

空調機用銅及び銅合金管における
細径薄肉化技術の構築と高耐食材料の開発

**Construction of the small diameter thin wall technology
and development of high corrosion resistance alloy
in copper and copper alloy tubes for air conditioners**

平成 30 年 9 月
玉川 博一

空調機用銅及び銅合金管における 細径薄肉化技術の構築と高耐食材料の開発

玉川 博一

概要

地球温暖化対策のため、再生可能エネルギーの利用促進が積極的に取り組まれている。再生可能エネルギーの一つにヒートポンプがあり、エアコンや冷蔵庫などの熱交換システムとして利用されている。その最大の特徴は、高い省エネルギー性であり、コンプレッサーを作動させる電気エネルギーのみで、その約7倍の熱エネルギーを出力することができる。ヒートポンプの伝熱管や配管には、りん脱酸銅管が利用されてきた。銅がコストや熱伝導性、加工性、耐食性に優れるためである。しかし、2000年以降、銅地金価格の高騰により、高級素材とも言える状況となりつつある。その普及促進には、安価で高性能な銅管を提供する必要があり、機器1台当たりの銅使用量を低減するため、銅管の細径薄肉化が進められている。また、近年の高気密高断熱住宅では、ギ酸や酢酸などの有機酸がエアコンの熱交換器に蓄積することで、銅特有の腐食現象である蟻の巣状腐食が散発するようになった。これらのことからカーエアコンの伝熱管として実績のあるアルミニウムへの素材置換も進んでいる。高性能なヒートポンプを提供するためには、銅の高い熱伝導性を活かしながら、これらの問題を解

決する必要がある。

本論文は、空調機用銅及び銅合金管における課題、細径薄肉化のための技術構築ならびに高耐食材料の開発に関して研究をおこなったもので、全編7章からなる。

第1章は序論であり、研究の背景と目的について述べている。

第2章では、細径薄肉化にともなう管の剛性低下によって生じるヘアピン曲げや拡管など加工性の低下に対し、管材料での集合組織制御による高加工性化に関する研究をおこなった。細径薄肉化によって使用できる工具に制約が生じたり、管材料の剛性が低下したりするため、銅管の加工性が低下する。本研究では、銅管での研究報告がほとんど無い集合組織制御による解決を図った。面心立方格子の結晶構造をとるりん脱酸銅管では、引抜（以下、抽伸）を低加工率でおこない再結晶させると、 $\{011\}<100>$ 方位（以下、Goss方位）に結晶粒が配向する。このGoss方位の発達は、管の円周方向の延性を低下させ、ランクフォード値（金属の加工性の指標となる値で、 r 値とも記述され、一定のひずみを与えた時の管円周方向の対数ひずみと肉厚方向の対数ひずみの比）が減少する。焼鈍直前の抽伸での外径減少率を小さくすることで、Goss方位への集積を抑制し、 r 値が改善されることで銅管のヘアピン曲げ加工性が改善することを明らかとした。

第3章では、コンプレッサー周辺部材の細径薄肉化を検討するため、加工硬化させて得た硬質銅管について集合組織制御による加工性の向上を検討した。銅管製造で、管の長手方向での曲がりや円周方向での扁平を調整する矯正工程に着目し、同工程での集

合組織制御の可能性について研究をおこなった。矯正ロールによって銅管の外表層にせん断力が加わり、抽伸で発達した{011}<211>方位（Brass 方位）が{112}<111>方位（Cu 方位）へと変化すること、それに伴って r 値が変化することを明らかとした。硬質銅管での高加工性材料の開発が期待される。

第 4 章では、細径薄肉化のための新合金の検討をおこなった。空調機に用いる銅管では、管の接続時に硬ろう付けと呼ばれる 1050 K を超える温度でろう材を溶解させて管と管を接合させるため、その熱影響により銅管の強度が低下する。この問題を解決するため、高温加熱後も高強度を有する合金が必要であった。一般的な銅材料を高温加熱すると、結晶粒の粗大化や析出物の凝集により強度が著しく低下する。本研究では、ろう付け加熱の冷却過程で時効析出が生じる Cu-Ni-P 合金を見出し、その時効挙動を明らかとした。Cu-Ni-P 合金では、ろう付け加熱後の大気冷却において、5 nm 程度の微細な Ni₂P 析出物が形成される。この析出物により、ろう付け加熱後の引張強さが 340 MPa と加熱前よりも約 10 % 向上させた合金が得られた。既存合金では、高熱に耐える発想であったが、Cu-Ni-P 合金では高熱を利用して強化することで、細径薄肉化に大きく寄与できるものと期待された。

第 5 章では、空調機用銅管で生じる蟻の巣状腐食に対する耐食合金の開発とその研究をおこなった。同腐食は、ギ酸や酢酸といった低級カルボン酸が腐食媒となることが分かっていたものの、材料面での有効な対策について実用化できていなかった。一部の研究では、無酸素銅で優位性が存在するため、添加元素 P が影響

すると報告されていた。そのような中で、本研究では、既存のりん脱酸銅よりも高濃度に P を添加することで、腐食形態が変化し、腐食寿命を大幅に向上させることを見出だした。蟻の巣状腐食が生じる腐食環境下で Cu-P 合金中の P がリン酸として溶出することで、蟻の巣状の腐食形態から孔食状の腐食形態へと変化させ、腐食速度を大きく低下させた。これにより、既存材よりも 10 倍以上の腐食寿命が得られることを明らかとした。

第 6 章では、第 5 章で得た Cu-P 合金における P 濃度、管寸法、ヘアピン曲げ条件と応力腐食割れ性の関係について研究をおこなった。添加元素 P は、応力腐食割れへの感受性を高めることが知られており、ヘアピン曲げの残留応力で腐食することが懸念された。本研究では、種々のヘアピン曲げ銅管を作製し、応力腐食割れへの影響を明らかとした。りん脱酸銅程度の P 濃度でその感受性が飽和状態となること、銅管の薄肉化によって生じやすくなったヘアピン曲げでの局部座屈が応力腐食割れを発生させる主要原因となることを明らかとした。

第 7 章は総括である。本論文では、空調機用伝熱管及び配管としての利用されてきた銅管の問題点に対して有効な対策の提案をおこなった。本技術を活用することで、ヒートポンプの発展に大きく寄与できるものと期待される。なお、各章で開発した技術は、それぞれを組み合わせる用いることが可能であり、今後、さらに研究を進展させて技術融合を図ることで、ヒートポンプの省エネルギー化により貢献できることが期待される。

本論文のキーワードとその用語解説

キーワード	用語解説	関係章
りん脱酸銅	P を脱酸剤として添加した純銅の一種のこと。空調機用の銅管には、コストなどの理由からりん脱酸銅が用いられてきた。	1～6
無酸素銅	脱酸剤を用いずに電気銅を高真空中または還元ガス雰囲気中で溶解鑄造することによって酸素を除去した高純度な純銅。空調機用銅管では、蟻の巣状腐食に効果があるとして、近年用いられる場合がある。	1, 5, 6
高強度銅	純銅と同程度の加工性を有しつつ、高い強度を示す合金。Cu-Sn系、Cu-Co系がある。作動圧力の高いCO ₂ 冷媒を用いたヒートポンプ式給湯器などで主に使用される。	1, 4
内面溝付管	銅管内面にらせん状の溝加工を施すことで、伝熱性能を高めた管。空調機の熱交換器用として使用される。	1, 2, 4, 6
抽伸	引抜ともいい、金属材料をダイスに通して引っ張り、ダイスの穴形状と同じ断面の棒または管、線といった材料を加工する方法。	2, 3, 4
転造	内面溝付加工する工程。銅管の内部に目的の溝形状のプラグを挿入し、管外面から金属球を押し付けることで、材料を塑性変形させて銅管の内面にらせん状の溝を転写する。	1, 2
矯正	加工品の寸法や形状を目的のものとするためにおこなう最終的な加工。管では、対の矯正ロールを複数回介すことで、長手方向での反りや曲り、円周方向での扁平が整えられる。	1, 3
ヘアピン曲げ	管をU字形に曲げる加工。肉厚な管では、曲げ型のみでの加工が可能であるが、空調機用銅管では、肉厚が薄く素材の座屈を抑制するため、芯金（マンドレル）が用いられる。	1, 2, 6
硬ろう付け	銅は、電気を通しやすいため溶接が難しく、ろう材による接合が一般的に用いられる。ろう材の融点が723 K以上のものを硬ろうと呼ぶ。接合強度と耐食性に優れる。	1, 4

キーワード	用語解説	関係章
集合組織	物質の結晶またはその結晶構造の方位によって物理的、科学的な種々の特性に変化が生じるが、このような結晶が特定の方位に配列した時のことを言う。	1～3
ランクフォード値 (r 値)	金属の塑性加工性の指標となる値。一定の塑性ひずみを与えた時の管円周方向の対数ひずみと肉厚方向の対数ひずみの比で表される。	2, 3
結晶方位分布関数、ODF (Orientation distribution function)	集合組織 (結晶方位分布) の三次元表示法の一つ。結晶方位を表すために必要な 3 個のパラメーターにオイラー角を用い、それを直交座標軸とする三次元空間で表す。	2, 3
オイラー空間	立体幾何で特定の方向を表すことに用いられる 3 つの角。基準座標軸に対する方位を 3 つの角度 Φ 、 φ_1 、 φ_2 で示される。	2, 3
KAM 値 (Kernel average misorientation)	塑性ひずみの定量化をおこなう方法の一つで、SEM-EBSD (後方散乱電子回折像法) を用いて、結晶粒内における任意の測定点とその近接する全ての測定点間の方位差の平均値のこと。	3
テイラー因子 (Taylor factor)	単位ひずみ量を与えるために活動しなければならないすべり転位のせん断ひずみの総量を表す。この因子が大きいほど、同じ加工率でも転位はより多く活動しなければならず、加工性の指標となる。	3
時効析出	添加元素を過飽和に含んだ金属で、冷間加工や急冷した後に室温あるいは加熱して保持すると時間の経過に伴って新たな化合物などの相を形成する現象。	4
導電率	電気伝導度の基準のことで、国際的に採択された焼鈍標準軟銅 (体積抵抗率: $1.7241 \times 10^{-2} \mu\Omega\text{m}$) の導電率を 100 % IACS として規定したもの。本論文では、材料中での添加元素の固溶状態の推測に利用した。添加元素が析出した場合、母相中の Cu の純度が高くなるため、導電率が上昇する。	4
蟻の巣状腐食	銅で生じる腐食現象の一つで、外観上は小さな腐食孔であるが、その内部では、複雑に入り組んだ腐食形態をとり、蟻の巣の様であることから、蟻の巣状腐食と呼ばれる。	1, 5
応力腐食割れ	特定の腐食環境中におかれた金属が、持続的な引張応力の元で、時間に依存して脆性的な割れを起こす現象。腐食媒と引張応力が同時に存在した場合に生じる。	1, 6

空調機用銅及び銅合金管における 細径薄肉化技術の構築と高耐食材料の開発

目 次

第 1 章 序論	1
1-1 はじめに	1
1-2 空調機における銅管	4
1-3 銅管における細径薄肉化及び高耐食化の課題	7
1-4 本研究の目的	11
1-5 本論文の構成及び概要	12
参考文献	28
第 2 章 再結晶集合組織制御による銅管の加工性向上	31
2-1 はじめに	31
2-2 実験方法	34
2-3 結果及び考察	35
2-3-1 再結晶集合組織に及ぼす転造加工の影響	35
2-3-2 中間焼鈍後の抽伸加工条件の影響	36
2-3-3 r 値と曲げ加工性の関係	38
2-4 小括	38
参考文献	54

第 3 章 銅管の矯正における機械的性質と材料組織の変化 . 55

3-1	はじめに	55
3-2	実験方法	56
3-3	結果及び考察	58
3-3-1	矯正による機械的性質の変化	58
3-3-2	矯正による銅管表層の組織変化	60
3-3-3	矯正による加工性の改善	62
3-4	小括	62
	参考文献	73

第 4 章 高強度高耐熱 Cu-Ni-P 合金の開発 75

4-1	はじめに	75
4-2	実験方法	76
4-3	結果及び考察	78
4-3-1	仕上焼鈍後の機械的性質とろう付け加熱 による強度変化	78
4-3-2	ろう付け加熱後の冷却条件の影響	80
4-4	小括	82
	参考文献	99

第 5 章 Cu-P 合金の蟻の巣状腐食性に及ぼす P 濃度の影響	101
5-1 はじめに	101
5-2 実験方法	102
5-3 結果及び考察	103
5-3-1 蟻の巣状腐食への P 添加の影響	103
5-3-2 高濃度 P 添加によるリン酸の生成と耐食性への影響	106
5-4 小括	109
参考文献	121

第 6 章 高濃度に P を添加した Cu-P 合金の応力腐食割れ性	123
6-1 はじめに	123
6-2 実験方法	124
6-3 結果及び考察	125
6-3-1 P 濃度の影響	125
6-3-2 ヘアピン曲げ形状の影響	126
6-3-3 銅管の肉厚の影響	126
6-3-4 高濃度 P 添加合金の応力腐食割れ性	127
6-4 小括	128
参考文献	141

第 7 章 総括	143
付録（本研究に関する業績）	147
謝辞	

第 1 章 序論

1-1. はじめに

これまでに人類は自然を資本として文明を発展させてきた。18世紀後半に始まった産業革命以降の発展は目覚しく、我々の生活は非常に豊かで快適なものとなった。しかし、これらの発展において、環境破壊を軽視してきたことから、経済的な発展と引き換えに環境に多大な負担をかけざるを得なかった。現在、温室効果ガスの排出、過度の森林伐採など自然環境に過大な変化をもたらすことが逆に人類の文明を脅かす結果につながっている。環境問題の一つに地球温暖化が挙げられる。地球温暖化とは、二酸化炭素、メタン、亜酸化窒素などの温室効果ガスによって地球表面の大气や海洋の平均温度が長期的に上昇する現象である。この問題に対し、京都議定書やパリ協定といった気候変動に関する国際的枠組みにおいて、国ごとの温室効果ガス排出量の削減量が設定され、その目標の達成が求められている^{文献 1)}。温室効果ガス排出量の抑制に向けた取り組みの一つに、再生可能エネルギーの普及がある。太陽光、風力、地熱やバイオマスといった自然の力で定常的に補充されるエネルギー資源を発電や冷暖房、給湯などに活用することであるが、ヒートポンプも再生可能エネルギーとして位置づけられている。

ヒートポンプは、低温部分から高温部分へ熱を移動させる技術

のことであり、その代表例として、空調機や冷蔵庫が挙げられる。Fig. 1-1 にその構造を模式的に表した図を示す。ヒートポンプ内部では、低沸点の冷媒を熱移動媒体として循環させる。冷媒には、オゾン層破壊物質として知られるフロンガス（クロロフルオロカーボン）が使用されていたが、環境への配慮から、塩素基を持たずオゾン層を破壊しない代替フロン（ハイドロフルオロカーボン）が用いられている。暖房運転時を例にとると、低温状態の冷媒は液状であり、室外側の熱交換器で低温の外気から熱を得て気化する。このことから、室外機は蒸発器と呼ばれる。気化した冷媒はコンプレッサー（圧縮機）へと移動し、そこで加圧されると温度が上昇する。この温度が上昇した冷媒が室内機の熱交換器へと流れ、室内の冷気と熱交換がおこなわれる。熱が室内に移動することで冷媒の温度が低下して液化することとなる。そのため、室内機は凝縮器と呼ばれる。液化した冷媒は、膨張弁においてさらに冷却され、再び蒸発器（室外機の熱交換器）に戻る。このサイクルを繰り返すことで室内は暖房される。上述した通り、この時に必要となるエネルギーは、コンプレッサーを運転する電力のみであり、その投入した電気エネルギーの数倍のエネルギーを外気から得ることができる。なお、冷房運転時は、暖房運転時と逆サイクルとなるように切り替えて、室外機側の熱交換器を凝縮器、室内側の熱交換器を蒸発器として作用させている。Fig. 1-2 にヒートポンプの一例として、家庭用エアコンの内部写真を示す。前述した通り①室内機側の熱交換器（暖房運転時は、凝縮器として作用）、②室外機側の熱交換器（暖房運転時は、蒸発器として作用）、

同じく室外機内に配置された③コンプレッサー及び④膨張弁の4つの部材から成り立つシンプルな構造をとっている。

このヒートポンプの最大の特徴は、高い省エネルギー性にあり、これが再生可能エネルギーの一つとして挙げられる要因である。ヒートポンプは、前述した運動サイクルにおいてコンプレッサーを運転する電気エネルギーを1とした場合に外気の温度などの自然エネルギーを取り込むことで、7倍もの熱エネルギーを出力することができる^{文献 2)}。化石燃料を燃焼させる熱源機器に比べて、エネルギーの利用効率ははるかに高く、省エネルギー性に優れる特徴を持っている^{文献 3, 4)}。そのためヒートポンプの需要は増加傾向にある。Fig. 1-3 に家庭用エアコン、業務用エアコン、ヒートポンプ式給湯器の国内出荷数の推移^{文献 2)}、Fig. 1-4 に家庭用エアコンと業務用エアコンの世界の需要^{文献 5)}を示す。家庭用エアコンは、日本のみでなく、世界的に需要および出荷台数を堅調に伸ばしていることが示されている。また、Table 1-1 にヒートポンプの主な用途を示す^{文献 6)}。空調や冷蔵・冷凍以外にも、給湯、加熱、乾燥といった様々な分野で利用され、その用途は拡大傾向にある。

ヒートポンプにおける熱交換器の伝熱管や機内配管、冷媒配管には、高い熱伝導性が求められることは当然であるが、その他に曲げや拡管、フレア、絞りなどの加工性、ろう付けなどの容易な接続方法を有すること、冷媒ガスへの耐圧性及び耐食性、設置環境における耐食性など様々な特性が要求される。これらの要求事項をすべて満たす材料を用いることで、機器の能力を最大限に発揮することができ、引いては地球環境の維持に大きく貢献できる

こととなる。

1-2. 空調機における銅管

エアコンなどに用いられているヒートポンプでは、伝熱管や機内配管、冷媒配管として主にりん脱酸銅が用いられてきた。りん脱酸銅は、強度が高く、延性にも優れるため加工性に富み、また、熱伝導性やろう付け性、耐食性にも良好な特性を示すことから、性能とコストの面で最適な実用材であった。Table 1-2 に日本工業規格（Japanese Industrial Standards、以下、JIS と略記）H3300（銅及び銅合金の継目無管）において規定されている空調機に使用される銅管の材質及びその特性の一覧を示す。りん脱酸銅（C1220）の他に無酸素銅（C1020）や低りん脱酸銅（C1201）も同じ純銅系材料として利用されている。これらの材料は、ほぼ同等の機械的性質を有しているが、これらは例えば、使用する部材で応力腐食割れが懸念される場合に C1201 や C1020 を用いるというように、りん脱酸銅の弱点を補うように使い分けられる^{文献 7)}。

前節で述べたようにエアコンなどの冷凍空調機のヒートポンプは、凝縮器、膨張弁、蒸発器、圧縮機で構成され、それらの部材には銅管が用いられてきた。部材によって管に求められる材料特性が異なるため、それぞれの部材に合わせた銅管が使用されている。凝縮器や蒸発機では、高い伝熱性能が求められることから、銅管の内面にらせん状の溝が加工された内面溝付管が用いられる^{文献 8)}。Fig. 1-5 に内面溝付管の例を示す。内面に設けたらせん

溝によって、銅管内部の表面積を増大させ、かつ管内を流れる冷媒に乱流を生じさせることで、高い伝熱性を得ることができる^{文献 9, 10)}。内面溝付管には、C1220-OLに相当した材料が用いられる。OLとは、JIS H0500に規定された調質の一つで、焼きなまし又は焼きなました材料に矯正などの軽い加工を加えた状態を示す。Table 1-3に銅管で使用されるその他の調質を示す。調質 OLが選択される理由としては、内面溝付管が、高い伝熱特性の他に、ヘアピン曲げや拡管といった塑性加工性が求められるためである。一方、圧縮機周りでは、高圧な冷媒が流れることから高い耐圧性が要求され、同じ材質でも加工硬化によって強度を上昇させたC1220-H、 $1/2$ Hなどの硬質材が平滑管として用いられる。Hや $1/2$ Hも調質の1種であり、Hは、加工したままの状態、 $1/2$ Hは、中間焼鈍と抽伸によってOとHの中間的な強度特性を持たせた状態を示す。いずれも材質はC1220であるが、用いる部材によって強度特性に差異を持たせ使用される。

Fig. 1-6に一般的な銅管の製造工程を示す^{文献 11-13)}。鑄造では、シャフト炉と呼ばれる円筒状の溶解炉で原料が溶解される。炉の底部では、放射状にガスバーナーが設置され、炉内に積層させた原料を底部側から溶解させる。積層させた原料の上部側は、ガスバーナーの排ガス余熱により加熱されるため、エネルギー効率の高い炉である。この炉から出湯した溶湯に対し所定量の添加元素が加えられ、保持炉を経て円筒状の銅ビレットが鑄造される。押出では、円筒状の銅ビレットから管形状を得るために、あらかじめ穿孔したビレット、あるいは、押出の直前でマンドレルにより

穿孔したビレットで押出がおこなわれる。この工程は、銅ビレットの変形抵抗を抑えるため、1000 K を越える熱間で実施される。圧延は、チューブレデューサーによりおこなわれる。ロールの円周に沿って溝形が変化する上下一対のロールとテーパーのついたマンドレルを用いて、押出で得た管を細く、長く加工する。ロールを往復運動させながら銅管を繰り返し圧延する際に一往復ごとに銅管を 90 ° ずつ回転させながらおこなうため、銅管の厚さを均一にする（押出で生じた偏肉を低減する）ことができる。抽伸（引抜）は、ブルブロックと呼ばれる抽伸機でおこなわれる。長尺の銅管を加工するため、円筒ドラムに銅管を巻き付けて、回転するドラムと銅管の摩擦力で抽伸をおこなう。先にドラムに巻き付けた銅管は、ドラム直下のテーブル上に落下させ、抽伸後の材料がドラムから排出されることで、長尺な銅管の加工が可能となる。加工する形状をしたダイスに通した銅管の中には、フローティングプラグを挿入することで、ダイスの穴径によって銅管外径を、フローティングプラグ径によって銅管内径を決めることができる。この抽伸を繰り返して実施することで目的寸法へ加工される。平滑管の調質 H は、ここまでの加工で生産され、調質 O や OL は、これに加えて焼鈍をおこない所定の機械的性質に調質される。また、 $1/2H$ は中間焼鈍で再結晶させた後、所定の機械的性質となるように再度抽伸がおこなわれることとなる。一方、内面溝付管では、中間焼鈍をおこなった後、転造にて内面溝付け加工がおこなわれる。銅管内に挿入した溝転写工具（転造プラグ）を銅管の外側から金属球で押し付けることで銅管内面に溝が転

写される。こうして得た内面溝付管を焼鈍することで目的の調質へと加工される。なお、上記の焼鈍は、CO などの還元性ガス雰囲気下でおこなわれることから、光輝焼鈍とも呼ばれている。

以上のように空調機に使用される銅管は、純銅系の素材が主であり、製造方法によって JIS 規格に規定される調質、機械的性質へと加工硬化の度合を制御するのみであった。この時、金属学的な組織制御は簡便なものであり、どちらかと言えば効率的に銅管を製造するといった生産性に重点が置かれていた。すなわち機械的性質に関する金属学的研究は、ほとんどおこなわれてこなかった。

1-3. 銅管における細径薄肉化及び高耐食化の課題

Fig. 1-7 にロンドン金属取引所 (LME) の取引価格の月平均値と日本円及び米国ドルの月平均為替から算出した銅地金価格の推移を示す。各時代の景気変動に連動しても 200~400 円/kg で推移していた銅地金価格が、2000 年以降、急激に上昇して約 700 円/kg と高止まりした状態を継続している。これは、製造における素材費用の増大を示している。Fig. 1-8 に家庭用エアコンに使用される銅管の寸法の変遷を示す^{文献 10, 14-16)}。1970 年代には、外径 9.52 mm で肉厚 0.8 mm の平滑管が使用されていた。1980 年代になると、熱交換器の高性能化を求めて内面溝付管が開発導入された。その後、細径薄肉化よりも内面溝の形状に関する研究が活発におこなわれ^{文献 8, 17)}、直近では、外径 5.00 mm で肉厚 0.25 mm

の内面溝付管が採用され、細径薄肉化が進む傾向にある。細径薄肉化は、熱交換器の性能向上に加え、前述した銅地金価格の変動によって加速度的に進んでいる。すなわち、銅管の肉厚を薄くすることで、冷媒と外気との熱交換効率を向上させるとともに、熱交換器 1 台に使用する銅管重量の低減を図っている。2015 年には、日本伸銅協会と International Copper Association の共同プロジェクトとして「次世代冷媒に最適な高性能細径銅管の開発」が開始され、直径 3 mm の銅管の検討がおこなわれるなど、銅管の加工限界を超える取り組みが進められている^{文献 18)}。このような状況においては、銅管の製造が難しくなることに加え^{文献 19)}、銅管を熱交換器に加工することも非常に難しくなってくる。銅管の薄肉化が進むと管形状に起因して剛性が低下する。銅管を曲げようとすると、座屈が生じやすくなり、均一で良好な加工が難しくなる。また、銅管の細径化が進むと、加工に使用する治工具も小型化が必要となり、治工具の素材強度が不足したり、厳しい寸法精度が求められたりと単純なスケールダウンで熱交換器を製造することが難しくなる。よって銅管自体の加工性向上が必要となってくる。

また、銅管内を流れる冷媒への対応も必要となる。オゾン層保護の観点からモントリオール議定書を始めた代替フロンの推進、さらには、地球温暖化指数の小さな冷媒へと転換が求められている。Table 1-4 に空調機に用いられる冷媒の変遷を示す。オゾン層を破壊するフロンガス R22 (クロロジフルオロメタン： CHClF_2) は、2020 年までに全廃され、代替フロンである R410A

(ジフルオロメタン： CH_2F_2 とペンタフルオロエタン： CHF_2CF_3 の擬似共沸混合冷媒) へと置換が進んでいる。また、近年では、地球温暖化指数の小さな R32 (ジフルオロメタン： CH_2F_2) の使用も開始された。次の冷媒として、R717 (アンモニア： NH_3) や R290 (プロパン： C_3H_8)、R744 (二酸化炭素： CO_2) も検討されている。これらの特徴の一つとして、既存の冷媒よりも作動圧力が高くなることが挙げられる。R22 を基準とすると、R410A や R32 で 1.6 倍、次世代冷媒の R744 で 5.8 倍と、高圧での使用が強いられる^{文献 17, 20, 21)}。銅管には前述した細径薄肉化に加えて、これまで以上の耐圧強度が要求されることとなる。この問題に対し、近年、高強度銅が展開されている。高強度銅とは、合金の添加元素の総和を最大で 1%程度と低く抑えることで、純銅系材料と同等の加工性や耐食性を維持しつつ、高強度化を図った合金である^{文献 22-28)}。JIS H3300 や高圧ガス保安法冷凍保安規則関係例示基準にも登録され^{文献 29)}、種々の空調機への適用が進んでいる。Table 1-5 に JIS H3300 に登録された高強度銅の化学成分と機械的性質を示す。これらの高強度銅の課題は、銅管の接続に用いる硬ろう付けでの加熱による熱影響後も高い強度を維持することであるが、1050 K を越える温度に加熱される硬ろう付けでは、いずれの合金も強度低下が生じるため、加熱する温度と時間に制約を受けてしまう。銅管の細径薄肉化のためには、より高い耐熱性を有した合金の開発が必要であった。

一方、銅管は高い耐食性を有す金属として知られているが、稀に腐食環境が整うと集中的に腐食が生じ、銅管に生じた腐食孔が

貫通へと至り、熱交換器としての役割を果たせなくなることがあった。特に近年の住宅の高気密高断熱化によって室内を浮遊する物質がエアコンに蓄積しやすくなるため、ギ酸や酢酸といった低級カルボン酸を腐食誘起物質（腐食媒）とする蟻の巣状腐食^{文献 30-32)}が散発するようになった。蟻の巣状腐食は、銅特有の腐食現象であり、文字通り腐食孔が蟻の巣のように進行するため、その腐食速度は非常に速い。エアコン室内機の熱交換器への結露で生じた水滴中に前述した腐食媒が濃縮することで銅管に腐食が生じると考えられている。腐食媒が明らかとなっている腐食現象^{文献 33-37)}であるものの、酢酸などの身近な調味料も腐食媒となり得るため、腐食媒の根絶が難しい。また、最近の研究では、C1020（無酸素銅）での防食効果が確認されているが、その効果が限定的であるため^{文献 38-41)}、材料側からの有効な対策が見出だせていなかった。蟻の巣状腐食は、空調機用の銅管にとって最大の課題であり、銅材料での対策が求められていた。

また、このような銅地金価格や腐食の問題から、熱交換器に使用する部材を銅からアルミニウムに置換する取り組みも活発におこなわれている^{文献 16, 42-45)}。しかしながら、銅は、実用金属中で銀に次いで2番目に熱伝導性に優れた特性を示し、アルミニウムの約1.6倍の熱伝導率を有している^{文献 46)}。上記の課題を解決することで、熱交換器に最適な素材としての銅管が再認識され、ヒートポンプ技術の発展に寄与し、環境問題などに大きく貢献できることが期待される。

1-4. 本研究の目的

前節でも述べたように、ヒートポンプにおける銅管の課題は、細径薄肉化のための加工性と耐熱性の向上、高耐食化のための蟻の巣状腐食への対策であった。これらを解決することで、安価で高性能な銅管がヒートポンプに提供され、地球環境問題に貢献できることが期待される。本研究では、空調機用銅管に求められる細径薄肉化技術の構築と蟻の巣状腐食対策材料の開発をおこなった。細径薄肉化技術の構築では、金属組織制御によって加工性に優れる銅管の特性をさらに高める生産技術の検討、ろう付け加熱後も高い強度を持った高耐熱合金の開発、蟻の巣状腐食問題に対しては、添加元素 P と腐食の関係に関する研究による高耐食合金の開発を目的として、以下の検討をおこなった。

- (1) 薄肉な内面溝付管の加工性を向上させるため、銅管での検討例がほとんどなかった集合組織制御に着目し、銅管製造における集合組織を発達させる抽伸の加工条件と再結晶集合組織、 r 値の関係を解明する研究をおこなった。
- (2) 硬質の平滑管の加工性を向上させるため、銅管の曲がりや扁平を調整する矯正に着目し、同工程において機械的性質の制御可否について検討した。矯正における引張特性と材料組織変化の関係を解明を試みた。
- (3) 細径薄肉化のためにはろう付け加熱後も高い強度特性を示す合金が必要であり、高融点を示す Ni-P 系析出物に着目し、その時効特性の研究をおこなった。また、ろう付け

加熱において強度が向上する高強度高耐熱性銅管の開発を試みた。

- (4) 蟻の巣状腐食に影響する元素とされていた添加元素 P について、腐食性との関係を明らかとし、耐蟻の巣状腐食性を向上させた銅管の開発をおこなった。
- (5) 銅への P の添加は、応力腐食割れに対してもその感受性を高めることから、熱交換器で生じる残留応力との関係について明らかとするため、合金中の P 濃度、熱交換器で生じる残留応力、銅管の寸法との関係について研究をおこなった。

