Cu-Cr-Zr 合金の機械的特性に及ぼす酸化および水素添加の影響*

駒 崎 慎 一^{*1}, 寺 田 忠 平^{*2}
沓 澤 統 太^{*2}, 森 谷 信 一^{*3}Influences of Oxidation and Hydrogen-Charging on
Mechanical Properties of Cu-Cr-Zr AlloyShin-ichi KOMAZAKI^{*4}, Chuhei TERADA,
Tota KUTSUZAWA and Shin-ichi MORIYA^{*4} Graduate School of Engineering, Muroran Institute of Technology,
27-1 Mizumoto-cho, Muroran-shi, Hokkaido, 050-8585 Japan

Cu alloys used for recent rocket combustion chambers are exposed to severe conditions, i.e., high temperature environments with oxidizing followed by reducing. Therefore, it is very important to understand the effects of such severe environments on their mechanical properties for maintaining their integrity for a long time. In this study, in order to investigate the effect of internal oxidation on mechanical properties, Cu-Cr-Zr alloy was subjected to the oxidation test at 825°C for 15 h and then the small punch (SP) test specimens ($\phi 3.0 \times 0.25$ t [mm]) were removed from the resultant internal oxidation layer. Some of SP specimens were exposed in the high temperature and high pressurized hydrogen gas atmosphere (7.6 MPa, 600°C, 24 h) for hydrogen-charging. The SP tests were applied to the oxidized and the hydrogen-charged specimens at the temperatures ranging from room temperature to 600°C. Experimental results revealed that Cr and Zr were preferentially oxidized along grain boundaries and Cr precipitates were also selectively oxidized in the grains by the internal oxidation. The strength and ductility of oxidized specimen gradually decreased with increasing testing temperature accompanying intergranular brittle fracture, although the internal oxidation had almost no influence on the mechanical properties at room temperature. Additionally, the degradation of mechanical properties was more pronounced by the hydrogen-charging, especially, in room temperature.

Key Words: Nonferrous Metal, Cu Alloy, Hydrogen Embrittlement, Internal Oxidation, High-Temperature Strength, Brittle Fracture, Small Punch Test, Combustion Chamber

1. 緒 言

H2-A ロケットなどに代表される液体ロケットエンジンでは燃焼室の冷却のために再生冷却構造が採用されている⁽¹⁾。ロケットエンジン燃焼室とその断面を模式的に示したものが図1である。Cu 合金の冷却溝を銅の電鍍層で覆い、その外側を Ni 基超合金(外筒)で補強した構造となっており、冷却溝を燃料である液体水素が通ることによって燃焼器の冷却を行っている。そのため、燃焼室内筒には冷却効率の観点から熱伝導性が高く、高温強度に優れた Cu 合金が用いられている。

一方、タフピッチ銅など酸素を含有する銅を還元性の含水素ガス中で加熱すると、水素が銅中に拡散侵入し、Cu₂O を還元して水蒸気が発生する(Cu₂O + H₂ →

2 Cu + H₂O)。水蒸気は高温高压となり、ボイドを形成し水素脆性を引き起こすことが知られている⁽²⁾。また、無酸素銅においても、高温酸化の後に高温還元雰囲気中に曝されると、タフピッチ銅と同様に水素脆性が生じると報告されている⁽³⁾。ロケットエンジン燃焼器用 Cu 合金も当初は酸素を含有しないが、燃焼室内では酸化剤および燃料である酸素および水素が局所的に過濃となっている可能性があるため、そのような雰

Fig.1 Rocket combustion chamber and its cross section

* 原稿受付 2009 年 12 月 22 日。

^{*1} 正員, 室蘭工業大学大学院工学研究科(〒050-8585 北海道室蘭市水元町 27-1)。

^{*2} 室蘭工業大学大学院工学研究科。

^{*3} 正員, (独)宇宙航空研究開発機構(〒981-1525 角田市君萱字小金沢 1)。

E-mail: komazaki@mech.kagoshima-u.ac.jp

囲気に Cu 合金が繰り返し曝されるとエンジンの構造健全性に重要な影響を及ぼす可能性がある。スペースシャトルメインエンジンの燃焼器の損傷においても、酸化・還元の影響が指摘されている⁽⁴⁾。そのため、再使用型ロケットエンジンの開発・運用においては、燃焼器用 Cu 合金に対する酸化・還元の影響についての知見が不可欠であるといえる。

