

(解説)

## 高強度・高耐食銅合金管

### High Strength & High Corrosion Resistant Low-alloyed Copper Tube



渡辺雅人\*

Masato WATANABE



細木哲郎\*

Tetsuro HOSOGI



白井 崇\*

Takashi SHIRAI



石橋明彦\*

Akihiko ISHIBASHI

Kobelco & Materials Copper Tube, Ltd. is the only manufacturer and seller of high strength and high corrosion resistant low-alloyed copper tube. The high strength low-alloyed copper tube makes cost saving possible and improves reliability due to thinner wall thickness with lighter weight compared with current phosphorus deoxidized copper tube. Recently low-alloyed copper tube has attracted a great deal of attention rapidly from the standpoint of saving resources with the background of copper price soaring and new refrigerant with higher working pressure. This paper reports the status of the low-alloyed copper tube.

まえがき = ㈱コベルコマテリアル銅管は、㈱神戸製鋼所の銅管部門と三菱マテリアル㈱の銅管部門が2004年4月に統合されて設立された銅管事業に特化した会社である。

銅管は、ルームエアコンやパッケージエアコンなどの空調機器の熱交換器や配管に全世界的に使われている。また、CO<sub>2</sub> ヒートポンプ式給湯機(エコキュート<sup>注)</sup>)や給水・給湯用の配管にも広く使用されている。

当社の特徴的な商品に銅合金管がある。微量な添加元素により、強度や耐熱性、耐食性を向上させた材料である。冷媒の高圧化や銅価の高騰、使用環境の多様化などにより、銅合金管の評価が市場で高まり、採用が拡大している。本稿では、銅合金管の開発の経緯、諸特性、今後の展望などについて報告する。

#### 1. 銅合金管とは

##### 1.1 銅管業界を取巻く環境の変化

熱交換器用銅管に必要な特性として、下記の項目が挙げられる。

- 1) 強度が高いこと
- 2) 加工性がよいこと
- 3) 熱伝導率が高いこと
- 4) ろう付け性がよいこと
- 5) 疲労強度が高いこと
- 6) 耐食性に優れていること

これらの特性をバランスよく兼備え、実使用条件を満足する材料がりん脱酸銅管であった。しかし近年、冷凍空調業界でも次のような環境の変化が起こっている。

- 1) フロン規制による代替冷媒への切換え

- 2) 温暖化防止規制による高圧冷媒 CO<sub>2</sub> 製品の伸長

- 3) 銅価の高騰

モントリオール議定書などによるフロン冷媒の規制により、エアコンの冷媒がR22から代替フロンのR410Aに変わった。また、京都議定書などに示される地球規模での環境問題の高まりから、自然冷媒が注目されるようになっており、CO<sub>2</sub>を冷媒としたヒートポンプ式給湯機「エコキュート」が2001年に市場に投入され、市場が急拡大している。さらに、近年の銅価の高騰には激しいものがあり、2008年時点で、5年前の3～4倍の価格となっている。

また、一般的に銅管は耐食性に優れているが、需要の拡大とともに一部の厳しい環境下で腐食の問題がクローズアップされてきている。

##### 1.2 高強度、高耐食銅管の誕生

このような背景の中で、高強度銅管が開発された<sup>1)</sup>。管を高強度化、高耐熱化することにより、冷媒の高圧化に伴う厚肉化を不要にし、さらに薄肉化することが可能となる。加えて、資源としての銅材料の節約から、省資源化や環境対策にも大きく貢献することになる。

また、高耐食性の銅管として、主に給水・給湯用で発生する孔食に対して良好な耐食性をもたせた銅合金管や、有機酸系腐食促進物質により発生する蟻の巣状腐食に対する新しい材料が開発され、市場に供されている。

