

(解説)

耐熱高強度銅合金管KHRTの開発

Development of High Strength, Heat Resistant KHRT Copper Alloy Tube



白井 崇*
Takashi Shirai



佐伯主税*
Chikara Saeki

A new high strength, heat resistant KHRT copper alloy tube has been developed by the copper tube research section at Hatano Plant. The tube is the best for use in air conditioner units operated with high pressure refrigerant R410A. KHRT has excellent heat resistance properties and it well suited to heat hand brazing at the time of air conditioner assembling. It also has almost the same workability and corrosion resistance as the phosphorus deoxidized copper tubes commonly used in air conditioners.

まえばき = エアコンの熱交換器は、アルミフィンと銅管をろう付けにより一体化して組立てられており、銅管は高性能化のため管内面に多数の溝を有した内面溝付管が使用されている。

このエアコン用銅管は、従来使用されてきた塩素を含有する HCFC 系冷媒 R22 がオゾン破壊をもたらすという環境問題のため使用禁止となり、作動圧力の高い HFC 系の R410A に変更されたことに加え、省エネ法から熱交換器性能を向上させる必要があるため、細径化されつつある。

細径化されると耐圧力が増加するため肉厚を薄くでき、5mm 程度になると最小肉厚が 0.2mm 程度となり、ろう付け時の加熱による強度低下が問題となってくる。

特に、エアコンの室内熱交換器は、高性能化のため複雑な配管となっており、自動ろう付けだけでは組立てられずろう付けが不可欠なため、耐熱性に優れた高強度の銅管が求められている。

耐熱合金 KHRT は、このような背景に基づいて当社が開発したものであるが、その後の調査で想定以上の耐熱性を確認でき、1000 程度での炉中ろう付け用銅管への適用可能性なども検討している。

また、近年自然冷媒である炭酸ガスの超臨界を使用したヒートポンプ給湯器が急成長しており、作動圧力が HCFC 冷媒の 5 倍程度にもなる¹⁾ことから、本合金への期待が大きい。

本稿では、高強度耐熱合金 KHRT の開発経緯、各種特性の評価、加工特性及び適用例などについて報告する。

1. 熱交換器用銅管の開発目標

エアコンなどの熱交換器に使用される銅管の必要特性として、ヘアピン曲げ加工や拡管ができること、耐食性がよいことなどがあげられる。

冷媒高圧化に伴う肉厚増加を極力抑えることを目標とし、

ろう付け後の引張強度 15% 向上

りん脱酸銅と同等の加工性、耐食性保持

を必須条件とした。また、当社工場の製造プロセスと価格面を考慮して、微量元素添加による合金化を目指した。

2. 開発合金組成の検討

析出硬化型元素 (Fe など) の添加による合金化は、800 以上の加熱で固溶が生じ強度確保ができないことを経験済みであることから、添加成分候補を固溶硬化型の元素に絞り、Sn, Mn, Zn を選定して評価した。選定した添加元素で表 1 に示す組成の鑄塊を製作し (成分分析: 誘導結合プラズマ発光分光分析法及び吸光光度法)、実際の銅管製造工程の加工率を想定した熱間・冷間圧延工程で供試材を製作した。

2.1 軟化特性

2.1.1 試験方法

試験は、供試材を硝石炉及び塩浴炉を用いて熱処理し、所定の温度で 30 分保持した後、水中急冷する方法で行った。

表 1 開発合金の検討組成

Table 1 Examined chemical compositions of the developed alloys (mass%)

No.	Cu	P	Sn	Mn	Zn
0	Bal.	0.025			
1	Bal.	0.024	0.10		
2	Bal.	0.026	0.31		
3	Bal.	0.026	0.53		
4	Bal.	0.029	0.67		
5	Bal.	0.026	1.03		
6	Bal.	0.023	0.26	0.18	
7	Bal.	0.028	0.58		0.27