本研究では、燃焼器用 Cu-Cr-Zr 合金に関する基礎的知見を得ることを目的とし、その機械的特性に及ぼす内部酸化および水素チャージの影響を調査した。冷却溝の板厚は 1 mm 以下と極めて薄く通常的大型試験片を用いた標準試験法を適用できないため、TEM ディスク形状の微小試験片を用いたスモールパンチ (SP: Small Punch) 試験により機械的特性を計測・評価した。

2. 供試材および実験方法

2.1 供試材 供試材として、市販の Cu-Cr-Zr 合金 (Cr: 0.54 mass%, Zr: 0.09 mass%, Fe: 0.01 mass%, S: 0.0007 mass%, Cu: Bal.) を用いた。945°C×15 h の溶体化処理の後に 475°C×5 h の時効処理を施し、後述する試験に供した。以降、この時効処理後の試料を受入れまま材 (R 材) と呼ぶこととした。Cu-Cr-Zr 合金では時効処理により Cr や Zr の金属間化合物が析出し、それらの相互作用により Cu-Zr 合金や Cu-Cr 合金よりも優れた強度を実現している⁽⁵⁾。

2.2 内部酸化処理 燃焼室壁が高温酸化雰囲気中に曝された場合を想定して、厚さ 0.6 mm の R 材を用い、825°C、大気中にて 15 h の条件で酸化試験を行った。温度と時間については、あらかじめ実施した予備実験の結果に基づき、表面酸化スケール (酸化銅) 下

の試料内部がすべて内部酸化 (Cr と Zr が選択的に酸化) し、後述するスモールパンチ試験片が十分採取できるような条件を選定した。また、圧力については、試験装置の制約上、今回は大気圧とした。この内部酸化した部分を内部酸化材 (O 材) とした。他の試料も含め、本研究で用いた試料とそれらの処理条件をまとめて表 1 に示す。

2.3 水素化処理 内部酸化処理に供した試料 (O 材) を用いて、600°C、7.6 MPa の高温高压水素ガス環境中にて 24 h の暴露試験を実施し、水素を O 材中にチャージした。温度については、ロケット燃焼器の壁温度程度の温度とし、圧力は同じくロケット燃焼器の燃焼圧 (10 MPa) に対してできるだけ近づけるよう処理装置の上限とした。また、処理時間については、材料内部に十分水素が拡散するよう 24 h とした。この試料を酸化後水素化材 (OH 材) とした。比較のため、受入れまま材に対し同条件にて水素チャージを行った試料も併せて作製した。なお、本条件にて合金中に水素が吸蔵されることを昇温脱離分析によりあらかじめ確認している。

2.4 加熱時効処理 内部酸化処理および水素化処理には高温での加熱が伴うので、内部酸化および水素チャージに伴う強度特性の変化には雰囲気の影響のみならず加熱時効 (軟化) の影響も加算される。そのため、内部酸化処理 (825°C×15 h) および内部酸化処理とその後の水素化処理 (825°C×15 h+600°C×24 h) に相当する熱履歴のみを与えた試料も準備し、それぞれ酸化時効材 (OA 材) および酸化後水素化時効材 (OHA 材) とした。

2.5 SP 試験 受入れまま材 (R 材)、内部酸化材 (O 材)、酸化後水素化材 (OH 材)、酸化時効材 (OA 材)、酸化後水素化時効材 (OHA 材) の各試料より

Table 1 List of samples used in this study

Samples	Treatment conditions
R	As-received Solution-treatment: 945°C, 15 h + Aging: 475°C, 5 h
O	Internally oxidized R sample → Oxidation: 825°C, in air, 15 h
OH	Hydrogen-charged O sample → Hydrogen-charging: 600°C, 7.6 MPa, 24 h
OA	Thermally aged R sample → Thermal aging: 825°C, 15 h (without oxidation)
OHA	Thermally aged R sample → Thermal aging: 825°C, 15 h + 600°C, 24 h (without oxidation)

