

論文

Cu-Ni-P 合金の時効析出挙動と機械的性質*

玉川 博一**, 永井 健史***, 浅野 峰生***

Precipitation Behavior and Mechanical Properties of Cu-Ni-P Alloy*

Hirokazu Tamagawa**, Takeshi Nagai*** and Mineo Asano***

Since 2000, development of high-strength copper for reducing the wall thickness of heat exchanger tube has been carried out due to the price increase of copper metal. Characteristics required for high-strength copper includes mechanical strength, workability and corrosive durability. Most of all, strength after the heating for brazing is the major factor on which wall thickness of a copper tube depends. Heating a copper tube with temperature exceeding 1050 K for brazing using a hard solder typically causes significant reduction of the strength due to larger crystal grains and re-formation of solid solution of precipitate. Development of the copper alloy with high strength after heating for brazing is demanded since the wall thickness of copper tube is determined by the material strength after this significant strength reduction. This literature describes about the research of the mechanical property of Cu-Ni-P alloy after the heating for brazing. Cu-Ni-P alloy shows great increase in strength during the cooling process after the heating for brazing due to Ni₂P precipitation in size of 5 to 10 nm. While the tensile strength after typical aging treatment is 295 MPa, it increased to 357 MPa after further treatment of brazing heating, which means that the increase of 62 MPa is caused by the brazing heating. This significant increase of the strength can be achieved by holding temperature at vicinity of 773 K for around 100 seconds in the process of cooling after brazing. Therefore, sufficient strength can be achieved in a typical radiative cooling in the manufacturing of thermal exchangers. It can be expected that Cu-Ni-P alloy contributes to drastic reduction of the wall thickness of copper tubes.

Keywords: Cu-Ni-P alloy, high strength copper tubes, brazing, Ni₂P precipitation

1. 緒言

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、耐食性などが挙げられ、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. 1に示す。素材メーカーにおいて銅管を製造する工程およ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。熱交換器の組

立工程で実施されるろう付加熱では、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、析出物の再固溶などにより強度が低下する。そのため、ろう付加熱後に高強度となる銅合金の開発が求められている。

銅合金における耐熱性向上の研究は、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¹⁾。C1862は、1050 Kを超えるろう付加熱後も高い強度を維持する。これは、粒内および粒界に微細析出させたCo₂P析出物がろう付加熱後も消滅あるいは粗大化もせずに残存するため

* 本稿の主要部分は、銅と銅合金, 55 (2016), 17-21に掲載。

The main part of this paper has been published in Journal of Japan Institute of Copper, 55 (2016), 17-21.

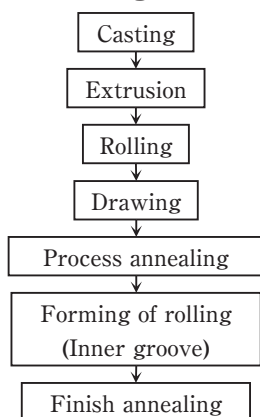
** (株)UACJ銅管 技術管理部

Technology & Quality Assurance Department, UACJ Copper Tube Corporation

*** (株)UACJ 技術開発研究所 第六研究部

No. 6 Research Department, Research & Development Division, UACJ Corporation

Production of inner grooved copper tube



Production of heat exchanger

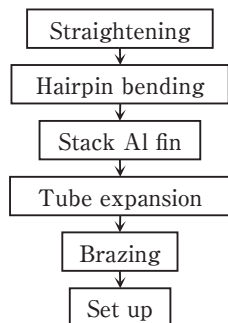


Fig. 1 The manufacturing process of the heat exchanger.

