

SUS440C 軸受における酸化クロム皮膜の評価

総合技術研究本部 角田宇宙センター ロケットエンジン技術センター
高田 仁志, 渡辺 義明, 吉田 誠

Evaluation of Chromic Oxide Layer for SUS440C Bearing
Institute of Space Technology and Aeronautics
Kakuda Space Center
Rocket Engine Technology Center

TAKADA Satoshi, WATANABE Yoshiaki, YOSHIDA Makoto

Abstract

In order to realize liquid oxygen (LO₂) / liquid hydrogen (LH₂) pump-fed rocket engines characterized by high durability, the cryogenic high-speed bearings used in the turbopumps must have high wear-resistance. These bearings made of SUS 440C were self-lubricated with a glass cloth-reinforced PTFE retainer^{1),2)}. In a previous study, the bearing exhibited excellent durability in at a speed of 50,000 rpm. XPS analysis indicated the intense formation of a chromic oxide (Cr₂O₃) layer (thickness, about 15 nm) beneath an extremely thin transferred lubricant-film³⁾. To reduce the bearing wear, the pre-formation of a thick Cr₂O₃ layer, which restrained metal-to-metal adhesion, seemed to be effective, because the untreated bearing had an extremely thin native Cr₂O₃ layer (about 2.5 nm)³⁾.

The purpose of this study is to evaluate the Cr₂O₃ layer chemically formed on the SUS 440C ball. These results showed that a considerably thick Cr₂O₃ layer on a SUS 440C surface was successfully formed by heat treatment at a low concentration of oxygen. Friction and wear of the Cr₂O₃ layer chemically formed was found to be better than that of the untreated ball in LN₂.

1. はじめに

日本のロケットエンジン用軸受は、SUS440C製の軸受が使用されており優れた性能を示している^{1),2)}。しかし、高性能・高信頼性ロケットエンジンの実現には、今まで以上にターボポンプ軸受の耐摩耗性の向上が必要となる。SUS440Cの表面は、鉄(Fe)よりも酸化傾向が強いクロム(Cr)の緻密な不動態被膜(Cr₂O₃)により保護されている。しかし、常温空气中で形成されるCr₂O₃は極めて緻密であり、金属内部にあるFeやCrと酸

素が反応することはほとんどなく、Cr₂O₃層の厚さは約2.5nmと極めて薄い³⁾。過去に行われたSUS440C軸受の液体窒素中の耐荷重試験では、Cr₂O₃被膜が摩滅し、玉と内外輪が凝着をおこし焼き付き状態となった。これに対して液体酸素中、回転数50,000rpmでの耐久試験では、極めて優れた性能を示した。試験後軸受のXPS検査の結果、液体酸素の強力な酸化力により、SUS440C表面に酸化クロム層が約15nm生成されていたことが確かめられている³⁾。

そこで本研究は、液体酸素軸受試験で形成されるトライボロジー特性に優れたCr₂O₃被膜と同等な被膜を、低濃度酸素中での熱処理によってSUS440C表面に形成させることを目的に、2003年度より実施している。また、その被膜のトライボロジー特性を評価し、軸受の耐久性向上を図ることを目的としている。

2. 研究概要

平成16年度は以下の項目について研究を行った。

- (1) SUS440C表面に酸化クロム被膜を生成するための熱処理条件を見つけ出し、その膜厚の評価
- (2) 極低温4球試験機を作製し、生成した酸化クロム被膜の常温窒素(GN₂)と液体窒素(LN₂)中におけるトライボロジー特性の評価

3. 成果概要

3.1 酸化クロム皮膜の作製

Test ballは、5/16inch(7.9375mm)のSUS440C玉であり、被膜処理前のTest ballは、機械加工直後に油中保存し、空気と遮断している。また被膜処理前処置として、ヘキサンをを用いて15分間超音波洗浄を行った。

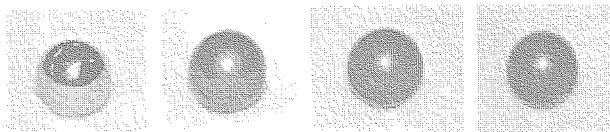
酸化クロム被膜処理は真空加熱炉を用いて行

った。加熱時間は2.5–4h, 加熱温度は373–573Kとした。また、炉内の酸素量を制御するために、炉内は酸素とヘリウムガスの混合気体（酸素濃度：1.0%）を封入し、炉内の圧力を200–5000Paとした。

