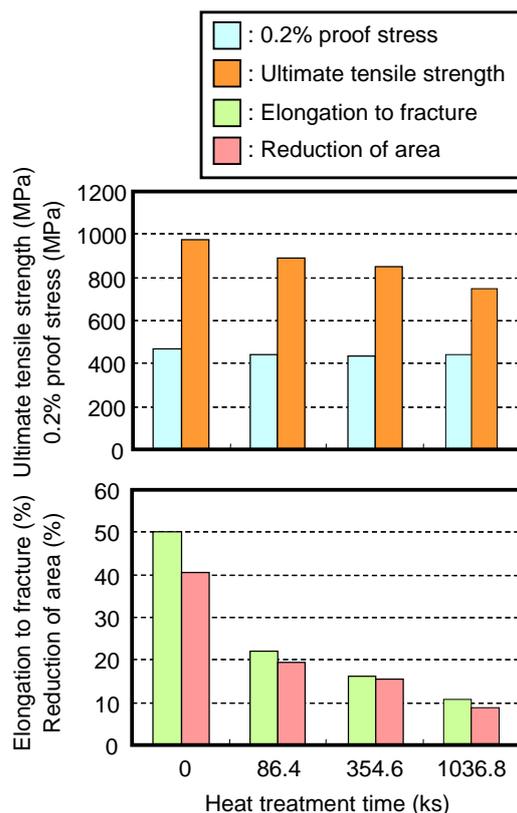


Fig. 4 N₂ ガス雰囲気中で 1173 K の熱処理を施した L-605 合金の引張特性と熱処理時間の関係

N₂ ガス雰囲気中で 1173 K の温度で最長

1036.8 ks の熱処理を施した L-605 合金の引張特性を Fig. 4 に示す。0.2%耐力については熱処理時間の増加に関係なくほぼ一定の値を維持したが、引張強さ、破断伸びおよび断面減少率については熱処理時間の増加にともない低下する傾向が認められた。特に、1173 K で 1036.8 ks の熱処理を施した L-605 の破断伸びおよび断面減少率は熱処理前の L-605 のそれらの値の 16% および 22% までそれぞれ低下することが明らかになった。

また、N₂ ガス雰囲気中および Ar ガス雰囲気中で 1173 K、345.6 ks 保持後炉冷の熱処理を施した L-605 合金ならびに N₂ ガス雰囲気中で 1173 K、345.6 ks 保持後炉冷の熱処理を施した後に #600 の SiC 研磨紙により表面窒化物層を除去した L-605 合金の引張特性を Fig. 5 に示す。N₂ ガス雰囲気中で熱処理

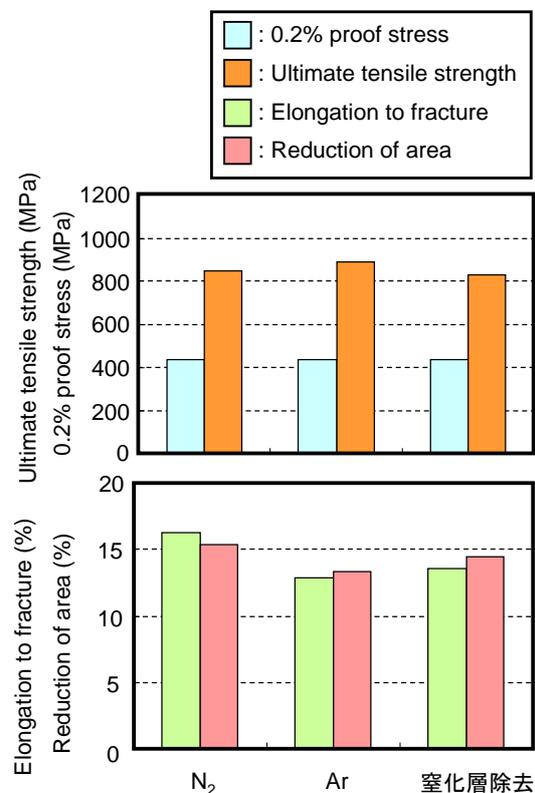


Fig. 5 種々の熱処理を施した L-605 合金の引張特性の比較

を施した試料の 0.2%耐力、引張強さ、破断伸びおよび断面減少率はそれぞれ 436 MPa、848 MPa、16.2% および 15.3% であった。一方、Ar ガス雰囲気中で熱処理を施した試料の 0.2%耐力、引張強さ、破断伸びおよび断面減少率はそれぞれ 433 MPa、892 MPa、12.8% および 13.4% であった。さらに、窒化層を研磨により除去した試料の 0.2%耐力、引張強さ、破断伸びおよび断面減少率はそれぞれ

435 MPa、828 MPa、13.5%および14.5%であった。引張強さは Ar ガス雰囲気中で熱処理を施した試料が他の試料よりもやや高い値を示したが、Fig. 4 で示した熱処理前の試料(977 MPa)と比較すると低い値であった。また、破断伸びおよび断面減少率についても、熱処理前の試料と比べると低い値であった。しかしながら、本研究で実施した熱処理では、力学的特性におよぼす熱処理雰囲気および表層部の窒化層の影響について顕著な変化は認められなかった。