*アルミ・銅カンパニー 桑野工場 銅管研究室

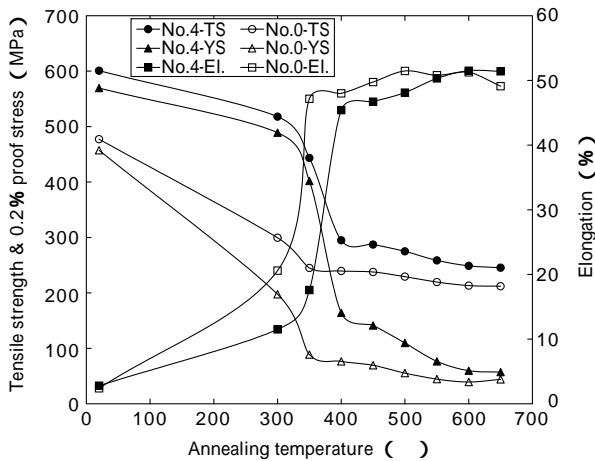


図1 [No.0] 及び [No.4] の軟化特性

Fig. 1 Effect of annealing temperature on developed alloy [No.4] and conventional [No.0]

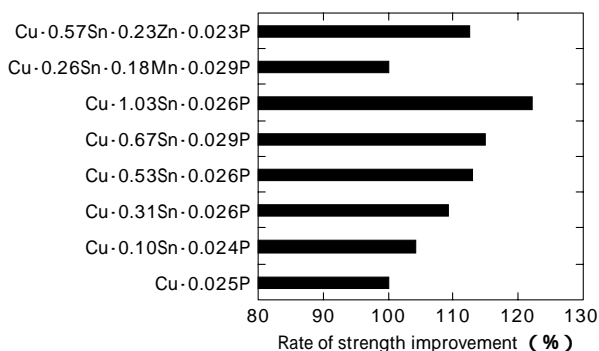


図2 手ろう付け想定加熱後のりん脱酸銅と比較した強度向上の割合

Fig. 2 Strength comparison with phosphorus deoxidized copper after heat treatment simulating the hand brazing condition

軟化特性の調査は、シマツ製万能試験機を用いて、JIS Z 2241 に準拠して引張試験を行った。マイクロ組織観察は、板材の圧延方向に対して平行断面を鏡面研磨し、重クロム酸系のエッチング液でエッチング処理を施した後に、光学顕微鏡を用いて観察した（以下、引張試験及びマイクロ組織観察は全て同様の方法で実施した）。

2.1.2 軟化特性結果

マイクロ組織観察において、加工組織が完全に消失し再結晶が完了する温度（軟化温度）は、りん脱酸銅に比べ、開発検討の銅合金は全て50～100 程度上昇する結果となった。代表例として、表1のNo.0及び4の等時軟化曲線を図1に示す。工場での実用的な熱処理としては50アップ程度が限度であり、図2に示したSn含有量（0.67%）程度までが妥当と判断した。

2.2 手ろう付け加熱後の耐熱性評価

2.2.1 試験方法

2.1で実施した軟化特性評価をもとに、りん脱酸銅は400℃、開発検討の銅合金は450℃で焼鈍した試験片を製作した。焼鈍した供試材に対し、塩浴炉を用いて850℃で30秒の手ろう付け想定熱処理を行い、水中急冷して評価した。

表2 手ろう付け想定加熱前後の機械的性質

Table 2 Mechanical properties before and after heat treatment simulating the hand brazing condition

	No.	Tensile strength (MPa)	Elongation (%)	0.2% proof stress (MPa)
Before heated	0	239.6	43.5	76.0
	2	264.1	43.5	106.8
	4	298.4	45.2	135.7
	6	274.9	43.7	118.0
	7	280.3	47.5	118.6
After heated	0	205.8	39.4	40.0
	2	224.9	50.5	49.0
	4	236.7	50.9	55.4
	6	205.8	49.1	43.1
	7	231.8	52.8	54.9