1-5. 本論文の構成及び概要

本論文の構成及び各章の内容について概要する。

第 1 章では、空調機用銅管における現状と課題、研究目的について述べた。

第 2～6 章では、前項の (1) ～ (5) で述べた内容についてそれぞれ検討をおこない、以下の事象を明らかとした。

第 2 章では、細径薄肉化が進む内面溝付銅管の加工性を向上させるため、再結晶集合組織に及ぼす抽伸加工条件の影響について研究をおこない、抽伸加工条件と集合組織、 r 値との関係を明らかにした。

第 3 章では、硬質銅管の加工性を向上させるため、矯正による集合組織制御方法について研究をおこない、矯正による銅管表層

の集合組織ならびに機械的性質の変化について明らかにした。

第 4 章では、空調機用伝熱管、配管に最適な高強度高耐熱 Cu-Ni-P 合金管を検討した。銅管製造時の焼鈍での時効析出、熱交換器組み立て時のろう付け加熱での時効析出の挙動を明らかとし、その有効性を示した。

第 5 章では、空調機用の伝熱管、配管で潜在的に問題となっていた蟻の巣状腐食に対して、添加元素 P の影響を調査し、Cu-P 合金の優れた防食効果を明らかとした。

第 6 章では、耐蟻の巣状腐食 Cu-P 合金の高濃度に添加した P によって懸念される応力腐食割れについて詳細な研究をおこない、P を高濃度に添加しても、既存の C1220（りん脱酸銅）と同程度の腐食感受性であること、P の著しい偏析がないために同等の感受性が得られることを明らかとした。

第 7 章では、本論文の総括を述べる。

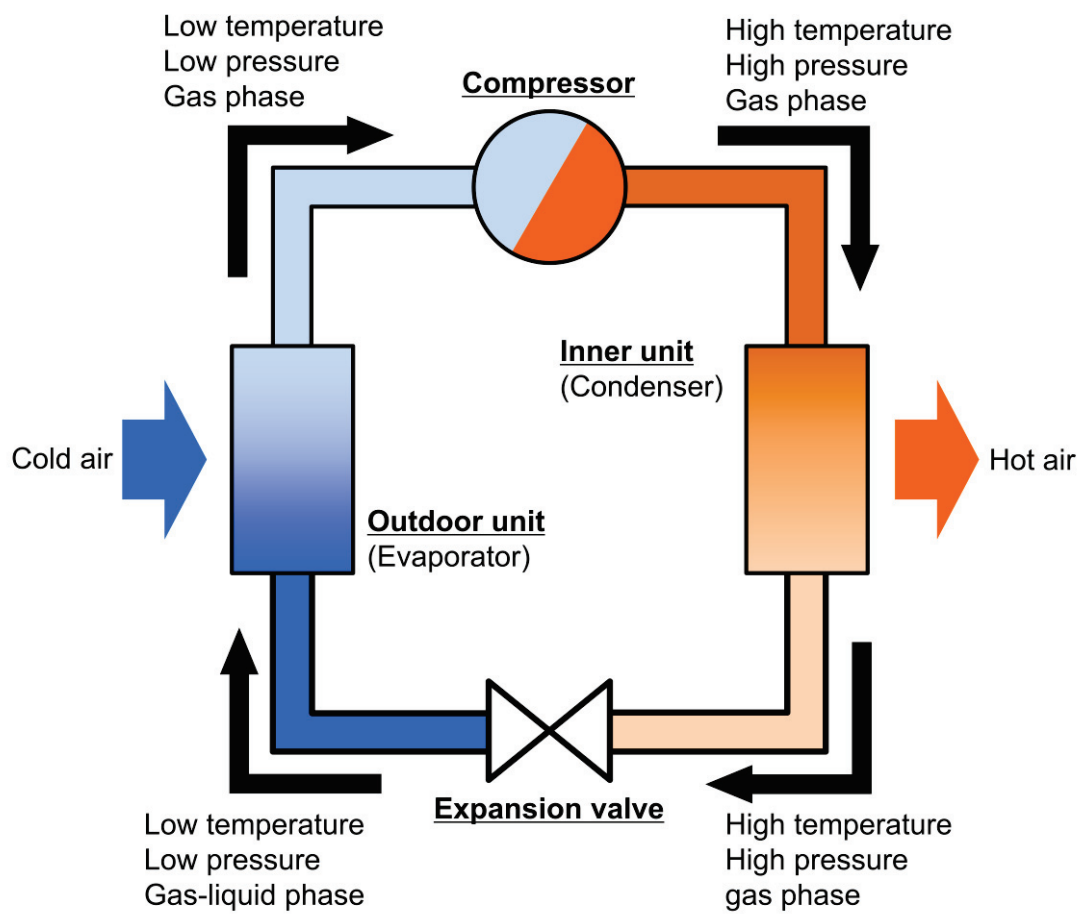
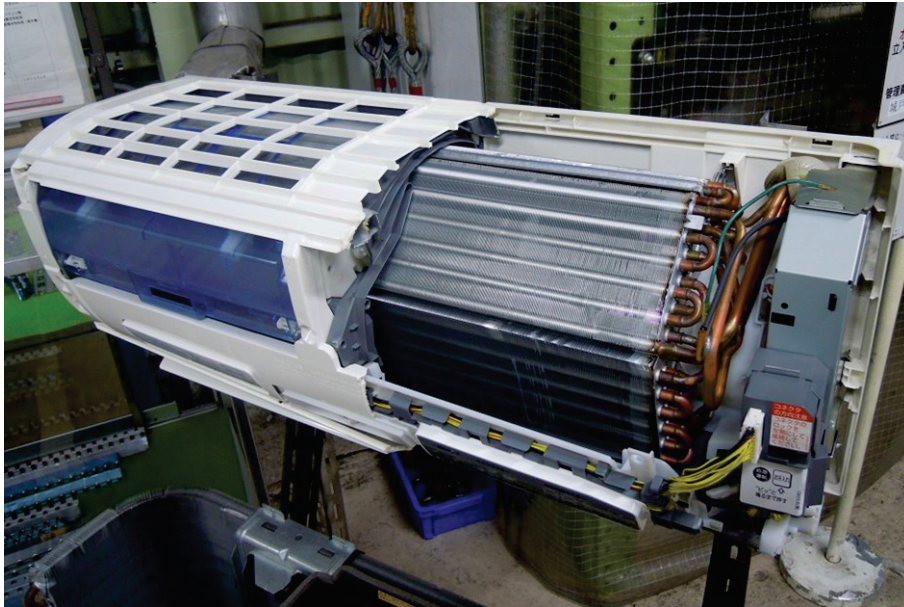
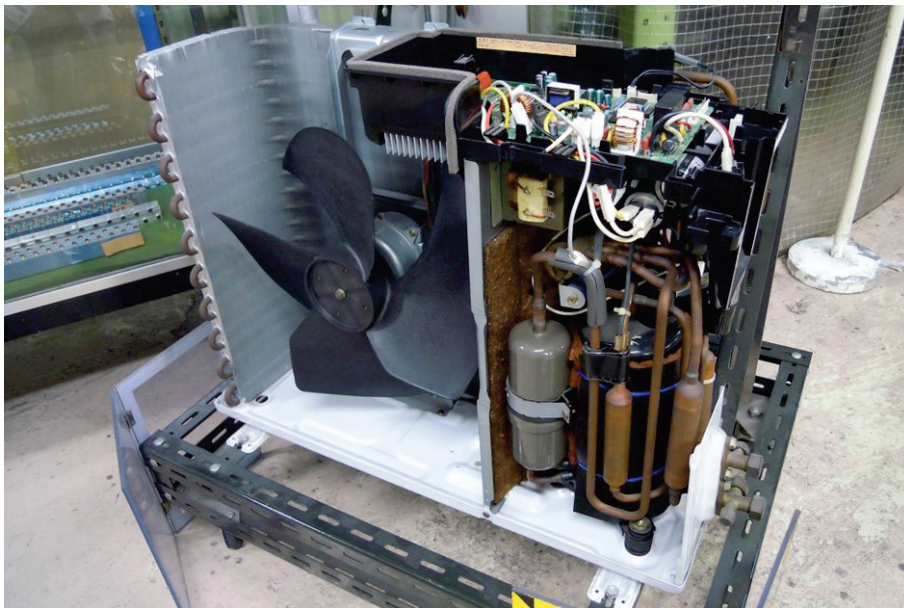


Fig. 1-1 The essential principle of a heat exchanger.



(a) Inner unit



(b) Outdoor unit

Fig. 1-2 Internal photos of split type air conditioner.

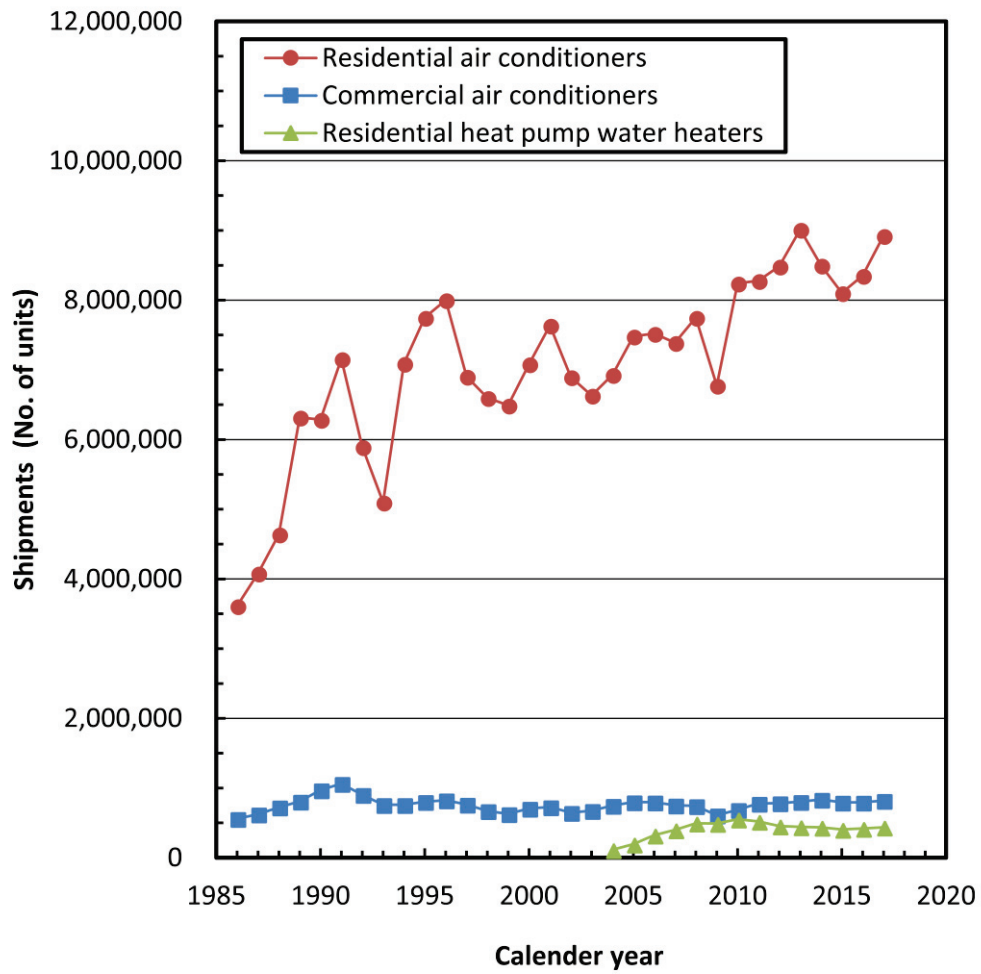


Fig. 1-3 Annual shipments of air conditioners & residential heat pump water heaters in Japan.

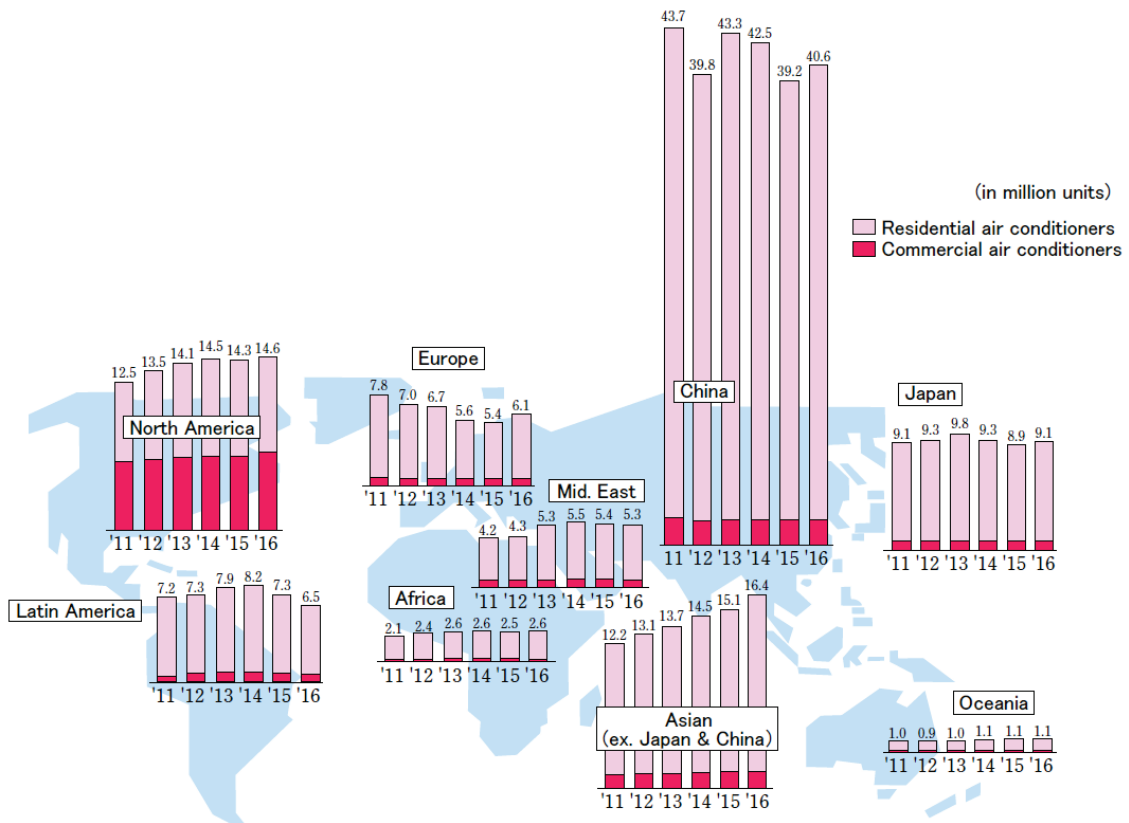


Fig. 1-4 World air conditioner demand by region.

Table 1-1 Application field of heat pump system.





Application		Items
Air conditioning 	Residential	Room air conditioning
	Commercial	Floor heating
		Room air conditioning
		Package air conditioning
		Multisystem air conditioning
		Chiller
		Turbo chiller
	Cooling and heating of greenhouse	
Cooling 	Refrigeration	Refrigerator
	Warehouses	Chilling unit
		Turbo chiller
	Showcase	Refrigerated and frozen display case
	Vending machine	Heat pump beverage vending machines
Industrial	Turbo chiller	
Hot water supply 	Residential	Natural refrigerant (CO ₂) hot water supplier
	Commercial	CO ₂ hot water supplier Heat pump hot water supplier
Heat and dry 	Residential	Heat pump washer-dryer
	Commercial	Dryer unit
		Steam and warm water manufacturing device
		Hot wind generator
		Vapor re-compression unit
Melting snow system		

Table 1-2 Specifications of JIS H3300.

Alloy No.	Element, C_x (mass%)	Temper code	Tensile strength, σ_B / MPa	Elongation, δ (%)
C1020	$Cu \geq 99.95$	O	≥ 205	≥ 40
		OL	≥ 205	≥ 40
		$1/2H$	245 ~ 325	—
		H	≥ 315	—
C1201	$Cu \geq 99.90$ P 0.004~0.012	O	≥ 205	≥ 40
		OL	≥ 205	≥ 40
		$1/2H$	245 ~ 325	—
		H	≥ 315	—
C1220	$Cu \geq 99.9$ P 0.015~0.040	O	≥ 205	≥ 40
		OL	≥ 205	≥ 40
		$1/2H$	245 ~ 325	—
		H	≥ 315	—



Fig. 1-5 Inner grooved copper tubes for air conditioner.

Table 1-3 Temper code specified by JIS H0500.

Temper code	Material condition
O	Soft anneal
OL	Light anneal
1/2H	Half hard
H	Hard

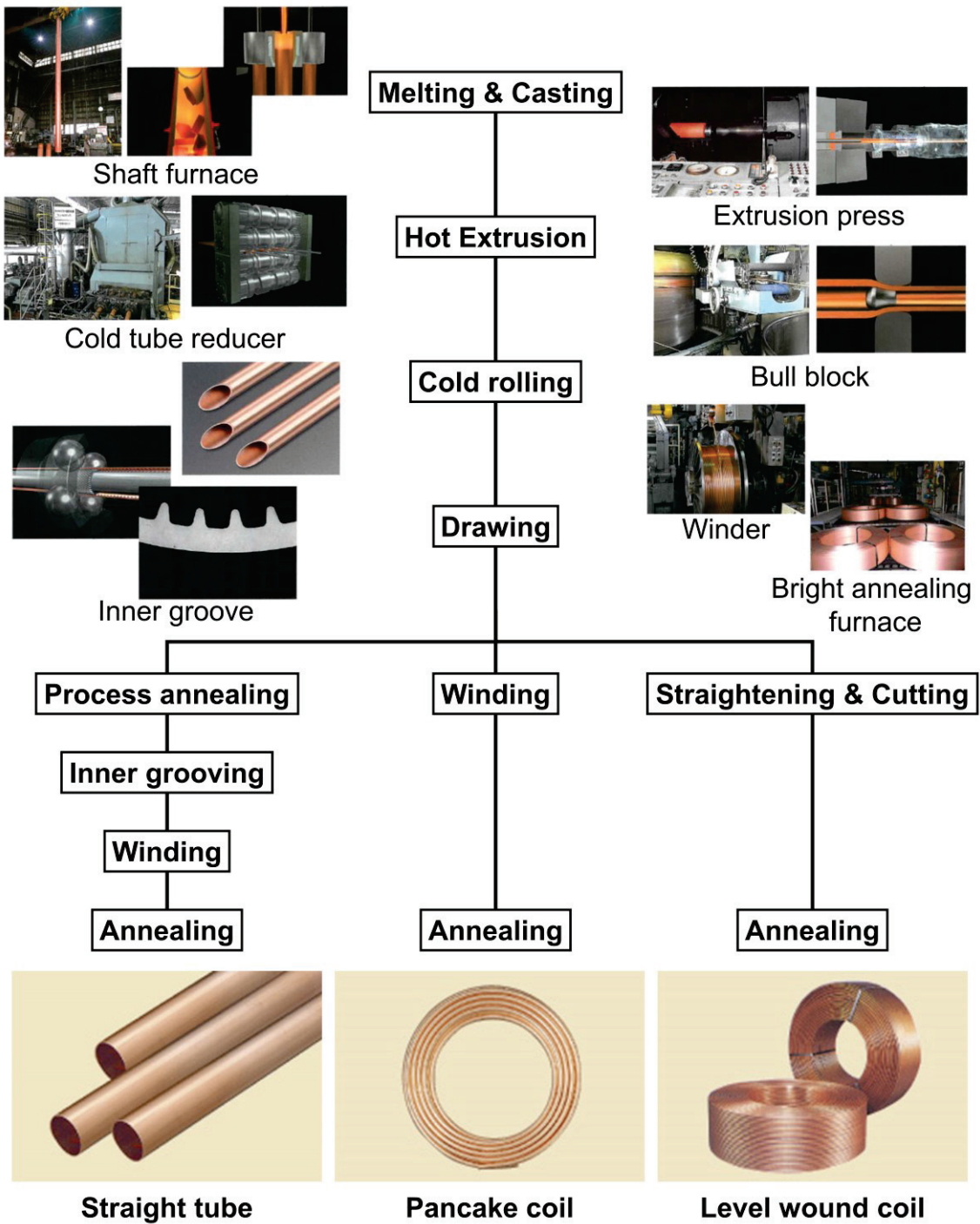


Fig. 1-6 Production process of copper tubes.

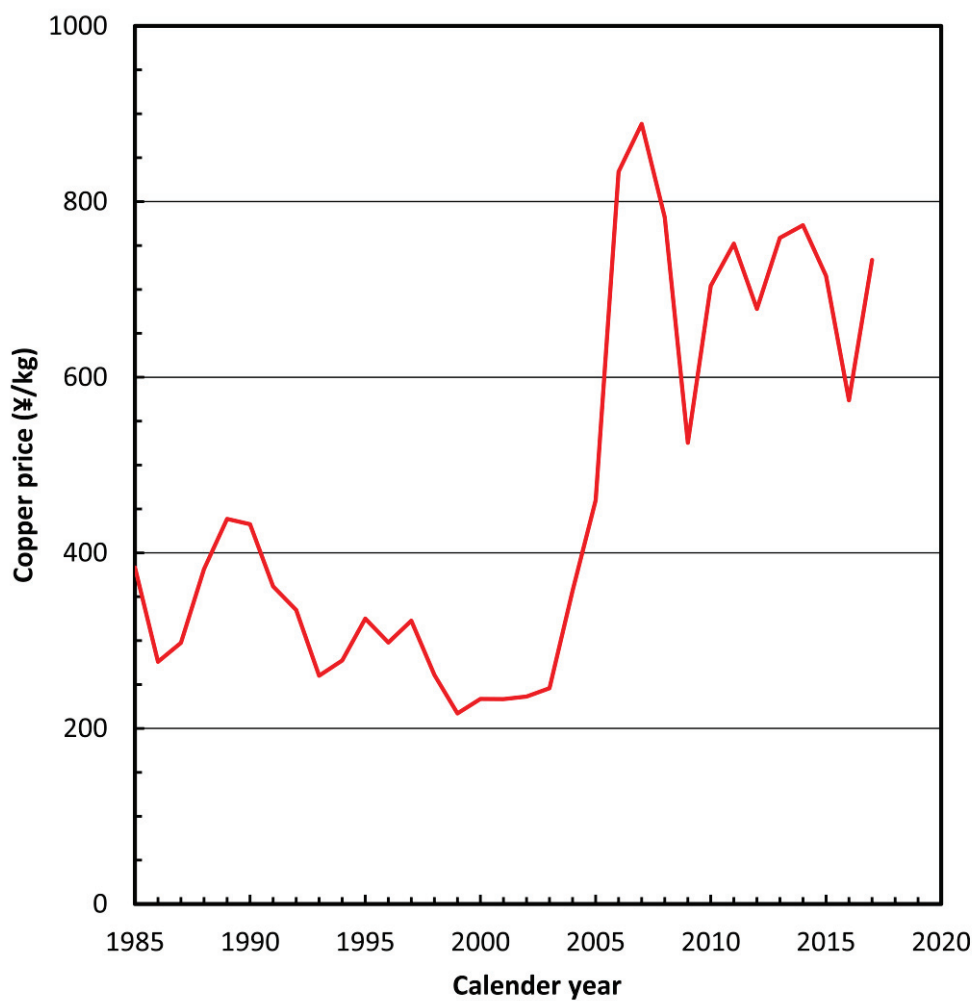


Fig. 1-7 Changes in copper ingot price.

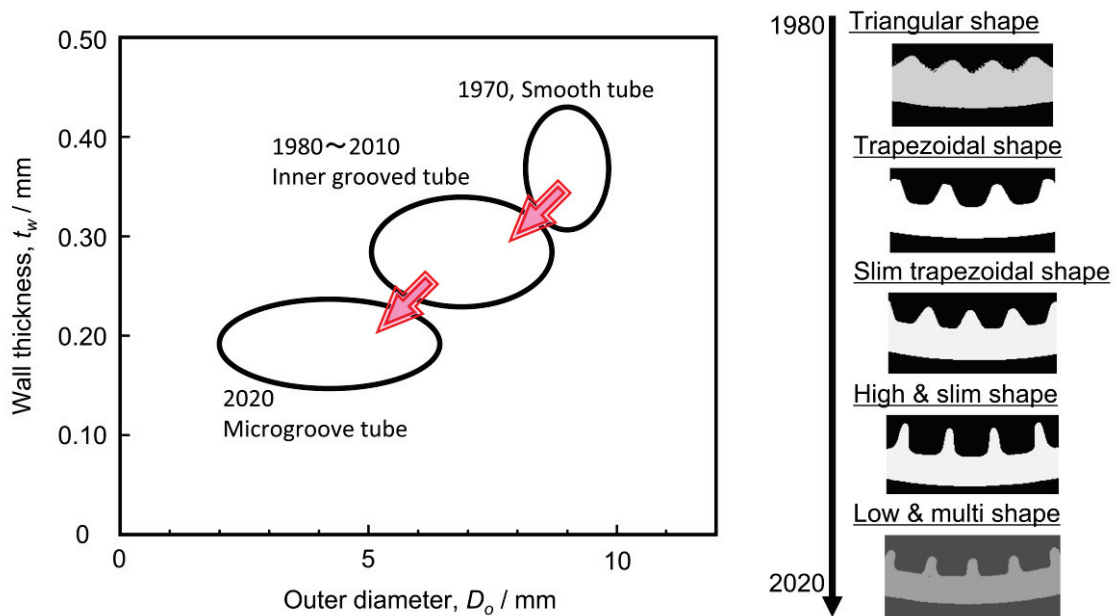


Fig. 1-8 Transition of heat transfer tubes and shape of the inner groove.

Table 1-4 Refrigerant used for air conditioner.

Refrigerant	Chemical formula	Global warming potential (GWP)	Boiling point, T / K	Ozone depletion potential (ODP)	Condensation pressure, P / MPa
R22	$CHClF_2$	1810	232.4	0.05	1.73
R410A	CH_2F_2 : 50% CHF_2CF_3 : 50%	2090	221.8	0	2.72
R32	CH_2F_2	675	221.5	0	2.80
R717	NH_3	0	239.9	0	1.78
R290	C_3H_8	≤ 3	231.2	0	1.53
R744	CO_2	1	195.2	0	10.00

Table 1-5 Chemical compositions and mechanical properties of high strength copper tubes.

Alloy-temper	Chemical composition, C_x (mass%)	Tensile strength, σ_B / MPa	Elongation δ (%)
C1565-O	Cu \geq 99.90 P 0.020~0.040 Co 0.040~0.055	\geq 240	\geq 35
C1862-O	Cu \geq 99.40 Zn 0.02~0.10 Sn 0.07~0.12 P 0.046~0.062 Co 0.16~0.21 Ni 0.02~0.06	\geq 270	\geq 30
C5010-O	Cu \geq 99.20 Sn 0.58~0.72 P 0.040~0.015	\geq 240	\geq 40
C5015-O	Cu \geq 99.00 Sn 0.58~0.72 P 0.004~0.015 Zr 0.04~0.08	\geq 270	\geq 35
C1020-O	Cu \geq 99.96	\geq 205	\geq 40
C1220-O	Cu \geq 99.90 P 0.020~0.040	\geq 205	\geq 40

参考文献

- 1) 環境省 HP, 地球温暖化対策,
<http://www.env.go.jp/seisaku/list/ondanka.html>
- 2) 日本冷凍空調工業会 HP, エアコンとヒートポンプ給湯器の
国内出荷実績(2018), <http://www.jraia.or.jp/statistic/index.html>
- 3) 一般社団法人日本エレクトロヒートセンターHP, ヒートポン
プの特徴, <http://www.jeh-center.org/heatpump-s1.html>
- 4) 矢田部隆志, 田中俊六: 図解ヒートポンプ, オーム社, (2005).
- 5) 日本冷凍空調工業会 HP: 世界のエアコン需要推定(2017),
<http://www.jraia.or.jp/statistic/demand.html>
- 6) 一般財団法人ヒートポンプ・蓄熱センターHP, ヒートポンプ
とは, <https://www.hptcj.or.jp/study/tabid/102/Default.aspx>
- 7) 日本伸銅協会編: 伸銅品データブック(第2版), (2009),
137-138.
- 8) 辰巳有孝, 大泉清, 伊藤靖彦: 日立電線工学技術研究誌,
1(1981), 59-65.
- 9) 佐々木直栄: 冷凍, 85(2010), 707-711.
- 10) 磯崎昭夫, 石川守, 佐伯主税: 神戸製鋼技報, 50(2000), 66-69.
- 11) (株)UACJ 銅管会社案内パンフレット.
- 12) 日本伸銅協会編: 銅・銅合金(現場で生かす金属材料シリー
ズ), 丸善出版, (2012), 154-175.
- 13) 日本伸銅協会編: 銅および銅合金の基礎と工業技術(改訂版),

- (1994), 172-187.
- 14) 柴田豊：日本機械学会熱工学コンファレンス 2007 講演論文集，
7(2007), 25-32.
 - 15) 羽場恒夫，立山智之，岩本秀樹，日名子伸明：神戸製鋼技報，
58(2008), 70-73.
 - 16) 宮良明男：伝熱，54(2015), 12-18.
 - 17) 飯島茂男，森田浩之，石黒則充，鬼頭幸秀，目時寛，清谷明弘，
佐藤好男：住友軽金属技報，35(1994), 17-27.
 - 18) International Copper Association HP, Small Tube Copper Is
Economical and Eco-Friendly, <https://microgroove.net/>
 - 19) 元治孝文，吉田一也，永島英敏：銅と銅合金，55(2016),
234-239.
 - 20) 藤本悟：冷凍，86(2011), 690-697.
 - 21) 藤本悟：近冷工 これからの技術情報，2(2015), 10-13.
 - 22) 玉川博一，安藤哲也：銅と銅合金，49(2010), 194-197.
 - 23) Tetsuya Ando, Hirokazu Tamagawa, Ikuo Shoji：Trans JIEP,
3(2010), 14-18.
 - 24) 永井健史，玉川博一，浅野峰生：日本銅学会第 53 回講演大会
講演概要集，(2013), 61-62.
 - 25) 永井健史，玉川博一，浅野峰生：日本銅学会第 54 回講演大会
講演概要集，(2014), 17-18.
 - 26) 白井崇，佐伯主税：銅と銅合金，43(2004), 302-306.
 - 27) 渡辺雅人：銅と銅合金，47(2008), 7-10.
 - 28) 渡辺雅人，白井崇，石橋明彦：銅と銅合金，47(2008), 157-160.