Table.1に試作したTest ballの酸化クロム被膜処理条件、Fig.1に酸化クロム処理を施したSUS440C玉の写真を示す。Ball Aは、表面が金属光沢のある橙色、Ball Bは、金属光沢のある緑色となった。それに対してBall Cは、金属光沢はなく、酸化鉄(Fe₂O₃)の色(赤茶色)となった。

Table.1 Oxidizing surface treatment conditions

Type	Ball A	Ball B	Ball C
Oxygen percentage, %	1.0	1.0	1.0
Pressure in chamber, Pa	200	2000	5000
Temperature, K	373–573	373–573	373–573
Heating time, h	2.5	2.5	2.5
Equivalent quantity of GO ₂ , ppm	20	200	500



New ball Ball A Ball B Ball C

Fig.1 SUS 440C ball after treatment

3. 2 処理被膜の評価

Fig.2にNew ball, Fig.3にBall A, Fig.4にBall CのXPSスペクトルを示す。結合エネルギー(Binding Energy)は、純クロムで574/eV, 酸化クロムで576–577/eV, 純鉄で706/eV, 酸化鉄で710/eVある。

New ballは、酸化クロムと酸化鉄が極表面にしか生成されていないことがわかる。Ball Aは、酸化鉄の生成はほとんど無く、酸化クロムが表面から約1.2μmまで生成されていた。Ball Bに関しては、Ball Aとほぼ同じ傾向を示した。それに対してBall Cでは、酸化クロム被膜の生成量が少なく、酸化鉄が表面に生成されていた。

Fig.5にBall A, B, Cの元素分析結果を示す。Ball A, Bでは、Cr原子が表面から深さ約0.6μmまで約25%、Fe濃度が6%以下であった。それに対して皮膜処理時の酸素量の多いBall CのCr濃度は10%以下であり、Ball Aに比べてFe濃度が高くなった。Table.2にNew ball, Ball A, B, Cの酸化クロムと酸化鉄の生成深さを示す。New ballの酸化クロム生成深さが11nmに対して、熱

処理したSUS440C玉の酸化クロム層の生成深さは、Ball A, Bで約1.2μm, Ball Cで0.6μmとなった。また酸化鉄層の深さは、Ball A, Bで0.1μm以下, Ball Cで0.6μmとなった。

この結果、酸素濃度20–200ppm相当、573K以下で熱処理したSUS440Cは、酸化クロム被膜の厚さは、New ballの約100倍となることがわかった。また酸素量を増加させ熱処理した場合、酸化鉄の生成が促進され、Cr₂O₃被膜の生成を妨げることがわかった。

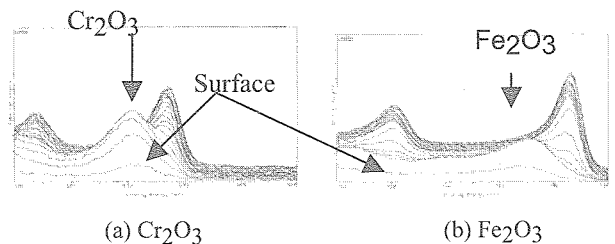


Fig.2 XPS spectrum of New ball (depth:22nm)

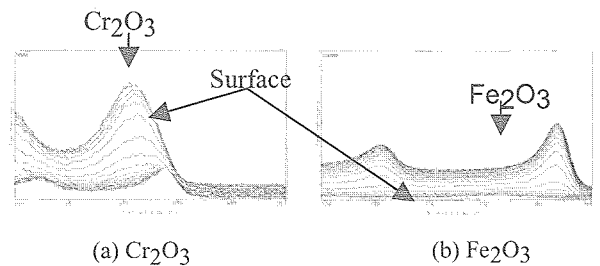


Fig.3 XPS spectrum of Ball A (depth:1998nm)

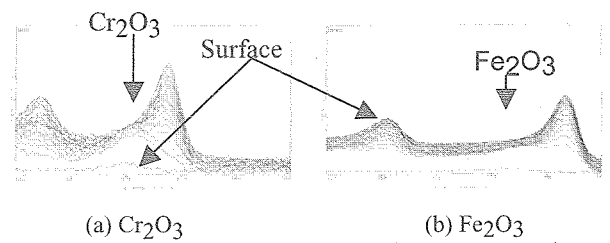


Fig.4 XPS spectrum of Ball C (depth:1998nm)