ある²⁾。また、 Co_2P 析出物以外にも、 Fe-P 系³⁾などが耐熱性に優れるP系析出物として報告されている。

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、ろう付加熱における時効析出挙動と機械的性質の関係を調査した。

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。作製したインゴットを外削後、Fig. 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%)および中間焼鈍(温度1173 K、時間10 s、水冷)を行い、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の仕上焼鈍を行い、ろう付加熱を想定した1123 Kで30 sの熱処理を行った。この時、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%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とした。

仕上焼鈍後およびろう付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に準拠して行った。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(以後、TEM)を用いた。

3. 実験結果および考察

3.1 仕上焼鈍材の機械的性質とろう付加熱による強度変化

Fig. 2にCu-Ni-P合金およ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。

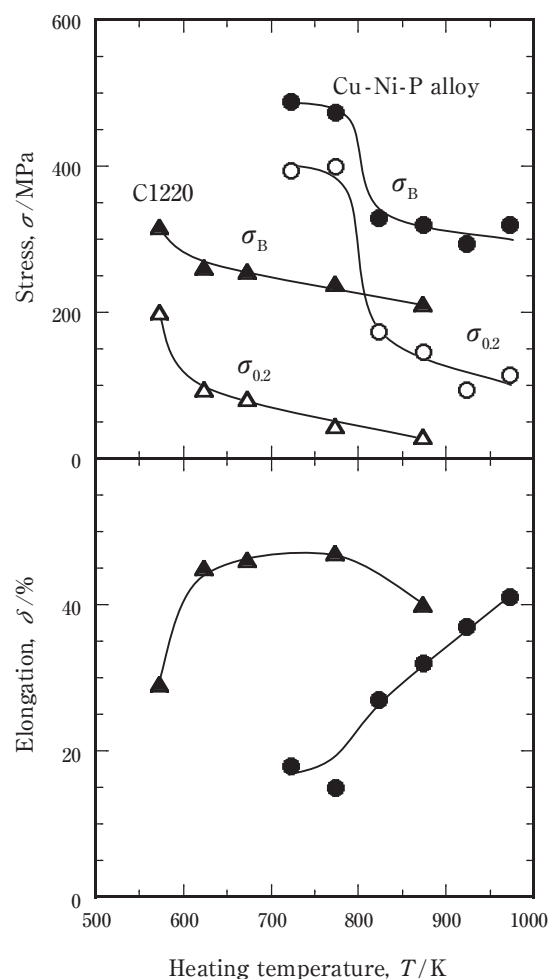


Fig. 2 Softening characteristics of the samples.

Fig. 3に仕上焼鈍後およびろう付加熱を模擬して1123 Kで30 sの熱処理を行った後の引張特性を示す。ろう付模擬加熱後の引張強さは、りん脱酸銅で212 MPaであり、ろう付模擬加熱前よりも27 MPa低下したことに對し、Cu-Ni-P合金では、357 MPaを示し、ろう付模擬加熱前よりも62 MPa上昇した。

Fig. 4に各供試材の仕上焼鈍後およびろう付模擬加熱後の光学顕微鏡組織を示す。Cu-Ni-P合金とC1220とに結晶粒径の差異は認められなかった。すなわち、Cu-Ni-P合金は、NiやPの添加による結晶粒微細化効果はなく、ろう付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。

Fig. 5にCu-Ni-P合金の各工程における導電率を示

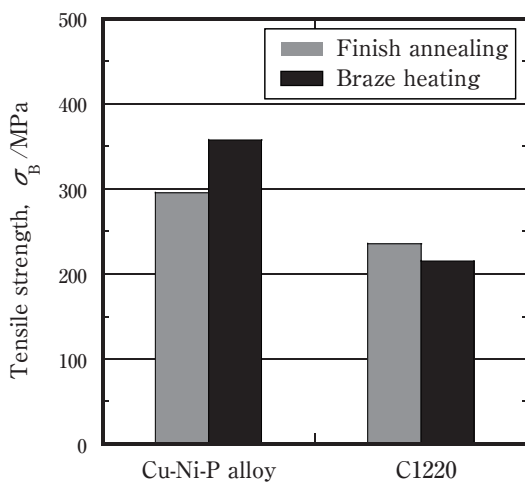


Fig. 3 Distribution of secondary particles on the cross sections of the specimens before annealing.