N₂ ガス雰囲気中および Ar ガス雰囲気中で 1173 K、345.6 ks 保持後炉冷の熱処理を施した L-605 合金の引張試験後の破面写真を Fig. 6 に示す。いずれの試料においても結晶粒界

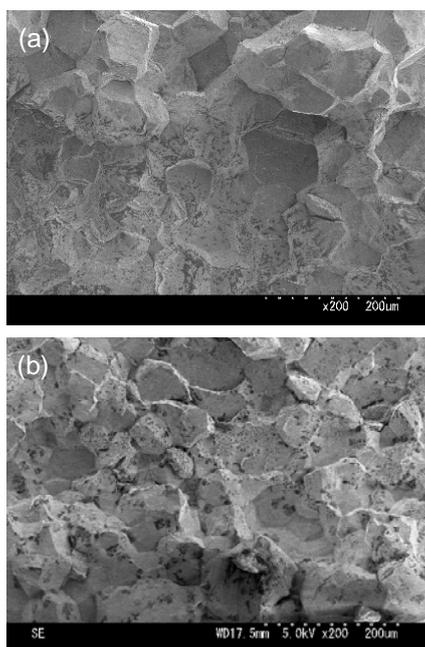


Fig. 6 (a)N₂ ガス雰囲気中および(b)Ar ガス雰囲気中で 1173 K の温度で 345.6 ks の熱処理を施した L-605 合金の引張試験後の破面写真

および結晶粒内を起点とする脆性的な破面が認められた。また、これらの破面形態は Fig. 3 に示した結晶粒界での W 炭化物の析出形態と一致している。

これらの結果から、L-605 合金の力学的特性の低下には、熱処理により形成された Cr 窒化物および W 炭化物が寄与していることが明らかにした。

②Inconel625 合金の引張特性の変化

熱処理前ならびに N₂ ガス雰囲気中で 1173 K、86.4 ks および 1036.8 ks の熱処理を施した Inconel625 合金の引張特性を Fig. 7 に示す。熱処理前の Inconel625 合金の 0.2%耐力、引張強さ、破断伸びおよび断面減少率は、そ

れぞれ 512 MPa、960 MPa、44%および 55%であった。一方、N₂ ガス雰囲気中で 1173 K、1036.8 ks の熱処理を施した Inconel625 合金の 0.2%耐力、引張強さ、破断伸びおよび断面減少率は、それぞれ 478 MPa、952MPa、36%および 45%であった。Inconel625 合金においても L-605 合金と同様に熱処理時間の増加に伴い引張特性は低下する傾向が認められたが、熱処理による引張特性の低下の割合は L-605 合金よりも少なかった。

L-605 合金においては、N₂ ガス雰囲気中で 1173 K の熱処理を施すことにより破断伸びおよび断面減少率の著しい低下が認められており、1173 K で 1036.8 ks の熱処理を施すことにより破断伸びおよび断面減少率はそれぞれ熱処理前の値の 16%および 22%まで低下した。一方、同様の熱処理を施した Inconel625 合金の破断伸びおよび断面減少率の値はそれぞれ熱処理前の値の 84%および 81%であり、Inconel625 合金においては N₂ ガス雰囲気中で長時間の熱処理を施しても比較的高い延性が維持されることを明らかにした。

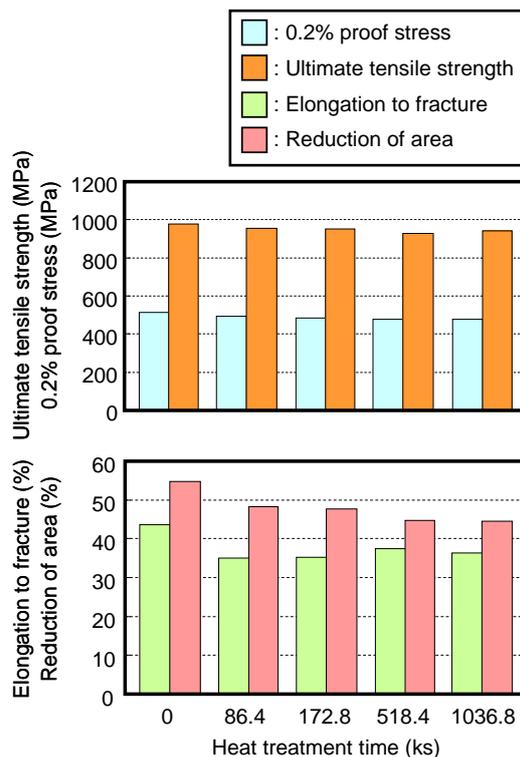


Fig. 7 N₂ ガス雰囲気中で 1173 K の温度で種々の熱処理を施した Inconel625 合金の引張特性

熱処理前ならびに N₂ ガス雰囲気中で 1173 K、1036.8 ks の熱処理を施した Inconel625 合金の引張試験後の破面の SEM 写真を Fig. 8 に示す。いずれの試料においてもディンプルを有する延性破面のみが認められ、N₂ ガス

