



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：200934883

(43) 公開日：中華民國98(2009)年8月16日

(21) 申請案號：097143579

(22) 申請日：中華民國97(2008)年11月11日

(51) Int. Cl. : **C22C9/06 (2006.01)**

(30) 優先權主張：2007/12/21

日本

2007-331080

(71) 申請人：三菱伸銅股份有限公司 MITSUBISHI SHINDOH CO., LTD.

日本

(72) 發明人：大石惠一郎 OISHI, KEIICHIRO

(72) 代理人：蔡坤財；李世章

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：18 項 圖式數：5 共 72 頁

(54) 名稱

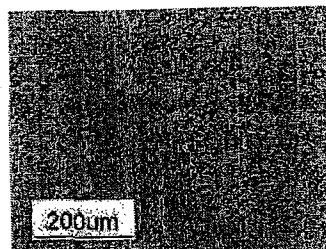
高強度、高熱傳導銅合金管及其製造方法

HIGH STRENGTH AND HIGH THERMAL CONDUCTIVITY COPPER ALLOY TUBE

(57) 摘要

將高強度、高熱傳導銅合金管作成具有下述合金組成：含有0.12~0.32質量%之鈷(Co)、0.042~0.095質量%之磷(P)、0.005~0.30質量%之錫(Sn)，其中Co的含量[Co]質量%和P的含量[P]質量%之間具有 $3.0 \leq ([Co] - 0.007) / ([P] - 0.008) \leq 6.2$ 的關係，且剩餘部分是由銅(Cu)及無法避免之雜質所構成。即使由於擠壓加工所致之發熱而使溫度上升，藉由Co及P之化合物均勻地析出、以及Sn之固溶，再結晶溫度會升高、再結晶核的生成則延緩，而提升高強度、高熱傳導銅合金管之耐熱性及耐壓強度。

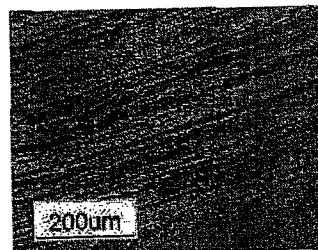
(a)



第1發明合金 試驗編號1

加工中央部 14 μm

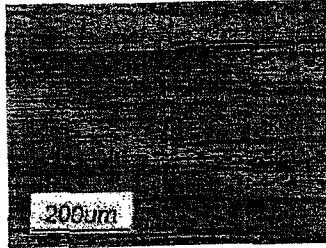
(b)



第1發明合金 試驗編號1

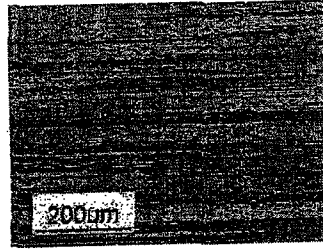
加工端部 未再結晶

(c)



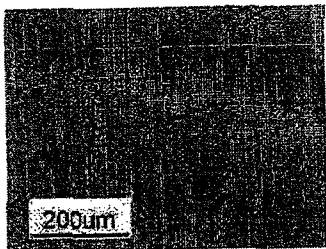
第1發明合金 試驗編號1
熱影響部 未再結晶

(d)



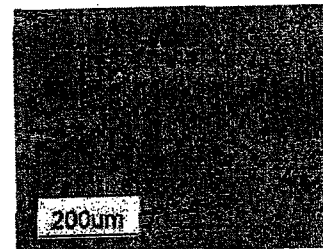
第1發明合金 試驗編號1
直管部 未再結晶

(e)



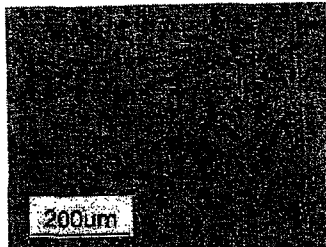
C1220 試驗編號14
加工中央部 120µm

(f)