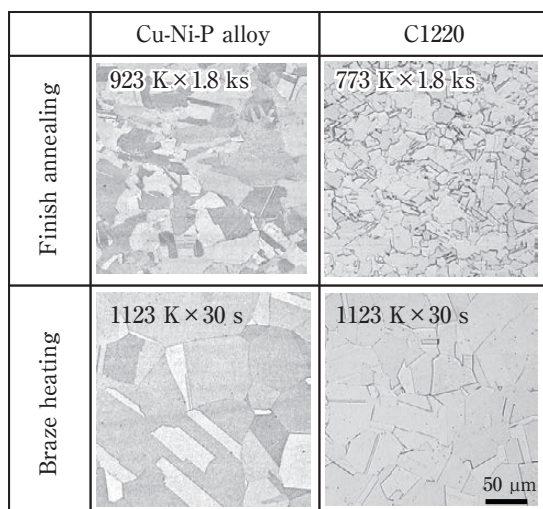


Fig. 4 Optical microstructure of the samples before and after the heat treatment which simulated the brazing at 1123 K for 30 s.

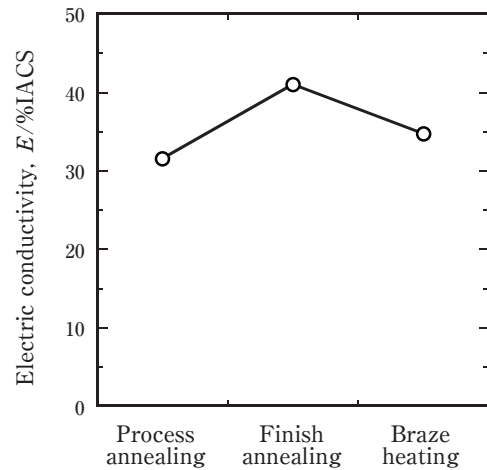


Fig. 5 Change in electric conductivity in the working process.

す。中間焼鈍後と比較して、仕上焼鈍後は約10%IACS、ろう付模擬加熱後は約5%IACS高い値を示した。このことから、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. 6およびFig. 7にCu-Ni-P合金の仕上焼鈍後およびろう付模擬加熱後のTEM像をそれぞれ示す。仕上焼鈍後は、20 ~ 100 nm程度の粗大析出物および5 ~ 10 nm程度の微細析出物の2種類が結晶粒内およ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行った結果、粗大析出物は正方晶の β -Ni₁₂P₅、微細析出物は六方晶のNi₂Pであった。一方、ろう付模擬加熱後は、5 ~ 10 nm程度の析出物のみが結晶粒内および粒界に微細分散している様子が観察され、六方晶のNi₂Pと確認された。

以上の結果、仕上焼鈍後では、微細なNi₂P析出物および粗大な β -Ni₁₂P₅析出物が存在することで、高い強度と高い延性を両立し、良好な塑性加工性が期待された。また、ろう付加熱後では、微細なNi₂P析出物のみ存在することで、一般的なろう付加熱後の強度低下現象が起こらず、60 MPa以上の強度上昇が図れたものと推測された。

3.2. ろう付加熱における冷却条件の影響

前項で述べたようにCu-Ni-P合金は、ろう付加熱のような1050 Kを越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、Ni₂P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⁴⁾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