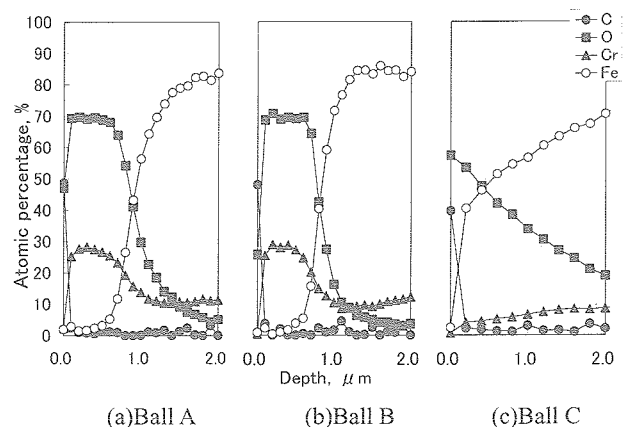


Fig.5 XPS depth analyses for treated balls

Table.2 Depth of Chromic Oxide and Iron Oxide Layers

BALLS	Cr ₂ O ₃ (μm)	Fe ₂ O ₃ (μm)	Equivalent quantity of GO ₂ (ppm)
New ball	0.011	0.006	-
Ball A	1.2	0.1	20
Ball B	1.2	0.1	200
Ball C	0.1	0.6	500

3. 3 極低温 4 球試験

3. 3. 1 極低温 4 球試験機と Test balls

Fig.6 に極低温雰囲気中で酸化クロム被膜の評価が可能な4球試験機を示す。本試験機は、上部 Test ball の真下から冷却液等を供給しながら、摩擦トルクと接触電気抵抗の測定が可能である。スピンドルユニットの回転は、ステッピングモータを用いた。荷重は、試験機下部に取り付けてあるロードセルにより測定し、摩擦トルクは、アームを介してトルク測定用ロードセルで測定した。接触抵抗は、トルク測定アームとスピンドルユニットの間の抵抗値を測定した。玉温度は、下部 Test ball に熱電対を接触させ測定した。

Table.3 に極低温 4 球試験の試験条件、Table.4 に Test ball の酸化クロム処理条件を示す。なお、Ball D は米国連邦規格 (QQ-P-35C) に基づいて不動態化処理された SUS440C 玉である。

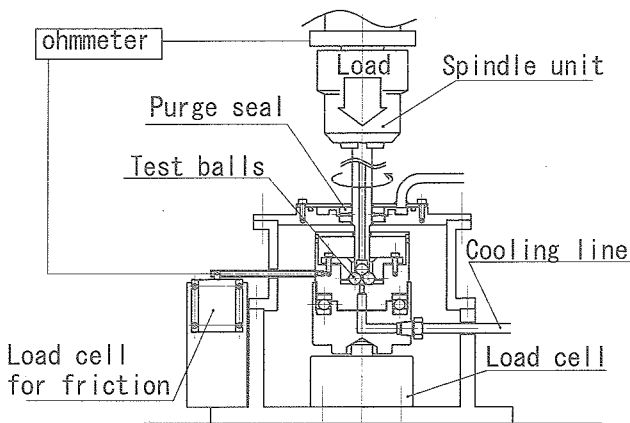


Fig.6 Cryogenic four-ball friction tester

Table.3 Conditions of four-ball friction test

Sliding velocity (mm/s)	14.5 ± 0.1
Normal load (N)	20 ± 1
Maximum contact stress (GPa)	2.28 ± 0.05
Average contact pressure (GPa)	1.52 ± 0.04
Test environment	Gas nitrogen (GN ₂)(at room temp.) Liquid nitrogen (LN ₂)(at 77 K)

Table.4 Test balls of four-ball friction test

BALLS	Ball D	Ball E	Ball F	Ball G
Equivalent quantity of GO ₂ (ppm)	-	20		
Pressure in chamber (Pa)	-	200		
Temperature (K)	-	433	503	543
Heating time (hr)	-	4		
Chemical treatment in acid	Nitric acid	-		