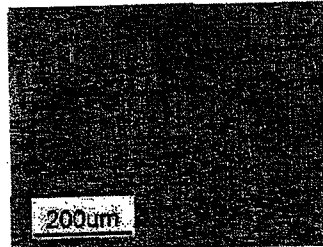
C1220 試驗編號14
加工端部 32µm

(g)



C1220 試驗編號14
熱影響部 17µm

(h)



C1220 試驗編號14
直管部 未再結晶



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：200934883

(43) 公開日：中華民國98(2009)年8月16日

(21) 申請案號：097143579

(22) 申請日：中華民國97(2008)年11月11日

(51) Int. Cl. : **C22C9/06 (2006.01)**

(30) 優先權主張：2007/12/21

日本

2007-331080

(71) 申請人：三菱伸銅股份有限公司 MITSUBISHI SHINDOH CO., LTD.

日本

(72) 發明人：大石惠一郎 OISHI, KEIICHIRO

(72) 代理人：蔡坤財；李世章

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：18 項 圖式數：5 共 72 頁

(54) 名稱

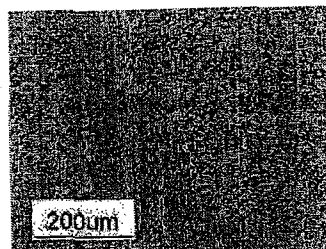
高強度、高熱傳導銅合金管及其製造方法

HIGH STRENGTH AND HIGH THERMAL CONDUCTIVITY COPPER ALLOY TUBE

(57) 摘要

將高強度、高熱傳導銅合金管作成具有下述合金組成：含有0.12~0.32質量%之鈷(Co)、0.042~0.095質量%之磷(P)、0.005~0.30質量%之錫(Sn)，其中Co的含量[Co]質量%和P的含量[P]質量%之間具有 $3.0 \leq ([Co] - 0.007) / ([P] - 0.008) \leq 6.2$ 的關係，且剩餘部分是由銅(Cu)及無法避免之雜質所構成。即使由於擠壓加工所致之發熱而使溫度上升，藉由Co及P之化合物均勻地析出、以及Sn之固溶，再結晶溫度會升高、再結晶核的生成則延緩，而提升高強度、高熱傳導銅合金管之耐熱性及耐壓強度。

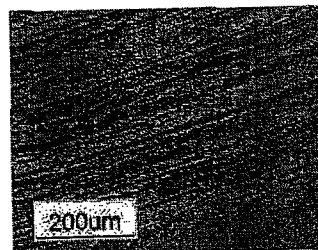
(a)



第1發明合金 試驗編號1

加工中央部 14 μm

(b)



第1發明合金 試驗編號1

加工端部 未再結晶

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關於一種施以擠壓加工後之高強度、高熱傳導銅合金管及其製造方法。

【先前技術】

目前為止，要被使用於熱水器、空調機（冷氣機、空氣調節器等）、冷凍機、冰箱等熱交換器中的蓄壓器、過濾器、消音器、乾燥器、分配器接頭、集管(header)等配管構件（以下將這些總括稱為耐壓傳熱容器），係使用導熱性優良的銅。一般而言，是使用導熱性、耐熱性及銅焊（硬焊）性在銅之中較優良的純銅系之磷脫氧銅（JIS C1220）所構成的高強度、高熱傳導銅合金管（以下簡稱為高效能銅管）。這些耐壓傳熱容器，是在高效能銅管的兩端或一端形成擠壓形狀的壓力容器。其外徑是接續於這些耐壓傳熱容器之磷脫氧銅等配管的 1.5 倍以上，內部則因通過冷媒等而被施加很高的內壓。所謂的耐熱性，是指即使加熱至高溫，也不會再結晶、難以再結晶，或是即使再結晶，其結晶粒也幾乎無成長，而能保持、維持高強度。耐熱性佳的銅合金，具體而言，其即使加熱至純銅的再結晶溫度，也就是約 400°C，以及即使加熱至純銅的結晶粒開始變得粗大、強度進而下降的溫度，也就是 600°C 至 700°C，也幾乎不會再結晶、強度的降低少。進而，即使純銅加熱至結晶