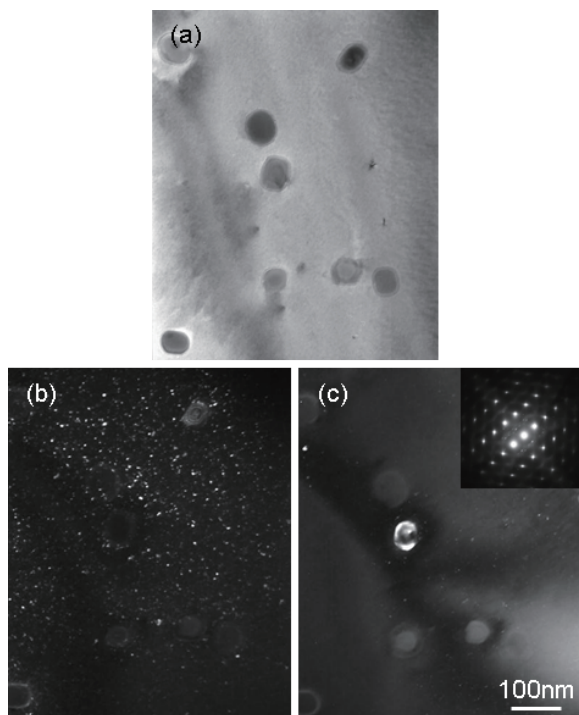


Fig. 6 TEM images of Cu-Ni-P alloy after the finish annealing at 923 K. (a) bright field image, (b) dark-field image of fine precipitates and (c) dark-field image of coarse precipitates.

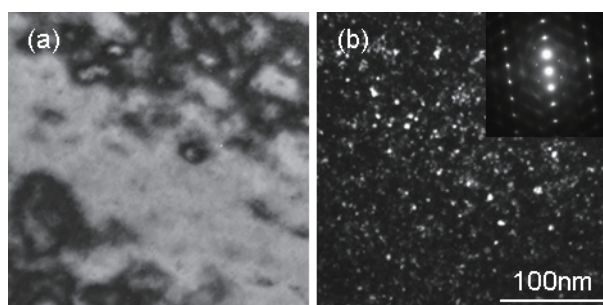


Fig. 7 TEM images of Cu-Ni-P alloy after the heat treatment which simulated the brazing at 1123 K. (a) bright field image and (b) dark-field image of fine precipitates.

れていない。同文献の試験条件に着目すると、供試材の形状の違いから、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行った。

Fig. 8および**Fig. 9**に1123 Kで30 sのろう付模擬加熱を行った後の冷却速度とビッカース硬さおよび導電率の関係を示す。ろう付模擬加熱後の冷却速度が低くなるにつれて、ビッカース硬さが上昇する傾向を示した。導電率においても同様に、冷却速度の減少に伴い導電率が上昇する傾向を示した。すなわち、仕上焼鈍で観察された析出物は、1123 Kのろう付模擬加熱によ

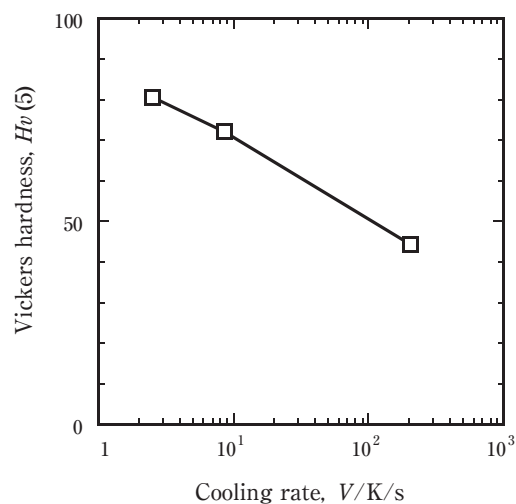


Fig. 8 Relationship of the cooling rate and the Vickers hardness, in the cooling process from 1123 K.

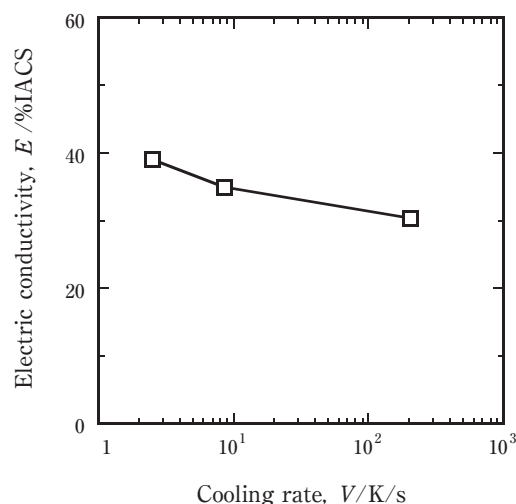


Fig. 9 Relationship of the cooling rate and the electric conductivity, in the cooling process from 1123 K.

