



Cu-0.93 mass%Ni-0.24 mass%P合金の機械的特性に及ぼす熱処理の影響

メタデータ	言語: jpn 出版者: 日本伸銅協会 公開日: 2020-01-22 キーワード (Ja): キーワード (En): alternative heat-exchanger tube material, Cu-Ni-P alloy, isothermal ageing, precipitation-hardening, brazing 作成者: 稲垣, 達, 安藤, 哲也, 河野, 浩三 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10258/00010098

[論文]

Cu-0.93 mass%Ni-0.24 mass%P 合金の機械的特性に及ぼす
熱処理の影響

室蘭工業大学大学院 工学研究科 生産システム工学系専攻 大学院生
室蘭工業大学大学院 工学研究科 もの創造系領域 准教授・博士(工学)
株式会社UACJ R & Dセンター 第二研究部 主査

稲垣 達
安藤 哲也*
河野 浩三

The Effect of Heat Treatment on Mechanical Properties of
Cu-0.93 mass%Ni-0.24 mass%P Alloy

Division of Production Systems Engineering, Muroran Institute of Technology, Graduate Student
College of Design and Manufacturing Technology, Muroran Institute of Technology, Associate Professor Dr. Eng.
No.2 Research Department, Research & Development Center, UACJ Corporation, Manager

Wataru Inagaki
Tetsuya Ando
Kozo Kawano

(Received March 1, 2019 ; Accepted March 28, 2019)

Cu-Ni-P alloys are the typical precipitation-hardening material. Thus, Cu-Ni-P alloys are expected to apply alternative materials for heat-exchanger tubes. Therefore, it was investigated that the effect of isothermal artificial aging and the heat-treatment simulated brazing on mechanical properties of Cu-Ni-P alloy in this study. From Vickers hardness test for each artificial aging time, the peak hardness after aging for 10.8 ks achieved at approximately 130 HV. Furthermore, tensile strength of the peak hardness specimen was shown approximately 250 MPa, which was approximately 60 MPa higher than the specimen as solution heat treated. The nominal strain till fracture with isothermal artificial aging was almost equal to the specimen as solution heat treated. These results suggest saving energy in production process for heat exchangers. Spherical or circular precipitates with 5-10 nm diameters were observed in a material which exhibited the peak hardness by transmission electron microscopy. Furthermore, the hardness of specimen as heat-treatment simulated brazing after solution heat treated was shown approximately 105 HV. The peak hardness and tensile strength of the specimen as performed aged at 498 K for 43.2 ks following with the heat-treatment simulated brazing achieved at approximately 140 HV and 260 MPa, respectively. From these results, it is expected the application to higher-strength tube for heat-exchanger after brazing in a furnace.

Keywords: alternative heat-exchanger tube material, Cu-Ni-P alloy, isothermal ageing, precipitation-hardening, brazing

1. 緒言

近年、エアコンや給湯器の普及、銅地金の価格高騰や、世界的な環境保全意識の高まりを受け、熱交換器用配管は、より高い材料特性が求められている。この要求を達成するため、軽量、高い強度と高い延性とを併せもち、低コストで製造可能な種々の高強度銅合金が開発され、JIS H3300に登録された^{1)~3)}。熱交換器用配管材には、

材料強度だけでなく良好な加工性、耐食性も要求されている。さらに、製造工程におけるろう付け処理によって、材料強度が低下することも懸念されており、その組み立て工程における材料組織の制御も重要になっている。

野村ら⁴⁾は、Cu-Ni-P合金に723 K、36 ksの等温時効処理を行なうことで、最大硬さ110 HV、引張強さ260 MPaを達成している。さらに、50%の圧延を加えることで、最大硬さに達するまでの時効時間を3.6 ksにまで短縮できることを報告した。玉川ら⁵⁾は、ろう付けを模した熱処理を行なうことで、引張強さが357 MPaに達すること

* 〒050-8585 北海道室蘭市水元町27-1
Tel : 0143-46-5647 Fax : 0143-46-5601
E-mail : ando@mmm.muroran-it.ac.jp

を報告した。さらにその後、773 K、100 sの等温時効処理を行なうことで、最大硬さ約125 HVを達成し、ろう付けによる強度上昇を報告した。以上のように、Cu-Ni-P合金の熱交換器用銅管への代替可能性を示す報告はあるが、その数は少なく、ろう付けによる強度低下を抑制するために必要な析出機構に関する調査も少ない。本研究では、従来の報告よりも低い温度で行なう等温時効処理や、ろう付けを模擬した熱処理を行なうことにより、Cu-0.93 mass%Ni-0.24 mass%P合金の機械的特性、析出機構に与える影響を調査した。