TEM ディスク形状のSP試験片($\phi 3.0 \times 0.25$ t [mm])を作製し、両面を1 μ m アルミナバフ研磨で鏡面まで仕上げた。SP試験は、Arガス雰囲気中、変位速度:0.2 mm/min, 温度条件:室温~600°Cにて実施した。試験後に破壊したSP試験片の表面や破面に加え、内部酸化および水素化処理材を切断した後の切断面を、走査型電子顕微鏡(SEM)や電子線マイクロアナライザー(EPMA)を用い観察した。

3. 結果および考察

3.1 内部酸化および水素化による組織変化 内部酸化処理を途中で止めた試料を切断した後の断面の光学顕微鏡写真を、図2に示す。なお、試料表面に形成された銅の酸化スケールは剝離してしまったため、写真には写っていない。表面近傍に試料内部(健全部)と様相の異なる変質層が認められる。変質層の厚さは酸化時間の増加とともに増した。変質層の組織をEPMAの線分析により調査した結果、図3に示すよ

Fig. 2 Internal oxidation layer formed on Cu-Cr-Zr alloy

Fig. 3 EPMA results of internal oxidation layer

うに、粒界上ではCrとZrが、粒内では数 μ m程度のCr粒子が優先的に酸化しており、この層は内部酸化層であることがわかった。なお、前述したように、この酸化処理を長時間(15 h)行い、試料をすべて内部酸化(CrとZrを選択的に酸化)させた試料が内部酸化材(O材)である。

O材に水素チャージした試料(OH材)のミクロ組織を光学顕微鏡、SEM、EPMA等を用いて調査したが、O材と大きな差異は認められなかった。また、タフピッチ銅などで報告されている酸化物の還元やその結果形成されるボイド⁽²⁾などは今回観察されなかった。なお、水素チャージ後の試料を水素昇温脱離分析に供した結果、600°C近傍にピークを有する水素放出スペクトルが計測され、水素が合金中に吸蔵されていることを確認した。

3.2 内部酸化に伴う機械的特性の変化 R材とO材で測定された荷重-荷重線上変位曲線の例を、図4に示す。R材での結果[図4(a)]をみると、試験温度が室温、300°C、500°Cと上昇するにつれて最大荷重(P_{max})が少しずつ低下している。しかし、破断変位(δ_f)はあまり大きく変わらない。他方、O材[図4(b)]については、強度レベルはR材に比べ全体的に低く、試験温度の上昇に伴う P_{max} の低下もより顕著である。さらに、同図からわかるように、R材とは異なり δ_f も大きく減少している。

SP試験後の両材の試験片外観とO材の破面をSEMにより観察した結果を、それぞれ図5および図6に示す。R材の破壊は、試験温度に依存せず、ボールと試験片が接触し応力あるいはひずみが最大となる円周上に沿って延性的に生じており、破面は粒内ディンプルを呈していた。O材については、室温における破壊形態はR材と同様マクロ的には延性破壊であった。しかし、500°Cでは大きく異なり、破壊が試験片中

Fig. 4 Load-central deflection curves measured on (a) R sample and (b) O sample at R.T., 300°C and 500°C

心より放射線状に発生しており、脆性材料の典型的な特徴が観察された。図 6(b) からわかるように、室温 [図 6(a)] とは異なり、O 材の 500°C での破壊は粒界に沿って生じていた。SP 試験片を二分割した断面を EPMA により観察した結果、内部酸化している粒界に沿ってき裂が進展していた。

室温および 500°C にて計測された OA 材の荷重-荷

Fig. 5 SEM micrographs of fractured specimens of R and O samples tested at R.T. and 500°C

Fig. 6 SEM micrographs of fracture surfaces of O samples fractured at (a) R.T. and (b) 500°C

重線上変位曲線を、R 材および O 材のものと併せて図 7 に示す。室温においては、O 材と OA 材の $P_{\max}$ はほぼ同等で、OA 材の δ_f がわずかに増加している。他方、500°C においてはまったく異なり、O 材の $P_{\max}$ と δ_f が OA 材のそれらに比べ大きく低下している。これは、O 材の室温における強度低下の要因は内部酸化層形成というよりはむしろ加熱時効による軟化であり、内部酸化層の形成は Cu-Cr-Zr 合金の室温における強度や破断延性にあまり影響を及ぼさないことを示唆している。しかしながら、500°C という高温環境では異なり、内部酸化層の形成そのものが高温での機械的特性(強度と延性)を大きく劣化させることが明らかとなった。