これらの高強度・高耐食銅管は、添加元素が数十パーセント入っている従来の黄銅やりん青銅と異なり、合計でも1パーセントに満たない微量な添加元素により付加価値を高めている。したがって、管の製造や熱交換器の加工の点でも、りん脱酸銅管とほぼ同様な取扱いができるため、従来の製造工程での使用が可能である。

脚注) エコキュートは関西電力㈱の登録商標である。

\* ㈱コベルコマテリアル銅管 桑野工場 技術部

## 2. 高強度銅管の開発

### 2.1 高強度銅管の概要

表 1 に高強度銅管の組成範囲を示す。MA5J<sup>2)</sup>(Cu-Co-P系)は、CoとPの化合物を析出させて強度の向上を図っている。KHRT<sup>3),4)</sup>(Cu-Sn-P系)は、Sn添加による固溶強化により耐熱性と強度の向上を図っている。HRS35LT<sup>5)</sup>(Cu-Co-Sn-Zn-Ni-P系)は、CoとPの化合物を析出させるとともに、Sn添加による固溶強化等も含めて、耐熱性と強度の向上を図っている。

それぞれ強度や加工性に特徴があり、既に各分野の用途に合わせて、高強度銅管の使用が広まりつつある。

### 2.2 高強度銅管の軟化特性

各高強度銅管の軟化特性について紹介する。図 1 に引張強さ、図 2 に伸びを示す。

供試材は鋳造、熱間押出、冷間圧延、冷間抽伸を経て外径 9.52mm、肉厚 0.8mm とした硬質材を使用し、軟化特性は各温度で 30 分加熱した後、機械的性質を測定して整理した。

りん脱酸銅管(図中、「C1220」と記載)に比べ、各高強度銅管の軟化温度は高くなっている。軟化後の引張強さを比較すると、HRS35LT が最も高い。次いで KHRT と MA5J がほぼ同等の値を示す。軟化後の伸びは、固溶強化型の KHRT がりん脱酸銅よりも高い傾向を示し、加工性に優れた特徴があることを示唆している。析出硬化を図った HRS35LT と MA5J はりん脱酸銅よりも低い伸びを示すが、40%以上を確保している。

### 2.3 高強度銅管のろう付け後特性

市場で銅管を使用する際は、硬ろう付けによる接合が行われることが多い。また銅管の強度は、管内に内圧を付与した破壊圧力で評価することも多く、ここでは硬ろう付け後の破壊圧力の特性について示す。外径 9.52mm、肉厚 0.8mm の軟質材を用いて整理した。実際に片端を拡管した供試材に別の供試材を差込み、熔融温度範囲が 720~815 のりん銅ろう(JISZ3264, BCuP-3)を用いて手ろう付けを行い、水圧による破壊試験を行った。手ろう付けの時間は 15 秒で統一した。手ろう付け後の破壊圧力を図 3 に、手ろう付け部のミクロ組織を図 4 に示す。また、炉中ろう付けを模擬し、試験炉を用いて 800 で 10 分間加熱した後、破壊圧力試験を行った。炉中ろう付け後の破壊圧力を図 5 に示す。MA5J においては、炉中ろう付けに耐え得る耐熱性を有していないため、試験から除外した。

各高強度銅管のろう付け後の耐圧強度は、析出硬化、

表 1 高強度銅管の化学成分

Table 1 Chemical compositions of high strength copper alloy tubes

Alloy name	Compositions (mass%)					
	Cu	P	Co	Sn	Zn	Ni
MA5J	99.90 min.	0.020 ~0.040	0.040 ~0.055			
KHRT	Bal.	0.015 ~0.040		0.58 ~0.72		
HRS35LT	Bal.	0.046 ~0.062	0.16 ~0.21	0.07 ~0.12	0.02 ~0.10	0.02 ~0.06