- 29) 渡辺雅人, 安保満夫, 土屋昭則, 神崎篤志, 瀧祐秀, 玉川博一, 金森照夫, 木原重光, 木村 一弘 : 銅と銅合金, 53 (2014), 156-160.
- 30) 山内重徳, 永田公二, 佐藤史郎, 下野三樹雄 : 伸銅技術研究会誌, 22(1983), 132-140.
- 31) 能登谷武紀, 浜元隆夫, 河野浩三 : 防食技術, 37(1988), 110-111.
- 32) 浜元隆夫, 今井正也 : 伸銅技術研究会誌, 30(1991), 92-98.
- 33) 能登谷武紀, 浜元隆夫, 河野浩三 : 住友軽金属技報, 30(1989), 123-128.
- 34) 能登谷武紀 : 防錆管理, 44(2000), 198-200.
- 35) 能登谷武紀 : 材料と環境, 51(2002), 123-125.
- 36) 能登谷武紀 : 銅管の蟻の巣状腐食, 近代文芸社, (1994).
- 37) 長俊之, 滝沢与司夫, 白石好正, 渡辺雅人 : 伸銅技術研究会誌, 34(1995), 47-52.
- 38) 宮一普 : 材料と環境, 61(2012), 438-442.
- 39) 宮一普 : 第 58 回材料と環境討論会講演集, (2011), 117-120.
- 40) 境昌宏, 白幡孝司 : 材料と環境 2015 講演集, (2015), 173-176.
- 41) 能登谷武紀 : 伸銅技術研究会誌, 30(1991), 37-42.
- 42) 中田春男 : 軽金属, 42(1992), 354-357.
- 43) ダイキン工業株式会社ニュースリリース, 世界初オールアルミ製「マイクロチャンネル熱交換器」搭載『ZEAS』シリーズ新発売, (2012), http://www.daikin.co.jp/press/2012/120126_2/index.html?ID=aircontop

- 44) 三菱電機株式会社プレスリリース, ビル用マルチエアコン
「グランマルチ」新製品発売のお知らせ, (2014),
www.mitsubishielectric.co.jp/news/2014/pdf/1217-b.pdf
- 45) 二宮淳司: UACJ テクニカルレポート, 2(2015), 35-37.
- 46) 国立天文台編: 理科年表, 丸善出版, (2018), 61.

第 2 章 再結晶集合組織制御による銅管の加工性向上

2-1. はじめに

2000 年以降の銅地金価格の高騰と高止まり、熱交換器の高性能化のため、伝熱管として用いられる銅管には、細径薄肉化が求められている^{文献 1-3)}。Fig. 1-8 に示したように 1980 年代では、外径 9.52 mm で肉厚 0.40 mm、2000 年代では、外径 6.35 mm で肉厚 0.30 mm、直近では、直径 5.00 mm で肉厚 0.20 mm と急速な変化を遂げている。Fig. 2-1 に熱交換器の製作過程の模式図を示す。銅管を用いた熱交換器は、一般的に伝熱管として銅管、伝熱フィンとしてアルミニウムフィンが用いられたクロスフィン型が採用されている。使用される銅管は、Fig. 1-5 に示した銅管の内部にらせん状の溝加工が施された「内面溝付管」が用いられ、通常、Fig. 1-6 に示したように銅管メーカーから 200 kg 程度の銅管をコイル状に巻いたレベルワウンドコイルと呼ばれる形態で家電メーカーへと出荷される。そのコイルに使用される銅管は、長いもので 5000 m あり、継ぎ目なく巻かれている。家電メーカーでは、コイルから銅管を巻きほだき、ローラー矯正によって曲がりやを矯正する。その後、所定の長さで切断し、回転引き曲げ法などによるヘアピン曲げ加工がおこなわれる。ヘアピン曲げがおこなわれた銅管は、伝熱性能が最適となるように設計された銅管を通すための多数の穴が開いたアルミニウムフィンに挿入し、アルミニウ

ムフィンとの密着性を持たせるための拡管がおこなわれる。その後、冷媒の流路となるように銅管の管端をフレア加工し、同じく銅製の U ベンドを差し込んで、硬ろう付けによって配管される。すなわち銅管には、整直、ヘアピン曲げ、拡管、フレア、硬ろう付けといった加工が実施されることとなる。この過程に細径薄肉管を用いた場合、コイルから巻き解く際に座屈が生じたり、ヘアピン曲げで割れが生じたり、拡管やフレアで銅管に亀裂が生じたりと加工不良が発生しやすくなる。Fig. 2-2 に野口らによって研究された肉厚が異なる銅管が及ぼすヘアピン曲げ加工への影響を調べた結果を示す^{文献 4)}。肉厚を 0.25 mm と薄肉とした銅管の方が、0.30 mm の厚肉の銅管よりも、内周側のシワが多く発生し、形状不良が生じやすいことが報告されている。

これらの問題は、加工条件（例えば、工具の形状調整）によって対応されてきたが、急速な細径薄肉化によって、現在では加工条件だけでは解決できない段階まで到達しつつある。また、本論文の第 4 章以降で紹介する新しく開発した合金管では、強度向上によってさらに厳しい状況となることが容易に想像される。このような問題に対し、他の金属製品、例えば電磁鋼板や飲料缶用アルミニウム板では、集合組織制御が用いられてきた。Fig. 2-3 に集合組織の概念図を示す。物質の結晶は、その結晶構造の方位によって物理的、化学的、機械的などの種々の特性に変化が生じる。銅では面心立方格子の結晶構造をとる^{文献 5)}が、押出や圧延、抽伸、熱処理によって特定の結晶方位に配列させることで、同じ銅管でも異なる特性を与えることができる。集合組織制御は、板材を中

心に研究がおこなわれており、例えば、アルミニウムの板材において、良好なプレス成形性が得られることが報告されている^{文献 6)}。銅管においては、1982 年の佐藤らの報告が挙げられる^{文献 7, 8)}。同論文では、平滑管の集合組織制御において、銅管のランクフォード値を高くすることでヘアピン曲げ加工性が改善することを報告している。ランクフォード値とは、深絞り性の指標となる値であり、r 値とも呼ばれる。一定のひずみを与えた時の板幅方向（圧延方向に垂直な方向）の対数ひずみと肉厚方向の対数ひずみの比で表される。本論文での銅管における r 値の算出方法は、佐藤らの定義に従い^{文献 7)}、一定のひずみを与えた時の管円周方向の対数ひずみと肉厚方向の対数ひずみの比で求めた。また、佐藤らの別の研究^{文献 8)}では、平滑管の再結晶集合組織である {011}<211> 方位（Brass 方位）の発達を抑制することで r 値が上昇し、曲げ加工部の内外周における肉厚変化を抑えて加工性が改善されることを明らかとしている。一方、現在の伝熱管として多く用いられる内面溝付管は、1980 年代の後半から普及し、Fig. 2-4 に示す銅管の製造工程のように平滑管の製造工程である熱間押出、冷間圧延、冷間抽伸に加え、中間焼鈍、冷間抽伸、仕上焼鈍がおこなわれており、この内面溝付管を想定した集合組織制御の研究報告はない。

本章では、内面溝付銅管を想定し、中間焼鈍以後の冷間加工が再結晶集合組織に及ぼす影響を明確にするとともに、内面溝付管の r 値を向上させるための加工条件及び組織状態について検討した。

2-2. 実験方法

試料は、JIS H3300 C1220（りん脱酸銅、Cu-0.025 mass% P）の平滑管（外径 15.8 mm、肉厚 0.8 mm）を用いた。本実験における加工工程の概略を Fig. 2-5 に示す。抽伸での加工度の影響を調査するため、初期寸法の銅管を種々の外径、肉厚へと抽伸をおこない、773 K で 1.2 ks の中間焼鈍を施した。その後、転造を想定した抽伸をおこなって外径 9.50 mm、肉厚 0.40 mm に仕上げた。Table 2-1 に中間焼鈍後の抽伸における各試料の加工度を示す。最後に 773 K で 1.2 ks の仕上焼鈍をおこない、軟質銅管を得た。この時、いずれの抽伸でも Fig. 2-6 に示すフローティングプラグ方式を用いた。焼鈍では、還元ガス雰囲気かつ酸素濃度を 0.001 % 以下としたローラーハース炉を用いて、銅管表面の酸化を抑制した光輝焼鈍をおこなった。作製した軟質銅管に対し、機械的性質の調査として引張試験及びマイクロビッカース硬さ試験をおこなった。引張試験は、JIS Z2241 に準拠しておこない、試験片は、11 号試験片を採用した。この時、試験片長さを 200 mm、標点間距離を 50 mm とし、両管端には長さ 50 mm の SS400 製の芯金を挿入した。また、この引張試験では、r 値の測定もおこなった。永久ひずみで 10~20 % の変形を加えた後、試験片を取り出して r 値を計算した。銅管の r 値は、ひずみ比（円周方向の真ひずみ / 肉厚方向の真ひずみ）の絶対値として定義される。

$$r = |\varepsilon_{RD} / \varepsilon_{ND}|$$

ここで ϵ_{RD} と ϵ_{ND} は引張方向の真ひずみと肉厚方向の真ひずみである(文献8)。

集合組織の調査には、X線回折によりSchulzの反射法を用いた(100)、(110)、(111)、(311)の不完全極点図を測定した後、級数展開法により偶数項の展開次数を22次、奇数項の展開次数を19次として結晶方位分布関数(Orientation Distribution Function、以下ODFと略記する)を求めた。この時用いたX線回折装置は、リガク社製のRint-2000である。得られた主要方位の方位密度は、ランダムな集合組織を有する純銅粉末試料の方位密度に対する比として算出した。また、ヘアピン曲げ加工性を調査するため、前述のように加工履歴を変えてr値の異なる2種類の銅管(外径7.00 mm、肉厚0.25 mm)を作製し、Fig. 2-7に示す回転引き曲げ法によるヘアピン曲げ試験を実施した。

2-3. 結果及び考察

2-3-1. 再結晶集合組織に及ぼす転造加工の影響

Fig. 2-8に同一の抽伸工程を経て作製した平滑管及び内面溝付管の集合組織の差異を知るため、ODFを測定した結果を示す。このODFの等高線図は、三次元情報である結晶方位を3つのオイラー角 Φ 、 ϕ_1 、 ϕ_2 で表すことで、二次元上に示している。同図から平滑管では、 $\{011\}\langle 211\rangle$ 方位(Brass方位)、 $\{012\}\langle 100\rangle$ 方位への配向が観察されたことに対して、内面溝付管では、 $\{001\}\langle 100\rangle$ 方位(Cube方位)、 $\{011\}\langle 100\rangle$ 方位(Goss方位)、 $\{112\}\langle 111\rangle$ 方

位（Cu 方位）に配向していた。これは、内面溝付管では、転造における加工度が中間焼鈍前の圧延や抽伸に対して十分に低いことから、中間焼鈍後の転造では集合組織が十分に発達せず、異なる再結晶集合組織が生じたと推察された。なお、平滑管における再結晶集合組織は、過去の結果^{文献 8)}とも一致し、同文献によれば、中間焼鈍後も断面積減少率で 70 %以上の加工を加えることで、再結晶集合組織において Brass 方位が発達する。以上より、内面溝付管においては、対象とする結晶方位が平滑管でのそれと異なることがわかり、内面溝付管における集合組織を明らかとする必要があった。

2-3-2. 中間焼鈍後の抽伸加工条件の影響

Fig. 2-9 に種々の加工度で抽伸を施した銅管の仕上焼鈍後の再結晶集合組織における主要方位の方位密度を測定した結果を示す。なお、抽伸加工度との関係を明らかにするため、ここでは、断面積減少率、肉厚減少率、外径減少率に対する方位密度の関係を示した、断面積減少率と方位密度の関係によれば、断面積減少率の増大に伴い Goss 方位の発達が認められた。その他の Cube 方位、Brass 方位、Cu 方位においては方位密度の変化が認められなかった。また、加工度を肉厚減少率と外径減少率とに分解した場合の Goss 方位の方位密度は、肉厚減少率との相関関係は認められなかったが、外径減少率に対しては、その増大にともなって集合組織が発達することが確認された。すなわち、外径の加工度に

起因して集合組織の発達が決まるものと考えられた。

Fig. 2-10 に抽伸加工度と r 値の関係を示す。断面積減少率の増加にともなう r 値は低くなる傾向を示した。肉厚減少率及び外径減少率においては、肉厚減少率の変化に対する r 値の増減は認められなかったものの、外径減少率に対しては、その値が増加するにつれて r 値が低下する傾向が確認された。

Fig. 2-11 に主要方位の方位密度と r 値との関係を示す。Cube 方位、Brass 方位、Cu 方位と r 値との相関関係は認められないものの、Goss 方位とは、方位密度が増大するにつれて r 値が減少する傾向を示した。よって、内面溝付管においては、Goss 方位の発達により r 値が低下することが明らかとなった。

以上の結果、内面溝付管においては、外径減少率の増大により、Goss 方位が発達することで、 r 値が減少することが明らかとなった。外径減少率の影響に関しては、抽伸の機構に着目する必要がある。板圧延においては、圧下率（肉厚変化）が重要な要因となることが分かっている^{文献 9)}。一方、管の抽伸においては、肉厚変化のほかに外径変化もあり、断面形状の変化に対して自由度が高い特徴がある。Fig. 2-6 に示した本実験で用いたフローティングプラグ抽伸（浮きプラグ抽伸）の概念図によれば、同抽伸では、銅管の外径はダイスにより、銅管の内径はダイスとプラグとの寸法差によって決定される。外径変化に着目すると、銅管がダイスに入るとき、さらにはダイスから抜けるときの計 2 度のせん断力が加わることとなる。このせん断加工により材料内部も含めて大きな加工が加わることで集合組織が発達すると考えられた。Fig.

2-12 に断面積減少率が、約 35 %と同程度であるが外径減少率が 15.3 %、24.0 %と異なる銅管での肉厚方向における硬さ分布を示す。同程度の断面積減少率でも外径減少率が高い方が、硬さの上昇が大きい。すなわち、抽伸において大きなせん断力が加わっており、それに伴い集合組織も発達していると推察された。

2-3-3. r 値と曲げ加工性の関係

中間焼鈍後の外径減少率を 13.6 %、27.1 %と変化させることで、r 値の異なる 2 種類の銅管(いずれも外径 7.00 mm、肉厚 0.25 mm、平滑管)を作製し、回転引き曲げ法によりヘアピン曲げをおこなった。この時、ヘアピン曲げ条件は、銅管円周断面の中心の軸(Fig. 2-7 の中心線)を基準として、その曲げ直径を 18 mm とした。Fig. 2-13 に示したように、r 値が 1.0 (外径減少率 13.6 %) のものでは、加工部の内周にシワが生じたのに対し、r 値が 1.3 (同 27.1 %) のものでは、シワのない良好な加工性が得られた。r 値の高い材料において良好な加工性を示した。

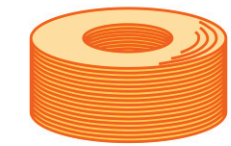
2-4. 小括

本章では、内面溝付銅管の製造における中間焼鈍以降の冷間加工が再結晶集合組織に及ぼす影響を明確にするるとともに、内面溝付管の r 値を向上させるための加工条件及び組織状態について検討した。得られた結果を以下にまとめて示す。

- (1) 中間焼鈍工程を含む内面溝付管では、再結晶集合組織状態が平滑管と異なり、Gossが発達していた。
- (2) 曲げ加工性を改善するため、銅管のr値の向上を検討した結果、中間焼鈍後の抽伸における外径減少率を小さくすることで、Goss方位の方位密度を低減させ、r値の向上が可能であることが明らかとなった。
- (3) r値を制御することで良好なヘアピン曲げ加工性が得られた。

本章では、これまでに研究報告が無く、加工性の改善が必要であった内面溝付管での再結晶集合組織制御による加工性の向上について検討をおこなった。空調機では、熱交換器に用いられる内面溝付管以外にも再結晶を伴わない硬質材も使用されており、抽伸によって加工硬化させただけの硬質材での高加工化方法を検討する必要がある。次章では、銅管の形状を整えることのみで使用されてきた矯正に着目し、同工程での集合組織制御による加工性改善について研究をおこなった。

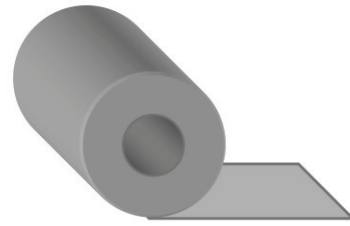
Copper tube



Level wound coil



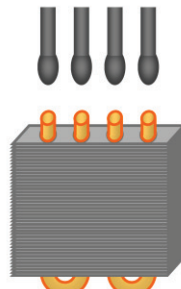
Aluminum sheet



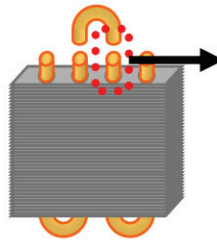
Punching



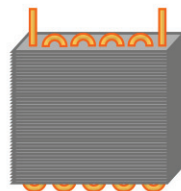
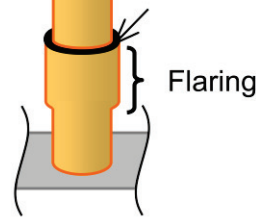
Stacking
&
Expansion



Flaring & Brazing



Hard soldering



Heat exchanger

Fig. 2-1 Outline of manufacturing process of heat exchanger.

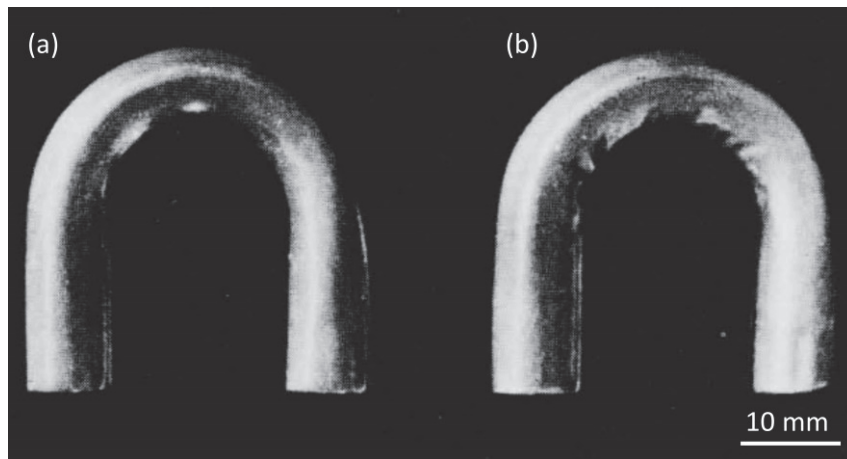
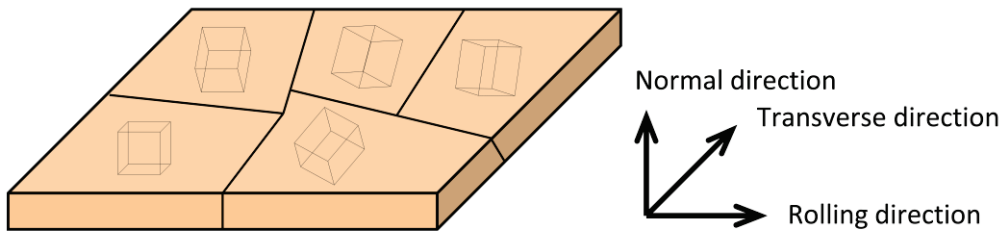
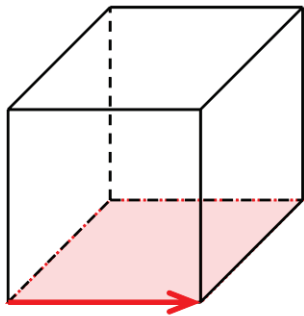


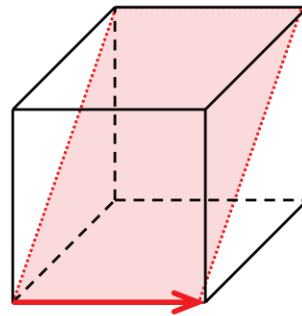
Fig. 2-2 Deformed patterns of hairpin bending of the copper tubes (a) 0.30 mm and (b) 0.25 mm.



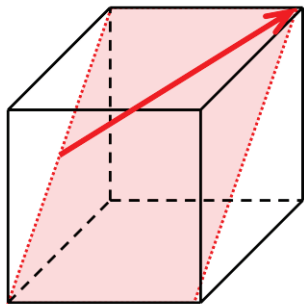
(a) Crystal orientation



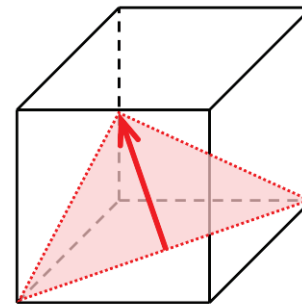
(b) Cube orientation, $\{001\}\langle 100 \rangle$



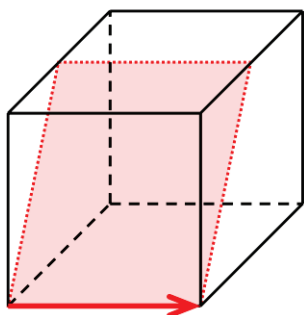
(c) Goss orientation, $\{001\}\langle 100 \rangle$



(d) Brass orientation, $\{011\}\langle 211 \rangle$



(e) Cu orientation, $\{112\}\langle 111 \rangle$



(f) $\{012\}\langle 100 \rangle$

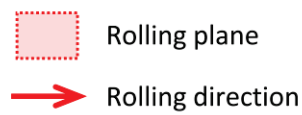


Fig. 2-3 Conceptual diagram of texture.

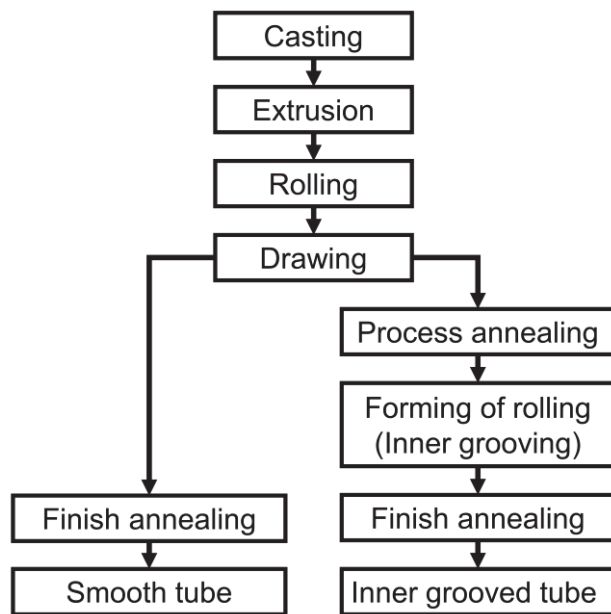


Fig. 2-4 Diagram of copper tubes production process.

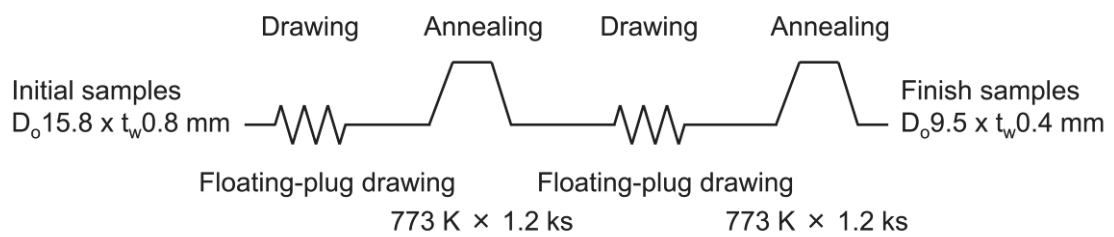


Fig. 2-5 Manufacturing processes of a sample tube.

Table 2-1 Reduction ratio of drawing.

No.	Cross section reduction, R_c (%)	Diameter reduction, R_D^{*2} (%)	Thickness reduction, R_T^{*1} (%)
1	16.5	12.1	4.8
2	19.4	15.0	4.8
3	26.9	15.0	14.1
4	28.0	23.3	5.3
5	32.4	20.1	15.3
6	35.3	15.3	24.1
7	36.5	24.0	16.1

* 1 $R_D = (D_0 - D_1) / D_0 \times 100 \%$

D_0 : Outer diameter before drawing

D_1 : Outer diameter after drawing

* 2 $R_T = (t_0 - t_1) / t_0 \times 100 \%$

t_0 : Wall thickness before drawing

t_1 : Wall thickness after drawing

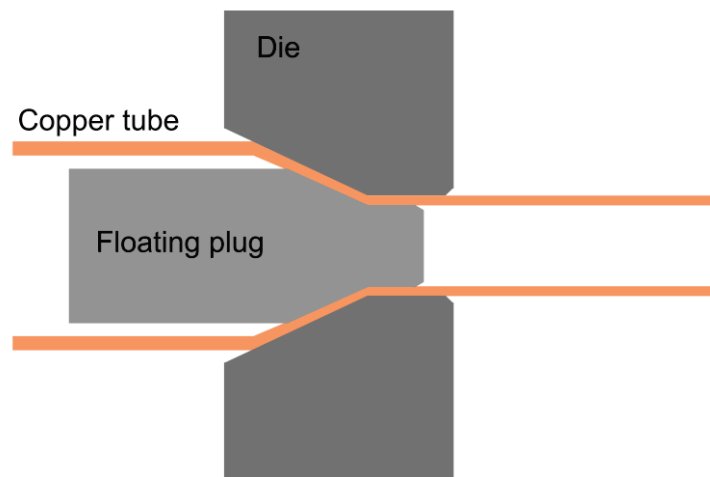


Fig. 2-6 Schematic of drawing process using a floating plug.

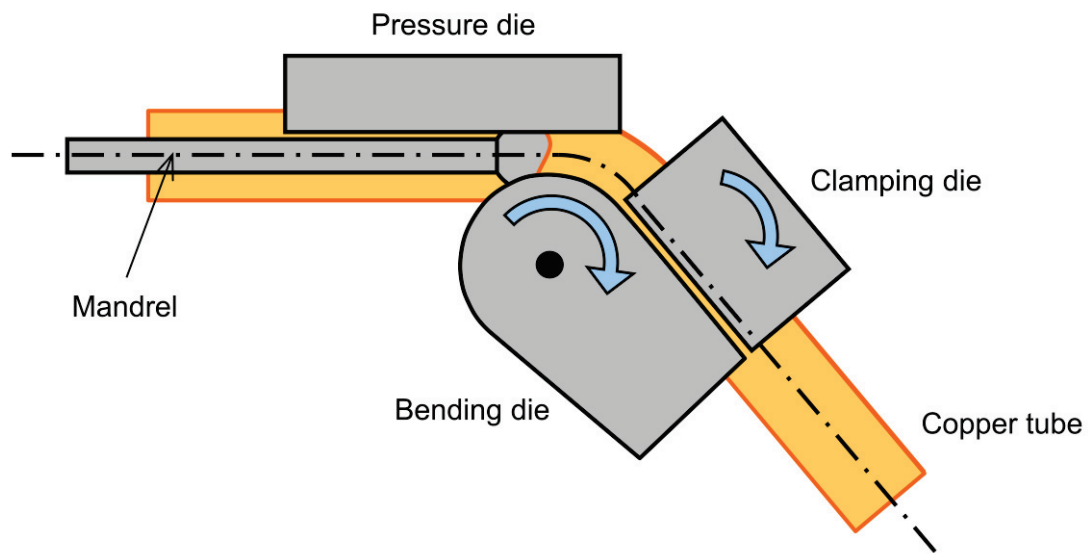


Fig. 2-7 Schematic of rotary draw bending.

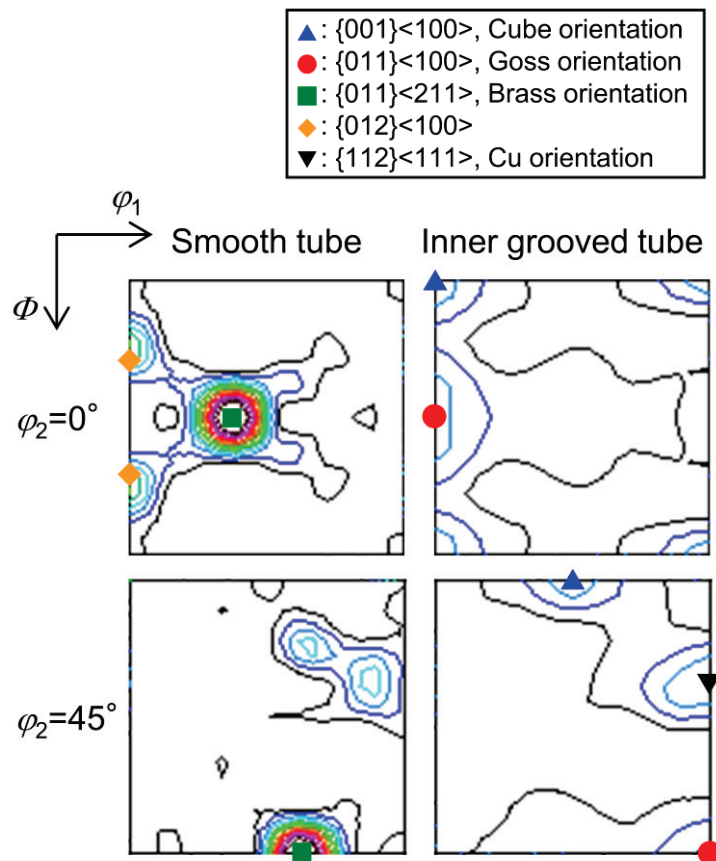


Fig. 2-8 Recrystallization texture of the copper tubes.

Contour Levels: 1.0 2.0 3.0 4.0 5.0 6.0 7.0 8.0 9.0 10.0 11.0 12.0 13.0 14.0 15.0

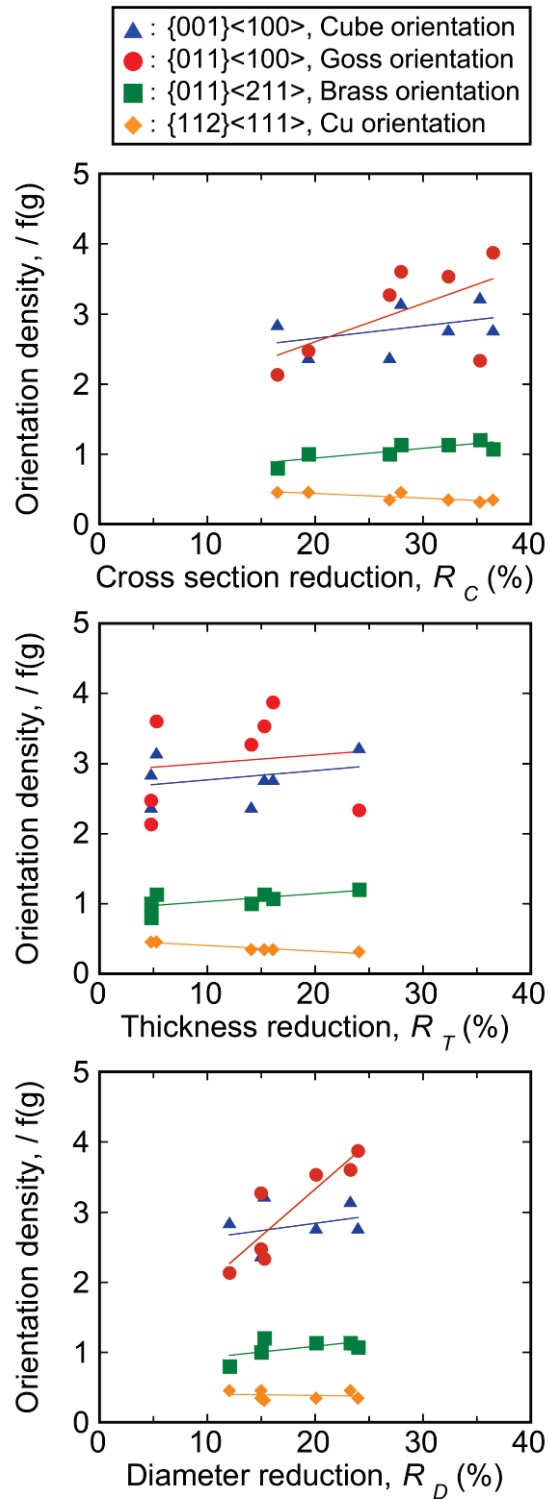


Fig. 2-9 Change in orientation density for each reduction ratio in drawing.