2. 実験方法

Cu-0.93 mass%Ni-0.24 mass%P合金を用いて、1173 Kで熱間押出しを行ない、その後、圧下率95%で冷間圧延、および引き抜き加工することで薄肉管を作成した。その後、1123 Kで1.8 ksの溶体化処理を行ない、直ちに水焼き入れした。溶体化処理後、示差走査熱量計 (DSC : differential scanning calorimetry) による測定結果をもとに、油浴を用いて498 Kで等温時効処理行なった。また、硬ろう付けを模擬した熱処理が機械的特性に与える影響を調査するため、溶体化処理後、塩浴炉を用い、1123 Kで30 sのろう付け模擬熱処理を行なった後、前記と同一温度で温時効処理を行なった。熱処理条件をTable 1に示した。DSC測定には、Hitachi DSC-7000Xを用いた。作成した試料の機械的特性をマイクロビッカース硬さ試験および、引張試験により調査した。硬さ試験は、Future-Tech FM-700を用い0.049 N、10 sの試験を行なった。引張試験は、SHIMADZU EZ GraphによりJIS 12号試験片を用い、JIS Z2241に従い室温で実施した。また、透過型電子顕微鏡 (TEM : transmission electron microscope) 観察により組織観察を行った。TEM観察は、JOEL JEM-2100Fを用い、加速電圧200 kVで行なった。TEM観察用試料は、30%硝酸メタノール溶液を用い、Struers Tenupolによりツイングジェット電解研磨法で作製した。

3. 結果及び考察

3.1 示差走査熱量測定

昇温速度0.17 K/sで、300~700 Kの範囲でDSC測定を行なった結果をFig. 1に示す。発熱ピークの発生位置

Table 1 Heat treatment condition for each samples.

Sample number	heat treatment
A	solution heat-treating (sht)
B	sht + aging for 10.8 ks
C	sht + brazing
D	sht + brazing + aging for 43.2 ks
E	sht + aging for 10.8 ks + brazing

を矢印で示すが、溶体化直後の試料 (試料A) では、従来報告^{4) 5)}がある時効処理温度に近い約630 Kに加え、約498 Kにも発熱ピークが見られた。この結果より、従来報告のない498 Kで時効処理を行なった。時効処理後の試料 (試料B) では、約498 Kに発熱ピークが消失したことから、この温度における等温時効により時効析出が促進されたことが示唆された。

3.2 機械的性質

3.2.1 等温時効処理の影響

試料Aを用い、498 K、345 ksまで時効処理を行った結果、得られた時効硬化曲線をFig. 2に示す。時効処理開始直後から硬さは上昇し始め、10.8 ksで最大硬さ約130 HVを達成した (試料B)。この結果は、従来の研究^{4) 5)}で報告されている最大硬さよりも高い値となった。また、試料A、Bを用い行った引張り試験の結果をFig. 3に示す。ピーク時効処理した試料Bの引張強さは約250 MPaを示し、溶体化処理した試料Aの引張強さに比べ約60 MPa高い値となった。また、試料A、Bの破断伸びは等温時効処理の有無に関わらず変化しなかった。

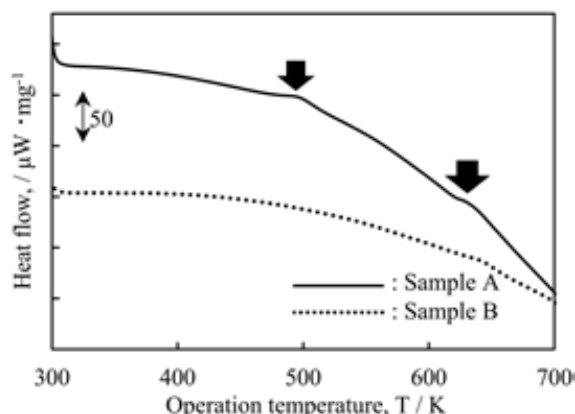


Fig. 1 The DSC thermogram of sample A and B, heating rate at 0.17 K/s.

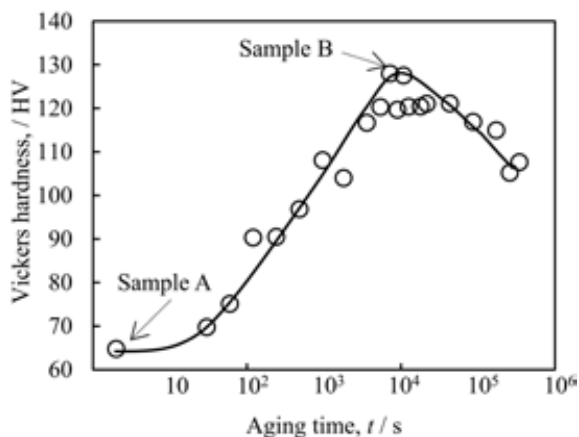


Fig. 2 Vickers hardness curves of the sample A aged at 498 K.