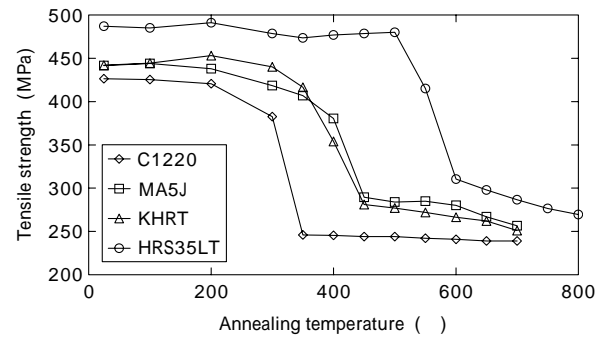


図 1 焼鈍温度と引張強さの関係

Fig. 1 Relationship between annealing temperature and tensile strength

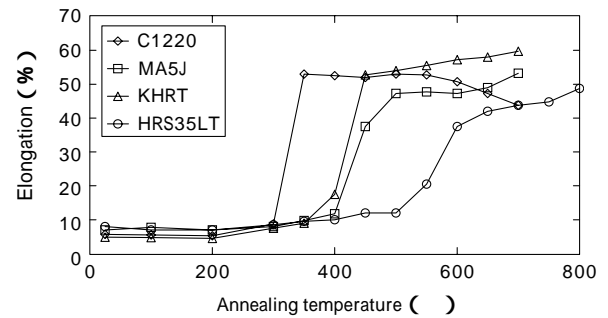


図 2 焼鈍温度と伸びの関係

Fig. 2 Relationship between annealing temperature and elongation

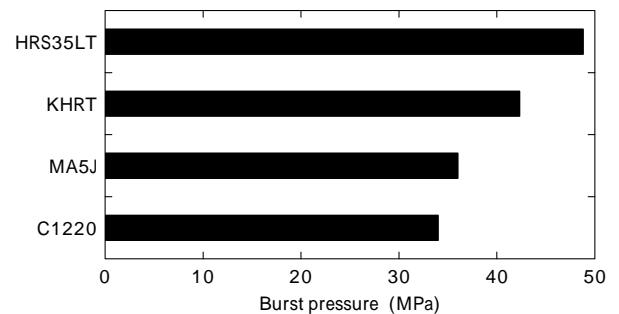


図 3 手ろう付け後の破壊圧力

Fig. 3 Burst pressure after hand brazing

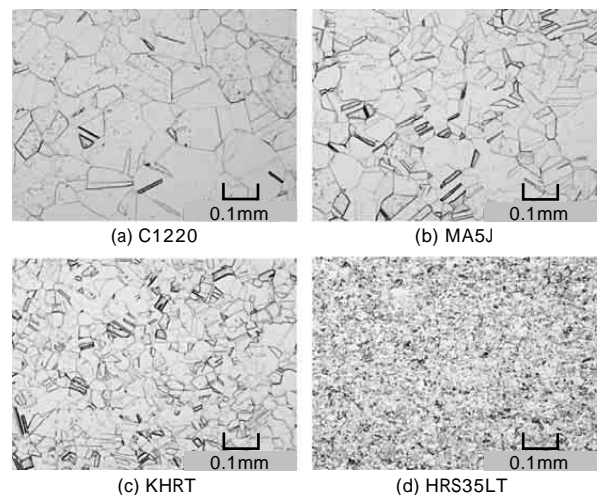


図 4 手ろう付け後のミクロ組織

Fig. 4 Microstructure after hand brazing

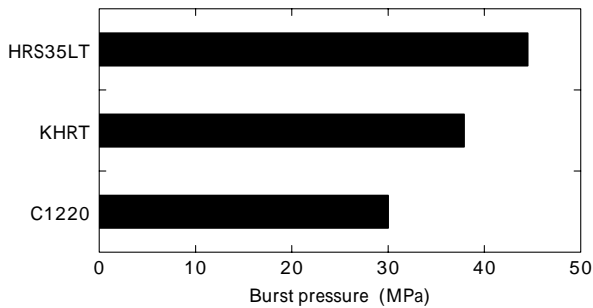


図5 炉中ろう付け後の破壊圧力  
Fig. 5 Burst pressure after brazing in furnace

固溶強化の作用に加えて、析出物のピン止め効果や固溶元素による結晶粒の粗大化抑制により、従来のりん脱酸銅に比べて高い値となっている。そのため高強度銅管では、強度向上分に応じてりん脱銅管よりも薄肉化が図れるなど、その効果は大きい。