O 材および OA 材の $P_{\max}$ と δ_f を試験温度に対してプロットしたものを、図 8 に示す。O 材の $P_{\max}$ および δ_f は試験温度の増加とともに低下して 500°C で最小値を示した後、600°C ではあまり変わらないかわずかに回復する傾向がある。一方、OA 材についても、 $P_{\max}$ は試験温度の増加とともに低下するが、その低下量は O 材に比べ大きくない。また、O 材の δ_f に比べ

Fig. 7 Load-central deflection curves measured on R, O and OA samples at (a) R.T. and (b) 500°C

Fig. 8 Maximum load and fracture displacement plotted as a function of testing temperature

その低下量はわずかではあるが、OA 材の δ_f も 400°C までは徐々に低下し、400°C 以上ではほぼ一定かわずかに回復する。前述したように、このような OA 材における $P_{\max}$ と δ_f の変化は、加熱時効に起因した軟化によるものである。それに対して、O 材の機械的特性については、この軟化に加え内部酸化層形成の影響が重畳している。O 材の $P_{\max}$ と δ_f を OA 材のそれらで規格化し、強度および延性に及ぼす雰囲気すなわち内部酸化の影響のみを抽出したものを、図 9 に示す。 P_0/P_{0A} あるいは δ_0/δ_{0A} が 1 であるということは、内部酸化の影響はなく、機械的特性変化の要因は加熱時効の影響(軟化)のみであることを意味している。同図より、試験温度の上昇につれて P_0/P_{0A} と δ_0/δ_{0A} がともに低下し、500°C で最小値に達した後 600°C では回復する傾向が認められる。

3.3 脆化あるいはその温度依存性の原因 上述したように、Cu-Cr-Zr 合金においては、内部酸化だけでも機械的特性が大きく劣化するが脆化し、脆化度は 500°C でもっとも顕著になることが明らかとなった。しかし、この脆化あるいはそれが図 8 のような温度依存性を示す原因については未だわかっていない。

一般に、銅および銅合金において、300~500°C のいずれかの温度にて延性が最小値を示し、それ以降では再度延性が回復する現象が報告されている。この現象は、中間温度脆性⁽⁶⁾⁻⁽¹²⁾といわれる。この場合、破壊形態は粒内ディンプルから粒界脆性破壊へと変化する⁽⁶⁾。また、粗粒でひずみ速度が小さいほど脆性が現れやすいことが知られている⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾。この脆化の原因としては、不純物である硫黄(S)が重要な役割を担っていると考えられている⁽⁷⁾⁽⁸⁾。鈴木と伊藤⁽⁸⁾は、無酸素銅中の固溶 S 量を低下させると脆化感受性を示さなくなることを観察しているが、これは固溶 S 量の低

下により動的再結晶温度が低下し、すべり帯による粒界への応力集中がこの再結晶により緩和されるためだと報告している。そのため、Ti⁽⁸⁾や Zr⁽⁶⁾の添加によって S を硫化物として固定すると、脆化現象が消失する。また、菅野と下平⁽⁷⁾は、高温における Sn の優先的酸化(内部酸化)や S の粒界偏析による粒界強度そのものの低下が Cu-Sn 合金における脆化の要因であると考えている。さらに、彼らは、Ca, Y, Ce, La などの元素を添加すると、それらの脱硫効果によって高温延性が改善すると報告している。

本 Cu-Cr-Zr 合金も微量(0.0007 mass%)であるが、脆化が発現するとされる程度の S を含有している。受入れまま状態では、この S は親和力の強い Zr と結合し ZrS_2 ⁽¹²⁾として析出していると推測される。しかし、内部酸化により粒界近傍に存在している ZrS_2 が式(1)のような反応によって選択的に酸化されて、その結果放出された S が粒界に偏析したり粒内に固溶したりする可能性がある。

そのため、 ZrS_2 、 ZrO_2 および S の粒界偏析などの検出を目的として、薄膜や抽出レプリカの透過電子顕微鏡観察とオージェ電子分光法による粒界面分析を現在実施しているが、量が極微量であるためか未だ検出されていない。一方で、酸化物(Zr 酸化物、Cr 酸化物およびその複合酸化物)そのものの物性あるいは機械的特性が影響している可能性も否定できず、今後は上記の観察および分析の精度をさらに高めていくとともに、酸化物の詳細な分析も併せて実施していく予定である。