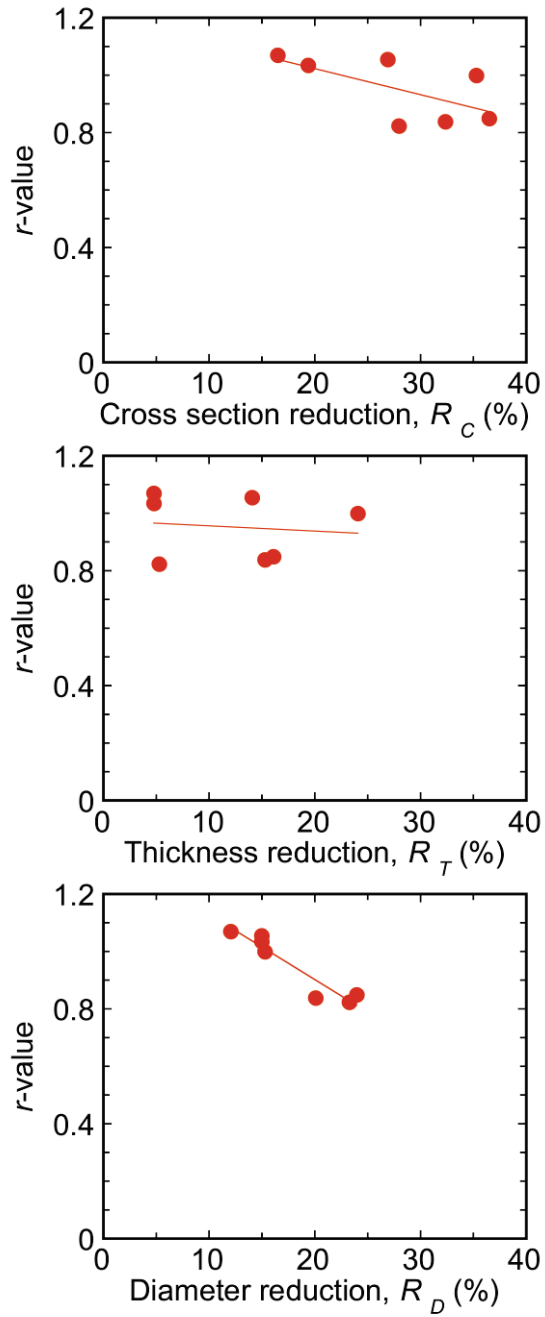


Fig. 2-10 Change in r-value for each reduction ratio in drawing.

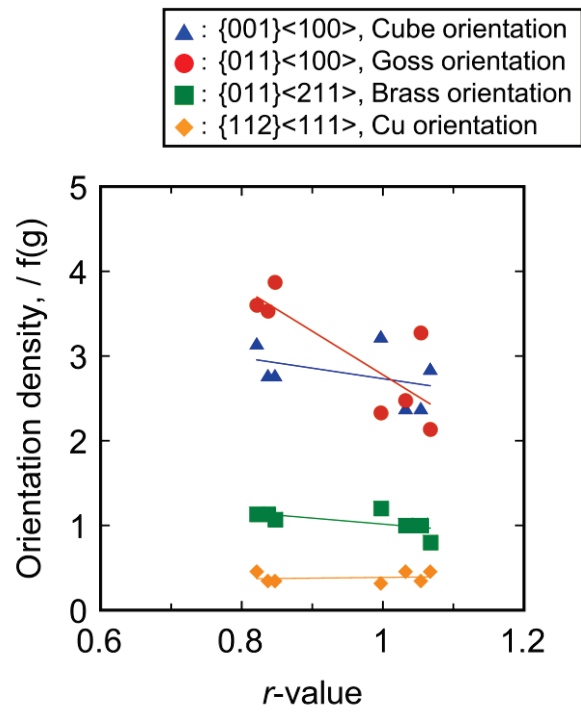


Fig. 2-11 Relationship between r-value and orientation density.

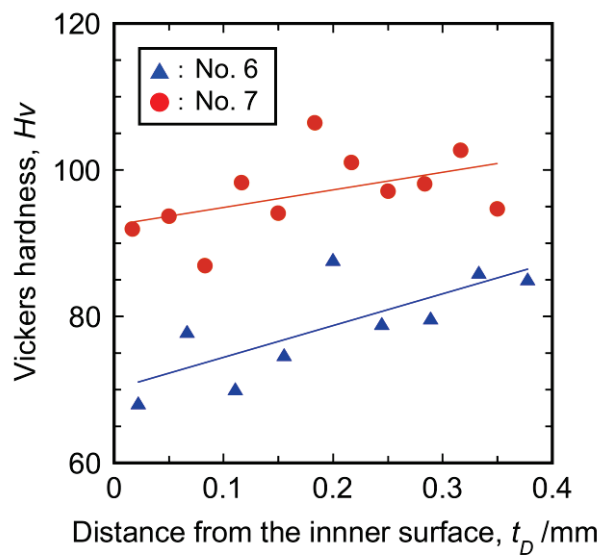
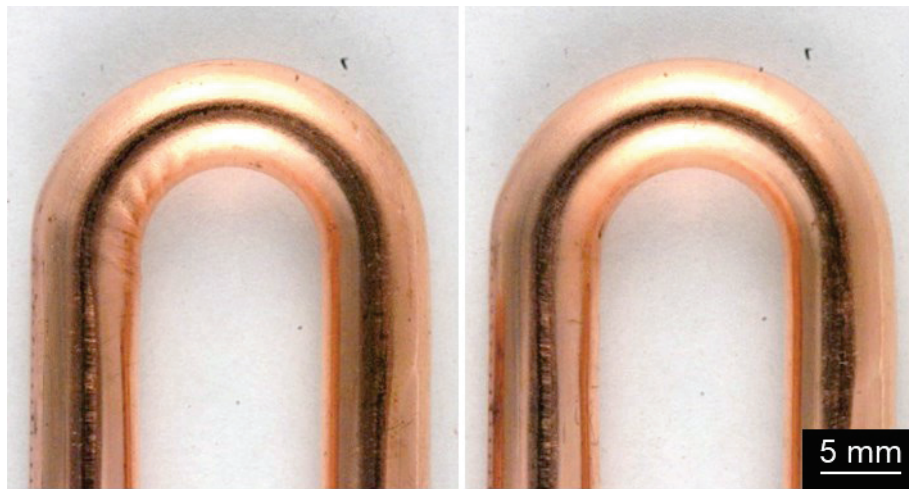


Fig. 2-12 Vickers hardness distributions in the cross section.



(a) r -value: 1.0

(b) r -value: 1.3

Fig. 2-13 Appearance of hairpin bending copper tubes. The bending pitch was 18 mm.

参考文献

- 1) 柴田豊：日本機械学会熱工学コンファレンス 2007 講演論文集，
7(2007), 25-32.
- 2) 宮良明男：伝熱, 54(2015), 12-18.
- 3) 次世代冷媒対応細径銅管開発プロジェクト（ICA / JCDA 共同
プロジェクト），<https://www.microgroove.net/>
- 4) 野口弘二，篠原義広，渡辺僚三，伊藤勇雄，一ノ関共一：日立
評論, 56(1974), 469-473.
- 5) 沖憲典，江口鐵男：金属物性額の基礎，内田老鶴圃，(1999),
25-39.
- 6) 竹田博貴，日比野旭，高田健：軽金属, 62(2012), 60-66.
- 7) 佐藤一雄，高橋壮治：塑性と加工, 23(1982), 17-22.
- 8) 佐藤一雄，内田史彦，高橋壮治，落合和泉，大泉清：塑性と加
工, 23(1982), 57-62.
- 9) 鈴木敬治郎，上田喜三郎，辻正博：塑性と加工, 19(1978),
199-203.

第 3 章 銅管の矯正における機械的性質と材料組織の変化

3-1. はじめに

第 1 章でも述べたように、熱交換器用伝熱管として用いられる銅管は、銅地金価格の高騰や伝熱性能の向上のために、細径薄肉化が進められてきた。それらの銅管は、曲げや拡管、絞りといった種々の加工が施されて、さまざまな形状の熱交換器に組み立てられる。薄肉化された銅管では、加工時に座屈や割れが生じやすくなるため、加工性の維持・改善が求められる。また、それらの要求は伝熱管のみではない。エアコンは、熱交換器の間を結ぶ機内配管やコンプレッサー周りの配管など、様々な部材で成り立っている^{文献 1-3)}。それらの銅管は、高い伝熱性能を要求される熱交換器用の内面溝付管とは異なり、耐圧性能や設置する際の施工性などが要求されるため、平滑管が用いられる。

耐圧が要求される銅管には、前章の軟質銅管とは異なり、加工硬化された硬質管が用いられる。そのような銅管に対しては、日本工業規格（JIS） H3300：銅及び銅合金の継目無管に規定されているような調質をおこなった製品が適用されてきた。Table 3-1 に JIS H3300 より抜粋した C1220（りん脱酸銅）の調質ごとの機械的性質を示す。完全に再結晶させた O や、加工硬化させたままの H、それらの引張強さの中間となるよう加工硬化させた $1/2$ H などが規定されており、それらの調質は冷間抽伸による加工硬化と

熱処理での再結晶によって目的の機械的性質に調整される。一方、上述したような薄肉銅管においては、同じ調質であっても加工可否が変わるような不具合が生じる場合があり、より繊細な強度特性の調整が要求されている。

材料特性を微調整するためには、抽伸などよりも小さな加工度によって材料に蓄積させるひずみをコントロールする必要がある。そのような工程として本研究では矯正に着目した。矯正とは、抽伸により製作した銅管に対し、真円度や真直度といった製品寸法を調整する工程である。そのため抽伸に比べて加工度は遥かに小さい。Fig. 3-1 に管材で適用される各種矯正方法について示す。管材の矯正では、鼓型のロールをねじれの位置に配置させ、その間に管を通すことで高い真直度を得ることができる。図中のいずれの方法もロールの配置が若干異なるものの、基本的な矯正原理は同じである。

本研究では、矯正による機械的性質の調整方法を確立するため、矯正における銅管の機械的性質の変化を調査し、材料組織との関係を明らかとすることを目的とした。

3-2. 実験方法

供試材には、りん脱酸銅（JIS H3300 C1220、Cu-0.027 mass% P）を用いた。りん脱酸銅の鋳塊を熱間押出後、冷間圧延と冷間抽伸により、外径 14.8 mm で肉厚 1.2 mm に加工した。この時の冷間圧延と冷間抽伸における総断面積減少率は、98 %であった。矯正

前のひずみの影響を調査するため、中間焼鈍をおこなった銅管も用意した。中間焼鈍は、複数回の冷間抽伸の途中でおこない、加熱条件は、温度 803 K で保持時間 600 s とした。なお、銅管は、中間焼鈍において再結晶組織を呈していた。中間焼鈍後は、再度、冷間抽伸をおこなって外径 14.8 mm で肉厚 1.2 mm の同一の管径に仕上げた。その際の冷間抽伸は、空引き抽伸とし、断面積減少率を 20 % と 40 % とした。作製した銅管について、クロスロール型矯正機で加工をおこなった。クロスロール型矯正機は、斜交させた鼓型のロール群で銅管に回転送りを与えて曲がりを取り除くものである。Fig. 3-2 に本実験で用いたクロスロール型矯正機の概念図を示す。本研究では、ロールを上下 4 個ずつ配した矯正機を用い、矯正速度 0.58 m/s、ロール角 30 °、ロールギャップ 14.7 mm でおこなった。矯正前の銅管の真直度（所定の長さの管の両管端を結んだ線に対し、その中間位置における線と管との最大距離）は、25 mm/m であり、矯正で得られた銅管の真直度は、1.7 mm/m 以下であった。また、矯正前後の平均外径は、14.80 mm と変化が認められなかった。

矯正前後の試料について、引張試験とビッカース硬さ試験により機械的性質を調査した。引張試験は、JIS Z2241 に従っておこない、試験片の形状を 11 号試験片として、試験片長さを 400 mm、標点間距離を 50 mm とした。この引張試験では、ランクフォード値（以下、r 値と略記）の測定もおこなった。永久ひずみで 4 % の変形を加えた後、試験片を取り出して r 値を計算した。銅管の r 値は、ひずみ比（管長手方向のひずみ / 肉厚方向のひずみ）

の絶対値として定義した。

$$r = |\varepsilon_{RD} / \varepsilon_{ND}|$$

ここで ε_{RD} と ε_{ND} は引張方向の真ひずみと肉厚方向の真ひずみである^{文献 2)}。ビッカース硬さは、5点平均で算出した。組織観察には、光学顕微鏡と走査型電子顕微鏡を用いた。また、電子線後方散乱回折法（EBSD）を用いて、結晶方位解析及びひずみ分布解析をおこなった。集合組織の調査には、X線回折法を用いた。銅管を切開後に平坦にして測定した。この時、Schulzの反射法を用いて(100)、(110)、(111)、(311)の不完全極点図を測定した後、級数展開法により偶数項の展開次数を22次、奇数項の展開次数を19次として結晶方位分布関数（ODF）を求めた。また、得られた主要方位の方位密度は、ランダムな集合組織を有する純銅粉末試料の方位密度に対する比として算出した。

3-3. 結果及び考察

3-3-1. 矯正による機械的性質の変化

Fig. 3-3に矯正前後の機械的性質を示す。矯正前に抽伸をおこなったいずれの管でも、矯正後に引張強さの低下が認められた。引張強さの低下は、抽伸の断面積減少率が高いほど増大する傾向を示した。最も引張強さが低下したのは、抽伸での断面積減少率が98%のもので、矯正前が450 MPaであったのに対し、矯正後が429 MPaと21 MPa減少した。すなわち、抽伸において加工硬化が進んだ材料ほど、矯正で大きな強度低下が生じた。

Fig. 3-4 に抽伸加工度 98 %の管での円周断面における肉厚方向での硬さ分布を示す。矯正前の管では、外表面側の硬さが内表面側に対して高い傾向を示していた。一方、矯正後の管では、外表面側の硬さが内表面側よりも低下しているように見られた。引張強さの低下現象は、銅管外表面の硬さ低下に起因していることが推測された。

次に、銅管外表面からの深さ方向に対する硬さ分布を調査するため、銅管外面から種々の荷重条件でビッカース硬さ試験をおこなった。Fig. 3-5 にビッカース硬さ試験の試験荷重を 0.01～0.5 kgf と変化させることで、深さ方向における硬さの変化を測定した結果を示す。試験荷重 0.05 kgf 以下に着目すると、矯正前の銅管では、おおよそ一定値を示していたことに対し、矯正後の銅管では、試験荷重が小さいほど硬さが低下した。すなわち矯正後の銅管では、表層に近いほど、硬さが低下していることが推測される。今回の硬さ試験における圧痕の対角線長さがほぼ等しかったことから、理想的な圧痕が形成したとして、0.05 kgf における圧痕深さは、約 4 μm であった。

以上の結果、銅管を矯正することによって軟化が生じ、機械的性質のコントロールが可能であることが確認された。その際に抽伸でより加工硬化させたものほど、銅管の強度低下量が大きくなる傾向を示した。また、矯正による強度低下は、銅管の表層における硬さの低下が影響して生じていた。

3-3-2. 矯正による銅管表層の組織変化

抽伸した銅管を矯正すると、銅管の外表層で硬さの低下が生じ、その結果、銅管としての引張強さが低下した。矯正では、著しい寸法変化を伴わないことから、その加工度は、極めて軽微であると考えられる。銅管強度の低下は、矯正による極めて軽微な加工によって管の極表層に組織変化をもたらすことで発生したものと推測された。このような強度低下現象の原因として考えられる事象は、動的回復や動的再結晶による加工軟化と集合組織変化による異方性変化が挙げられる^{文献 3-6}。

動的回復や動的再結晶による加工軟化では、動的に転位の再配列が生じることによってひずみが解放される。銅及び銅合金においても見ることができる現象であり、例えば、左海らを始めとした多くの研究者が、純銅における動的再結晶について研究している^{文献 3-5}。また、Gottsteinらは、純銅の動的回復による軟化現象について教示している^{文献 6}。しかし、いずれの研究においても銅素材には、高い温度を与えたり、著しい断面積変化を伴う塑性加工が施されたりすることで、動的な組織変化を起し、軟化に至らせている。一方、本研究の矯正では、断面積の変化をほとんど与えない極軽微な塑性加工であり、動的な組織変化が生じるとは考えにくい。Fig. 3-6 に 98 %の抽伸をおこなった材料の矯正前後の組織写真を示す。矯正の前と後の両方とも加工組織を示している。Fig. 3-7 は、SEM-EBSD で銅管表層の KAM 値 (Kernel Average

Misorientation Value) を測定した結果を示す。KAM 値は、転位による局所的結晶方位変化を反映することから、結晶粒内におけるひずみの蓄積度合を知ることができる。矯正の前後で KAM 値に顕著な変化は認められず、回復や再結晶は生じていないと結論付けられる。

集合組織変化による銅管の強度低下に関する文献は確認できなかったものの、類似の現象としては、異周速圧延が考えられる文献^{7, 8)}。板圧延において周速の異なるロールで圧延すると、板の表裏で程度の異なるせん断変形が与えられる。これにより板材の表裏で集合組織の発達に差異が生じ、結果として物性値にも差異が生じる。Fig. 3-8 に矯正前後の銅管について ODF により方位密度を測定した結果を示す。なお、グラフは加工度 98 %で抽伸をおこなったものの結果である。この結果によれば、矯正によって Cu 方位の方位密度が低下し、Goss 方位の方位密度が上昇した。この方位密度の変化によって面内異方性に変化が生まれ、銅管の強度低下をもたらしたものと考えられた。すなわち、次の組織変化が生じたものと推測された。まず初めに、抽伸によって Cu 方位及び Goss 方位への特定方位に銅管の結晶粒が配向する。この材料にクロスロール矯正を施すことによって、ロールと材料とにせん断力が生じて、銅管の極表層の結晶粒が回転する。結晶粒の回転により Cu 方位が Goss 方位へと変化していったものと推測される。井上は、理想方位を持った FCC 金属板における Taylor 因子の計算をおこなっている^{文献 9)}。Taylor 因子とは、すべり変形の起こりやすさを表す指標であり、値が大きいほどすべり変形が起

こり難いとされる。Goss 方位の Taylor 因子は、圧延方向よりも幅方向の方が高い。一方、Cu 方位の Taylor 因子は、圧延方向と幅方向とでおおよそ一定値である。圧延方向における Taylor 因子は、Cu 方位よりも Goss 方位の方が低い。この結果は、本実験の矯正における引張強さの低下原因が集合組織変化によることを裏付けている。

以上の結果、クロスロール矯正における引張強さの低下は、銅管表層に作用するせん断力により、銅管表層の集合組織が Cu 方位から Goss 方位へと変化し、銅管全体の引張強さの低下をもたらしたものと考えられた。

3-3-3. 矯正による加工性の改善

矯正の前後で銅管表層の集合組織が変化し、強度低下が生じた。加工性の指標として r 値を測定したところ、矯正前は 1.5 であったのに対し、矯正後は 1.0 と異方性が少なくなる傾向を示した。r 値の制御によって、加工性の改善が期待される。

3-4. 小括

本章では、硬質材における加工性改善のため、矯正における機械的性質の変化を明らかとし、その際の材料組織変化について調査をおこなった。得られた知見は以下のとおりである。

- (1) クロスロール矯正によって、銅管長手方向の強度の低下現

象が確認された。同現象は、矯正前のひずみの蓄積が大きいほど高い傾向にあり、98%の加工度で抽伸をおこなった銅管の矯正では、引張強さが 21 MPa 減少した。

- (2) 矯正により強度低下現象が認められた銅管の外表面では、硬さの低下が生じた。引張強さの低下現象は、銅管表層の組織変化が影響しているものと考えられた。
- (3) 矯正後の銅管外表面の集合組織では、Cu 方位の方位密度の減少及び Goss 方位の増加が確認され、銅管表層の集合組織変化により、強度低下現象が生じているものと推測された。

Table 3-1 Mechanical property of JIS H3300 C1220.

Temper	Outer diameter, D_o / mm	Wall thickness, t_w / mm	Tensile test	
			Tensile strength, σ_B / MPa	Elongation, ε (%)
O	$4 \leq D_o \leq 250$	$0.25 \leq t_w \leq 30$	≥ 205	≥ 40
OL	$4 \leq D_o \leq 250$	$0.25 \leq t_w \leq 30$	≥ 205	≥ 40
$1/2$ H	$4 \leq D_o \leq 250$	$0.25 \leq t_w \leq 30$	245~325	—
H	$4 \leq D_o \leq 25$	$0.25 \leq t_w \leq 3$	≥ 315	—
	$25 < D_o \leq 50$	$0.9 \leq t_w \leq 4$		
	$50 < D_o \leq 100$	$1.5 \leq t_w \leq 6$	≥ 275	—
	$100 < D_o \leq 200$	$2 \leq t_w \leq 6$	≥ 275	—
	$200 < D_o \leq 350$	$2.5 \leq t_w \leq 8$	≥ 255	—

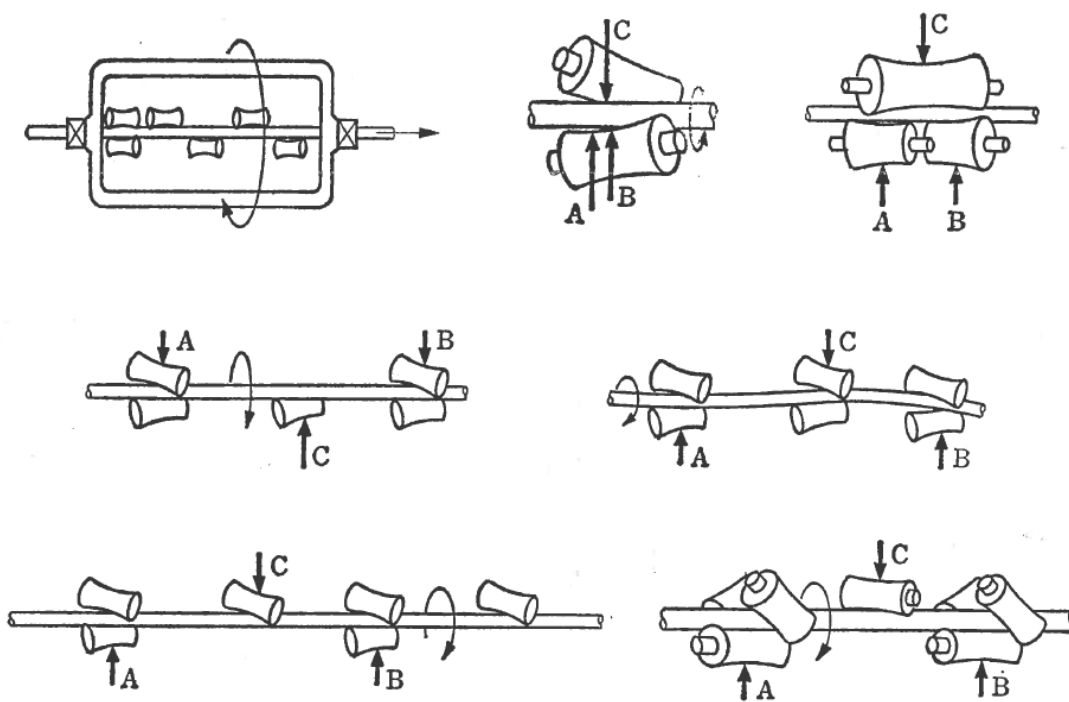


Fig. 3-1 Variations in cross roll straightening.

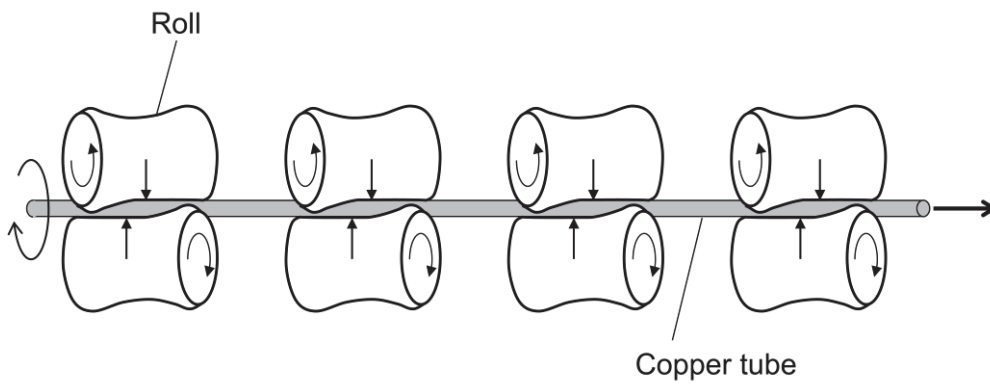


Fig. 3-2 Schematic diagram of cross roll straightening used in this experiment.

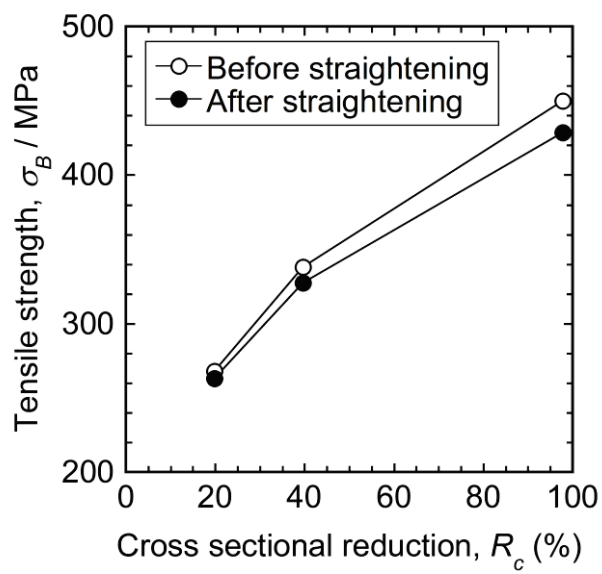


Fig. 3-3 Relationship between tensile strength and cross sectional reduction ratio.

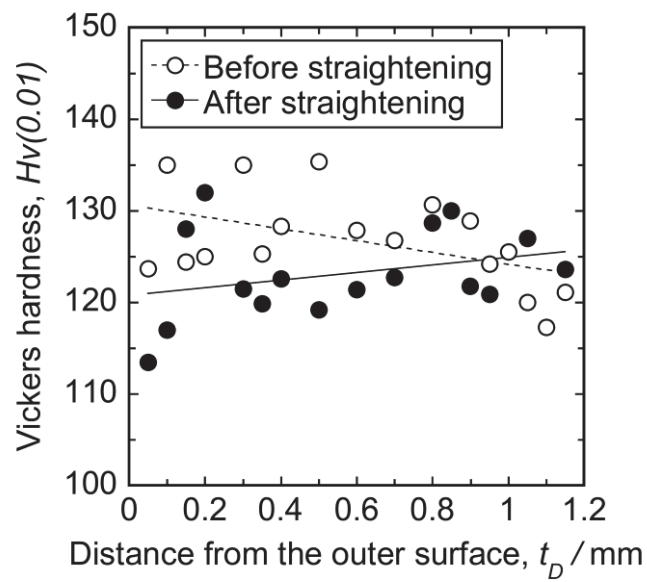


Fig. 3-4 Distribution of hardness in the direction of wall thickness of a tube with a draw ratio of 98 %. The straight lines are drawn by the least-square method.

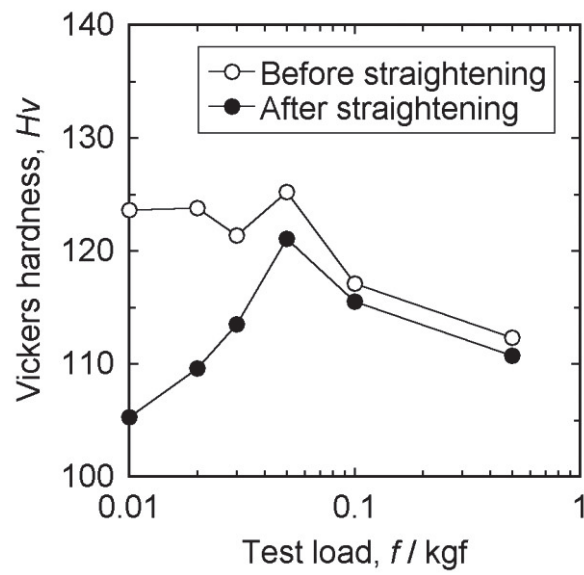


Fig. 3-5 Vickers hardness in depth direction measured with various testing load ranging from 0.01 to 0.5 kgf.

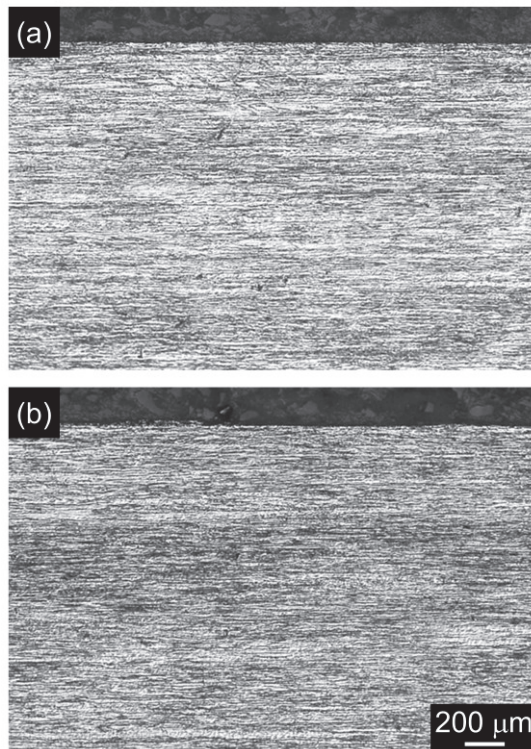


Fig. 3-6 Microstructure of material subjected to 98% drawing ratio (a) before straightening and (b) after straightening.

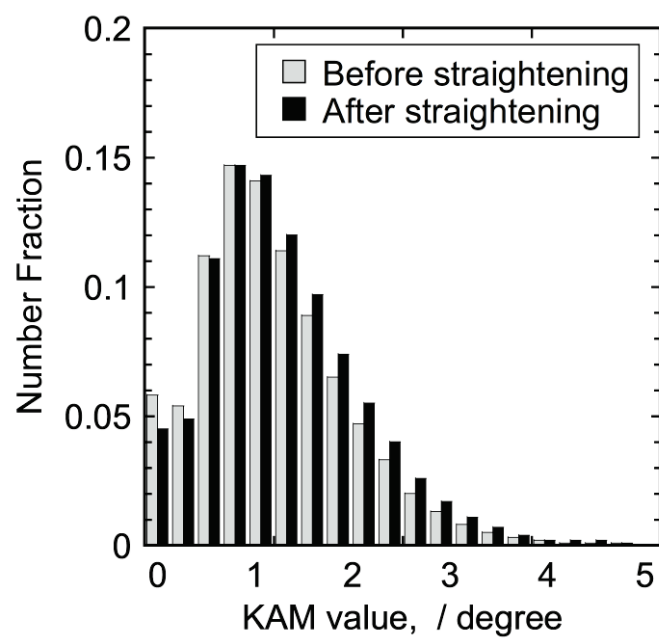


Fig. 3-7 KAM values of copper tube surface layer.