粒顯著變得粗大的溫度，也就是約 800°C ，或即使加熱至 800°C 以上，雖然會再結晶，但其結晶粒細小、具有高強度。

此高效能銅管之製造步驟係如同下述。[1]將所鑄造的圓柱狀鑄塊（坯料(billet)、外徑為 200mm 至 300mm 左右）加熱至 $770^{\circ}\text{C} \sim 970^{\circ}\text{C}$ 後，予以熱間壓出（熱間擠製）（外徑為 100mm 、厚度為 10mm 左右）。[2]壓出之後，立刻自 850°C 或自壓出後之壓出管的溫度至 600°C 的溫度區域，以 $10 \sim 3000^{\circ}\text{C} / \text{秒}$ 的平均冷卻速度，進行氣冷或水冷。[3]之後，在冷間，藉由管壓延（藉由冷縮管機(cold reducer)等來加工）或抽拉（藉由抽拉捲筒、組合抽拉機、拉模(drawing dies)等來加工），而製作外徑 $12 \sim 75\text{mm}$ 、厚度 $0.3 \sim 3\text{mm}$ 左右的管。在管壓延或抽拉的加工途中，通常幾乎不施以熱處理，但會以 $400 \sim 750^{\circ}\text{C}$ 、 $0.1 \sim 10$ 小時的條件來進行退火(annealing)。又，有一種方法，其代替熱間擠壓而以利用塑性加工引致之發熱以達約 770°C 以上之熱間狀態的管壓延方式、或以曼聶斯曼(Mannesmann)方式，自外徑 $50 \sim 200\text{mm}$ 之圓筒狀連續鑄造物得到母材管，而得到在如前述之冷間下求取之尺寸的管材。最後，將藉由管壓延或抽拉所得管材的兩端或一端，藉旋壓加工(spinning)等來擠壓以製造耐壓傳熱容器。

第 1 圖係表示該耐壓傳熱容器的側剖面。藉旋壓加工而擠壓後之耐壓傳熱容器 1 的各部分名稱，於本說明書中定義如下。在此，未施以旋壓加工之母材管的外徑設為 D 。

母材管部 2：未施以旋壓加工之部分。

擠壓管部 3：藉由旋壓加工而擠壓為規定直徑的部分。

加工中央部 4：擠壓管部以及自擠壓管部至母材管部外緣之一半長度以內的部分。

加工端部 5：在母材管部之端面中，自外緣往內側之長度 $D/6$ 以內的部分。另外，擠壓管部 3、加工中央部 4、加工端部 5 的厚度，藉由旋壓加工，最厚的部分成為母材管之厚度的 2~3 倍。越靠近最終的加工端部，厚度越薄。

熱影響部 6：在母材管部中，推定為藉由加工熱而升溫至 500°C 以上的部分，是自加工端部往母材管部側之長度 $D/6$ 以內的部分。即使位在此部分而未升溫至 500°C 以上的部分，也不包含於熱影響部中。

直管部 7：在母材管部中，推定為並未藉由加工熱而升溫至 500°C 以上的部分，是自加工端部往母材管部側之長度 $D/2$ 處起算而往母材管部之軸向的中心側的部分。

擠壓加工部 8：加工端部 5 和熱影響部 6 之合計部分。

藉由冷旋壓加工或型鍛 (swaging) 等而擠壓之耐壓傳熱容器，其各部分名稱亦和上述相同。不過，並未藉由擠壓加工而發熱時，熱影響部設作自加工端部往母材管部側之長度 $D/6$ 以內的部分。又，本說明書中，將冷旋壓加工、型鍛或軋軋成形等發熱量少的擠壓加工，稱為冷間擠壓加工。

在製造一般形狀的耐壓傳熱容器時的旋壓加工中，藉由加工熱，加工部的材料溫度可達到 $700\sim 950^{\circ}\text{C}$ 的高溫。進行了旋壓加工而擠壓之加工中央部 4，雖然由於 800°C 以