#### 2.4 高強度銅管のその他の特性

他の重要な特性である疲労強度においても、各高強度銅管が従来のりん脱酸銅よりも優れることを確認している。配管に使用される銅管は、静的強度に加え疲労強度も加味して肉厚が設定されるため、この点でも薄肉化を可能にする。

また、耐食性についても確認しており、塩水噴霧試験などでりん脱酸銅と同等以上の結果を得ている。

### 3. 高耐食銅管の開発

#### 3.1 高耐食銅管の概要

銅は金や銀に次ぐ貴金属であり、高耐食材料として古くから広く使用されている材料である。しかしながら、特定の環境下においてまれに局部腐食が発生し、早期に貫通・漏洩に至ることがあり問題となる。こうした課題に対応するため、給水・給湯用の建築用銅配管で水質や環境因子により発生する型孔食に強い銅合金管ピコレス(Cu-Sn-Zr-P系)<sup>3)</sup>、ならびに油分の浮遊する環境などで生成する低級カルボン酸により発生する蟻の巣状腐食に強い銅合金管KALT(Cu-Mn-P系)<sup>3)</sup>を開発し、市場で実績を上げている。表2に高耐食銅管の組成範囲を示す。ここでは、これら高耐食性を有する銅合金管製品について解説する。

#### 3.2 耐型孔食銅合金管ピコレス®

型孔食は、水温50~60の温水を通す給湯配管で発生することが多く、pHが6.5以下程度で硫酸イオン(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)が炭酸水素イオン(HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>)よりも多い、残留塩素濃度が高い(0.2mg/L以上の事例報告あり)などの要因が複合的に影響して起る腐食現象であり、早い場合では3~4年以内に腐食が貫通し漏水することがある。

図6に型孔食の発生しやすい地域で1年間実施されたフィールドテスト後の断面観察写真を示す。りん脱酸銅管においては1年の時点で既に深さ約0.15mmの腐食孔が確認されたのに対し、ピコレスは全く腐食していなかった。このようにピコレスは型孔食に対する耐食性に優れ、約10年前に市場に投入されて以来、ピコレスで

表2 高耐食銅管の化学成分

Table 2 Chemical compositions of corrosion resistance copper alloy tubes

Alloy name	Compositions (mass%)				
	Cu	P	Sn	Zr	Mn
PICOLESS	99.55 min.	0.015 ~ 0.040	0.24 ~ 0.30	0.03 ~ 0.05	
KALT	Bal.	0.004 ~ 0.015			0.80 ~ 1.20

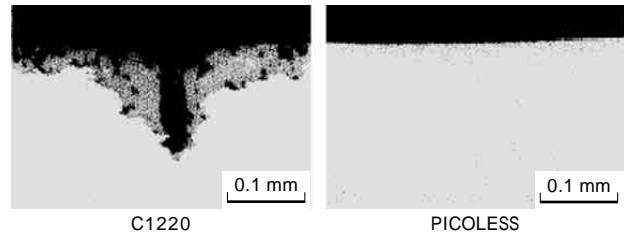


図6 C1220およびピコレスの1年間のフィールドテストにおける内表面断面観察

Fig. 6 Cross section of internal surface in C1220 and PICOLESS® after field test for 1 year