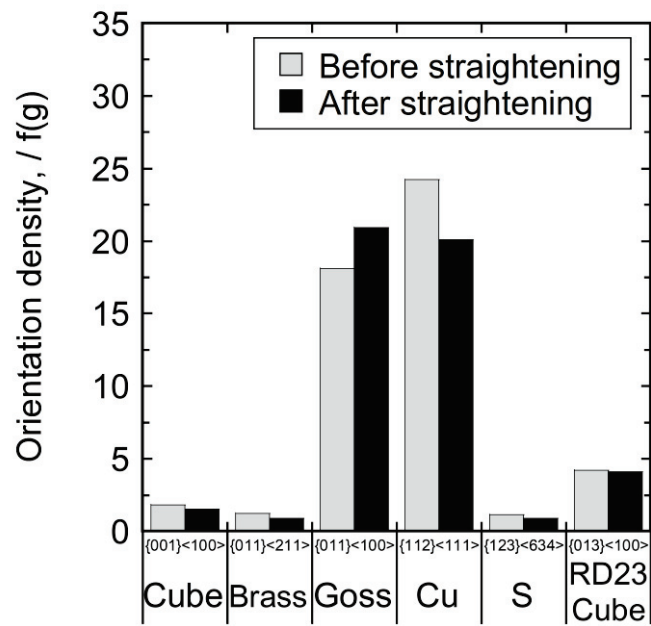


Fig. 3-8 Results of measurement of ODF for copper tubes before and after straightening.

参考文献

- 1) 日本塑性加工学会編：矯正加工，コロナ社，(1992)，130-134.
- 2) 佐藤一雄，高橋壯治：塑性と加工，23(1982)，17-22.
- 3) T. Sakai, A. Belyakov, R. Kaibyshev, H. Miura and J. J. Jonas.:
Prog. Mater. Sci. 60(2014), 130-207.
- 4) M. Watanabe, T. Shirai, A. Ishibashi and H. Miura: Mater. Sci.
Forum, 654-656(2010), 1271-1274.
- 5) N. Mortazavi, N. Bonora, A. Ruggiero and M. H. Colliander:
Metall. Mater. Trans. A, 47(2016), 2555-2559.
- 6) G. Gottstein, U.F. Kocks: Acta Metall. 31(1983), 175-188.
- 7) 左海哲夫：塑性と加工，54(2013)，122-126.
- 8) A. Uniwersał, M. Wroński, M. Wróbel, K. Wierzbanowski and A.
Baczmański: Acta Mater. 139(2017), 30-38.
- 9) H. Inoue: Mater. Trans. 56(2015), 61-69.

第 4 章 高強度高耐熱 Cu-Ni-P 合金の開発

4-1. はじめに

熱交換器用伝熱管では、銅地金価格の高騰を受けて、薄肉化のための高強度銅開発が進んでいる。高強度銅に求められる特性として、強度、加工性、耐食性等が挙げられ、中でも銅管の肉厚を決める主因子として、ろう付け加熱後の強度がある。ここで熱交換器の一般的な製造工程を Fig. 4-1 に示す。素材メーカーにおいて銅管を製造する工程及び家電メーカーにおいて熱交換器を製造する工程を経て、熱交換器は組み上げられる。このことから、銅管製造時だけでなく、熱交換器の組立工程も含めた組織制御が重要となる。また、Fig. 4-2 には、熱交換器の組立工程で実施されるろう付け加熱の様子を示す。同加熱では、主に硬ろうが用いられ、1050 K を超える温度で素材を加熱することから、一般的には、結晶粒の粗大化、析出物の再固溶等により強度が低下する。Fig. 4-3 にろう付けを模擬して 1123 K でりん脱酸銅管を加熱した場合の加熱時間と引張強さの関係、Fig. 4-4 にその際の材料組織変化をそれぞれ示す。1123 K で加熱するとりん脱酸銅管の結晶粒が粗大化し、それに伴い引張強さが低下している。銅管の肉厚は、最も強度が低下したときの冷媒への耐圧性で決まるため、薄肉化を図るためには、ろう付け加熱後に高強度となる銅合金の開発が必要である。

銅合金における耐熱性の向上に関する研究は、これまでに数多く実施されてきた。例えば、銅管分野では、Co-P 系析出物の耐熱性を利用した JIS H3300 C1862 (Cu-Co-Sn-Zn-Ni-P 合金) が知られている^{文献 1)}。C1862 は、1050 K を超えるろう付け加熱後も高い強度を維持する。これは、粒内及び粒界に微細析出させた Co₂P 析出物がろう付け加熱後も消滅あるいは粗大化もせずに残存するためである^{文献 2)}。また、Co₂P 析出物以外にも、Fe-P 系^{文献 3)}等が耐熱性に優れる P 系析出物として報告されている。また、Ni-P 系析出物も耐熱性に優れる P 系析出物と予想される。Table 4-1 に Ni-P 系析出物の諸特性を示す。形成する析出物は、いずれも 1150 K 以上の高い融点を有しており、硬ろう付け後も高い機械的性質を示すことが期待される。

そこで本研究では、耐熱性を有する可能性のある P 系析出物に着目し、Cu-Ni-P 合金について、ろう付け加熱における時効析出挙動と機械的性質の関係を検討した。融点が 1385 K である Ni₂P 析出物と銅管の耐熱性の関係について調査をおこなった。

4-2. 実験方法

真空溶解炉を用いて Cu-0.93 mass% Ni-0.24 mass% P 合金のインゴットを溶製した。この組成比は、Ni₂P 析出物の形成を促すために Ni と P の原子数濃度 (以下、at.% と記述する) の比で 2:1、合計の添加量が 1.5 at.% とした。作製したインゴットを外削後、Fig. 4-1 に示した銅管の製造工程を模して、熱間鍛造 (加工温度

1173 K)、冷間圧延 (圧下率 95 %)、中間焼鈍 (温度 1173 K、保持時間 10 s、水冷) をおこない、再度、冷間圧延 (圧下率 30 %) を実施した。その後、温度 923 K で時間 1.8 ks の仕上焼鈍をおこない、ろう付け加熱を想定した 1123 K で 30 s の熱処理をおこなった。この時の冷却方法は、放冷とした。比較材として、りん脱酸銅 (C1220、Cu-0.027 mass% P) についても、同様の工程を経て試料を作製した。その際、仕上焼鈍のみ 773 K で 1.8 ks とし、一般的なりん脱酸銅の強度となるようにした。

仕上焼鈍後及びろう付け模擬加熱後の試料について、引張特性と導電率を調査した。引張試験は、インストロン型万能試験機による室温引張試験とし、JIS 5 号試験片に成形加工後、JIS Z2241 に準拠しておこなった。導電率測定は、渦電流方式の導電率測定器 (日本フェルスター製シグマテスト) を用い、298 K の室温環境下にて測定した。また、組織観察には、光学顕微鏡と透過型電子顕微鏡 (以降、TEM) を用いた。なお、TEM 観察用の試料は、圧延された材料を厚さ 0.1~0.2mm までエメリー研磨紙を用いて研磨した後、直径 3mm の円盤を切り出し、ツイングジェット電解研磨により得た。ツイングジェット電解研磨では、純水：りん酸：メタノール=5:3:2 の割合の水溶液を液体窒素によって約 240 K に冷却した電解液を用いた。

4-3. 結果及び考察

4-3-1. 仕上焼鈍後の機械的性質とろう付け加熱による強度変化

Fig. 4-5 に Cu-Ni-P 合金及びりん脱酸銅の軟化特性を示す。Cu-Ni-P 合金の軟化温度は、りん脱酸銅に対し、約 200 K の上昇が確認され、軟化後の引張特性は、Cu-Ni-P 合金で 0.2 %耐力が 95 MPa、引張強さが 295 MPa、伸びが 37 %、りん脱酸銅で 0.2 %耐力が 44 MPa、引張強さが 239 MPa、伸びが 47 %であった。Cu-Ni-P 合金は、高い引張強さを有しつつ、低耐力かつ高延性を示しており、良好な塑性加工性を有しているものと推測された。

Fig. 4-6 に仕上焼鈍後及びろう付け加熱を模擬して 1123 K で 30 s の熱処理をおこなった後の引張特性を示す。ろう付け模擬加熱後の引張強さは、りん脱酸銅で 212 MPa であり、ろう付け模擬加熱前よりも 27 MPa 低下したことに対し、Cu-Ni-P 合金では、357 MPa を示し、ろう付け模擬加熱前よりも 62 MPa 上昇した。

Fig. 4-7 に各供試材の仕上焼鈍後及びろう付け模擬加熱後の光学顕微鏡組織を示す。ろう付け模擬加熱後に引張強さが上昇した Cu-Ni-P 合金は、Ni や P の添加による結晶粒微細化の効果は無く、ろう付け模擬加熱後もりん脱酸銅と同様に結晶粒径が 100 μm 程度まで粗大化していた。Cu-Ni-P 合金と C1220 とに結晶粒径の顕著な差異は認められなかった。

Fig. 4-8 に Cu-Ni-P 合金の各工程における導電率を示す。中間焼鈍後と比較して、仕上焼鈍後は約 10 %IACS、ろう付け模擬加

熱後は約 5 %IACS 高い値を示した。なお、IACS は、International annealed copper standard (国際的に採択された焼鈍標準軟銅) の略で、その電気抵抗率 $1.7241 \times 10^{-8} \Omega \text{ m}$ を 100 %IACS とした電気導度を表したものである。金属材料中の導電率は母相 (Cu) の純度に大きく影響するため、導電率の上昇は母相中の添加元素が排出されて析出物を形成したと推測される。この結果より、本合金における強化機構が時効析出に起因することが示唆された。

Fig. 4-9、4-10 に Cu-Ni-P 合金の仕上焼鈍後及びろう付け模擬加熱後の TEM 像をそれぞれ示す。仕上焼鈍後は、20~100 nm 程度の粗大析出物及び 5~10 nm 程度の微細析出物の 2 種類が結晶粒内及び粒界において観察された。特に微細析出物においては、結晶粒内によく分散していた。各析出物に対して電子回折図形の解析をおこなった結果、粗大析出物は正方晶の $\beta\text{-Ni}_{12}\text{P}_5$ 、微細析出物は六方晶の Ni_2P であった。一方、ろう付け模擬加熱後は、5~10 nm 程度の析出物のみが結晶粒内及び粒界に微細分散している様子が観察され、六方晶の Ni_2P と確認された。Cu-Ni-P 合金の時効析出挙動については、多くの報告例がある。組成の近い合金では、 Ni_2P ^{文献 4)}、 Ni_{12}P_5 ^{文献 5)}、 Ni_5P_4 ^{文献 6)} がそれぞれ単独で析出する場合、また、 Ni_2P と Ni_{12}P_5 とが共存して析出する場合 ^{文献 7)} などが確認されている。各析出物の機械的性質への寄与度は、組成や加工履歴の差異があり明らかとなっていないものの、生成する析出相の種類は、Ni と P の組成によって決まると考えられている。本研究において形成した析出物は、これらの文献と一致している。

以上の結果、Cu-Ni-P 合金は、高い強度と良好な塑性加工性が期待できること、また、ろう付け加熱により一般的な材料で見られるような析出物の再固溶にともなう強度低下現象が起こらず、60 MPa 以上の強度上昇が図れることが明らかとなった。これらの現象は、仕上焼鈍後に存在した微細な Ni_2P 析出物及び粗大な $\beta\text{-Ni}_{12}\text{P}_5$ 析出物、ろう付け加熱後の微細な Ni_2P 析出物により生じたものと考えられた。

4-3-2 ろう付け加熱後の冷却条件の影響

前項で述べたように Cu-Ni-P 合金は、ろう付け加熱のような 1050 K を超える温度で熱処理することで、大幅な強度上昇が生じ、同現象は、 Ni_2P 析出物の形成に起因するものと考えられた。一方、過去に調査された Cu-Ni-P 合金の軟化特性^{文献⁸⁾}によれば、1050 K を超える熱処理でも引張強さが単調に減少する傾向を示しており、本研究で確認された 1123 K での強度上昇現象は認められていない。同文献の試験条件に着目すると、供試材には、直径 1 mm の線材を用いており、熱処理における冷却速度が影響していると推測された。そこで、ろう付け模擬加熱後の冷却条件と機械的性質の関係について調査をおこなった。

Fig. 4-11、4-12 に 1123 K で 30 s のろう付け模擬加熱をおこなった後の冷却速度とビッカース硬さ及び導電率の関係をそれぞれ示す。ろう付け模擬加熱後の冷却速度が高くなるにつれ、ビッカース硬さが低下する傾向を示した。導電率においても同様に、

冷却速度の上昇に伴い導電率が低下する傾向を示した。すなわち、仕上焼鈍で観察された析出物は、1123 K のろう付け模擬加熱によって一旦再固溶してしまうものの、その後の冷却過程において溶質原子に十分な拡散時間を与えることで、再析出が生じているものと推測された。

Fig. 4-13、4-14 では、ろう付け模擬加熱として 1123 K で 30 s の熱処理をおこなった後、573～873 K の所定の温度で保持した際の時効硬化特性及び導電率変化を示す。ビッカース硬さは、673～773 K で数十秒程度の熱処理で硬化が確認され始め、773 K では、100 s でピーク硬さまで達した。導電率においても、673～773 K で数十秒程度の熱処理で導電率が上昇し始め、773 K では、100 s 程度で 60 %IACS まで達した。Cu-Ni-P 合金のろう付け加熱では、その冷却過程において 773 K で 100 s 程度保持することで析出強化が図れることが明らかとなった。

以上の結果、Cu-Ni-P 合金においては、ろう付け加熱をおこなうことで、仕上焼鈍材よりも強度が上昇すること、同現象は時効析出に起因し、ろう付け加熱中には仕上焼鈍後に観察された析出物が再固溶してしまうものの、その後の冷却過程において再析出が生じることで、強度の上昇が得られることが明らかとなった。Cu-Ni-P 合金のろう付け加熱における析出挙動は、以下のように考えられる。仕上焼鈍では、強度向上への寄与度の高い微細な Ni_2P 析出物の他に同寄与度の低い粗大な $\beta\text{-Ni}_{12}\text{P}_5$ 析出物が共存したことで、C1220 と同等の結晶粒径にも関わらず、高い強度と高い延性とを両立させたものと考えられた。この時の粗大な

β -Ni₁₂P₅析出物は、仕上焼鈍よりも上工程、例えば熱間鍛造で生じている可能性も考えられ、さらに調査が必要である。一方、ろう付け加熱においては、仕上焼鈍後に観察された上記析出物が加熱中に Cu 母相中へ一旦再固溶するものの、その後の冷却過程において溶質原子に十分な拡散時間（ただし、773 K で 100 s 程度と実際のろう付け工程では短い時間）を与えることで、化合物の再編成が生じ微細な Ni₂P 析出物が再析出する。この時の結晶粒は、100 μ m 程度まで粗大化が生じるが、微細な析出物の形成により、仕上焼鈍後よりもさらに高い強度を示す材料組織が得られているものと考えられた。しかしながら、過去の文献^{文献 4)}によれば、Ni₂P 析出物の時効硬化特性は、一般的な昇温過程で 723 K とした場合、6 ks でピーク時効に達することが報告されており、本研究で得られた冷却過程の結果と大きく異なる。これは、本研究では、高温からの冷却であることから、溶質原子の拡散を助長し、析出を促進させているためと予想された。

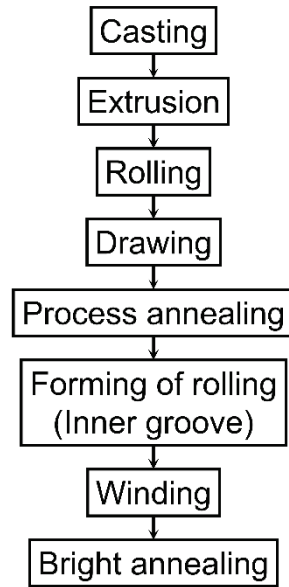
4-4. 小括

本章では、細径薄肉化のための高強度高耐熱性 Cu-Ni-P 合金について、焼鈍及びろう付け加熱における時効析出挙動の研究をおこない、以下の知見を得た。

- (1) Cu-Ni-P 合金は、1050 K を超えるろう付け加熱後においても強度が低下することなく、引張強さが約 60 MPa 上昇した。

- (2) 上記の現象は、ろう付け加熱の冷却過程で微細分散した 5 ~ 10 nm 程度の Ni_2P 析出物による析出強化と考えられた。
- (3) 冷却過程における Ni_2P の微細析出は、773 K で 100 s 程度と短時間で生じ、伝熱管のろう付け加熱で一般的におこなわれる放冷でも十分な強度が得られると推測された。
- (4) 以上の結果、Cu-Ni-P 合金を熱交換器用銅管に適用した場合、ろう付け加熱後の強度特性によらず銅管の寸法設計が可能となることを示した。

Production of inner grooved copper tube



Production of heat exchanger

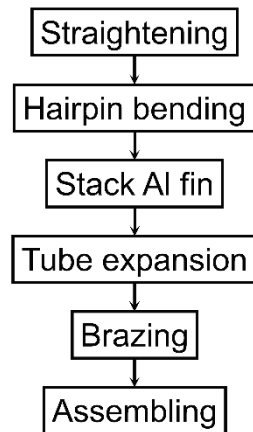


Fig. 4-1 Manufacturing processes of heat exchanger.

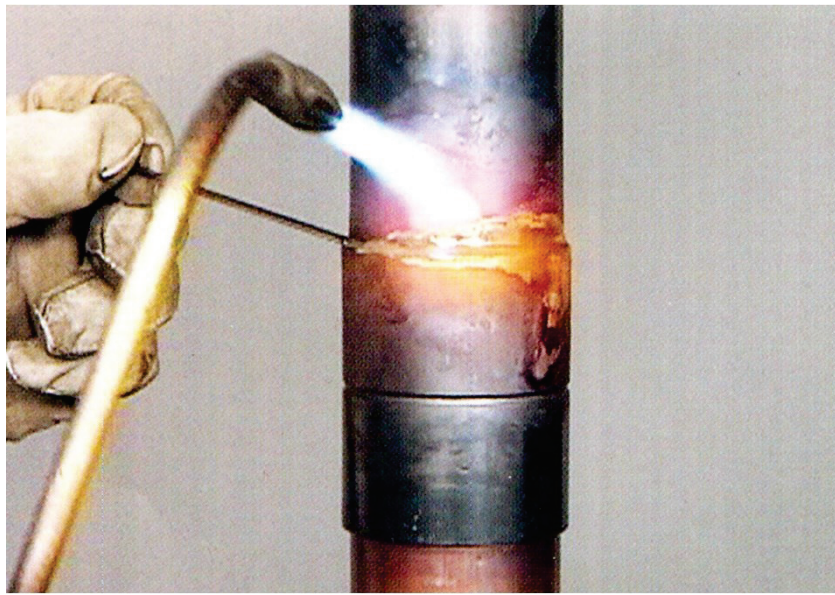


Fig. 4-2 Heating of copper tube in brazing.

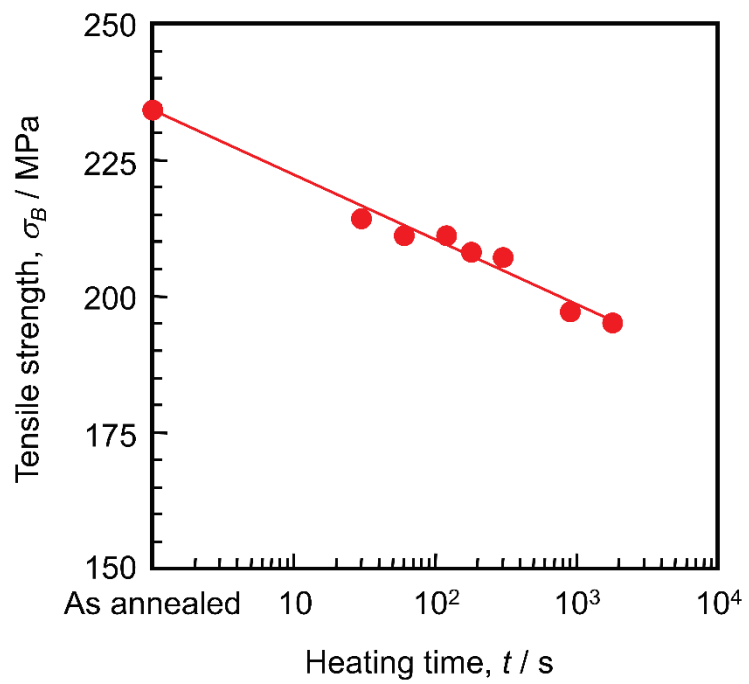
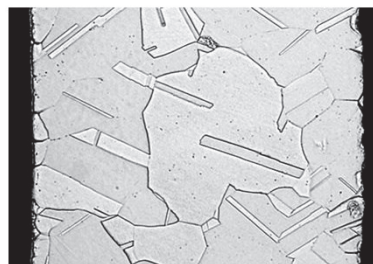


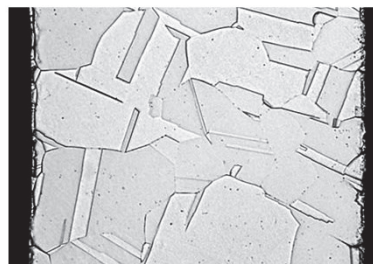
Fig. 4-3 Relationship between heating temperature and tensile strength in brazing at 1123K.



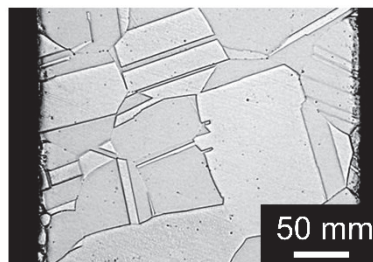
(a) 0 s, (As annealed)



(b) 30 s



(c) 60 s



(d) 180 s

Fig. 4-4 Relationship between heating temperature and microstructure in brazing at 1123K.

Table 4-1 Characteristics of Ni-P compound.

Compound	Crystal structure	Lattice constant			Space group	Melting point, T_m / K
		a	b	c		
NiP	Orthorhombic	6.05	4.881	6.89	$Pcba$	1163
Ni ₂ P	Hexagonal	5.86		3.37	$P\bar{6}2m$	1385
Ni ₃ P	Tetragonal	8.952		4.388	$\bar{4}$	1164
β -Ni ₁₂ P ₅	Tetragonal	8.646		5.07 or 4.39	-	1473
Co ₂ P	Orthorhombic	5.6465	6.6099	3.513	Pnma	1659

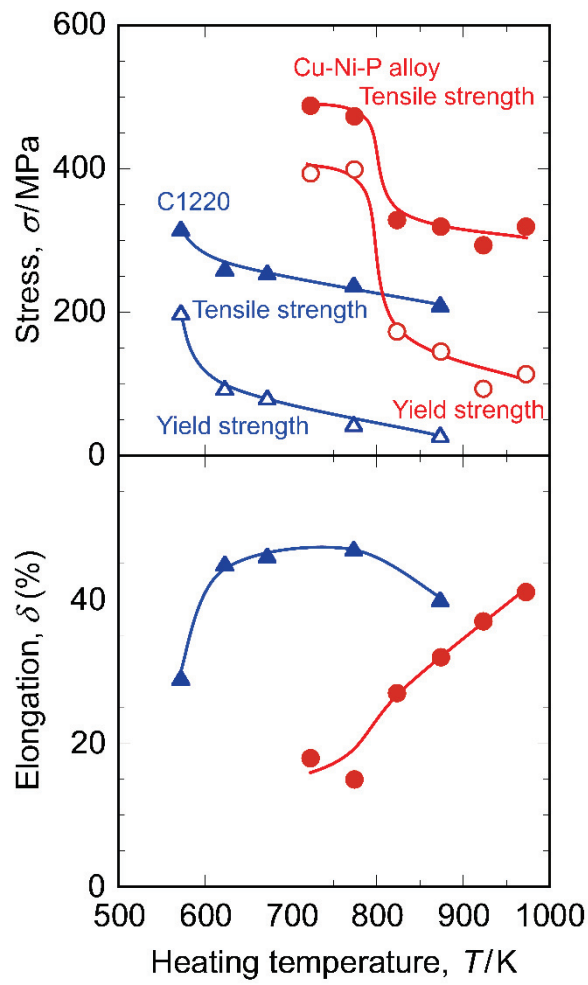


Fig. 4-5 Softening characteristics of the samples.

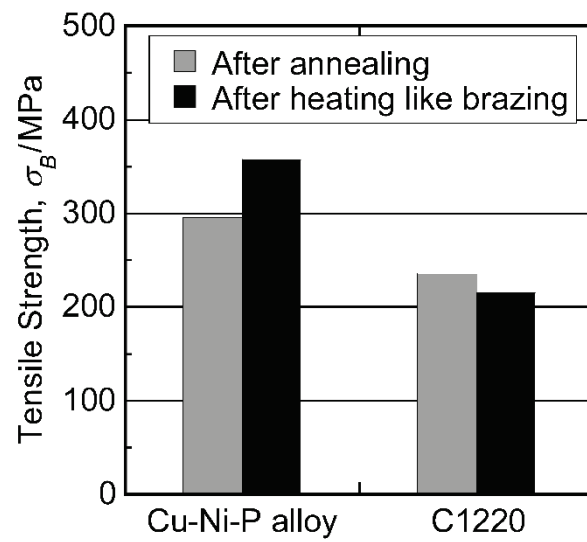


Fig. 4-6 Change in tensile strength of the samples before and after heat treatment which is simulated for the brazing at 1123 K for 30 s.

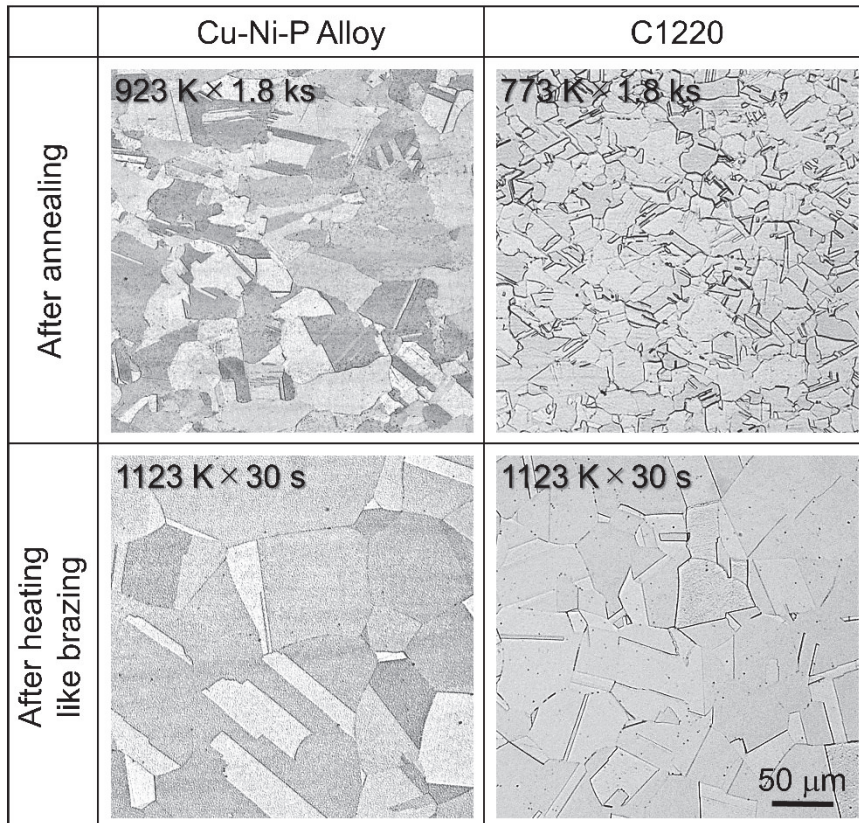


Fig. 4-7 Optical microstructure of the samples before and after heat treatment which is simulated for the brazing at 1123 K for 30 s.

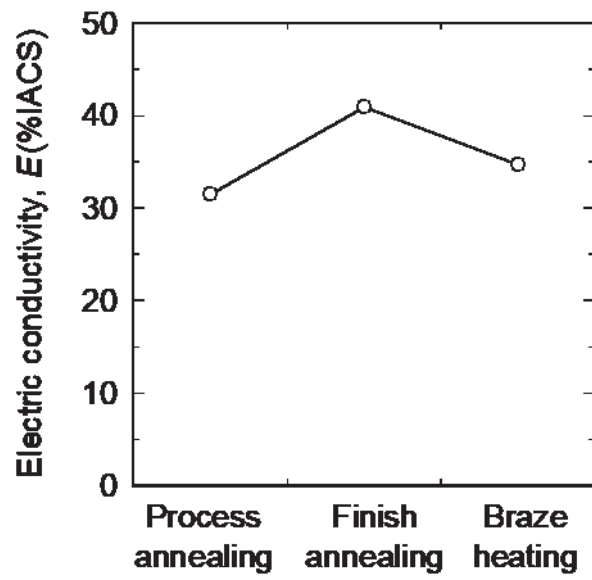


Fig. 4-8 Change in electric conductivity for each working process.

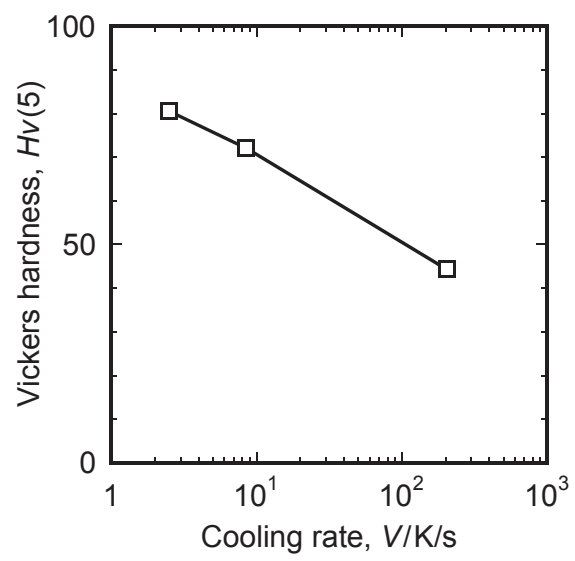


Fig. 4-9 Relationship between cooling rate and Vickers hardness.

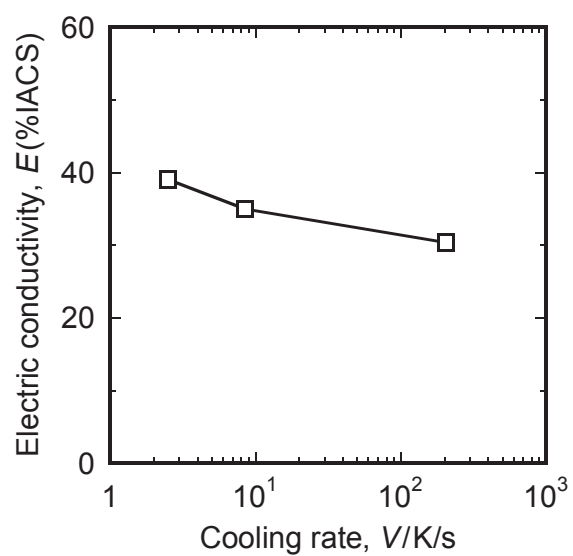


Fig. 4-10 Relationship between cooling rate and electric conductivity, in the cooling process from 1123K.