上的高溫而再結晶、強度降低，但因壁厚增厚、外徑變小，所以可承受內壓。但是，加工端部 5 或熱影響部 6，由於回復或再結晶而強度降低，外徑雖大但壁厚並未增厚，所以耐壓強度低。特別是，外徑大的耐壓傳熱容器中，因耐壓強度與外徑之倒數成比例降低，所以必須將壁厚增厚。接續於耐壓傳熱容器之配管系所使用的磷脫氧銅管，因為外徑為 10mm 左右，所以例如具有 25mm 或 50mm 之外徑的耐壓傳熱容器的壁厚，須為前述銅管的 2.5 倍、或 5 倍厚度。又，以往使用於耐壓傳熱容器之磷脫氧銅的 C1220，其於加工時若高溫則容易再結晶，即使僅瞬間達到 700°C 以上，結晶粒也會變得粗大，因而強度降低。

進而，耐壓傳熱容器並不會被單獨使用，而是與其他構件接合使用。與銅管的接合，幾乎都是藉由銅焊而進行。在銅焊加工中，首先，因為銅管導熱性優良，所以使其大範圍地預熱。然後在接合時，耐壓傳熱容器的加工中央部 4 因為被加熱至一般焊料例如含有 7% 磷之磷銅焊料的熔點，也就是約 800°C，或是被加熱至 800°C 以上，所以加工端部 5、或是視情況包括熱影響部 6 也置身於約 700°C 的高溫中。因此，謀求一種其能承受旋壓加工或銅焊時之熱影響的材料。具體而言，耐壓傳熱容器和銅管等的銅焊，一般是以人工來進行銅焊，被加熱至上述高溫的時間約 10 秒、長則約 20 秒，故加工端部 5 或熱影響部 6 所謀求的材料是能承受該期間的高溫（約 700°C）、耐熱性優良的材料。

又，旋壓加工因為是使模具或滾輪高速旋轉而擠壓，

所以強度係屬必要，其素材主要是使用藉由管壓延或抽拉而加工硬化的材料。然後，旋壓加工的加工時間是數秒至十幾秒、長則約 20 秒，會在短時間內使材料大幅變形。因此，在加工中的高溫狀態時，材料須柔軟而具有良好的延展性。作為擠壓銅管的加工方法，以在熱間成形之旋壓加工為代表，但亦有如上述般在冷間成形之冷旋壓或型鍛等冷間擠壓加工的方法。相較於旋壓加工，冷間擠壓加工雖因在冷間成形而較花時間，但母材管部 2 的厚度和擠壓管部 3 的厚度大致相同，自節省使用材料之成本面而言較有利。不過，在冷間成形的擠壓加工銅管，會有低生產性、以及由於加工中央部 4 或加工端部 5 的壁厚薄所致之耐壓性能問題。而且，由於厚度薄，銅焊時擠壓加工部 8 的溫度會比旋壓加工時上升。因此，相較於以旋壓加工製作的擠壓銅管，在冷間成形的擠壓銅管須較能承受藉由銅焊與其他銅配管接合時之溫度上升。

又，近年來作為熱水器、冷氣機等熱交換器中的熱媒氣體，有著為了防止地球暖化和破壞臭氧層而使用 CO₂ 或 HFC 系氟氣烷等來取代以往的 HCFC 系氟氣烷的傾向。作為熱媒而使用這樣的 HFC 系氟氣烷、或特別是 CO₂ 等自然冷媒時，其凝結壓力須比使用 HCFC 系氟氣烷氣體時大。為了能承受此凝結壓力，必須進而使耐壓傳熱容器的壁厚增厚。