2.2.2 試験結果

表1の代表的な合金元素について、手ろう付け想定加熱前後の機械的性質を表2に示す。りん脱酸銅がろう付け想定加熱後に約14%強度が低下しているのに対し、Snを添加した合金は、加熱後の強度低下はあるものの、強度自体はりん脱酸銅に比べ高い値を示した。

また、ろう付け想定加熱後のりん脱酸銅の強度を「100」としたときの、表1に示すほかの合金元素における強度の割合を図2に示す。Snの添加量に比例して、手ろう付け想定加熱後の強度が向上していた。

2.3 合金組成の決定

図2より、Snを0.65%程度添加することで、開発目標の「ろう付け後の引張強度15%向上」を満足することができると方向付けした。りん脱酸銅にSnを0.65%添加した合金は、

耐力値が高いものの伸びがりん脱酸銅と同等で、曲げ加工性に問題がないと想定される、
板材での蟻の巣腐食促進試験で、りん脱酸銅と同等の耐食性が得られた、

ことを考慮し、ピレットを造塊して通常の造管工程で管材を製作し、板材と同様の評価を行った。

造管工程で最も懸念されるのが、熱間押出であることから、熱間変形抵抗を測定したところ、りん脱酸銅の800℃での熱間変形抵抗がSnを0.65%添加したときの950℃と同程度であると判断した。そこで、

$$P = A \cdot \sigma \cdot \ln A/a + \mu \cdot \sigma \cdot (D+d) \cdot L$$

ここで、 P ：全押出量（ton）

A ：コンテナの有効断面積（ cm^2 ）

a ：押出材の断面積（ cm^2 ）

σ ：押出材の変形抵抗（ kg/cm^2 ）

μ ：ピレットと工具の摩擦係数

D ：コンテナ径（cm）

d ：マンドレル径（cm）

L ：ピレット長さ（cm）

の式²⁾を用い、当社工場の熱間プレス機能力で熱間押出が可能なピレット長さを算出し、押出条件を決定した。

また、焼鈍条件はゴールドイメージ炉のシミュレーション結果に基づいて設定し、マイクロ組織・機械的性質により補正を実施した。

管材での評価で「ろう付け加熱後の引張強度15%向上」を確認した後、管材で種々の確認試験を行い、開発目標の「りん脱酸銅と同等の加工性、耐食性」を満足することを確認した。そこで、合金組成をCu-0.65Sn-0.025Pに決定し、合金名称を「KHRT(Kobe Heat Resistance Tube)」(現在、商標登録申請中)とするとともに、合金組成及び製造方法について特許出願(2件)した。

3. 「KHRT」の諸特性

3.1 物理的性質及び機械的性質

供試材(本章ではKHRT及びりん脱酸銅を指す)の物理的性質及び機械的性質を表3に示す。物理的性質における融点の測定は示差熱分析、熱伝導率の測定はレーザーフラッシュ法で行い、導電率はダブルブリッジを用いて電気抵抗を測定し重量法により算出した。

3.2 耐熱性

焼鈍材について、手ろう付け想定加熱後の機械的性質を表4に、またミクロ組織を写真1に示す。手ろう付け想定加熱は、22の耐熱性評価と同様の方法で行い、破壊圧力は水圧式の耐圧試験を実施した。手ろう付け想定加熱後の引張強度は、りん脱酸銅と比較して10~25%向上しており、結晶粒の粗大化もりん脱酸銅に比べ十分に抑制されていた。

一方、特殊バルブメーカーや給湯器メーカーでは、銅管をステンレス鋼などと接合するため、炉中ろう付けが実施されている。炉中ろう付けでは、エアコン組立時のろう付けよりも高い温度で長時間加熱されることから、KHRTについて、900及び1000に昇温し10分間保持して耐熱性を評価した(酸化抑制のため、銅箔に包んだ供試材の付近に木炭を設置して電気炉で熱処理を行い、熱処理後は除冷、酸洗により酸化皮膜を除去した)。これら熱処理を行った供試材の機械的性質を表5に、またミ