の型孔食の事例は報告されていない。

比較的高温水で発生する型孔食に対し、型孔食は遊離炭酸を多く含む地下水を使用する給水配管(15以下の冷水)でまれに発生することがある。型孔食は型孔食とは影響因子やメカニズムが異なり、型孔食にも対策材となるピコレスG<sup>3)</sup>を市販している。ピコレスGは、影響因子の一つである残留カーボンを低減させ、耐食性を向上させた製品で、販売開始後5年を経過してなお型孔食による腐食漏洩事故の報告はされていない。ピコレスGについては残留炭素低減処理時に内表面に生成される酸化皮膜も、耐食性向上の一定部分を担っていると考えられる。

#### 3.3 耐蟻の巣状腐食銅合金管KALT

蟻の巣状腐食とは、銅管の表面下で微細な腐食孔が3次元的に方向性のない進行をする様子が蟻の巣のように見えるためそのように呼ばれる。蟻の巣状腐食は、わが国においては80年代後半に盛んに研究され、蟻酸や酢酸などの低級カルボン酸によって発生することがわかっている。

蟻酸や酢酸などの低級カルボン酸は、油分の加水分解により生成されたアルコールがさらに酸化することで生成する。蟻の巣状腐食は、例えば、機械加工工場など、潤滑油がふんだんに使用され、オイルミストの浮遊している環境で使用される空調用熱交換器で発生する。

耐蟻の巣状腐食銅合金管KALTは、微量添加されたMnにより低級カルボン酸を含んだ水溶液のpHを効果的に上昇させることで、低級カルボン酸がある程度存在していても蟻の巣状腐食の進行を抑制することができる。

図7に0.5wt%蟻酸水溶液を用いた蟻の巣状腐食促進試験のりん脱酸銅とKALTとの比較結果を示す。りん脱酸銅管では開始1ヶ月後に腐食深さが0.8mmのほぼ全厚に達したのに対し、KALTは腐食の深さ進行速度が格段に遅く、45日目以降腐食深さは約0.3mmからほとんど

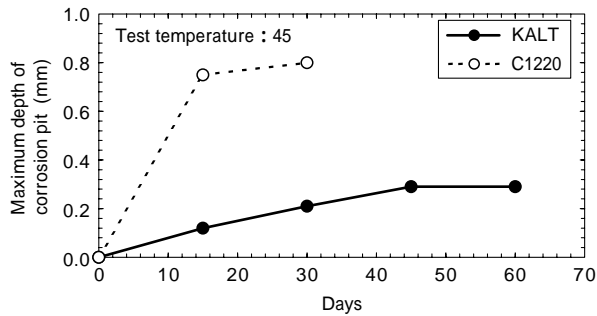


図7 蟻酸雰囲気中における KALT および C1220 の蟻の巣状腐食速度  
Fig. 7 Ant's nest corrosion rate of KALT and C1220 in formic acid atmosphere

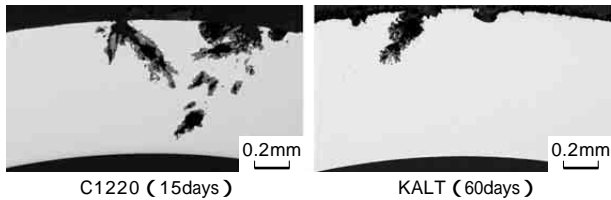


図8 蟻酸雰囲気中における C1220(15日間)及び KALT(60日間)の蟻の巣状腐食断面観察 (腐食試験溶液 0.5vol% 蟻酸水溶液)  
Fig. 8 Cross section of ant's nest corrosion pit exposed to formic acid atmosphere for 15 days in C1220 and 60 days in KALT (corrosive agent : 0.5vol% formic acid)

進まなかった。図8に、蟻の巣状腐食促進試験後の腐食部断面観察写真を示す。

#### 4. 銅合金管の現状と課題

##### 4.1 現在の採用実績

高強度、高耐食銅管の適用対象を表3に、銅合金管の用途別販売比率を図9に示す。販売量は現在、月150～200tであるが、60%以上がエコキュート向けに使用されており、運転圧力の高いCO<sub>2</sub>冷媒用の材料にこれらの高強度銅管が受入れられていることがわかる。

