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

玉川博一¹⁾*, 金森康二²⁾, 河野浩三²⁾, 京 良彦²⁾, 大谷良行²⁾

¹⁾ 株式会社 UACJ 銅管

²⁾ 株式会社 UACJ

Effect of P Contents and Tube-shape on Stress Corrosion Cracks in Hair-pin Bending Copper Tube

Hirokazu Tamagawa¹⁾*, Koji Kanamori²⁾, Kozo Kawano²⁾, Yoshihiko Kyo²⁾ and Yoshiyuki Oya²⁾

¹⁾ UACJ Copper Tube Corporation

²⁾ UACJ Corporation

*責任著者 (Corresponding Author) 〒441-1295 豊川市大木町新道100(100 Shinmichi, Oogi-cho, Toyokawa, 441-1295, Japan)
E-mail: tamagawa-hirokazu@uct.uacj-group.com

The susceptibility of copper to stress corrosion cracking is increased by the addition of Zn, P, As, Sb, Si and other elements. Among these, P, As and Sb can lead to substantial increases even when present in extremely small amounts. P is an important additive element used in copper tubes, recently found to enhance resistance to ant-nest corrosion in Cu-P alloys with concentrations increased 10-fold. The problem of stress corrosion cracking in copper heat transfer tubes, typically used in air conditioner heat exchangers, is known rarely phenomenon. But its relationship to high-phosphorus alloys is not yet understood. In this study, the relationship between high-phosphorus copper tubes and stress corrosion cracking was analyzed by investigating the effects of P concentration and tube-shape on stress corrosion cracking in hair-pin bending copper tube.

We confirm that alloys with small amounts of added P (0.027%) were prone to grain boundary corrosion. However, no clear difference in the degree of corrosion progression between Cu-0.027%P and Cu-0.38%P alloys was observed. While the segregation of P to grain boundaries in high-P alloys is a clear cause for concern, no segregation was observed in alloys with concentrations from 0.02% to 0.4% in our FE-EPMA analysis. We conclude that residual stress in hairpin bent copper tubes is a rare phenomenon. Similar results were found for thin-walled copper tubes. But the stress corrosion cracking in Cu-P alloys tended to occur when there were abnormalities in the bending process. As the shape of hairpin bent tubes became non-uniform, stress concentrated around local area, resulting in residual stress and stress corrosion cracking.

In summary, it was found that while shape defects in hairpin bending process reduce the resistance to stress corrosion cracking in Cu-P alloy tubes, variations in P concentration from 0.02 – 0.4% produced no significant effect on stress corrosion cracking.

Key words : Cu-P Alloy, copper tube, stress corrosion cracking, hairpin bending, wall thickness.

1. 緒 言

空調機用熱交換器では、伝熱管としてりん脱酸銅管 (JIS H3300 C1220, Cu-0.015~0.040%P) が使用されており、蟻の巣状腐食が生じることが問題となっている。近年、その対策として、多量の P を添加した合金 (Cu-0.2~0.4%P) が開発され、防食メカニズムの解明など理論的な研究が行われている^{1),2)}。ところで、銅材料における応力腐食割れ (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 感受性が増大することが知られている³⁾。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。永田ら⁴⁾は、Cu-P 合金の SCC について研究を行っており、P 濃度が 0.02% 程度までは、P 濃度の増加により SCC 感受性が増大する傾向を示すが、0.02% 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。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。

本研究では、Cu-0.2~0.4%P 合金管のヘアピン曲げ部の SCC について、残留応力の観点から調査を行った。ヘアピン曲げを行った銅管において 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。

2. 実験方法

供試材には、P濃度を0, 0.027, 0.23, 0.32, 0.38%と変化させた銅管を用いた。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900℃での熱間押出、総断面積減少率96%の圧延及び抽伸を行うことで直径9.52 mm、肉厚0.40 mmに加工し、500℃×15 minの軟化処理を還元性ガス雰囲気下で行うことで得た。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に抽伸したも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、腐食試験サンプルとした。なお、ヘアピン曲げ加工は、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 50916⁵⁾に準拠して行った。同規格では、30%NaOH水溶液によりpH10(液温:22℃)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、その外径よりも約0.1 mm大きい穴を開けた厚さ3 mmのテフロン板に差し込み、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、銅管サンプルは、NH₄Cl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約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30℃一定とし、試験期間は168 hとした。

腐食試験した銅管について、腐食生成物除去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%希硫酸を用いた。粒界腐食の程度を調査するため、断面組織観察を行った。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行った。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)を用いてライン分析を行った。

3. 結果および考察

3.1 P濃度の影響

Fig. 1に直径9.52 mmの銅管を曲げ半径13 mmでヘアピン曲げした場合の腐食試験後の外観、酸洗浄後の外観、曲げははじめから45°方向(Fig. 2参照)での円周断面観察結果をそれぞれ示す。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%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。

Fig. 2 Copper tube profiles after hairpin bending for different mandrel positions.

Fig. 1 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.