3.4 水素化に伴う機械的特性の変化 前節までに、そのメカニズムについては未だ解明できてはいないものの、内部酸化つまり Zr と Cr の選択的酸化によって、Cu-Cr-Zr 合金の機械的特性(強度および延性)が 500°C といった高温環境にて大きく低下すなわち脆化することが明らかとなった。本節では、高温酸化雰囲気(高温酸化雰囲気)に曝された後引き続き高温還元雰囲気(高温水素雰囲気)に曝される状況を模擬するため、O 材に対して高温高圧水素ガス環境中にて水素チャージを行い、機械的特性に及ぼすその影響を SP 試験によって調査した。

室温および 500°C にて計測された酸化後水素化材料(OH 材)の荷重-荷重線上変位曲線を、R 材および O 材のものと併せて図 10 に示す。図 10(a)の結果より、内部酸化処理後に水素チャージを施すことによって室温における $P_{\max}$ および δ_f が顕著に低下するのがわかる。また、500°C においても水素チャージによって

Fig. 9 Normalized maximum load and fracture displacement plotted as a function of testing temperature

Fig. 10 Load-central deflection curves measured on R, O and OH samples at (a) R.T. and (b) 500°C

$P_{\max}$ および δ_f がさらに低下するが [図 10(b)], 内部酸化のみでも大きく低下してしまうため, その減少量は室温に比べると決して多くはない. なお, 受入れまま材に対して水素チャージを行った試料については, 脆化現象はまったく観察されなかった. また, 酸化後水素化時効材(OHA 材)の SP 試験より, 水素チャージによる機械的特性の劣化が, チャージ中の加熱時効(軟化)により生じる現象ではなく, チャージされた水素そのものが影響して現れる現象であることを確認している. すなわち, Cu-Cr-Zr 合金において水素に起因した脆化現象(水素脆性)が発現するためには, あらかじめ内部酸化している必要があるということになる.

OH 材の SP 試験後の試験片外観および破面の SEM 像を, それぞれ図 11 および図 12 に示す. 図 11 より, マクロ的には室温および 500°Cとも脆性的な破壊を呈しているのがわかる. 破面観察の結果(図 12), 両温度とも粒界割れが生じていたが, 破面の様相は両温度で幾分異なっていた. 室温では気泡が壊れたようなディンプル状の凹凸が粒界面に形成されていたのに対して, 500°Cの破面は比較的滑らかであった. 3・1 節で述べたように, 水素化処理後のミクロ組織観察の結果, 酸化物の還元やその結果形成されるボイドなどは確認できなかった. つまり, Cu-Cr-Zr 合金の水素脆性の原因としては, これまでタフピッチ銅や無酸素銅にて報告されているものとは違うメカニズムが作用している可能性がある. 今後は, Zr, Cr 酸化物と水素との反応性に関する詳細な検討を行うとともに, 昇温脱離分析や銀デコレーション法などによって合金中での水素の存在状態を明らかにし, Cu-Cr-Zr 合金における水素脆性のメカニズムを明らかにしていく予定である.

以上述べてきたように, 内部酸化さらにはその後の水素チャージによって, 燃焼器用 Cu-Cr-Zr 合金の機

Fig. 11 SEM micrographs of fractured specimens of OH samples tested at (a) R.T. and (b) 500°C

Fig. 12 SEM micrographs of fracture surfaces of OH samples fractured at (a) R.T. and (b) 500°C

械的特性が大きく劣化するかわち脆化することがはじめて明らかとなった. それらのメカニズムについては未だ明らかにされてはいないが, このような知見が得られたことは, ロケット特に再使用型ロケット用燃焼器の長寿命化の研究を行っていく上で極めて重要なことである. 今後は, 前述したとおり, 両脆化のメカニズムを明らかにすることはもちろんのこと, 材料工学の観点より脆化抑制のための指針を提示できればと考えている.