耐壓傳熱容器的壁厚增厚而使重量增加，則當然使成本增加。而且，為了構造上的理由及防止振動，用來固定

耐壓傳熱容器的構件也不得不增強其強度，而使成本升高。又，由於壁厚變厚，製造耐壓傳熱容器時擠壓加工的加工量也增多，所以使成本升高。

又，亦已知有一種使用材料費便宜之鋼管的耐壓傳熱容器，但其導熱性差。而且，在旋壓加工上，材料的變形阻力變低則若不以高溫則無法擠壓。所以，依形狀而須以燃燒器充分地進行預熱，且加工時須使加工熱達到 900°C 或 1000°C 以上。因此，會使工具承受莫大的負擔而使工具壽命縮短。在該鋼管的情形中，大多是將壓製品銅焊或熔接者，但欠缺可靠性。又，若考慮到安全係數，則耐壓傳熱容器的重量會變得相當重。

又，已知有一種銅合金管，其含有 0.1~1.0 質量%之錫(Sn)、0.005~0.1 質量%之磷(P)、0.005 質量%以下之氧(O)、和 0.0002 質量%之氫(H)，而剩餘部分則具有由銅(Cu)及無法避免之雜質所構成之組成，平均結晶粒徑是 30 μ m 以下（例如參照專利文獻 1）。

然而，在專利文獻 1 所示般的銅合金管中，因高溫而容易再結晶，所以以高溫加工而在旋壓加工後、或銅焊後的耐壓傳熱容器，其耐壓強度並不充分。

[專利文獻 1] 日本專利特開 2003-268467 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

本發明之目的在於提供一種高強度、高熱傳導銅合金管及其製造方法，其能解決上述問題，即使進行擠壓加工，強度也不會降低而具有高耐壓性能。

[解決問題之技術手段]

為了達成上述目的，本發明，針對高效能銅管，其合金組成係含有 0.12~0.32 質量%之鈷(Co)、0.042~0.095 質量%之磷(P)、0.005~0.30 質量%之錫(Sn)，其中 Co 的含量 [Co] 質量% 和 P 的含量 [P] 質量% 之間具有 $3.0 \leq ([Co] - 0.007) / ([P] - 0.008) \leq 6.2$ 的關係，且剩餘部分是由銅(Cu)及無法避免之雜質所構成，並施以擠壓加工。

根據本發明，即使由於擠壓加工所致之發熱而使溫度上升，因藉由 Co 及 P 之化合物均勻地析出、且藉由 Sn 之固溶，使得再結晶溫度升高、再結晶核的生成延緩，所以能提升高效能銅管之耐熱性及耐壓強度。

又，針對高效能銅管，其合金組成係含有 0.12~0.32 質量%之鈷(Co)、0.042~0.095 質量%之磷(P)、0.005~0.30 質量%之錫(Sn)，且含有 0.01~0.15 質量%之鎳(Ni)、或 0.005~0.07 質量%之鐵(Fe)的任一種以上，其中 Co 的含量 [Co] 質量%、Ni 的含量 [Ni] 質量%、Fe 的含量 [Fe] 質量% 和 P 的含量 [P] 質量% 之間具有 $3.0 \leq ([Co] + 0.85 \times [Ni] + 0.75 \times [Fe] - 0.007) / ([P] - 0.008) \leq 6.2$ 及 $0.015 \leq 1.5 \times [Ni] + 3 \times [Fe] \leq [Co]$ 的關係，且剩餘部分是由銅(Cu)及無法避免之雜質所構成，並施以擠壓加工。藉此，Co、P 等之析出物藉由 Ni 及 Fe 而變得微細，而提升高效能銅管之耐熱性

及耐壓強度。

所期望的是進而含有 0.001~0.5 質量%之鋅(Zn)、0.001~0.2 質量%之鎂(Mg)、0.001~0.1 質量%之銦(Zr)的任一種以上。藉此，在銅材之回收過程混入的 S 會藉由 Zn、Mg、Zr 而變得無害，可防止中溫脆性並進而強合金，所以能提升高效能銅管之延展性和強度。

所期望的是，施以前述擠壓加工後之擠壓加工部的金屬組織的再結晶率是 50%以下、或熱影響部的再結晶率是 20%以下。藉此，因為再結晶率低，所以強度高。另外，熱影響部的再結晶率較佳為 10%以下。