表3 物理的性質及び機械的性質の比較
Table 3 Physical and mechanical properties

Characteristics		KHRT	Phosphorus deoxidized copper
Physical property	Melting point (°C)	1 067	1 083
	Thermal conductivity at RT (W/(m·K))	227	339
	Electrical conductivity (%IACS)	50-55	85
Mechanical property	Tensile strength (MPa)	265-290	230-255
	Elongation (%)	48-54	48-54
	0.2% proof stress (MPa)	95-115	50-70

Mechanical properties : annealed condition

表4 手ろう付け想定加熱後の機械的性質

Table 4 Mechanical properties after heat treatment simulating the hand brazing condition

	Tube size (mm)	Tensile strength (MPa)	Elongation (%)	0.2% proof stress (MPa)	Burst pressure (MPa)
KHRT	7 × 0.25t	271.8	47.0	66.1	16.4
	9.52 × 0.7t	266.9	54.8	59.2	31.4
Phosphorus deoxidized copper	7 × 0.25t	216.0	33.0	41.7	14.9
	9.52 × 0.7t	240.6	42.3	34.9	23.1

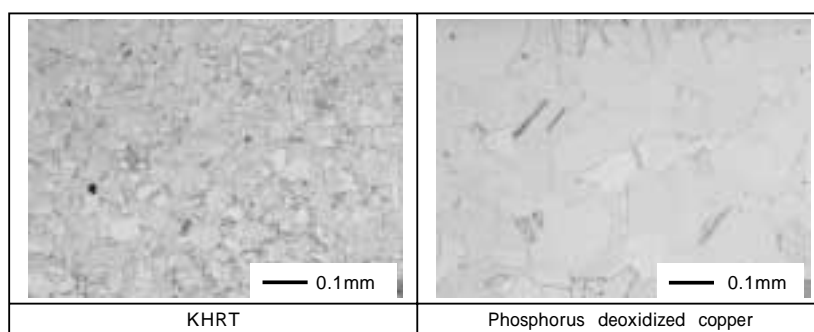


写真1 手ろう付け想定加熱後のミクロ組織

Photo 1 Microstructure after heat treatment simulating the hand brazing condition

表5 900及び1000で10分加熱後の機械的性質

Table 5 Mechanical properties after 10-minutes heating in 900 and 1 000

	Heating temperature (°C)	Tensile strength (MPa)	Elongation (%)	0.2% proof stress (MPa)	Burst pressure (MPa)
KHRT	900	248	40.3	43	16.5
	1 000	222	21.5	38	13.0
Phosphorus deoxidized copper	900	213	21.5	32	15.0
	1 000	170	20.3	23	12.3

Tube size : 12.0 × 0.5t (mm)