4. 結 言

燃焼器用 Cu-Cr-Zr 合金に関する基礎的知見を得ることを目的とし、その機械的特性に及ぼす内部酸化および水素チャージの影響を調査した。冷却溝の板厚は 1 mm 以下と極めて薄く通常的大型試験片を用いた標準試験法を適用できないため、TEM ディスク形状の微小試験片を用いたスモールパンチ (SP: Small Punch) 試験により機械的特性を計測・評価した。得られた知見をまとめて以下に示す。

(1) 酸化試験によって形成された変質層 (内部酸化層) 内では、粒界で Cr と Zr が選択的に、粒内では Cr 粒子が優先的に酸化される。また、水素チャージによる酸化物の還元や微小気泡の形成は今回確認できなかった。

(2) 内部酸化だけでも機械的特性 (強度と延性) が大きく劣化する。試験温度が上昇すると破壊形態は粒内ディンプルから粒界脆性破壊へと変化し、脆化度は試験温度 500°C でもっとも大きくなる。しかし、この脆化あるいはそれが温度依存性を示す原因については未だわかっていない。

(3) 内部酸化処理だけではほとんど脆化現象が現れない室温でも、内部酸化後に水素チャージを施すと顕著に脆化する。なお、試験温度 500°C においても水素チャージによって脆化がさらに進行するが、内部酸化のみでも大きく低下してしまうため、その減少量はあまり多くはない。

文 献

- (1) Kamijoh, K. and Hirata, K., *Fly the Rocket* (in Japanese), (1994), p. 105, Ohmsha.
- (2) Mizuno, S., Hydrogen embrittlement and properties of copper, *Unichemy Technical News* (in Japanese), No. 38 (2004), p. 4.
- (3) Ohkawa, M., Effects of Heating Time, Heating Temperature and Phosphorus Content on the Hydrogen Embrittlement of OFHC and Deoxidized Coppers by Oxidation and Reduction, *Journal of Japan Copper and Brass Research*, Vol. 012 (1973), pp. 175-185.
- (4) Murphy, M., Anderson, R. E., Rousar, D. C. and Van Kleeck, J. A., Effect of oxygen/hydrogen combustion-chamber environment on copper alloys, *NASA Conference Publication 2437*, (1986), pp. 497-501.
- (5) Suzuki, H., Kawakatsu, I. and Kitano, H., Some properties of copper-high zirconium-high chromium alloys, *Journal of the Japan Institute Metals*, Vol. 31, No. 4 (1967), pp. 342-346.
- (6) Suzuki, H., Kanno, M. and Kitano, H., High-Temperature Embrittlement of Cu-Cr Alloy, *Journal of the Japan Institute Metals*, Vol. 34, No. 5 (1970), pp. 497-501.
- (7) Kanno, M. and Shimohira, N., Improvement of Hot Ductility of a Cu-4.4 mol%Sn Alloy by Small Addition of Third Elements, *Journal of the Japan Institute Metals*, Vol. 51, No. 6 (1987), pp. 530-535.
- (8) Suzuki, H. and Itoh, G., A Study of Intermediate Temperature Embrittlement in Pure Copper, *Journal of the Japan Institute Metals*, Vol. 48, No. 10 (1984), pp. 1016-1021.
- (9) Kanno, M., Ohsako, T., Shimohira, N. and Suzuki, H., Effects of a Small Amount of Additional Elements on Ductility of Tin-bronze at Elevated Temperatures, *Journal of the Japan Institute Metals*, Vol. 50, No. 9 (1986), pp. 782-787.
- (10) Sibayanagi, T., Yoshimoto, A. and Hori, S., Relation between High Temperature Grain Boundary Failure and the Grain Boundary Character in Cu-10 mass%Zn Alloy, *Journal of the Japan Institute Metals*, Vol. 54, No. 1 (1990), pp. 9-16.
- (11) Muto, A., Goto, S., Kato, C. and Tagami, M., Effects of grain size and strain rate on high-temperature ductility of Cu-30 mass%Zn alloy, *Journal of the Association of Materials Engineering for Resources*, Vol. 14, No. 1/2 (2001), pp. 35-42.
- (12) Suzuki, H., Kanno, M. and Kitano, H., Increase of Recrystallization Rate of Pure Copper by the Trace Addition of Ti, Zr or V, *Tetsu-to-Hagane*, Vol. 70, No. 15 (1984), pp. 1977-1983.