所期望的是，施以前述擠壓加工後之擠壓加工部於 700℃加熱 20 秒後的維氏(Vickers)硬度(HV)值是 90 以上、或是加熱前之維氏硬度值的 80%以上。藉此，與其他配管間藉由銅焊而接合後，其強度也很高。於 700℃加熱 20 秒後，相當於熱影響部之部分的金屬組織的再結晶率以 20%以下為佳，更佳為 10%以下。另外，於 700℃加熱 20 秒的條件，是相當於使耐壓傳熱容器之熱影響部或相當於熱影響部的部分受到旋壓加工時、或受到銅焊及旋壓加工之熱影響時的嚴格條件。

所期望的是，前述擠壓加工是旋壓加工，且施以該旋壓加工後之擠壓加工部的金屬組織的再結晶率是 50%以下。藉此，因為平均再結晶率低，所以強度高。再結晶率較佳為 40%以下，最佳為 25%以下。又，直徑大的熱影響部，其再結晶率為 20%以下，較佳為 10%以下。因為藉由

旋壓加工的熱而使原本固溶的 Co、P 等析出，所以可抵銷因旋壓加工的熱所致之再結晶或回復而發生的軟化。藉此而可維持高強度或提升導熱性。

所期望的是，前述擠壓加工是冷間擠壓加工，且在端部與其他銅管銅焊後，該施以冷間擠壓加工後之擠壓加工部的金屬組織的再結晶率是 50% 以下、或熱影響部的再結晶率是 20% 以下。藉此，因為再結晶率低，所以強度高。

所期望的是，將未施以前述擠壓加工之直管部的外徑設為 D (mm)、壁厚設為 T (mm)、施加內壓直至破裂時的壓力設作 P_B (MPa) 時， $(P_B \times D / T)$ 之值是 600 以上。藉此，因為 $(P_B \times D / T)$ 之值高，所以耐壓傳熱容器之壁厚 T 可較薄，能以低成本製造耐壓傳熱容器。 $(P_B \times D / T)$ 之值較佳為 700 以上，最佳為 800 以上。

所期望的是，將未施以前述擠壓加工之直管部的外徑設為 D (mm)、壁厚設為 T (mm)、施加內壓直至前述外徑變形 0.5% 時的壓力設作 0.5% 變形壓力 $P_{0.5\%}$ (MPa) 時， $(P_{0.5\%} \times D / T)$ 之值為 300 以上，或是將前述外徑變形 1% 時的壓力設作 1% 變形壓力 $P_{1\%}$ (MPa) 時， $(P_{1\%} \times D / T)$ 之值為 350 以上。藉此，因為 $(P_{0.5\%} \times D / T)$ 或 $(P_{1\%} \times D / T)$ 之值高，所以耐壓傳熱容器之壁厚 T 可較薄，能以低成本製造耐壓傳熱容器。 $(P_{0.5\%} \times D / T)$ 之值較佳為 350 以上，最佳為 450 以上。 $(P_{1\%} \times D / T)$ 之值較佳為 400 以上，最佳為 500 以上。

所期望的是，前述擠壓加工前、擠壓加工後、或與其

他銅管銅焊後之加工端部及加工中央部的金屬組織，均勻地分散著具有 Co、P 且是 2~20nm 而略呈圓形或略呈橢圓形的微細析出物、或均勻地分散著全部析出物之 90% 以上為 30nm 以下之大小的微細析出物。藉此，因為微細析出物係均勻地分散，所以耐熱性優良、耐壓强度高，導熱性亦佳。

所期望的是，施以前述擠壓加工之加工中央部的金屬組織有再結晶，其結晶粒徑是 3~35 μm 。藉此，因為再結晶粒徑小，所以強度、耐壓性高。

前述高效能銅管較期望是作為熱交換器之耐壓傳熱容器而使用。藉此，因為耐壓傳熱容器之壁厚薄，所以可為低成本。而且，因為耐壓傳熱容器之壁厚變薄，所以可較為輕型。因此，保持耐壓傳熱容器之構件也變少，而可為低成本。