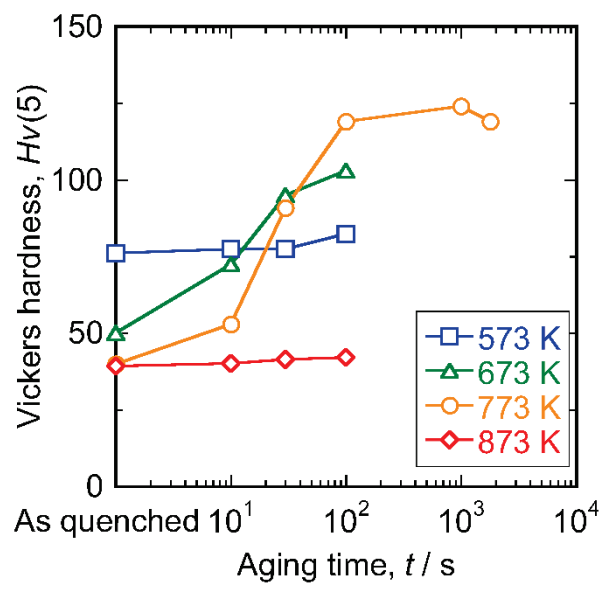


Fig. 4-11 Age hardening curve in cooling process from 1123K.

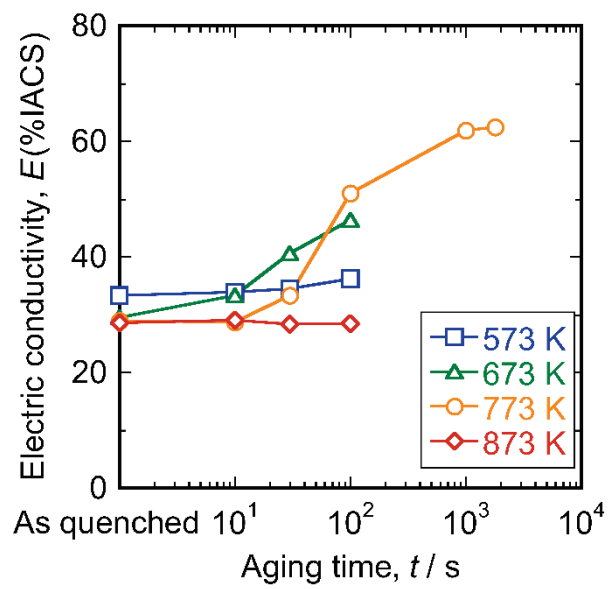


Fig. 4-12 Change in electric conductivity the cooling process from 1123K.

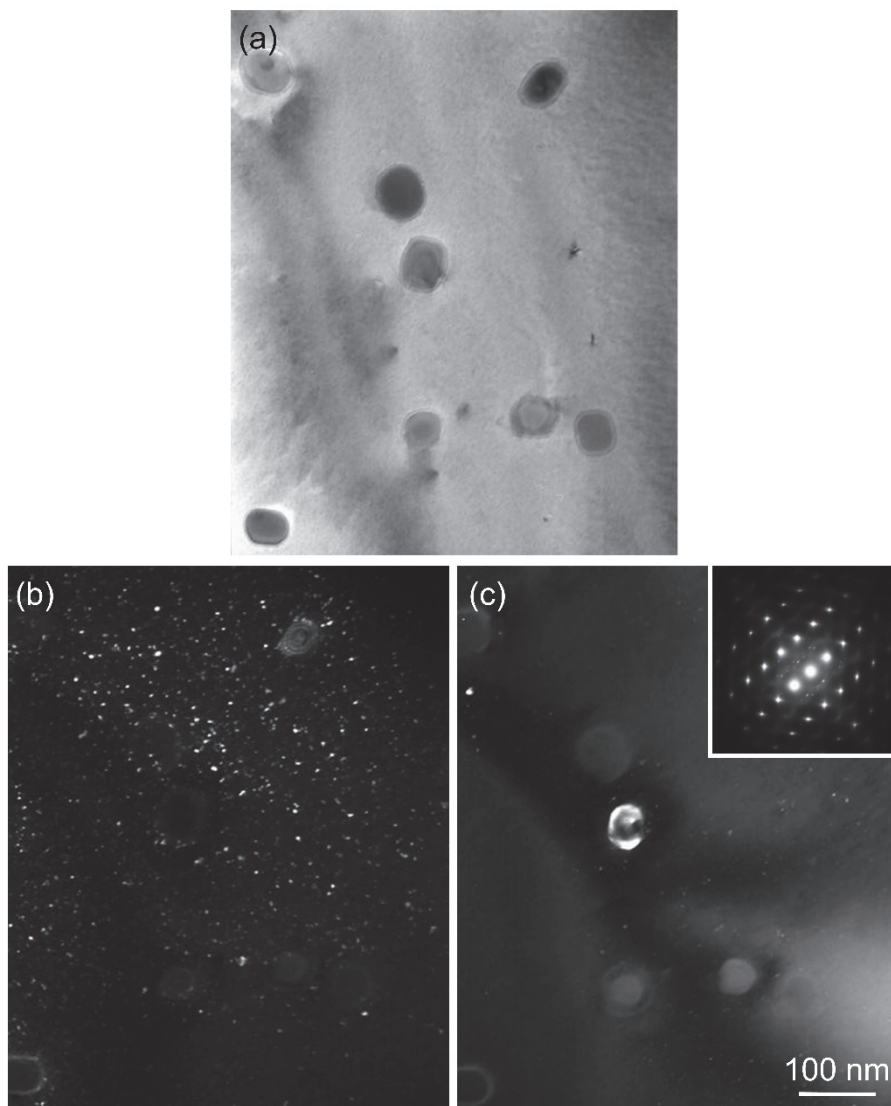


Fig. 4-13 TEM images of Cu-Ni-P alloy after annealing at 923K.
(a) Bright field image, (b) Dark field image of fine precipitates.
(c) Dark field image of coarse precipitates.

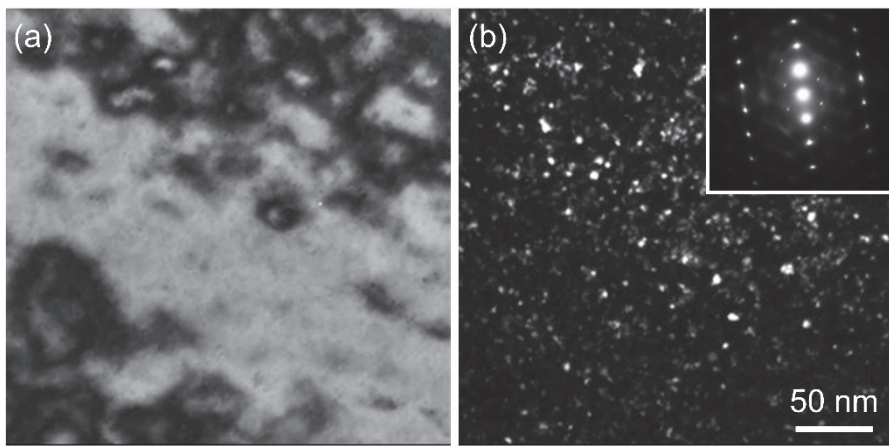


Fig. 4-14 TEM images of Cu-Ni-P alloy after heat treatment which is simulated for the brazing at 1123 K. (a) Bright field image, (b) Dark field image.

参考文献

- 1) 田中真次，安田健一，外菌孝，大石恵一郎：伸銅技術研究会誌，39(2000), 143-149.
- 2) 永井健史，玉川博一，浅野峰生：日本銅学会第54回講演大会概要集，54(2014), 17-18.
- 3) 高橋恒夫，神尾彰彦，村上雄，都筑隆之：伸銅技術研究会誌，20(1981), 128-135.
- 4) J. S. Byun, J. H. Choi and D. N. Lee : *Scr Mater.* 42(2000) 637-643.
- 5) M. Murayama, A. Belyakov, T. Hara, Y. Sakai, K. Tsuzaki, M. Okubo, M. Eto, and T. Kimura : *J. Electron. Mater.* 35(2006) 1787-1792.
- 6) J. Miyake and M. E. Fine : *Acta Metall. Mater.* 40(1992), 733-741.
- 7) 野村幸矢，三輪洋介，島田祐介，渡邊千尋，門前亮一：日本金属学会誌，74(2010), 325-330.
- 8) 土井俊雄：日本金属学会誌，27(1963), 454-459.

第 5 章 Cu-P 合金の蟻の巣状腐食性に及ぼす P 濃度の影響

5-1. はじめに

エアコンに用いられる銅管は、管内に冷媒が流れることから、給水・給湯用や冷凍空調用などの管内に水を流す機器とは異なり、発生する腐食の種類が少ない。そのような中で蟻の巣状腐食は、エアコンにおける数少ない腐食現象として大きな問題に位置づけられている^{文献 1)}。Fig. 5-1 に株式会社 UACJ 技術開発研究所(現 R&D センター) で 2013 年の 1 年間に調査された 55 件の冷凍空調機に用いた銅管で発生した事故における原因の内訳を占めす。約 3 割が蟻の巣状腐食によるものであった。蟻の巣状腐食は、加工油を脱脂する際に使用する有機溶剤によって生じることが分かっている^{文献 2)}。一般に銅管のヘアピン曲げ加工では、潤滑油が使用されるため、その脱脂のために有機溶剤(1, 1, 1-トリクロロエタン)を使用していた。1, 1, 1-トリクロロエタンは、分解することで酢酸が生成する。生じた酢酸は、銅管内面から蟻の巣状腐食を起こす腐食媒となる。この問題は、脱脂工程で乾燥を十分におこなうことや、環境側面からの法規制によって有機溶剤の使用が禁止されたことにより激減した。

しかしながら、最近では、エアコン使用中の環境要因によって銅管外面から蟻の巣状腐食が発生する場合が急増している。蟻の巣状腐食の発生機構は、概ね明らかにされてきているが、有効な対策は、残念ながら実用化には至っていない。エアコン用熱交換

器に使用される銅管には、りん脱酸銅 (JIS H3300 C1220、Cu-0.015～0.040 mass% P) が主に使用されてきた。最近の研究報告によれば、蟻の巣状腐食の発生に、添加元素 P の影響が指摘されており文献^{3, 4)}、P を含まない無酸素銅 (C1020) が耐食性に優れることも報告されている文献^{5, 6)}。

本章では、蟻の巣状腐食の発生に及ぼす銅中の P 濃度の影響を調査し、耐蟻の巣状腐食に優れた合金について研究をおこなった。

5-2. 実験方法

P 濃度の影響調査では、P 濃度を 0.04～7 mass% と変えた鋳塊を高周波誘導加熱炉により作製し、その後、冷間圧延にて板材を作製した。3 mass% 以上の P を添加した合金では、圧延中に割れが生じたため、圧延が可能であった 0.04～1 mass% の P を添加した試料について耐食性を評価した。また、比較材として、無酸素銅とりん脱酸銅も同様に作製した。いずれの試料も最終工程で還元性雰囲気にて光輝焼鈍をおこなった。

蟻の巣状腐食の再現試験方法は、1992 年に一般社団法人日本銅センターに設けられた分科会により提案され文献⁷⁾、更に 2011 年には宮によって実際の腐食を良く再現させた改良試験方法が提唱されている文献^{3, 4)}。本実験では、後者の試験方法に従い実施した。容積 2 L のポリエチレン製容器に、ギ酸水溶液 100 mL を入れ、気相部分に試験片を曝露して耐食性を評価した。水溶液のギ酸濃度は、0.01、0.1 vol.% とした。Fig. 5-2 に試験方法の概念図を示す。試験期間は、20、50、80 日間とした。1 日のうち 22 h

を 313 K に保持された恒温槽に静置し、残りの 2 h を 293~298 K の室温に放置するヒートサイクルを与えた。ただし、1 週間のうち、休日は 313 K 保持のみとした。腐食試験後の試料は、5 vol.% 希硫酸により表面酸化物を除去した後、水洗いによって希硫酸を除去し、エアブローにより乾燥させた。蟻の巣状腐食で生じる腐食孔は、外観上で数 μm と非常に小さい特徴があり、目視による確認が難しい。そのため、染色浸透探傷法^{文献 8)}によって腐食孔の位置を判別した。染色浸透探傷法では、一般的に浸透液と洗浄液、現像液が用いられる。本実験では、洗浄液を使用することで、微小な腐食孔に浸み込んだ浸透液まで除去する恐れがあるため、洗浄液の使用は避けた。余分な浸透液の除去には、紙製ワイパーを使用した。浸透液を除去した銅管に現像液を吹き付けると、腐食孔内部に残された浸透液が表面に染み出し、赤い斑点が現れる。赤い斑点が大きくはっきりとした箇所では、深い腐食孔であることを示している。染色浸透探傷試験において指示のあった箇所に罫書きを加えた後、アセトンを用いた超音波洗浄により浸透液を除去し、光学顕微鏡による断面観察をおこなった。断面観察では、腐食の形態の調査に加えて、3~5 か所の断面観察によって最も深い腐食孔を最大腐食深さと定義した。

5-3. 結果及び考察

5-3-1. 蟻の巣状腐食への P 添加の影響

Fig. 5-3 にりん銅ろう (Cu-7 mass% P 合金) を 0.01 vol.% 及び 0.1 vol.% ギ酸雰囲気 に 80 日間曝露した時の断面組織写真を示す。

比較材として同一容器内で試験したりん脱酸銅及び無酸素銅の管材もあわせて示した。比較材には、明瞭に蟻の巣状腐食が発生したが、Pを7 mass%含んだりん銅ろうにおいては、10 μm 程度の軽微な腐食が観察されたのみで、蟻の巣状に進行している腐食は認められなかった。銅中に多量のPが存在することによって、蟻の巣状腐食への耐性が向上することが確認された。

Fig. 5-4にP濃度を0~1 mass%と変化させた場合のギ酸雰囲気下で生じた腐食の状況を示した断面組織写真を示す。0.01 vol.%ギ酸雰囲気に曝露した場合、0.04 mass% P材（りん脱酸銅）と0.1 mass% P材とに、それぞれ深さ200 μm と210 μm の蟻の巣状腐食が生じていた。0 %P材（無酸素銅）と、0.1 mass%を超えるPを添加した試料には、腐食深さが50 μm 以下の軽微な腐食が観察されたのみであった。更に興味深いことに、その腐食は蟻の巣状腐食の形態と異なり、孔食状の形態を示していた。一方、0.1 vol.%ギ酸雰囲気に曝露した場合、0.04 mass% P材（りん脱酸銅）と、0.1 mass% P材に加え、0 %P材（無酸素銅）にも顕著な蟻の巣状腐食が発生し、その腐食深さは、それぞれ400、250、300 μm であった。0.1 mass%をこえるPを添加した試料には、最大100 μm 程度の腐食がみられたが、0.01 vol.%ギ酸雰囲気での試験と同様に蟻の巣状への腐食の進行が認められなかった。Pの増量に伴い腐食が浅くなり、その進行が緩慢になった様子が確認された。

Fig. 5-5に0.1 vol.%ギ酸雰囲気に曝露した試験片のP濃度と腐食深さの関係を示す。腐食深さは、0.04 mass% P材（りん脱酸銅）が最も深く、次いで0 %P材（無酸素銅）であった。P濃度が0.1 mass%以上になると、0 %P材（無酸素銅）より腐食は浅くなる傾

向を示した。現在エアコンに採用されている内面溝付銅管の底肉厚が 0.25 mm 程度であることを考慮すれば、P を多量に添加した Cu-P 合金が蟻の巣状腐食対策として有望なものと推測された。

次にエアコン用伝熱管として使用される内面溝付銅管での耐食性を検証するため、P 濃度を 0～0.30 mass% と変化させた外径 6.35 mm、肉厚 0.24 mm の内面溝付管を試作した。

Fig. 5-6 に P 濃度の異なる内面溝付管を 0.01 vol.% ギ酸雰囲気中に 20～80 日曝露した場合の、腐食試験期間と最大腐食深さの関係を示す。最も深い腐食結果を示したのは、0.027 mass% P 材（りん脱酸銅）であり、20 日間で管の肉厚を貫通する 240 μm 以上の腐食が生じた。一方、0 %P 材（無酸素銅）で 120 μm 、0.22 mass% P 材で 110 μm 、0.24 mass% P 材で 80 μm 、0.3 mass% P 材で 70 μm であった。いずれも軽微な腐食が認められたが、その程度に大きな差異は認められなかった。

Fig. 5-7 に P 濃度の異なる内面溝付管を 0.1 vol.% ギ酸雰囲気中に 20～80 日曝露した場合の、腐食試験期間と、最大腐食深さの関係を示す。0 %P 材（無酸素銅）及び 0.027 mass% P 材（りん脱酸銅）では、銅管の肉厚を貫通する 0.24 mm 以上の腐食が生じた。一方、P を多量に添加した 0.22～0.30 mass% P 材では、試験期間に関わらず生じた腐食が 100～150 μm であり、その進行が緩慢となった。

Fig. 5-8 に 0.01 vol.% 及び 0.1 vol.% ギ酸雰囲気中に 80 日間曝露した材料における腐食部の断面組織写真を示す。0 %P 材（無酸素銅）及び 0.027 mass% P 材（りん脱酸銅）では、肉厚内部に複雑に入り組んだ、いわゆる典型的な蟻の巣状腐食が生じていたが、

P を多量に添加した 0.22～0.30 mass% の合金では、蟻の巣状の腐食が認められず、いずれも孔食状の腐食形態を呈していた。

5-3-2. 高濃度 P 添加によるリン酸の生成と耐食性への影響

P を多量に添加した合金では、腐食の形態が変化して、孔食状を呈するようになった。これは、高濃度に添加した P によって、材料表層にリン酸が生成し、食孔内部の pH が低下したことに起因しているものと推測された。銅管からのリン酸の生成は、過去にヒートパイプで報告されている^{文献 5)}。ヒートパイプは、作動液として管内に純水が封入されているが、りん脱酸銅管で製作されたヒートパイプでは、使用済みのものの純水からリン酸が検出された。これは、りん脱酸銅中の P が溶出してリン酸が生成したものと考えられている。そこで P 濃度 (0.1～0.5 mass%) の異なる合金の切削粉をそれぞれ 3.4 g 準備し、0.01 vol.% ギ酸水溶液 30 mL 中に室温で 30 日間浸漬させた試験をおこなった。Fig. 5-9 に試験後の液中のリン酸濃度を測定した結果を示す。銅中の P 濃度が 0.2 mass% 以下では、リン酸は検出限界未満であったが、P 濃度が 0.3 mass% で 1 ppm、0.5 mass% で 16 ppm と材料中の P 濃度の増加に伴い、検出されるリン酸濃度も上昇した。すなわち多量の P を添加することによって材料中の P が溶出し、リン酸が生成することが確認された。

P を多量に添加した合金では、銅中の P が溶け出し、リン酸が生成することで腐食挙動に影響を与えていると推定された。次に、浸漬試験によってリン酸が及ぼす蟻の巣状腐食への影響を調査

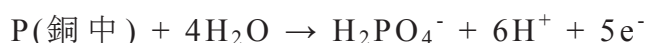
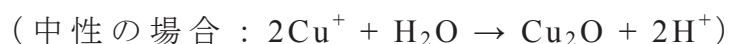
した。容量 1 L のガラス製密封瓶に、ギ酸水溶液 500 mL を入れて、長さ 150 mm の銅管（0 %P 材、0.027 mass% P 材、0.24 mass% P 材）の片端の約 70 mm を浸漬させた。なお、試験は、室温で 64 日間静置しておこなった。ギ酸水溶液の濃度は、0.001 vol.%（pH 3.8）、0.01 vol.%（pH 3.2）、0.1 vol.%（pH 2.6）の 3 種類とした。また、ギ酸水溶液の濃度を 0.001 vol.% と 0.01 vol.% としたものゝリン酸を加え、0.1 vol.% ギ酸水溶液と同じ pH 2.6 に調整した実験もおこなった。なお、密封瓶は銅管毎に準備し、試験完了までガラス瓶の開封はおこなわなかった。試験後は、取り出した銅管を染色浸透探傷検査によって腐食の有無を確認し、腐食の指示が認められた箇所について断面観察を実施した。

Fig. 5-10 に試験後の断面組織写真を示す。0.001 vol.% ギ酸水溶液では、0.027 mass% P 材（りん脱酸銅）のみに、0.01 vol.% ギ酸水溶液では、0 %P 材（無酸素銅）のみに蟻の巣状腐食が生じていた。このとき、両試料表面には赤褐色の酸化膜が形成していたが、その他の試料には酸化膜の形成は認められず、全面腐食の様相を呈していた。一方、リン酸を添加して pH を 2.6 に調整した水溶液では、液中のギ酸濃度に関わらず、いずれの材料でも酸化膜の生成は認められず、全面腐食の様相を呈し、蟻の巣状腐食も生じていなかった。0.1 vol.% ギ酸水溶液では、いずれの試料にも蟻の巣状腐食は生じていなかった。しかし、0 %P 材及び 0.027 mass% P 材には、赤褐色の酸化膜が生成していた。一方、P を多量添加した材料には、酸化膜の生成が認められず、全面腐食の様相を呈していた。

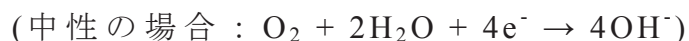
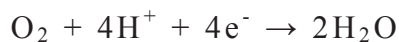
この浸漬試験において、P を多量に添加した合金のいずれも酸

化膜の形成が認められなかった。Pを多量に添加した合金の蟻の巣状腐食への防食メカニズムは、以上の結果から、次のように考えられる。りん脱酸銅に発生する蟻の巣状腐食では、腐食発生部の試料表面に亜酸化銅（Cu₂O）の皮膜が形成することが知られている^{文献 2)}。一方、Pを多量に添加した合金では、リン酸が生成するため、試料表面に亜酸化銅が形成されなかった。このことから、りん脱酸銅や本合金の表面では、以下のような銅の腐食反応が起こっていると考えられる^{文献 9)}。

（アノード反応）



（カソード反応）



アノード反応である銅の溶解に伴って銅中のPが溶出し、リン酸が生成する。リン酸の生成は、カソード反応における銅表面のpH上昇（中性化）を抑制する。この銅表面の低pH化によって亜酸化銅の生成が阻害されたものと推察される。本合金では、りん脱酸銅よりも約10倍のPを添加していることから、pH低下効果がより強くなっていると推測される。その結果、0.027 mass% P材（りん脱酸銅）では、0.001 vol.%ギ酸水溶液への浸漬によって亜酸化銅の皮膜が形成し、一方、0.2 mass% P材では、同一の浸漬条件でも皮膜の形成が起きず、全面腐食の様相を呈したと考えられる。

前項のギ酸雰囲気への曝露試験では、Pを多量に添加した合金で生じる腐食が、蟻の巣状ではなく孔食状を呈していた。これは前述のPの効果は、表面のみならず食孔内でも同様に発現したためであると考えられる。蟻の巣状腐食では、食孔内壁にも亜酸化銅の皮膜が存在し、この皮膜の欠損部がその後の腐食進行の起点となり、枝状に分かれた蟻の巣のような腐食形態を呈すると考えられている^{文献 4, 10, 11)}。Pを多量に添加した合金では食孔内でのリン酸の生成により、亜酸化銅の欠損部が多数生じると推察される。そのため、食孔内の腐食の進行方向が分散され、横広がりのように進むことから、浸食形状が孔食状となり、蟻の巣状腐食よりも肉厚方向への腐食速度が緩慢になったと考えられる。

5-4. 小括

りん脱酸銅管に発生する蟻の巣状腐食に及ぼす材料中のP濃度の影響について調査し、以下の知見を得た。

- (1) りん脱酸銅の添加元素であるPが蟻の巣状腐食に影響する因子と考えられていたが、本研究では、Pをさらに多量に添加することで、生じる腐食深さが軽微となることを見出した。
- (2) 銅中のP濃度が0.2 mass%以上になると、ギ酸雰囲気下における腐食の形態が蟻の巣状から孔食状へと変化し、腐食の進行速度が蟻の巣状腐食のそれに比べ緩慢になった。
- (3) 空調機の使用環境が要因となっている銅管外面での蟻の巣状腐食は、日本国内のみならず世界中で問題になっている。

る。本研究で得られた知見は、銅管における蟻の巣状腐食の問題に対し、有効な解決策となることが期待された。

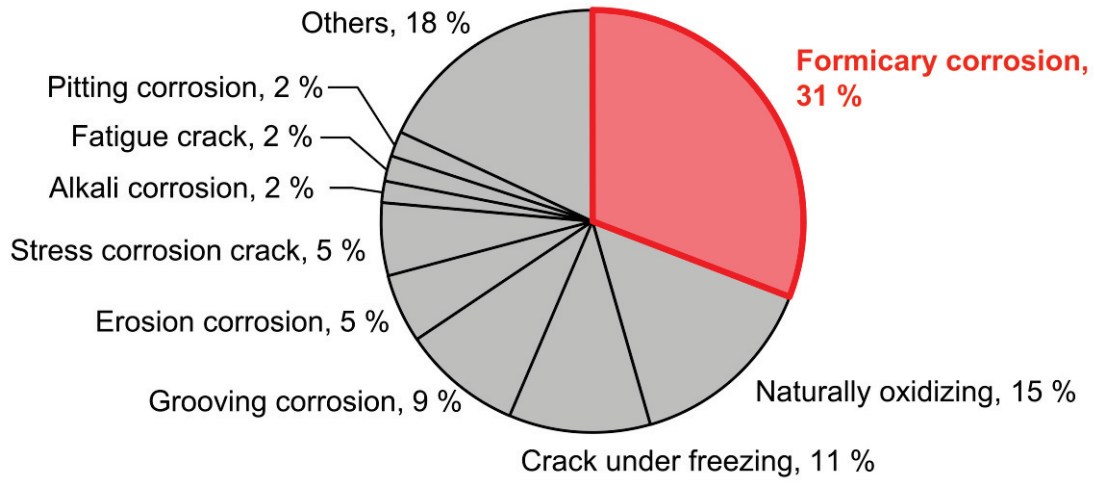


Fig. 5-1 Factors of problems in operation of copper tube.

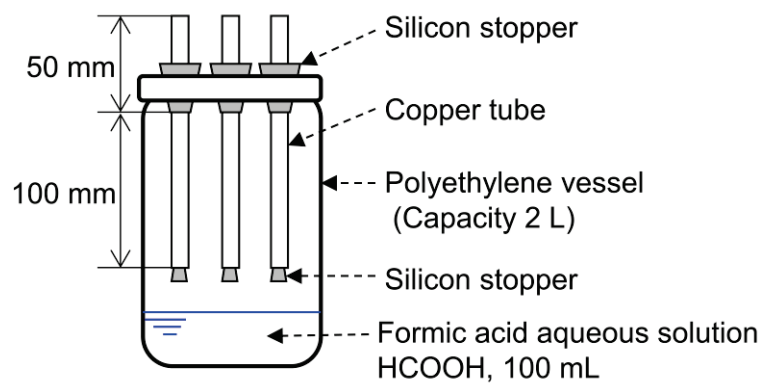


Fig. 5-2 Schematic diagram of the corrosion test cell.

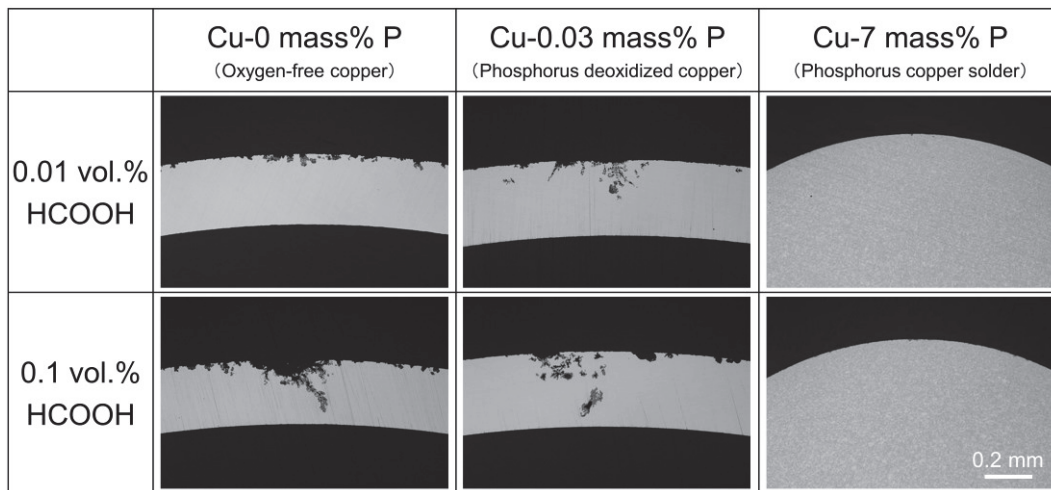


Fig. 5-3 Cross-sectional images of Cu-7 mass% P, oxygen free copper and phosphorus deoxidized copper tubes after 80 days exposure to 0.01 or 0.1 vol.% formic acid vapor.

	0 mass% P	0.04 mass% P	0.1 mass% P	0.5 mass% P	1.0 mass% P
0.01 vol.% HCOOH					
0.1 vol.% HCOOH					

Fig.5-4 Cross-sectional images of the deepest corrosion pit occurred on copper alloy tubes after 20 days exposure to 0.1 vol.% formic acid vapor.

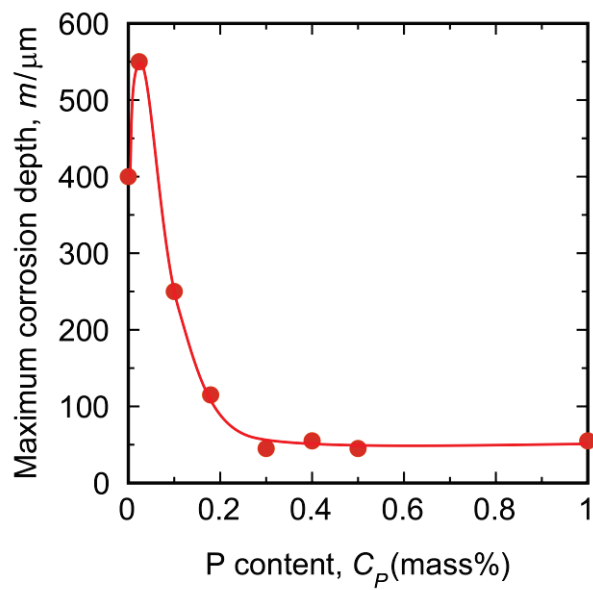


Fig. 5-5 Cross-sectional images of the deepest corrosion pit occurred on copper alloy tubes after 20 days exposure to 0.1 vol.% formic acid vapor.