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. 10および**Fig. 11**にろう付模擬加熱として1123 Kで30 sの熱処理を行った後、573～873 Kの所定の温度で保持した際の時効硬化特性およ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現象が確認され始め、773 Kでは、100 s程度で最高高度まで達した。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

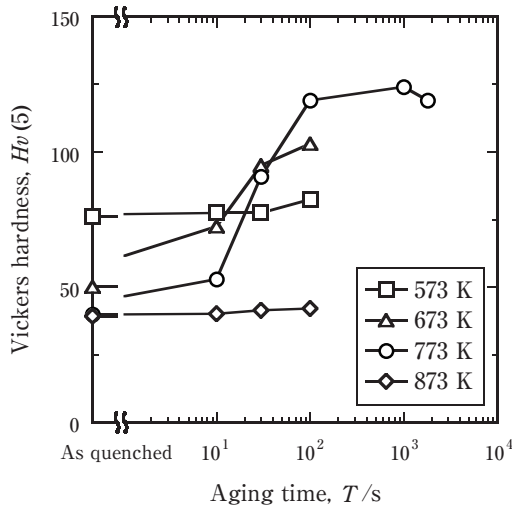


Fig. 10 Age hardening curve in the cooling process from 1123 K.

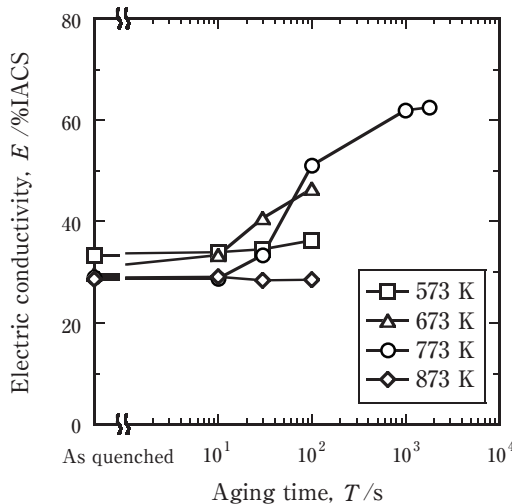


Fig. 11 Change in electric conductivity in the cooling process from 1123 K.

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、ろう付加熱を行うことで、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Ni₂P析出物の他に同寄与度の低い粗大なβ-Ni₁₂P₅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工程では短い時間）を与えることで、結晶粒は100 μm程度まで粗大化していくものの、化合物の再編成が生じ微細なNi₂P析出物が再析出する。この微細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⁵⁾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、100 min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、高温からの冷却過程であることから、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るが、詳細な検討は今後の課題である。

4. まとめ

- (1) Cu-Ni-P合金は、1050 Kを超えるろう付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) 上記現象は、ろう付加熱の冷却過程で微細分散した5～10 nm程度のNi₂P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Ni₂Pの微細析出は、773 Kで100 s程度と短時間で生じ、伝熱管のろう付加熱において一般的に行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、ろう付加熱後の強度特性によらず寸法設計可能となることが期待された。

謝 辞

本研究のTEM観察では、富山大学 松田健二教授にご協力を賜りました。ここに感謝申し上げます。

参考文献

- 1) 田中真次, 安田健一, 外薮 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) 土井俊雄:日本金属学会誌, **27** (1963), 454-459.
- 5) 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.



玉川 博一 (Hirokazu Tamagawa)
(株)UACJ 銅管 技術管理部



永井 健史 (Takeshi Nagai)
(株)UACJ 技術開発研究所 第六研究部



浅野 峰生 (Mineo Asano)
(株)UACJ 技術開発研究所 第六研究部