又，本發明是一種高強度、高熱傳導銅合金管的製造方法，其包含熱間壓出、或熱間管壓延，前述熱間壓出前之加熱溫度、或熱間管壓延前之加熱溫度、或壓延時之最高溫度是 770~970 $^{\circ}\text{C}$ ，自熱間壓出、或自熱間管壓延後之管的溫度至 600 $^{\circ}\text{C}$ 為止的冷卻速度是 10~3000 $^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ ，藉由其後之冷間管壓延或抽拉而以 70% 以上之加工率加工後，施以擠壓加工。藉此，因為施以 70% 以上之加工率的冷間壓延或冷間抽拉，所以藉由加工硬化而達到高強度。又，鑄塊之溫度、熱間壓延材料之溫度、或是熱間壓出起始溫度是 770~970 $^{\circ}\text{C}$ ，因為溶體化靈敏度遲鈍，所以若自

熱間壓出或熱間管壓延後當下之管的溫度至 600°C 為止的冷卻速度是 10~3000 秒，則 Co、P、Ni、Fe 等會良好地固溶。因為是這樣的狀態，所以即使溫度上升，再結晶之前 Co 等原子也會開始移動，藉由 Co 和 P、或是 Co、Ni、Fe 和 P 之結合而析出微細的析出物，延緩再結晶，所以提升耐熱性。溫度進而上升至 800°C 以上、再結晶之後，也會因為藉由與 Co、P 等之微細的析出物，而使結晶粒成長受到抑制，所以再結晶粒細小。結果即具有高強度。另外，本說明書中，將高溫時固溶之原子即使在冷卻中的冷卻速度緩慢也難以析出的現象，稱為「溶體化靈敏度遲鈍」。又，加工率是指 $(1 - (\text{加工後之管的截面積}) / (\text{加工前之管的截面積})) \times 100\%$ 。

前述擠壓加工較期望是旋壓加工。藉此，因為在旋壓加工之加工端部、及鄰接於加工端部之熱影響部，於加工前 Sn 是呈固溶狀態，Co、P 等有一部分析出但大多為固溶，所以即使藉由旋壓加工而升溫數秒左右，這些的大部分也不會軟化或再結晶，而使素材的強度得以維持。又，即使是短時間升溫至 700~750°C 附近，則因為 Co、P 等的析出有所進展，所以發生析出硬化。藉由析出硬化，基材之回復現象及部分再結晶所致之軟化現象會受到抵銷，而使強度得以維持。又，藉由 Co、P 等之析出，而使導熱性提升。而且，施以旋壓加工的部分，特別是加工中央部，會藉由加工熱而升溫至 800°C 以上，變成再結晶狀態。此表示在旋壓加工中變成再結晶狀態，加工時的熱間變形阻力低、

易於進行旋壓加工。又，施以旋壓加工的部分，會藉由 Co、P 等析出物而使再結晶粒之成長受到抑制。因此，其粒徑小，其強度也遠高於使用磷脫氧銅 C1220 的情形。另外，在旋壓加工中，也有例如使管高速旋轉而擠壓的方法，而當然也包含所有方法。

所期望的是，前述擠壓加工是冷間擠壓加工，且與冷間管壓延及抽拉中之冷間加工所合計之冷間加工率是 70% 以上。藉此，因為是藉由冷間加工來進行擠壓加工，所以隨加工硬化而強度高、耐壓性優良。又，即使以銅焊與其他配管接合，該施以擠壓加工的銅管也會隨著 Sn 之固溶和 Co、P 等之固溶，其再結晶溫度上升。銅焊時，藉由熱影響而升溫至約 700°C 的部分，其基材的軟化與 Co、P 等所致之析出硬化相抵銷，而保持高強度。進而，被銅焊的部分，即使再結晶，也會藉由析出之析出物而使再結晶粒之成長受到抑制，而保持高強度。

前述高效能銅管，較期望是施以銅焊加工或熔接加工。藉此，即使因銅焊加工或熔接加工而升溫，也會因為藉由 Co、P 等析出物使再結晶延緩而強度高。此時即使隨著一部分的再結晶而發生軟化，也可藉由 Co、P 等之析出硬化而使強度得以維持。又，藉由析出物之析出，可提升導熱性。