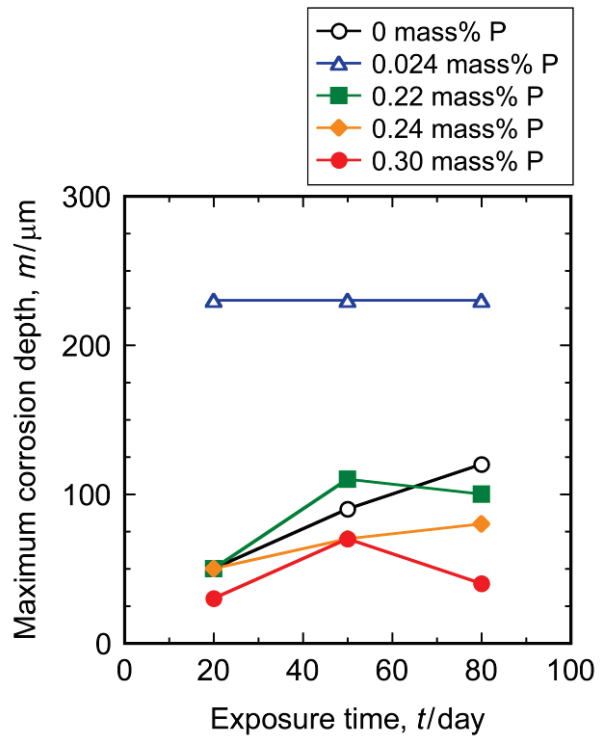


Fig. 5-6 Maximum corrosion depth of various copper tubes as a function of exposure time to 0.01 vol.% formic acid vapor.

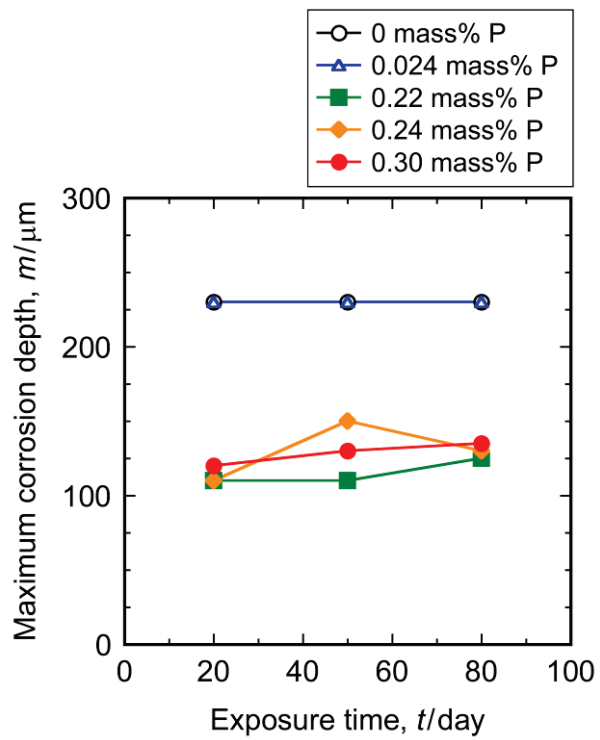


Fig. 5-7 Maximum corrosion depth of various copper tubes as a function of exposure time to 0.1 vol.% formic acid vapor.

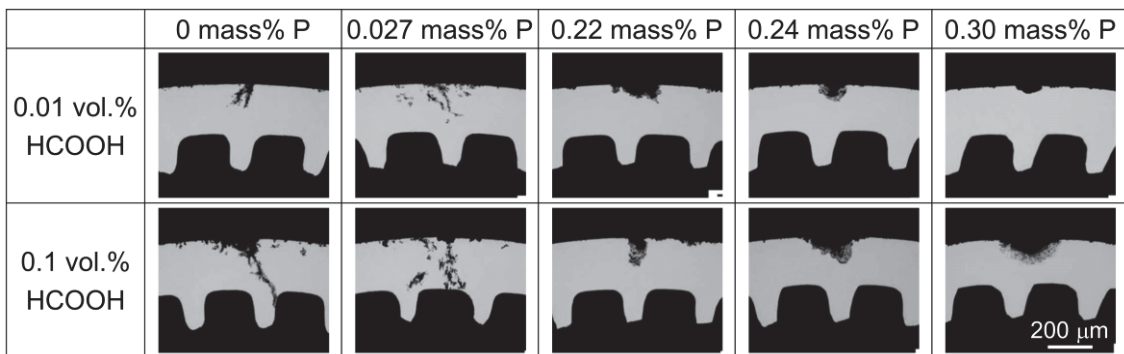


Fig.5-8 Cross-sectional images of the deepest corrosion pit occurred on various copper tubes after 80 days exposure to 0.01 or 0.1vol.% formic acid vapor.

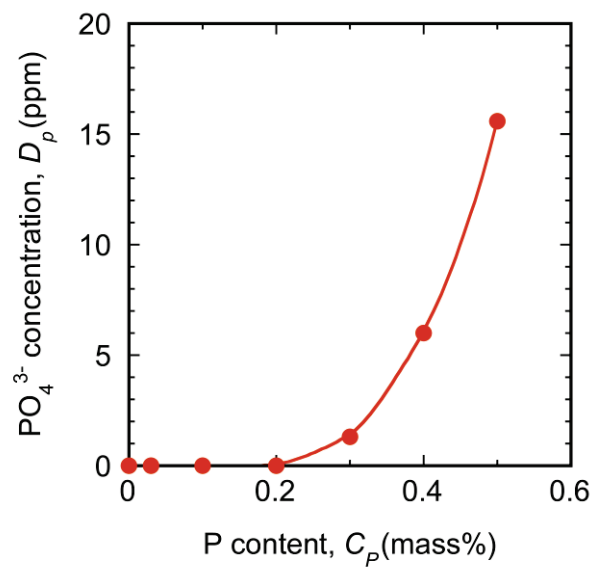


Fig.5-9 Phosphate ion, PO_4^{3-} , concentration dissolved from the copper alloy chips as a function of phosphorus content.


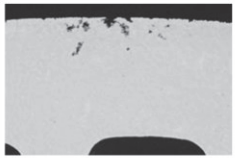
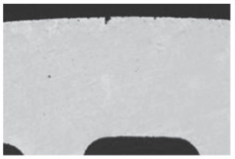











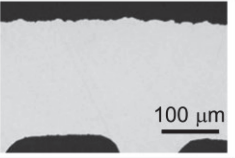
	pH	0 mass% P	0.027 mass% P	0.24 mass% P
0.001 vol.% HCOOH	3.8			
0.001 vol.% HCOOH + H ₂ PO ₄	2.6			
0.01 vol.% HCOOH	3.2			
0.01 vol.% HCOOH + H ₂ PO ₄	2.6			
0.1 vol.% HCOOH	2.6			

Fig.5-10 Cross-sectional images of the deepest corrosion pit occurred on various copper tubes after 64 days immersion in pH-adjusted formic acid solution.

参考文献

- 1) 細木哲郎, 伊藤真一, 渡辺雅人, 崩岡久敏: 材料と環境, 66(2017), 405-408.
- 2) 山内重徳, 永田公二, 佐藤史郎, 下野三樹雄: 伸銅技術研究会誌, 22(1983), 132-140.
- 3) 宮一普: 第58回材料と環境討論会, 58(2011), 117-120.
- 4) 宮一普: 材料と環境, 61(2012) 438-442.
- 5) 世利修美, 一宮洋風, 亀田勇輔, 境昌宏: 銅と銅合金, 52(2013), 172-176.
- 6) 世利修美, 一宮洋風, 境昌宏: 銅と銅合金, 53(2014), 128-133.
- 7) 永田公二: 伸銅技術研究会誌, 31(1992), 135-142.
- 8) 日本工業規格 JIS Z2343(2017).
- 9) 日本伸銅協会編: 銅および銅合金の基礎と工業技術(改訂版), (1994), 275-286.
- 10) 河野浩三, 渥美哲郎, 知念武広: 伸銅技術研究会誌, 39(2000), 268-275.
- 11) 能登谷武紀, 河野浩三: 伸銅技術研究会誌, 37(1998), 27-33.

第 6 章 高濃度に P を添加した Cu-P 合金の応力腐食割れ性

6-1. はじめに

銅材料における応力腐食割れ (Stress corrosion crack. 以下、SCC と略記) は、黄銅を代表とした Zn のほかに、P、As、Sb、Si などの添加によって SCC 感受性が增大することが知られている^{文献 1)}。その中でも P、As、Sb は、極めて微量の添加量でも感受性を高める元素である^{文献 2)}。永田らは、Cu-P 合金の SCC について研究をおこなっている^{文献 3)}。Fig. 6-1 に P 濃度と腐食感受性の関係図を示す。P 濃度が 0.02 mass% 程度までは、P 濃度の増加により SCC 感受性が增大する傾向を示すが、0.02 mass% 以上の P 濃度ではその感受性の著しい増大は認められない、すなわち、りん脱酸銅程度の P 添加量で SCC 感受性が飽和状態となることを報告している。しかしながら、同研究は、空調機用熱交換器を想定した調査ではないため、実環境で起こりうる腐食現象との乖離も想定される。熱交換器に使用する銅管は、一般的にコイル状に巻かれた長尺な銅管を巻き解き、ヘアピン状に曲げる加工、アルミニウムフィンを挿入した後に密着させるための拡管といった加工によって、それぞれ残留応力が生じるものと考えられる。また、運転中においては、管内を流れる冷媒の蒸発と凝縮によって内部圧力が加わる。これらの応力条件下で SCC が生じる場合がある。Cu-P 系合金管におけるヘアピン曲げ部の SCC は、素材の P 成分、曲げ加工後の銅管形状、銅管の肉厚が影響因子となると考えられ

る。しかし、上述した因子と SCC の関係について調査した報告事例はほとんどない。

ここでは、第 5 章において蟻の巣状腐食性について述べた Cu-0.2~0.4 mass% P 合金管^{文献 4-6)}のヘアピン曲げ部の SCC について、残留応力の観点から検討をおこなった。ヘアピン曲げをおこなった銅管において SCC を生じさせる主因子を明らかにすることを目的とした。

6-2. 実験方法

供試材には、P 濃度を 0、0.027、0.23、0.32、0.38 mass%と変化した銅管を用いた。それらの銅管は、所定の P 濃度に鋳造した鋳塊を押出温度 1173 K での熱間押出、総断面積減少率 96 %の圧延及び抽伸をおこなうことで直径 9.52 mm、肉厚 0.40 mm に加工し、773 K で 900 s の軟化処理を還元性ガス雰囲気下でおこなうことで得た。また、銅管肉厚の影響を調査するため、上記の銅管から、直径 7.00 mm、肉厚 0.27、0.34、0.40 mm に抽伸したのも同様に軟化処理した。それらの軟質銅管に対して、熱交換器における残留応力を想定したヘアピン曲げ加工を施し、腐食試験試料とした。なお、ヘアピン曲げ加工は、Fig. 2-7 に示す回転引曲げ法を用い、外径 9.52 mm の銅管で曲げ半径を 13.0 mm、外径 7.00 mm の銅管で 10.5 mm とした。SCC 試験は、DIN 50916^{文献 7)}に準拠しておこなった。同規格では、30 mass% NaOH 水溶液により pH 10 (液温：295 K) に調整した 2 mol/L の NH₄Cl 水溶液が用いられる。容積が約 13 L のガラス製デシケーター中に NH₄Cl

水溶液を 1 L 入れ、供試材の銅管は、Fig. 6-2 に示す厚さ 3 mm のテフロン板に管の外径よりも約 0.1 mm 大きい穴を開け、その穴に差し込み、デシケーター中の陶器製の中板上に設置した。これにより、銅管試料は、 NH_4Cl 水溶液に接触することなく、また、ヘアピン曲げ部は、デシケーター容器に接触しないように液面から 100 mm 程度離れた位置とした。容器のふたには、シリコングリスを塗布して密封した。腐食試験中の保持温度は 303 K 一定とし、試験期間は 604.8 ks (168 h) とした。

腐食試験した銅管について、腐食生成物を除去する前後の外観を目視あるいは実体顕微鏡を用いてそれぞれ観察した。なお、腐食生成物の除去には 10 mass% H_2SO_4 を用いた。粒界腐食の程度を調査するため、断面組織観察をおこなった。断面観察は、ヘアピン曲げの開始地点を 0° とした場合の 45° 位置にあたる場所でおこなった。また、材料組織における P の偏析状況を確認するため、電界放出型電子線マイクロアナライザー (FE-EPMA) を用いて線分析をおこなった。

6-3. 結果及び考察

6-3-1. P 濃度の影響

Fig. 6-3 に直径 9.52 mm の銅管を曲げ半径 13 mm でヘアピン曲げをした場合の腐食試験後の外観、酸洗浄後の外観、曲げはじめから 45° 方向での円周断面観察結果をそれぞれ示す。なお、断面観察位置は、Fig. 6-4 に示す。いずれの試料においても皮膜の形成が確認されたが、酸洗浄後の表面を観察しても肉厚を貫通する

割れや著しい粒界腐食の様子は認められなかった。また、断面観察によれば、P を添加していない銅管では、粒界腐食も生じていなかったものの、0.027 mass%以上の P を添加した銅管では、深さ 40 μm 程度の一様な粒界腐食が生じていた。いずれの試料においても、局部への応力集中した場合に生じる SCC は認められなかった。このことから、P 濃度による SCC への影響度合に差は認められなかった。

6-3-2. ヘアピン曲げ形状の影響

Fig. 6-4 に直径 9.52 mm の銅管について、ヘアピン曲げ条件により曲げ部の形状に変化を持たせた時の試料外観写真を示す。マンドレルの位置を前後させることで、銅管の扁平が生じた。Fig. 6-5 に曲げ部の形状が異なる銅管について、SCC 試験した結果を示す。観察位置は、Fig. 6-4 に示す直線部である。Cu-0.32 mass% P 管の一部でのみ SCC が確認された(図中枠内)。しかし、Cu-0.38 mass% P 管では SCC が確認できず、P 濃度が及ぼす SCC への影響度合は、軽微であると考えられた。Fig. 6-6 に確認された SCC の拡大組織写真を示す。SCC でみられる粒界腐食及び残留応力によると考えられる局所的な割れが確認された。

6-3-3. 銅管の肉厚の影響

銅管の肉厚を薄くした場合、管の剛性が低下し、曲げ加工において残留応力が高まることが推測される。Fig. 6-7 に正常なヘア

ピン曲げをおこなった場合の銅管肉厚と SCC の関係について示す。Cu-0.32 mass% P 管で肉厚を 0.27 mm とした場合に SCC が生じた。Fig. 6-8 に SCC が確認された部分を拡大した組織写真を示す。粒界腐食に加えて残留応力による割れが確認された。Fig. 6-9 に曲げ部が扁平した場合の銅管肉厚と SCC の関係について示す。P を添加し、かつ肉厚の薄い材料で、SCC による貫通割れがよく観察された。Fig. 6-10 に SCC が発生した部分を拡大した組織写真を示す。いずれも粒界に沿った割れが確認できる。

以上の結果、肉厚が薄く、かつ曲げ加工時に扁平した銅管の方が SCC を生じやすくすることが確認された。これは、肉厚の薄い銅管ほど断面の円形状を保ったまま加工することが難しく、銅管が扁平する（不均一な変形となる）ことで局所的な残留応力が生じて、SCC の起点となるためと考えられた。なお、肉厚を薄くした銅管における材料成分の影響は、P を 0.027 mass% 添加したことで SCC 感受性が高まるものの、P 濃度の範囲が 0.027～0.38 mass% では SCC 感受性の差異は軽微であった。

6-3-4 高濃度 P 添加合金の応力腐食割れ性

前項までに、ヘアピン曲げ銅管での SCC は、銅管の肉厚が薄く、かつ曲げ加工時に扁平したもののの方が SCC を生じやすくなること、その際の材料成分では、P を添加することで感受性が高まるものの、P 濃度範囲が 0.027～0.38 mass% での感受性の差異は軽微であることを示した。

銅の SCC に及ぼす P 添加の影響は、添加量 0.005 mass% 以上で

SCC 感受性が認められ、また、0.028～0.46 mass%で SCC 感受性が特に高まることが知られている^{文献 1, 2)}。しかし、銅中の微量 P が粒界腐食及び粒界割れ、いわゆる SCC に及ぼす詳細なメカニズムはいまだ明らかとなっていない。永田ら^{文献 3)}は、P の粒界への平衡偏析が影響していると考え、計算により結晶粒界において P 量がマトリックスの 100 倍程度の平衡偏析する可能性を述べている。Fig. 6-11 に Cu-0.027 mass% P 管及び Cu-0.38 mass% P 管の結晶粒における P の存在形態を FE-EPMA により調査した結果を示す。いずれの試料においても粒界への偏析は認められなかった。これは、試料作製時の熱間押出において熱間割れが発生しなかったことから、粒界偏析層が存在する可能性が低いと推察される。P を高濃度に添加しても SCC 感受性が上昇しなかったことは、P の著しい粒界偏析が無いことが影響すると考えられた。

6-4. 小括

熱交換器の組み付けにおけるヘアピン曲げを想定し、P を 0.2～0.4 mass%と高濃度に添加した合金における SCC を調査した。得られた結論は次の通りである。

- (1) ヘアピン曲げした外径 9.52 mm、肉厚 0.4 mm の銅管では、P を 0.027 mass%以上添加することで一様で軽微な粒界腐食が生じるものの、局部的に残留応力が集中した応力腐食割れは確認できなかった。
- (2) ヘアピン曲げ銅管において、断面円形状が不均一となると、P が添加された管で応力腐食割れが生じやすくなった。こ

れは、局所的な座屈が生じることで、残留応力が生じやすくなったことに起因しているものと考えられた。

- (3) P を添加した薄肉銅管では、P 濃度の多少にかかわらず、応力腐食割れが生じやすくなっていた。これは、銅管の肉厚が薄くなることで、材料の剛性が低下し、不均一形状が生じやすくなったこと、薄肉によって残留応力が局所に集中しやすくなっていることに起因すると推測された。
- (4) 以上の結果、P を 0.2～0.4 mass% と高濃度に添加した合金の応力腐食割れは、りん脱酸銅と差異が無いこと、P 濃度の高低よりも銅管の肉厚やヘアピン曲げ精度の方が SCC 感受性への影響度が高いものと考えられた。

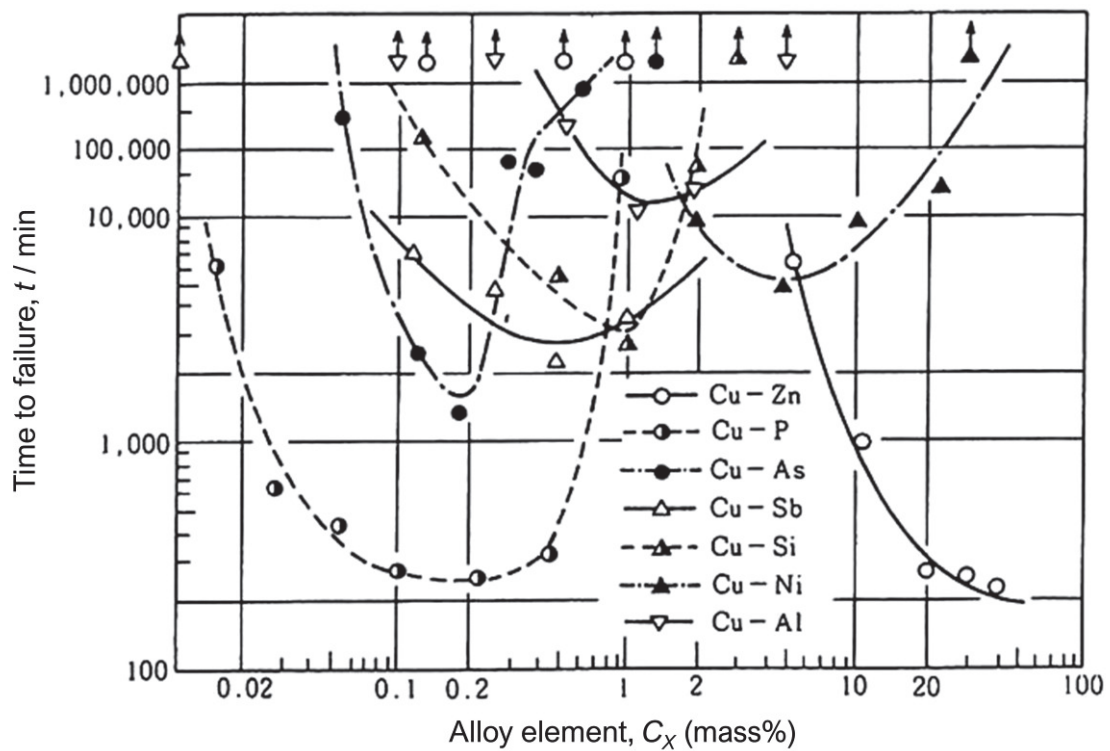


Fig. 6-1 Relationship between alloy composition and stress corrosion susceptibility of various binary copper alloys in ammoniacal atmosphere under tensile stress of 10,000 psi (68.9MPa).^{文献 1)}

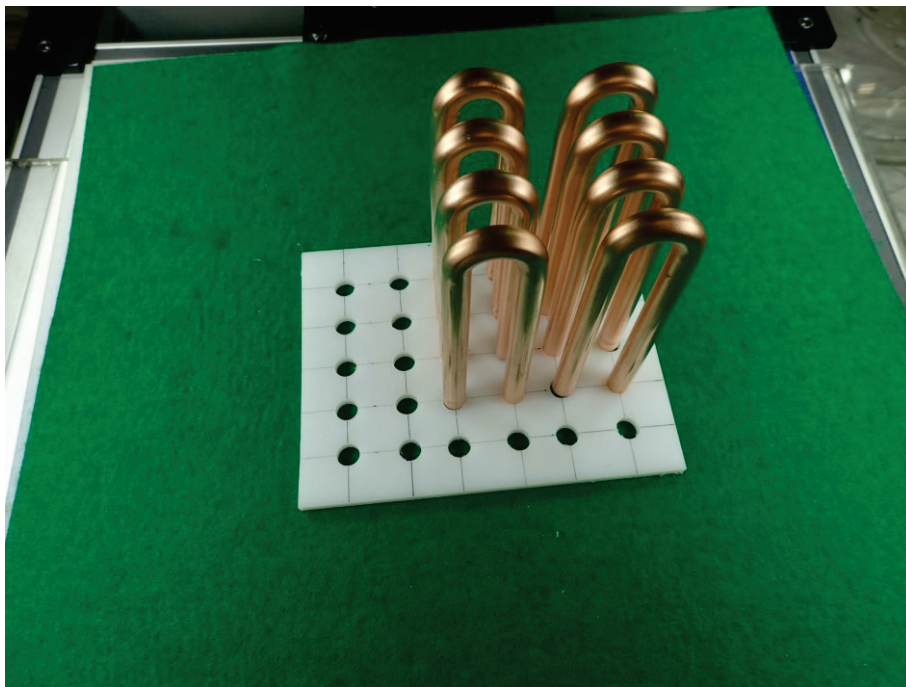


Fig. 6-2 Picture of test piece layout for stress corrosion cracking.




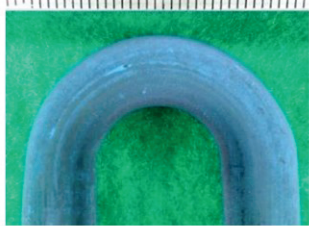


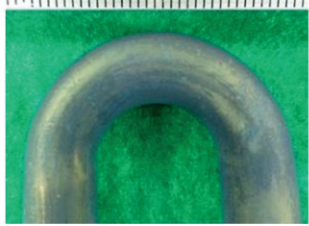

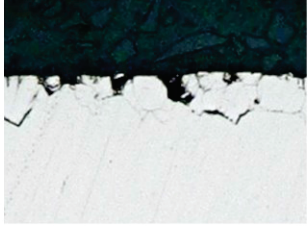
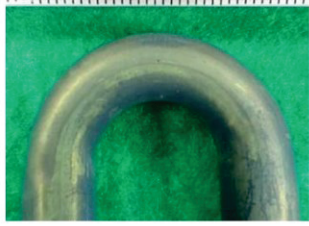


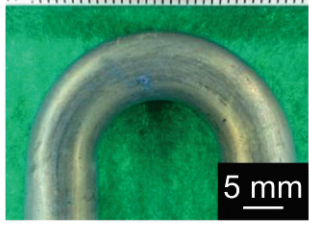

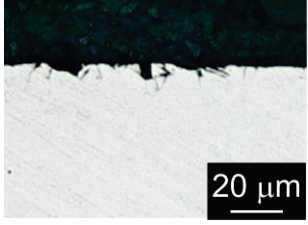
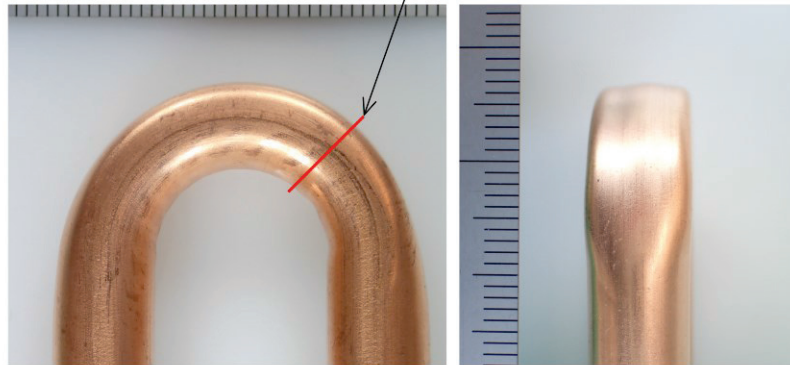
	After corrosion test	After acid wash	Microstructure of cross section
Cu-0 mass% P			
Cu-0.027 mass% P			
Cu-0.23 mass% P			
Cu-0.32 mass% P			
Cu-0.38 mass% P			

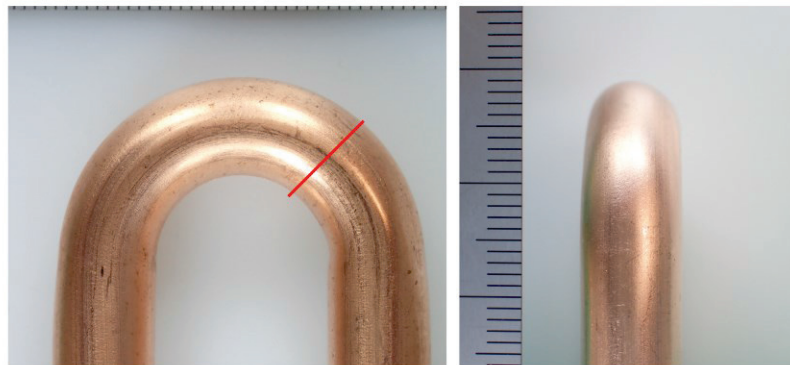
Fig. 6-3 Relationship between P concentration and stress corrosion cracking susceptibility in copper tubes with outer diameter of 9.52 mm and wall thickness of 0.40 mm.

The position of cross section observation.

Mandrel
position:
Backward
(-4 mm)



Optimum



Forward
(+3 mm)

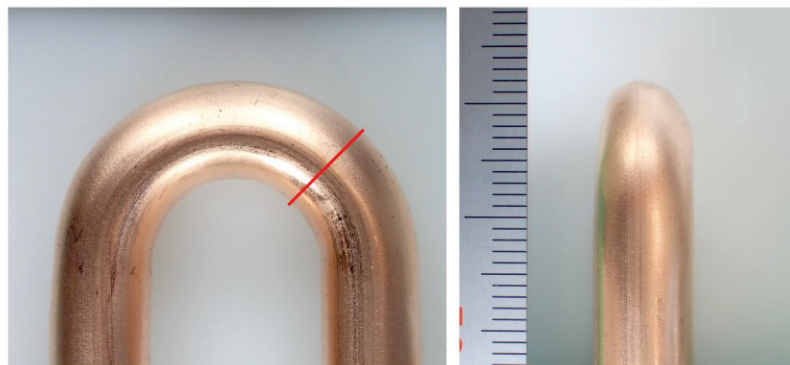


Fig. 6-4 Copper tube profiles after hairpin bending for different mandrel positions.

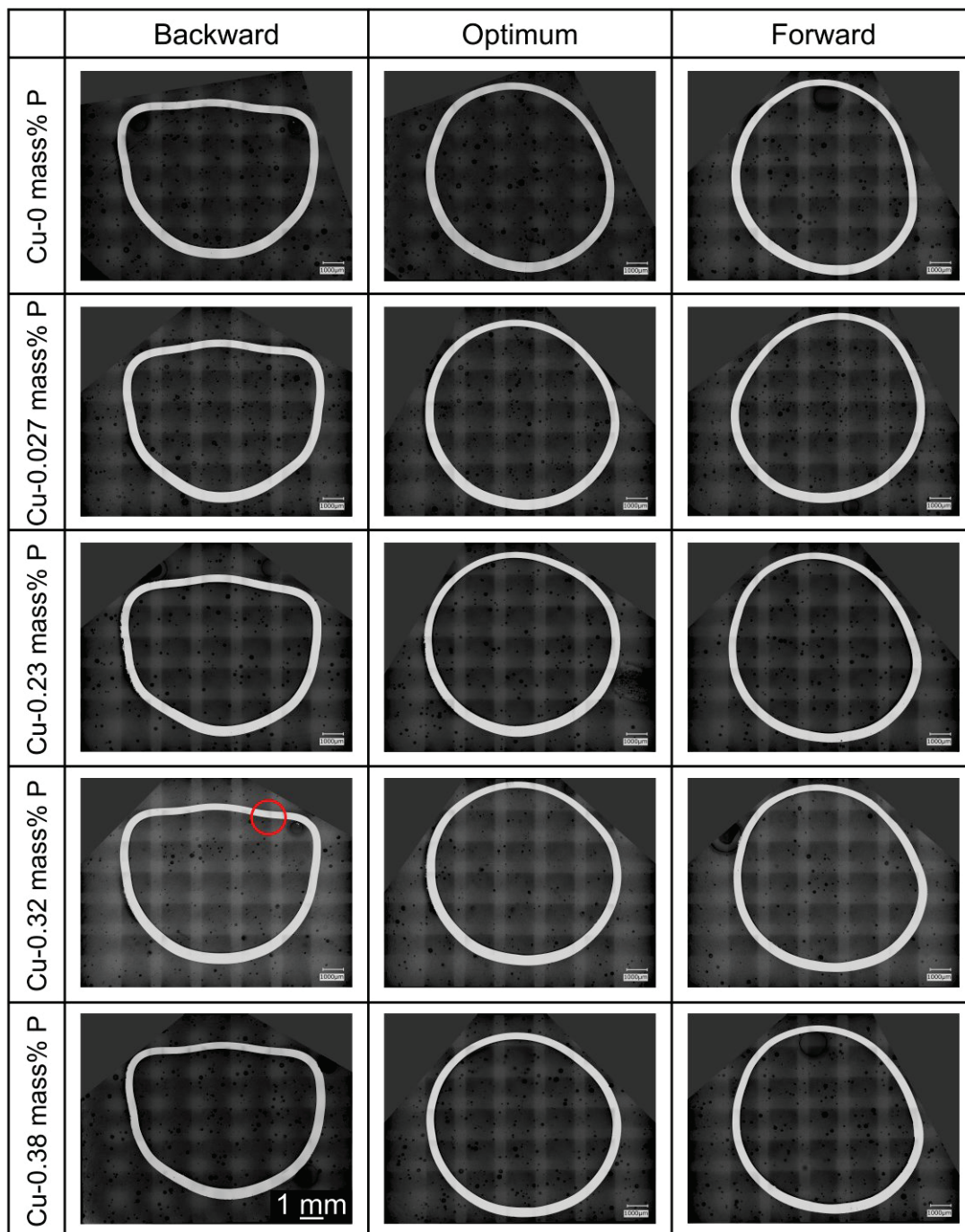


Fig. 6-5 Effect on stress corrosion cracking due to change in mandrel position. Stress corrosion cracking was observed in the circled region.