3. 3. 2 試験結果

Fig.7 に LN₂ 中での各 Test ball の摩擦係数を示す。New ball と Ball D は、摺動距離 1.5m 付近から急激に摩擦係数が不安定となった。これは、SUS440C 表面の酸化クロムが摩滅し、金属同士の凝着が発生したためと考えられる。つまり、米国連邦規格で定義されている不動態化処理被膜と常温空气中で生成される酸化クロム被膜は、極低温中でのトライボロジー特性の差異が無いことを示している。それに対し、低濃度酸素中で熱処理によって生成した酸化クロム被膜 (Ball E, F, G) は、New ball や Ball D に見られる様な急激な焼き付きは発生しないことがわかる。特に、Ball F に関しては、20m 以上の摺動でも焼き付くこと無く摩擦係数は安定していた。また摩擦係数は、New ball と比較して約 2 割小さな値を示した。

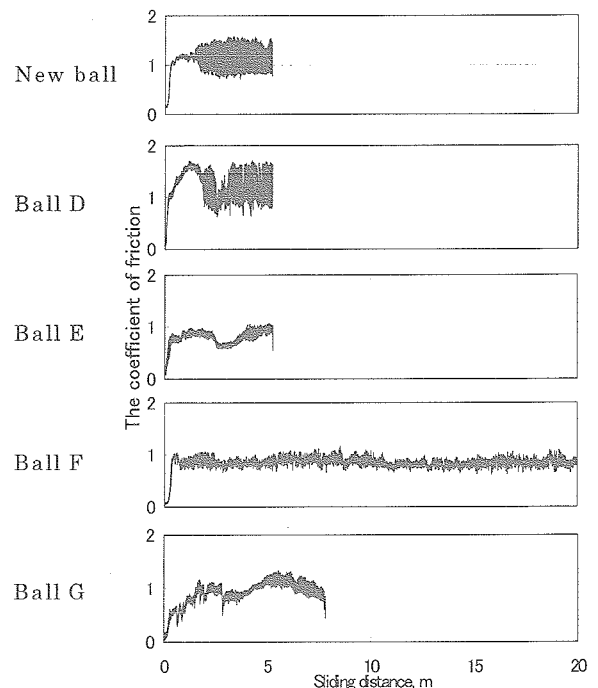


Fig.7 Coefficient of friction in LN₂

Fig.8 に GN₂ 中での各 Test balls の摩擦係数を示す。New ball と Ball D は、約 1m 摺動させた時点で凝着が生じ摩擦係数が約 1.2 と増加した。

Ball Eは、約1.5m摺動後に凝着が生じ摩擦係数が増加した。それに対してBall F,Gは、5m以上摺動させても凝着を起こさなかった。

Fig.9に試験後のTest balls表面の顕微鏡写真を示す。New ball, Ball D, Fの摩擦表面は、アブレッシブ摩耗を示しているのに対して、Ball E, F, Gは、金属光沢のある摩耗痕となった。これは、酸化クロム被膜が固体潤滑剤の役割を果たしたためと考えられる。また、GN₂試験後の摩耗量はNew ballの方が少ないが、LN₂試験後の摩耗量はBall E, Fの方が少なかった。Ball Gは、熱処理により表面の硬さが小さくなったために、接触面積が大きくなり摩耗量が増加したため、GN₂, LN₂試験共に摩耗痕は大きくなったと考えられる。

また、LN₂中で5.2m摺動させたNew ballの摩耗深さが約11 μ mに対して、26m以上摺動させたBall Fの摩耗深さは約6.6 μ mと小さく、酸化クロム被膜はLN₂中で耐摩耗特性が優れていることがわかった。