高強度銅管は現在、ルームエアコン用コンプレッサ周辺の一般配管やマフラなどの部材への採用も検討されており、今後拡大が期待される。

高耐食銅管のピコレスは、主に当社が販売している給水給湯用の被覆銅管の素材として使用されている。またKALTは、使用環境の厳しい工場設置のパッケージエアコンなどで使用されている。

##### 4.2 銅合金管の今後の課題

高強度銅管は、MA5Jを除いてJISH3300銅および銅合金の継目無管をはじめ、いずれの規格にも該当しない材料である。今後の課題としては、高強度銅管の普及のため、日本工業規格(JISH3300)や高圧ガス保安法冷凍保安規則関係例示基準への登録など規格化が挙げられる。既に、日本伸銅協会内に高強度継目無銅管標準化調査委員会が発足して活動が開始されている。まず高強度銅管のJIS化、続いて高圧ガス保安法への規格化を目指している。

表3 合金管の適用対象

Table 3 Production and application of copper alloy tubes

Alloy name	Commercial application
MA5J	CO <sub>2</sub> heat exchanger Air cooled heat exchanger for chiller
KHRT	CO <sub>2</sub> heat exchanger Return-bend
HRS35LT	CO <sub>2</sub> heat exchanger Muffler for room air-conditioner
PICOLESS	Water & hot water piping Unitbath plumbing
KALT	Heavy duty ACR heat exchanger

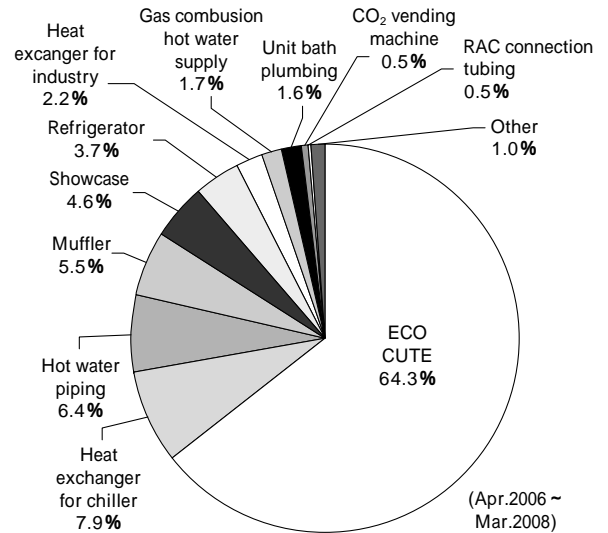


図9 用途別販売比率

Fig. 9 Sales records of high strength copper tube

むすび= 冷凍空調業界などの市場環境の変化により、これまでになく高強度・高耐食銅管を受入れる機運が高まっている。これまでりん脱酸銅管のみが使用されていた冷凍空調業界でも、新しい材料を採用していこうという動きが急速に高まりつつある。

今後、高強度・高耐食銅管が、冷凍空調機器における次世代型製品の素材として大きく発展していくことを期待したい。

##### 参考文献

- 1) 渡辺雅人：銅と銅合金，Vol.47(2008) pp.7-10.
- 2) 須藤雄一郎ほか：伸銅技術研究会誌，Vol.39(2000) pp.113-120.
- 3) 白井 崇ほか：伸銅技術研究会誌，Vol.43(2004) pp.302-306.
- 4) 白井 崇ほか：R&D 神戸製鋼技報，Vol.54, No.1(2004) pp.78-82.
- 5) 田中真次ほか：伸銅技術研究会誌，Vol.39(2000) pp.143-149.
- 6) 長 俊之ほか：伸銅技術研究会誌，Vol.37(1997) pp.157-161.
- 7) 宮藤元久ほか：伸銅技術研究会誌，Vol.34(1995) pp.159-167.
- 8) 細木哲郎ほか：銅と銅合金，Vol.45(2006) pp.168-173.