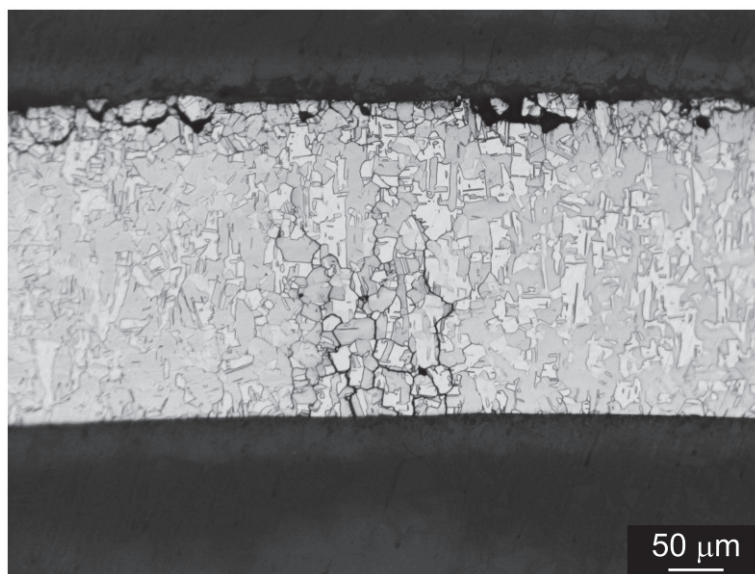


Fig. 6-6 Cross-sectional photograph of Cu-0.32 mass% P alloy tube after hairpin bending for backward mandrel position. Enlarged picture of Cu-0.32 mass% P alloy in Fig. 6-5 confirms SCC.

	Wall thickness: 0.27 mm	Wall thickness: 0.34 mm	Wall thickness: 0.40 mm
Cu-0 mass% P			
Cu-0.027 mass% P			
Cu-0.23 mass% P			
Cu-0.32 mass% P			
Cu-0.38 mass% P			

Fig. 6-7 Relationship between wall thickness and stress corrosion cracking in copper tubes with normal hairpin bending. Mandrel is located at optimal position. Stress corrosion cracking is observed in the circled region.

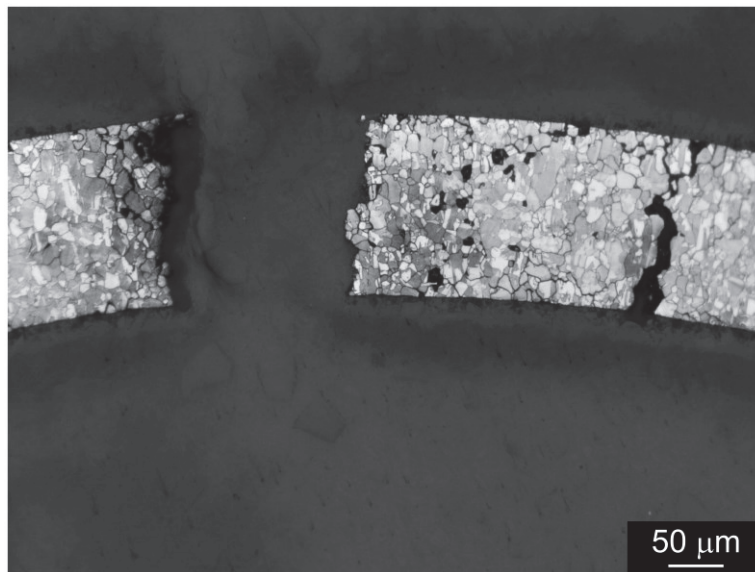


Fig. 6-8 Cross sectional photograph of Cu-0.32 mass% P alloy tube with wall thickness of 0.27 mm. Enlarged pictures of circled area in Fig. 6-7.

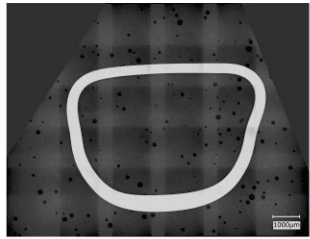
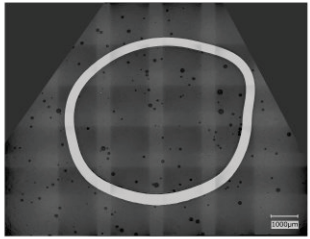
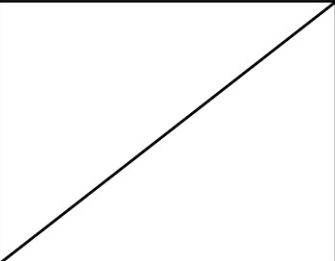

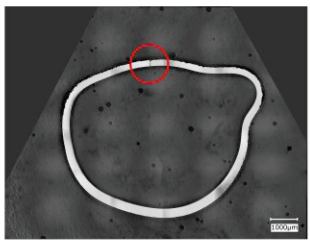
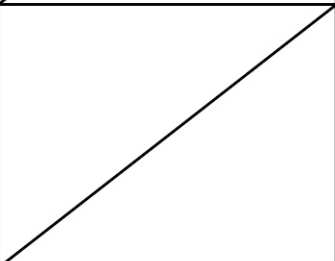

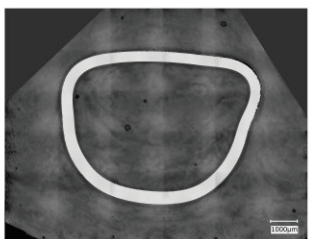
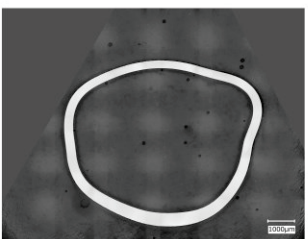
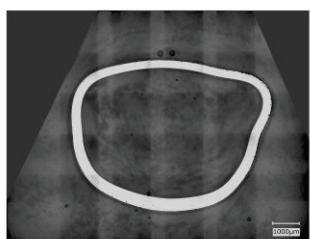
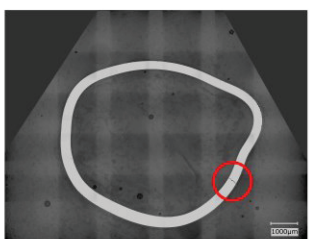
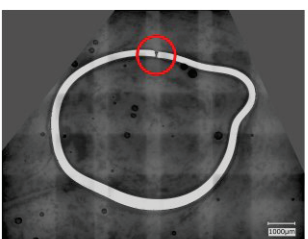
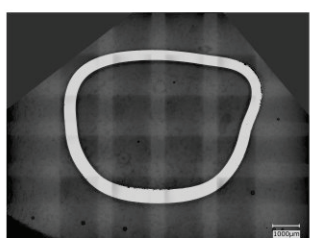
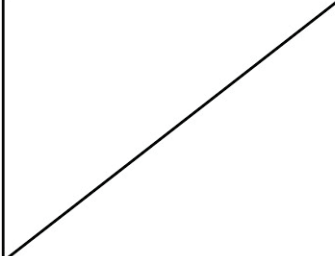
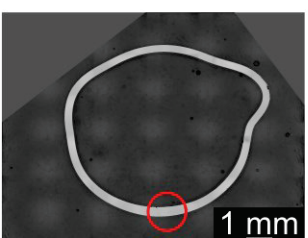
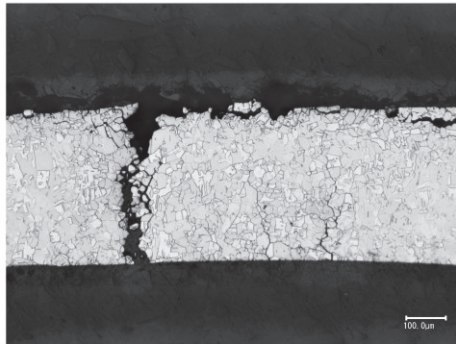
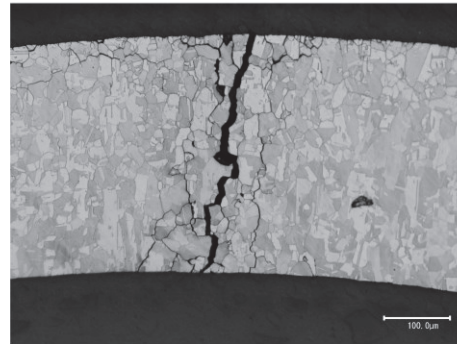
	Wall thickness: 0.27 mm	Wall thickness: 0.34 mm	Wall thickness: 0.40 mm
Cu-0 mass% P			
Cu-0.027 mass% P			
Cu-0.23 mass% P			
Cu-0.32 mass% P			
Cu-0.38 mass% P			

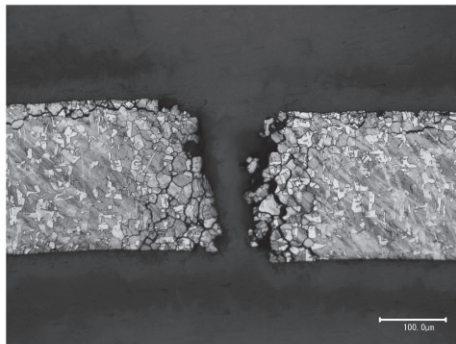
Fig. 6-9 Relationship between wall thickness and stress corrosion cracking in copper tubes with unsuccessful hairpin bending. Mandrel position is offset -4 mm. Stress corrosion cracking is observed in the circled region.



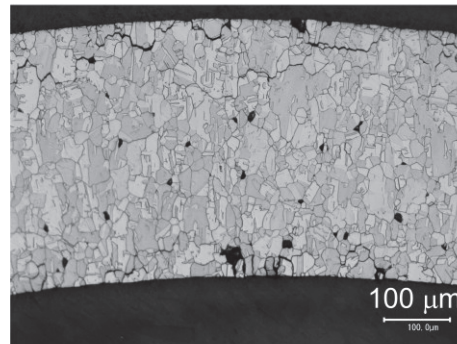
(a) Cu-0.027 mass% P,
wall thickness: 0.34 mm



(b) Cu-0.32 mass% P,
wall thickness: 0.34 mm



(c) Cu-0.32 mass% P,
wall thickness: 0.27 mm



(d) Cu-0.38 mass% P,
wall thickness: 0.27 mm

Fig. 6-10 Enlarged pictures of Cu-P alloy in Fig. 6-9 confirms SCC.

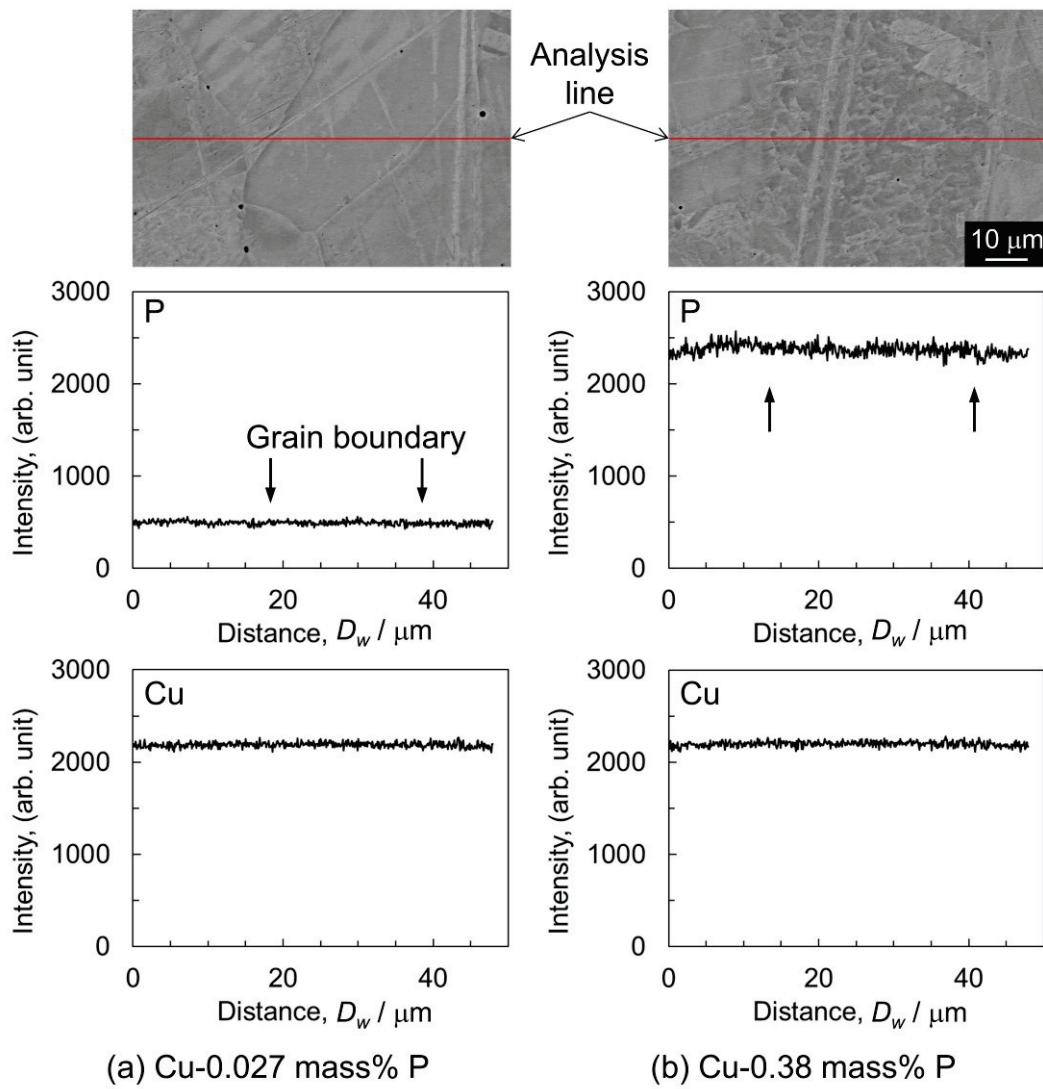


Fig. 6-11 P distribution in Cu-P alloys using FE-EPMA.

参考文献

- 1) D. H. Thompson and A. W. Tracy: Trans. AIME, 185(1949), 100-109.
- 2) 佐藤史郎：日本金属学会会報, 8(1969), 728-736.
- 3) 永田公二, 佐藤史郎：伸銅技術研究会誌, 17(1978), 202-214.
- 4) 京良彦, 大谷良行, 金森康二, 河野浩三, 熊谷正樹：銅と銅合金, 56(2017), 166-172.
- 5) 京良彦, 大谷良行, 玉川博一, 金森康二, 河野浩三, 熊谷正樹：第64回材料と環境討論会講演概要集, 64(2017), 189-190.
- 6) 河野浩三, 鈴木忍, 金森康二, 玉川博一, 京良彦, 大谷良行：まてりあ, 57(2018), 114-.
- 7) DIN 50916 Part 2, Testing of copper alloys; stress corrosion cracking test using ammonia; testing of components, (1985).

第 7 章 総括

ヒートポンプ式空調機に用いられる銅管の特性をさらに向上させることで地球環境問題に貢献できることが期待される。そのためには、銅の高い熱伝導性を活用しつつ、銅管の抱える問題を解決し、伝熱管や配管としての銅管をさらに高性能化する必要があった。本研究では、空調機用銅管に求められる細径薄肉化、加えて銅管が抱える腐食問題の対策について各種検討をおこなった。細径薄肉化では、金属組織制御によって加工性をさらに向上させること、高い耐圧性を有した合金を開発すること、既存の腐食問題への対策では、耐蟻の巣状腐食に優れた銅管を開発することを目的として、研究をおこなった。以下に、各章毎にまとめて記す。

第 1 章では、本研究の社会的な背景及び本論文の目的について述べ、また、その構成について示した。

第 2 章では、薄肉な内面溝付管の加工性を向上させるため、集合組織制御に着目して検討をおこなった。その結果、中間焼鈍後の転造工程では、外径減少率に比例して集合組織の発達が生じ、再結晶後には Goss 方位が集積すること、その集積に伴い r 値が低下することが明らかとなった。ヘアピン曲げ加工では、 r 値を向上させることで、平滑管での異常な肉厚の減少が抑制できるこ

とが報告されており、本研究の内面溝付管では、外径減少率を小さくすることで Goss 方位への配向が抑制され、結果、 r 値が増大して良好な曲げ加工性が得られることを明らかとした。

第 3 章では、配管材における加工性を向上させるため、矯正による機械的性質の制御について検討し、矯正における引張特性と材料組織変化を調査した。矯正における強度特性の制御は、これまで前例がなく、本研究では、矯正前の銅管への加工硬化量が高いものほど、矯正後の引張強さを低減させ、延性を改善させることを明らかとした。銅管製造時の抽伸で発達する Brass 方位が、矯正によって結晶粒を回転させることで Cu 方位へと配向の割合を変化させ、上記の機械的性質の減少を生じさせたことを明らかとした。

第 4 章では、素材の高強度化による更なる細径薄肉化のため、高強度高耐熱性銅管の検討をおこなった。熱交換器の組み立て工程では、銅管を接続するために 1050 K を超える硬ろう付け加熱がおこなわれることから、銅管の強度は著しく低下する。銅管の肉厚は、その低下後の強度特性で設定されるため、耐熱性が重要な因子となる。本研究では、これまで確認されていないろう付け加熱において時効析出が生じる Cu-Ni-P 合金を見出し、 Ni_2P 析出物を焼鈍とろう付け加熱の 2 段階で制御することで既存の材料をはるかに超えて細径薄肉化が達成できる可能性を示した。

第 5 章では、蟻の巣状腐食に影響する元素とされていた添加元素 P について、腐食性との関係を明らかとし、蟻の巣状腐食による冷媒漏えいを抑制する銅管を検討した。これまで添加元素である P が耐食性に悪影響を及ぼすと考えられていたが、高濃度に添加することで、蟻の巣状に進展する腐食形態が孔食状へと変化することを見出し、腐食速度を著しく低下させることを明らかとした。

第 6 章では、Cu-P 合金の添加元素 P が応力腐食割れへの感受性を著しく増大させることが懸念されていたが、ヘアピン曲げ加工後の残留応力条件下では、P 添加の影響よりも銅管の肉厚に起因し、肉厚の薄い銅管で生じる曲げ形状異常によって、局所的な応力集中が生じて応力腐食割れを生じさせやすくなることを明らかとした。

第 7 章は、総括である。

以上のように、本研究では、ヒートポンプ式空調機に適した銅管の提案をおこなった。銅管における集合組織制御、硬ろう付けにおける時効析出、蟻の巣状腐食への添加元素 P の防食効果など、これまでに知られていなかった現象を明らかとし、その解明をおこなった。今後、これらの技術を活用したヒートポンプ式空調機の発展が期待される。しかしながら、当該分野での銅管は、これまでシンプルな純銅が用いられていたため、金属学的検討がまだ

まだ乏しいと言わざるを得ない。空調機の性能を格段と向上させるためには、金属学的視点も考慮した研究開発が今後も活発におこなわれ、技術を発展させる必要がある。

付録

(1) 本論文の基礎となる学術論文

① 「内面溝付銅管の再結晶集合組織に及ぼす造管条件の影響」

銅と銅合金, 54(2015), 11-14.

玉川博一, 小平正明, 鈴木忍, 法福守

第 2 章に要約して掲載

② 「Cu-Ni-P 合金の時効析出挙動と機械的性質」

銅と銅合金, 55(2016), 17-21.

玉川博一, 永井健, 浅野峰生

第 4 章に要約して掲載

③ 「耐蟻の巣状腐食性に優れた銅管の開発」

銅と銅合金, 55(2016), 140-145.

河野浩三, 鈴木忍, 金森康二, 玉川博一, 京良彦,

大谷良行

第 5 章に要約して掲載

④ 「Strength and Microstructure of Copper Tube in Cross-Roll Straightening」

Materials Transactions, 59(2018), 760-763.

Hirokazu Tamagawa

第 3 章に要約して掲載

- ⑤ 「ヘアピン曲げ銅管の応力腐食割れに及ぼす P 濃度及び管形状の影響」

材料と環境, 67(2018), 251-255.

玉川博一, 金森康二, 河野浩三, 京良彦, 大谷良行

第 6 章に要約して掲載

(2) 参考論文 Other Publications

- ① 「Cu-Sn-Zr 合金の材料特性に及ぼす Zr 量の影響」

銅と銅合金, 49(2010), 194-197.

玉川博一, 安藤哲也

- ② 「Cu-Sn-Zr-P Alloy for a High-Strength Heat-Exchanger Tube」

Transactions of The Japan Institute of Electronics Packaging,
3(2010), 14-17.

Tetsuya Ando, Hirokazu Tamagawa, Ikuo Shoji

- ③ 「Cu-Sn-Zr 合金の材料特性に及ぼす Zr 量の影響」

住友軽金属技報, 51(2010), 89-93.

玉川博一, 安藤哲也

- ④ 「高強度銅管のクリープ強度特性 I - 200℃における許容引張応力の検討 -」

銅と銅合金, 53(2014), 156-160.

渡辺雅人, 安保満夫, 土屋昭則, 神崎篤志, 瀧祐秀,

玉川博一, 金森照夫, 木原重光, 木村一弘

- ⑤ 「内面溝付銅管の再結晶集合組織に及ぼす造管条件の影響」
UACJ Technical Reports, 2(2015), 91-94.
玉川博一, 小平正明, 鈴木忍, 法福守
- ⑥ 「Cu-Ni-P 合金の時効析出挙動と機械的性質」
UACJ Technical Reports, 3(2016), 25-30.
玉川博一, 永井健史, 浅野峰生
- ⑦ 「Influence of P concentration on Ant's Nest Corrosion in copper tubes」
UACJ Technical Reports, 4(2017), 2-9.
Kozo Kawano, Shinobu Suzuki, Koji Kanamori,
Hirokazu Tamagawa, Yoshihiko Kyo and Yoshiyuki Oya
- ⑧ 「蟻の巣状腐食に対する耐食性に優れた“DANT[®]”の開発」
まてりあ, 57(2018), 114-116.
河野浩三, 鈴木忍, 金森康二, 玉川博一, 京良彦,
大谷良行

(3) 学会発表

- ① 「Cu-Sn-Zr 合金の材料特性に及ぼす Zr 量の影響」
銅及び銅合金技術研究会第 49 回講演大会(2009),
京都テルサ
玉川博一, 安藤哲也
- ② 「高強度銅管のクリープ強度特性 I - 200℃における許容引張応力の検討 -」

日本銅学会第 53 回講演大会(2013), 関西大
渡辺雅人, 安保満夫, 土屋昭則, 神崎篤志, 瀧祐秀,
玉川博一, 金森照夫, 木原重光, 木村一弘

③ 「C1862 の化合物析出挙動の変化」

日本銅学会第 53 回講演大会(2013), 関西大
永井健史, 玉川博一, 浅野峰生

④ 「りん脱酸銅管の再結晶集合組織に及ぼす造管条件の影響」

日本銅学会第 54 回講演大会(2014), 横浜国大
玉川博一, 鈴木忍, 法福守

⑤ 「Cu-Co-P 合金の時効析出挙動」

日本銅学会第 54 回講演大会(2014), 横浜国大
永井健史, 玉川博一, 浅野峰生

⑥ 「Cu-Ni-P 合金の時効析出挙動と機械的性質」

日本銅学会第 55 回講演大会(2015), 大阪大
玉川博一, 永井健, 浅野峰生

⑦ 「耐蟻の巣状腐食性に優れた銅管の開発」

日本銅学会第 55 回講演大会(2015), 大阪大
河野浩三, 鈴木忍, 金森康二, 玉川博一, 京良彦,
大谷良行

⑧ 「Improvement of the Bend Ability of Inner Grooved Small Size
Copper Tube」

Tube & Pipe Osaka(2015), Osaka, Japan

Hirokazu Tamagawa

- ⑨ 「クロスロール矯正による銅管の組織変化」
日本銅学会第56回講演大会(2016), 東海大
玉川博一, 前早織
- ⑩ 「Corrosion Protection Mechanism of Novel Copper Alloy Resistant to Formicary Corrosion」
PRiME 2016/230th ECS Meeting (2016), Hawaii, USA
Yoshihiko Kyo, Kozo Kawano, Shinobu Suzuki,
Koji Kanamori, Hirokazu Tamagawa, Yoshiyuki Oya
- ⑪ 「Development of copper alloy tube resistant to formicary corrosion」
Copper 2016 Kobe International Conference (2016),
Kobe, Japan
Yoshihiko Kyo, Kozo Kawano, Shinobu Suzuki,
Koji Kanamori, Hirokazu Tamagawa, Mamoru Hofuku,
Yoshiyuki Oya
- ⑫ 「銅管の応力腐食割れ性に及ぼすP濃度の影響」
第64回材料と環境討論会(2017), 沖縄自治会館
玉川博一, 金森康二, 河野浩三, 京良彦, 大谷良行
- ⑬ 「多量のリンを添加した銅合金の蟻の巣状腐食環境における腐食挙動」
第64回材料と環境討論会(2017), 沖縄自治会館
京良彦, 大谷良行, 玉川博一, 金森康二, 河野浩三,
熊谷正樹

- ⑭ 「多量のリンを添加した銅合金の蟻の巣状腐食環境における耐食性」

日本銅学会第57回講演大会(2017), 富山大
京良彦, 大谷良行, 金森康二, 河野浩三, 熊谷正樹,
玉川博一

- ⑮ 「C12600の機械的特性」

日本銅学会第57回講演大会(2017), 富山大
加藤暁生, 安藤哲也, 玉川博一, 河野浩三

- ⑯ 「Trend of Copper Tube Development in Japan and their Manufacturing Technology」

IWCC Technical seminar 2018 Chicago (2018),
Chicago, USA
Hirokazu Tamagawa

(4) 関連特許

- ① 特許第5208562号, 「継目無管」, 安藤哲也, 玉川博一
- ② 特許第5451217号, 「内面溝付管の製造方法」, 安藤哲也, 玉川博一
- ③ 特許第5534777号, 「銅合金継目無管」, 安藤哲也, 玉川博二
- ④ 特許第6114939号, 「継目無管, レベルワウンドコイル及びクロスフィンチューブ型熱交換器及びその製造方法」, 安藤哲也, 玉川博一

- ⑤ 特許第 6271826 号, 「高耐食性銅管」, 玉川博一, 水藤謙輔, 日浦智之
- ⑥ 特許第 6360363 号, 「銅合金管」, 永井健史, 玉川博一
- ⑦ 特許第 6383132 号, 「耐蟻の巣状腐食性に優れた銅管」, 京良彦, 玉川博一, 大谷良行
- ⑧ 特許第 6388398 号, 「熱交換器用内面溝付管及びその製造方法」, 玉川博一, 小平正明
- ⑨ 国際公開 WO2015/122423, 「銅合金材料及び銅合金管」, 永井健史, 玉川博一, 鈴木忍, 浅野峰生
- ⑩ 特開 2016-180169, 「銅合金管」, 永井健史, 玉川博一
- ⑪ 特開 2016-180170, 「銅合金管」, 永井健史, 玉川博一, 浅野峰生
- ⑫ 特開 2017-036467, 「銅合金管」, 永井健史, 玉川博一, 浅野峰生
- ⑬ 特開 2017-036468, 「銅合金管」, 永井健史, 玉川博一, 浅野峰生
- ⑭ 特開 2017-082301, 「銅合金管の製造方法及び熱交換器」, 玉川博一, 永井健史, 浅野峰生
- ⑮ 国際公開 WO2018/061270, 「高耐食性銅管及びその製造方法」, 京良彦, 大谷良行, 前早織, 玉川博一
- ⑯ 国際公開 WO2018/061271, 「耐蟻の巣状腐食性に優れた銅管」, 大谷良行, 京良彦, 前早織, 玉川博一
- ⑰ 国際公開 WO2018/061277, 「高耐食性銅管」, 京良彦, 大谷良行, 前早織, 玉川博一

- ⑱ 国際公開 WO2018/123731, 「耐蟻の巣状腐食性銅管及びそれを用いてなる耐食性向上方法」, 前早織, 玉川博一, 京良彦, 大谷良行

(5) 賞罰

① 日本銅学会第 49 回論文賞(2015)

「内面溝付銅管の再結晶集合組織に及ぼす造管条件の影響」
銅と銅合金, 54(2015), 11-14.

玉川博一, 小平正明, 鈴木忍, 法福守

② 日本銅学会第 50 回論文賞(2016)

「耐蟻の巣状腐食性に優れた銅管の開発」
銅と銅合金, 55(2016), 140-145.

河野浩三, 鈴木忍, 金森康二, 玉川博一, 京良彦, 大谷良行

③ 日本伸銅協会技術賞(2018)

「蟻の巣状腐食対策材「DANT」の開発と量産実用化」
河野浩三, 日浦智之, 京良彦, 玉川博一, 水藤謙輔

④ 日本金属学会技術開発賞(2018)

「蟻の巣状腐食に対する耐食性に優れた銅管“DANT®”の開発」

河野浩三, 鈴木忍, 金森康二, 玉川博一, 京良彦, 大谷良行

謝辞

本論文は、著者が株式会社 UACJ（旧：住友軽金属工業株式会社）においておこなった研究成果をまとめたものである。本論文を提出するにあたって、多くの方々のご指導とご助力をいただきました。ここに感謝の意を表します。

主査をお引き受けいただきました岐阜大学工学部化学・生命工学科教授 櫻田修先生に厚く御礼を申し上げます。本論文の細部にわたりご指導をいただき、また、業務の合間でなかなか進まない執筆作業にお気遣いと激励をいただき、完成させることができました。

本論文を提出するにあたり、2名の先生に副査をお願いしてご助言を賜りました。岐阜大学工学部化学・生命工学科教授 杉浦隆先生、岐阜大学工学部機械工学科教授 山下実先生に厚く御礼を申し上げます。

副査をお引き受けいただきました株式会社ダイワテクノ 技術参与 山田豊博士（元：住友軽金属工業株式会社）には、著者が入社した際の上司として、企業研究者の基礎となるご指導・ご鞭撻を賜ったのみならず、ご退社後も本論文をまとめる機会を与えていただくなど、多大なお心遣いを頂戴いたしました。また、論文のまとめにおいても絶えず適切な御指導と御助言をいただきました。ここに深謝申し上げます。

本実験を遂行するにあたり、多大な御協力を頂きました株式会

社 UACJ R&D センター 室長 鈴木忍氏、主査 河野浩三氏、株式会社 UACJ 銅管 伸銅所の諸氏に感謝いたします。

最後に、これまであたたかく応援してくれた両親、どのような状況においても応援してくれた妻 和美、3人の娘たちに心から感謝します。

平成 30 年 9 月 末日

玉川 博一