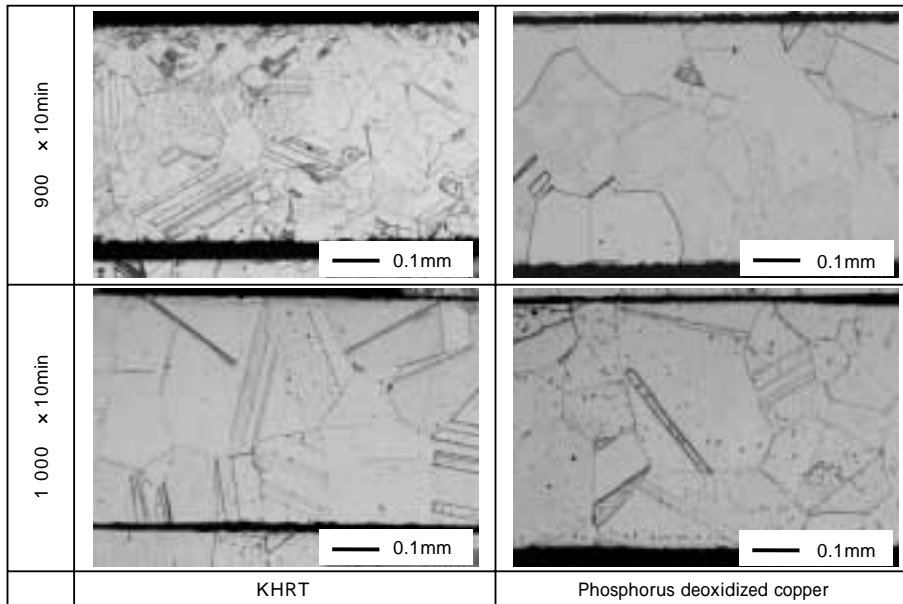


写真2 900 及び1000 で10分加熱後のマイクロ組織
Photo 2 Microstructure after heat treatment at 900 and 1000

クロ組織を写真2に示す。900 で10分加熱したKHRTは、りん脱酸銅と比較し強度が約16%向上しており、結晶粒の粗大化も抑制されていた。また、1000 で10分加熱したKHRTは、結晶粒の粗大化は認められるものの、強度はりん脱酸銅に比べ約30%向上していた。

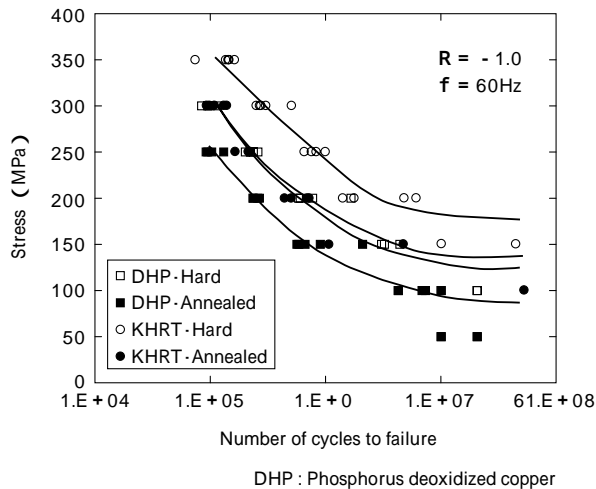


図3 KHRT とりん脱酸銅のS-N曲線
Fig. 3 S-N curves for KHRT and phosphorus deoxidized copper in vibration fatigue tests

3.3 振動疲労特性

銅及び銅合金技術研究会が規定する JCBA T308 : 2002 に準拠し、板材を使用して振動疲労特性を評価した。図3に、焼鈍材及び硬質材(焼鈍無し材)のS-N曲線を示す。りん脱酸銅に比べ、KHRTの振動疲労強度は高く、KHRTの焼鈍材はりん脱酸銅の硬質材相当の振動疲労強度を有していた。銅の疲労強度と結晶粒度の関係についての報告事例³⁾もあることから、Snの添加による結晶粒微細効果が影響していると考えられる。

3.4 耐食性

エアコンなどの熱交換器に使用される銅管において、最も短期間でリークに至る主因とされている蟻の巣状腐食を想定し、0.1%ギ酸溶液を使用し、密閉状態下にて、45 で7日間及び20日間の促進試験を行った。結果を表6に示す。最大腐食深さは、銅管を斜めに浸漬させた部位に対し円周方向に3断面の観察を行い、侵食が最も深い距離とした。結果、KHRTはりん脱酸銅と同等の耐食性を有することが認められた。

3.5 加工性

熱交換器用銅管の主流は、ボール転造などにより内面に螺旋状の溝を転写させた内面溝付管となっている。KHRTの内面溝成形性を評価するため、実機にて内面溝付管を製作した結果、従来のりん脱酸銅と同様に製作で

表6 蟻の巣腐食促進試験結果

Table 6 Results of ant nest corrosion acceleration test

	Corrosion depth (mm)		Appearance		Cross section
	7days	20days	7days	20days	20days
KHRT	0.08	0.15			
	0.10	0.07			
	0.05	0.18			
Phosphorus deoxidized copper	0.10	0.31			
	0.22	0.29			
	0.22	0.07			