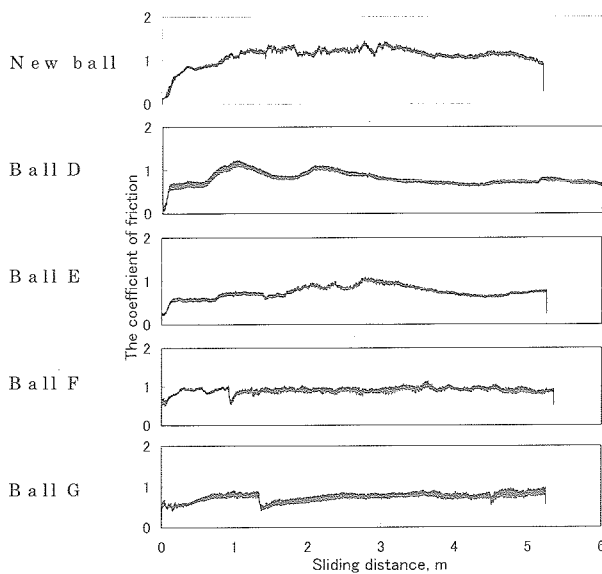


Fig.8 Coefficient of friction in GN₂

4. まとめ

SUS440Cに酸素濃度20-200ppm相当で熱処理を行うことで、酸化鉄の生成を抑え、酸化クロム被膜が生成されることがわかった。また、熱処理により生成された酸化クロム被膜は、極低温液体中で優れたトライボロジー特性を示すことがわかった。

本研究は、ロケットエンジン用軸受だけでなく、航空機や衛星を含めた航空宇宙開発全体の信頼性向上に貢献できる。

今後は、酸素濃度の違いによる酸化クロム被膜生成状態を評価し、酸化クロム被膜とセラミック材とのトライボロジー特性を把握する。さらに、酸化クロム被膜処理を施した軸受の耐久性試験を行い、実用化を目指す。

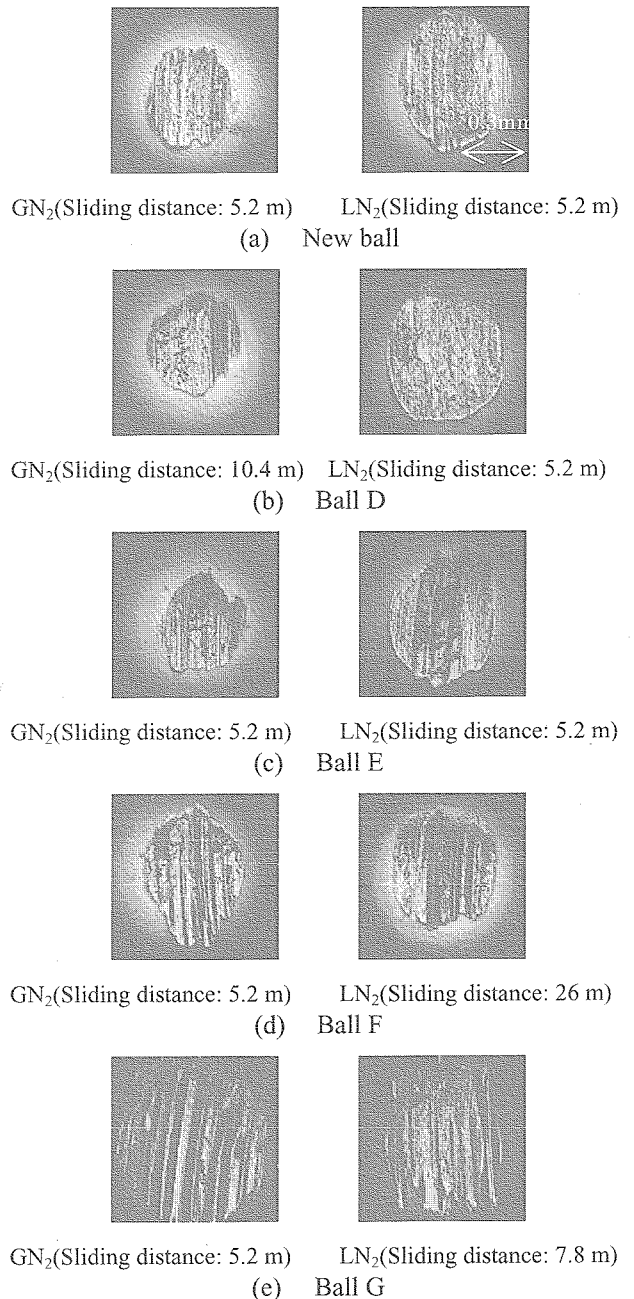


Fig.9 Surface features of tested balls

[参考文献]

- 1) M. Nosaka, et al., Trib.Trans.,36(1993),3, 432-442.
- 2) M. Nosaka, et al., J.STLE(1992),49,9,677-688.
- 3) M. Nosaka, et al., Trib.Trans.,43(2000),2, 163-174.