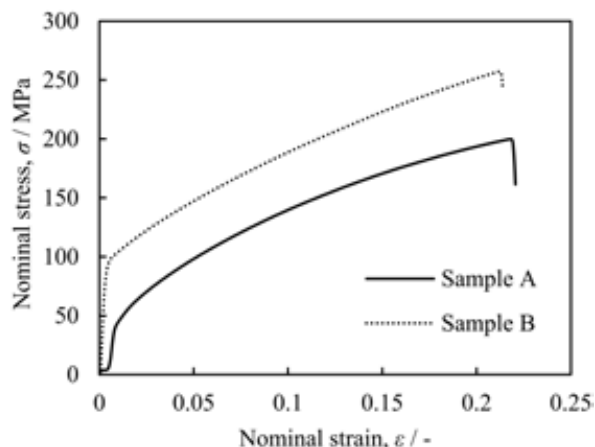


Fig. 3 The nominal stress versus nominal strain curves of sample A and B.

3.2.2 硬ろう付け模擬熱処理の影響

硬ろう付け模擬熱処理後の時効硬化曲線を Fig. 4 に示す。硬ろう付け模擬熱処理後の試料Cは約100 HVの硬さを示し、試料Aに比べ約40 HV高い値となった。従来の研究報告⁵⁾で、硬ろう付け模擬熱処理後の空冷過程において、時効析出が進行することが報告されており、この結果についても、同様の現象が起こっていると考えられる。また、試料Cを用いて時効処理を行なった結果、43.2 ksで140 HVの最大硬さを達成した(試料D)。試料Dは、試料Bに比べ、最大硬さは約10 HV高い値を示したが、最大硬さに至る時効時間は43.2 ksと増加した。これは硬ろう付け模擬熱処理後の空冷過程における時効析出と、その後の等温時効処理で異なる析出物が形成されたためだと考えられる。Fig. 1のDSC測定の結果から、試料Aには2つのピークが確認された。硬ろう付け模擬熱処理後の空冷過程では、約630 Kのピークにおける析出が進行し、その後の等温時効処理では、溶質原子が欠乏したため約498 Kにおける時効析出の進行が鈍化され、最大硬さに至る時効時間が増加したと考えられる。試料Bを用いて硬ろう付け模擬熱処理を行なった結果、硬さは約105 HVを示した(試料E)。この結果は、硬ろう付け模擬熱処理後の空冷過程において析出物が過時効域にまで達したためと考えられる。

硬ろう付け模擬熱処理後試料の引張試験結果を Fig. 5 に示す。試料C、D、Eの引張強さは、それぞれ約220、260、240 MPaを示した。また、試料CからDにかけて時効析出の進行に伴う強度の上昇とともに、破断伸びの増加が確認された。本研究における時効処理は、従来報告されている研究に比べ、約200 K低い温度で行なわれている。一方、時効処理による機械的向上は、従来の報告と同等以上の結果が示された。以上の結果から、製造工程における消費エネルギーの削減が示唆される。

3.3 組織観察

試料Bを用いて行なったTEM観察の結果を Fig. 6 に示す。(a) 明視野像、(b) 暗視野像、(c) 制限視野回折

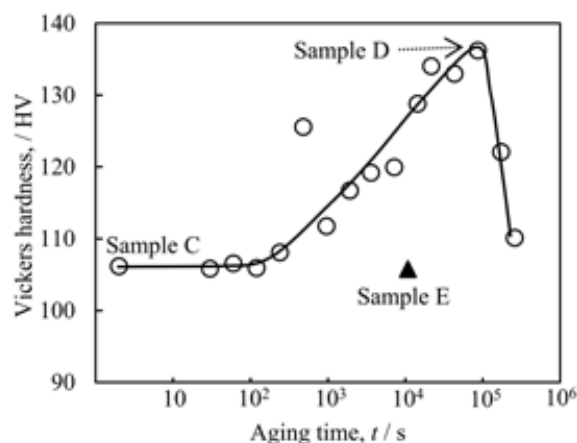


Fig. 4 Vickers hardness curves of the sample C aged at 498 K.