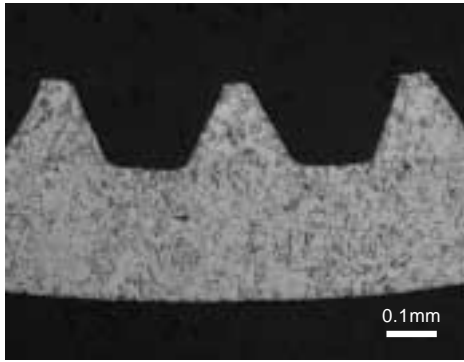


写真3 溝付管断面

Photo 3 Cross section of inner grooving tube, annealed

きることを確認した。KHRTの内面溝付管の断面形状を写真3に示す。

また、エアコンなどの熱交換器を組立てる際の加工として、ヘアピン曲げや拡管があり、実際に加工評価した結果、従来のりん脱酸銅と同様に加工できることを確認した。KHRTのヘアピン曲げと拡管の状況を写真4に示す。

3.6 熱交換器性能

KHRTは、りん脱酸銅に比べて熱伝導率は低いが、KHRTとりん脱酸銅管の同形状の内面溝付管で製作したエアコン用熱交換器で性能評価した結果、同等であった。これは熱交換器において管壁の熱抵抗の影響が小さく⁴⁾、性能差が明確にならなかったためと推定される。

4. 「KHRT」の用途

KHRTは、当社の銅合金管新製品として、主に下記のような用途に適用されていくことが期待され、ユーザ各位へのPR活動を進めている。

強度向上による薄肉化（コストダウン）

高圧冷媒用伝熱管（HFC，CO₂）

耐熱性のメリットを活かした用途

炉中ろう付け用銅管，高温用継手，

高温熱交換器用伝熱管

振動疲労強度向上による用途

圧縮機吐出管，ゲージ配管

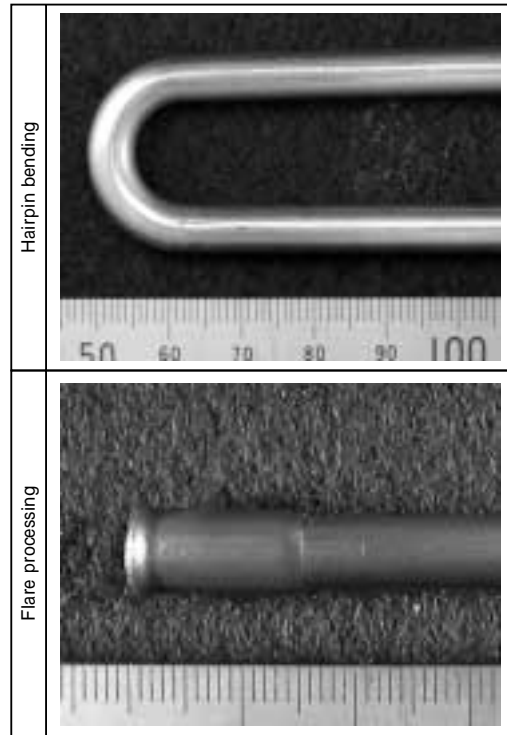


写真4 ヘアピン曲げ加工と拡管

Photo 4 Hairpin bending and flare processing

むすび=りん脱酸銅をベースにSnを添加した開発合金 KHRTは、耐熱性に優れ、りん脱酸銅よりも強度が高く、またヘアピン曲げ性や耐蟻の巣腐食性がりん脱酸銅と同等であるため、高圧冷媒化に伴うエアコンなどの熱交換器用銅管や、炉中ろう付け用銅管などへの適用が今後ますます広がっていくものと期待される。

参考文献

- 1) 柴田 豊ほか：日本伝熱シンポジウム講演論文集，5（2003），p.502.
- 2) 日本塑性学会編：押し加工，（1990），コロナ社.
- 3) 佐々木 元ほか：伸銅技術研究会誌，19（1980），p.97.
- 4) 瀬下 裕ほか：コンパクト熱交換器，（1992），p.30，日刊工業新聞社.