3.2 ヘアピン曲げ形状の影響

Fig. 2 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とき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、銅管が扁平していることが分かる。Fig. 3 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. 2 の直線部である。Cu-0.32%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%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. 4 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。

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. 5 に正常なヘアピン曲げを行った場合の銅管肉厚と SCC

Fig. 4 Cross-sectional photograph of Cu-0.32%P alloy tube after hairpin bending for backward mandrel position. Enlarged picture of Cu-0.32%P alloy in Fig. 3 confirms SCC.

Fig. 3 Effect on stress corrosion cracking due to change in mandrel position. Stress corrosion cracking was observed in the circled region.

Fig. 5 Relationship between wall thickness and stress corrosion cracking in copper tubes with normal hairpin bending. Mandrel in optimal position. Stress corrosion cracking was observed in the circled region.

の関係について示す。Cu-0.32%P管で肉厚を0.27 mmとした場合に SCC が生じた。Fig. 6 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. 7 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. 8 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ほうが 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）ことで局部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% 添加したことで SCC 感受性が高まるものの、P 濃度範囲 0.027~0.38% での SCC 感受性の差異は軽微であった。

3.4 高濃度 P 添加合金の SCC

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ほうが 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% での感受性の差異は軽微であることを示した。

Fig. 6 Cross-sectional photograph of Cu-0.32%P alloy tube with wall thickness 0.27 mm. Enlarged picture of Cu-0.32%P alloy in Fig. 5 confirms SCC.

銅の SCC に及ぼす P 添加の影響は、添加量 0.005% 以上で SCC 感受性が認められ、また、0.028~0.46% で SCC 感受性が特に高まることが知られている³⁾。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⁴⁾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. 9 に Cu-0.027%P 管及び Cu-0.38%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ないことが影響すると考えられた。

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

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

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

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

Fig. 8 Cross-sectional photograph. Enlarged picture of Cu-P alloy in Fig. 7 confirms SCC.

	0 %P	0.027 %P	0.23 %P	0.32 %P	0.38 %P
t=0.40 mm					
t=0.34mm					
t=0.27mm					

Fig. 7 Relationship between wall thickness and stress corrosion cracking in copper tubes with abnormal hairpin bending. Mandrel position is offset 4 mm. Stress corrosion cracking was observed in the circled region.

Fig. 9 P distribution in Cu-P alloys using FE-EPMA.

4. 結 論

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% 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% 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、局部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% 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ないこと、P 濃度の高低よりも銅管の肉厚やヘアピン曲げ精度のほうが SCC 感受性への影響度が高いものと考えられた。

参 考 文 献

- 1) K. Kawano, S. Suzuki, K. Kanamori, H. Tamagawa, Y. Kyo and Y. Oya, *Copper and Copper Alloy*, **55**, p. 140 (2016).
- 2) Y. Kyo, Y. Oya, K. Kanamori, K. Kawano and M. Kumagai, *Copper and Copper Alloy*, **56**, p. 166 (2017).
- 3) D. H. Thompson and A. W. Tracy, *Trans. AIME*, **185**, p. 100 (1949).
- 4) K. Nagata and S. Sato, *Journal of the JCBRA*, **17**, p. 202 (1978).
- 5) DIN 50916 Part 2, Testing of copper alloys; stress corrosion cracking test using ammonia; testing of components (1985).

(Manuscript received December 13, 2017;
in final form March 1, 2018)

要 旨

銅の応力腐食割れに対する感受性は、Zn, P, As, Sb, Si などの添加によって増大する。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。P は、銅管における重要な添加元素であり、最近になって、りん脱酸銅の約 10 倍の P を添加した合金 (Cu-0.2~0.4%P 合金) において、蟻の巣状腐食への耐性を示すことが分かっている。エアコンの熱交換器用伝熱管として使用される銅管での応力腐食割れは、これまでにほとんど発生しない事象であり、耐蟻の巣状腐食合金との関係は分かっていない。本研究では、銅管の P 濃度と応力腐食割れの関係について、ヘアピン曲げの観点から調査を行った。

Cu-0.027%P 管では、粒界腐食が発生しやすくなった。しかし、Cu-0.027%P 管と Cu-0.38%P 管との腐食進行の程度に明瞭な差異は確認できなかった。多量の P を添加した合金では、結晶粒界への P の偏析が懸念されるが、FE-EPMA で分析した限り、0.02~0.4% の P 濃度範囲での粒界偏析は見られなかった。ヘアピン曲げ銅管での残留応力は、まれな現象であると推測される。これは、銅管の肉厚を薄くした場合でも同様であったが、曲げ加工に異常が生じると応力腐食割れが生じた。すなわち、ヘアピン状に曲げたときに管の形状が不均一となると、局所的に引張残留応力が集中し、応力腐食割れが生じた。

ヘアピン曲げ銅管では、曲げ加工の際の形状不良が応力腐食割れ感受性を悪化させること、0.02~0.4% の P 濃度範囲では、応力腐食割れ感受性の変化がほとんどないことが明らかとなった。

キーワード Cu-P 合金, 銅管, 応力腐食割れ, ヘアピン曲げ, 肉厚