雰囲気中で 1173 K の熱処理を施した L-605 合金で観察されたような粒界破壊および粒内破壊は認められなかった。熱処理を施した Inconel625 合金において比較的高い延性が維持されたのは、脆性破壊の 1 つの要因と考えられる炭化物の形成が少なかったためであると考えられる。一液触媒式スラスタの躯体として Inconel625 合金を使用する場合には、L-605 合金と同等あるいはそれ以上の信頼性が期待できることを明らかにした。

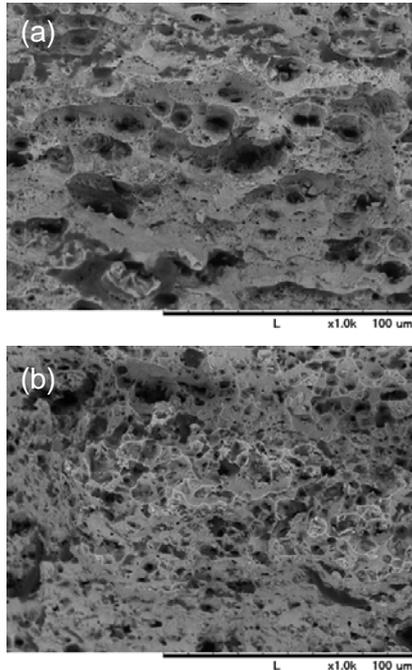


Fig. 8 (a)熱処理前ならびに(b)N₂ ガス雰囲気中で 1173 K、1036.8 ks の熱処理を施した Inconel625 合金の引張試験後の破面の SEM 写真

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)

[学会発表] (計 14 件)

- ①黒田大介、Ni 基耐熱合金の機械的特性におよぼす熱処理の影響、日本機械学会東海支部第 60 期総会・講演会、2011 年 3 月 14 日、豊橋技術科学大学
- ②菊永 巧、Ni 基耐熱合金のマイクロ組織と力学的特性、第 16 回高専シンポジウム in 米子、2011 年 1 月 22 日、米子コンベンションセンター BiG SHiP
- ③西島一志、L-605 合金の劣化におよぼす熱処理の影響、第 16 回高専シンポジウム in 米子、2011 年 1 月 22 日、米子コンベンションセンター BiG SHiP
- ④黒田大介、窒素雰囲気中で熱処理した L-605 合金の力学的特性変化、第 70 回日本熱処理技術協会講演大会、2010 年 11 月

30 日、名城大学

- ⑤黒田大介、人工衛星用耐熱合金の力学的特性におよぼす熱処理の影響、第 54 回日本学術会議材料工学連合講演会、2010 年 10 月 25 日、ハートピア京都
- ⑥黒田大介、人工衛星用 Co 基耐熱合金のマイクロ組織と力学的特性、日本金属学会 2010 年秋期 (第 147 回) 大会、2010 年 9 月 26 日、北海道大学
- ⑦黒田大介、熱処理した一液触媒式スラスタ用耐熱合金のマイクロ組織と力学的特性、日本機械学会 2010 年度年次大会、2010 年 9 月 6 日、名古屋工業大学
- ⑧黒田大介、一液スラスタ用 L-605 合金の環境劣化、日本機械学会 2009 年度年次大会、2009 年 9 月 16 日、岩手大学
- ⑨黒田大介、窒素中で熱処理した L-605 耐熱合金のマイクロ組織変化、日本金属学会 2009 年秋期 (第 145 回) 大会、2009 年 9 月 15 日、京都大学吉田キャンパス
- ⑩鈴木拓哉、L-605 合金の窒化挙動、日本高専学会第 15 回年会講演会、2009 年 8 月 29 日、豊橋技術科学大学
- ⑪御手洗容子、Co 基 L-605 合金の窒素雰囲気下におけるクリープ挙動、日本金属学会 2009 年春期 (第 144 回) 大会、2009 年 3 月 30 日、東京工業大学大岡山キャンパス
- ⑫黒田大介、化学熱処理した L-605 合金の劣化挙動、第 14 回高専シンポジウム in 高知、2009 年 1 月 24 日、高知市文化プラザかるぼーと
- ⑬鈴木拓哉、高温窒素雰囲気中での L-605 合金の機械特性変化、第 52 回日本学術会議材料工学連合講演会、2008 年 10 月 23 日、京大会館
- ⑭黒田大介、L-605 耐熱合金の窒素環境中劣化挙動の解析、日本金属学会 2008 年秋期講演大会、2008 年 9 月 24 日、熊本大学黒髪キャンパス

6. 研究組織

(1)研究代表者

黒田 大介 (KURODA DAISUKE)
 鈴鹿工業高等専門学校・材料工学科・
 准教授
 研究者番号：70343879

(2)研究協力者

御手洗 容子 (MITARAI-YAMABE YOKO)
 物質・材料研究機構・環境・エネルギー材料ラボ・白金族金属研究グループ・グループリーダー
 研究者番号：10343881
 小野 嘉則 (ONO YOSHINORI)
 物質・材料研究機構・材料信頼性センター・
 極限環境グループ・主任研究員
 研究者番号：90354240