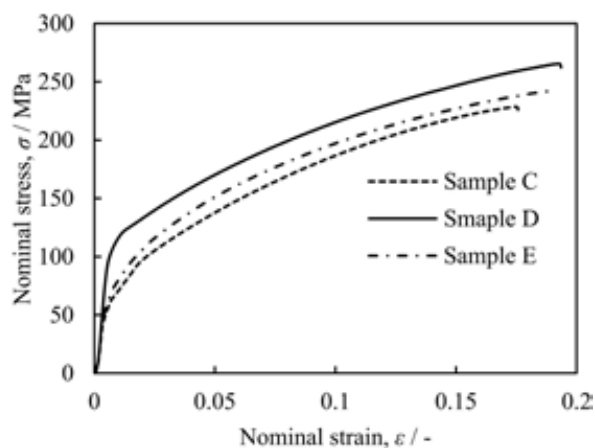


Fig. 5 The nominal stress versus nominal strain curves of sample C, D and E, respectively.

像となっており、入射電子線方向は[011]に平行な方向である。さらに(d)は入射電子線方向は[100]に平行な方向から得られた制限視野回折像である。Fig. 6 (b)より、直径約5~10 nmの球状または板状析出物の存在が確認された。またFig. 6 (c)、(d)より、これら析出物に由来すると考えられる回折スポットが確認された。Murayama et al.⁶⁾は、Cu-1.5 mass%Ni-0.32 mass%P合金を673 Kで時効処理することにより、直径10 nm程度の斑点状化合物が析出し、その析出物の組成はNi₁₂P₅であると報告した。その形態ならびに回折パターン類似であることを考慮すると、498 Kの時効処理により形成されたこの析出物は、Ni₁₂P₅であると考えられた。

4. 結言

従来報告のある温度より低い温度で行なう等温時効処理、及び硬ろう付けを模擬した熱処理がCu-0.93 mass%Ni-0.24 mass%P合金の機械的特性に与える影響を調査した。溶体化処理後に、498 Kで10.8 ksの等温時効処理を行なうことで、最大硬さは約130 HV、引張強さは約

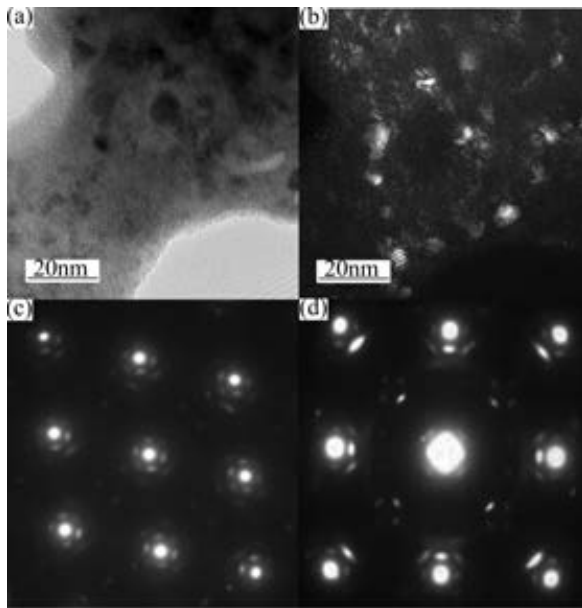


Fig. 6 Transmission electron microscope images of sample B: (a) the bright-field image parallel to the (011), (b) the dark-field image at the same position as in (a), (c) and (d) $[011]_m$ and $[100]_m$ selected area diffraction patterns corresponding to copper and precipitates, respectively.

250 MPaを達成した。さらに、1123 K、30 sの硬ろう付け模擬熱処理を行なった後、498 Kで43.2 ksの等温時効処理を行なうことで最大硬さ約140 HV、引張強さ約260 MPaを達成した。以上の結果から、約498 Kという比較的低温における等温時効処理により、機械的特性の向上が可能であることを確認した。また、硬ろう付け後に同一温度で等温時効することにより、さらなる高強度化が達成できることを確認した。

参考文献

- 1) 田中真次, 安田健一, 外薮孝, 大石恵一郎: 日本伸銅技術研究会誌, **39** (2000), 143-149.
- 2) 渡辺雅人: 銅と銅合金, **47** (2008), 7-10.
- 3) T. Ando, H. Tamagawa and I. Shoji: Trans. JIEP, **3** (2010), 14-17.
- 4) 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.
- 5) 玉川博一, 永井健史, 浅野峰生: 銅と銅合金, **55** (2016), 287-330.
- 6) M. Murayama, A. Belyakov, T. Hara, Y. Sakai and K. Tsuzaki: J. Elec. Mat., **35** (2006), 1787-1792.