前述擠壓加工前或前述擠壓加工後，較期望施以 350~600°C、10~300 分鐘之熱處理。雖然會藉由旋壓加工時之熱影響而析出硬化，但藉由進行積極性（350~600°C、

10~300 分鐘)的前述熱處理,Co、P 等會更進一步地析出。藉此可提升強度和導熱性。

【實施方式】

(第一實施形態)

以下就有關本發明之第一實施形態之高效能銅管進行說明。在本發明中,係提出具有有關申請專利範圍第 1 項至第 4 項之高效能銅管中合金組成的合金(以下各自稱為第 1 發明合金、第 2 發明合金、第 3 發明合金、第 4 發明合金)。在本說明書中之合金組成中,如[Co]般附有括弧的元素符號,係用來表示該元素之含量值。又,將第 1 至第 4 發明合金總稱為發明合金。

第 1 發明合金,其合金組成係含有 0.12~0.32 質量%(以 0.13~0.28 質量%為佳,較佳為 0.15~0.24 質量%)之鈷(Co)、0.042~0.095 質量%(以 0.046~0.079 質量%為佳,較佳為 0.049~0.072 質量%)之磷(P)、0.005~0.30 質量%(以 0.01~0.2 質量%為佳,較佳為 0.03~0.16 質量%,或在特別須有高導熱性時,為 0.01~0.045 質量%)之錫(Sn),其中 Co 之含量[Co]質量%和 P 之含量[P]質量%之間具有

$$X1 = ([Co] - 0.007) / ([P] - 0.008)$$

的關係,其中 X1 為 3.0~6.2,以 3.2~5.7 為佳,較佳為 3.4~5.1,最佳為 3.5~4.6,並且剩餘部分是由銅(Cu)及無

法避免之雜質所構成。

第 2 發明合金，其 Co、P、Sn 之組成範圍與第 1 發明合金相同，且其合金組成係含有 0.01~0.15 質量% (以 0.02~0.12 質量%為佳，較佳為 0.025~0.09 質量%) 之鎳 (Ni)、或 0.005~0.07 質量% (以 0.008~0.05 質量%為佳，較佳為 0.015~0.035 質量%) 之鐵 (Fe) 的任一種以上，其中 Co 的含量 [Co] 質量%、Ni 的含量 [Ni] 質量%、Fe 的含量 [Fe] 質量% 和 P 的含量 [P] 質量% 之間具有

$$X2 = ([Co] + 0.85 \times [Ni] + 0.75 \times [Fe] - 0.007) / ([P] - 0.008)$$

的關係，其中 X2 為 3.0~6.2，以 3.2~5.7 為佳，較佳為 3.4~5.1，最佳為 3.5~4.6，且具有

$$X3 = 1.5 \times [Ni] + 3 \times [Fe]$$

的關係，其中 X3 為 0.015~[Co]，以 0.035~(0.9×[Co]) 為佳，較佳為 0.05~(0.8×[Co])，並且剩餘部分是由銅 (Cu) 及無法避免之雜質所構成。

第 3 發明合金，其合金組成係於第 1 發明合金之組成中，進而含有 0.001~0.5 質量% 之鋅 (Zn)、0.001~0.2 質量% 之鎂 (Mg)、0.001~0.1 質量% 之鋇 (Zr) 的任一種以上。

第 4 發明合金，其合金組成係於第 2 發明合金之組成中，進而含有 0.001~0.5 質量% 之鋅 (Zn)、0.001~0.2 質量% 之鎂 (Mg)、0.001~0.1 質量% 之鋇 (Zr) 的任一種以上。

接著，說明各添加元素的添加理由。Co 在單獨添加時無法獲得高強度及高耐熱性等。但是與 P、Sn 的共同添加，

則會無損於導熱／電性而獲得高強度及高耐熱性。單獨只有 Co 時，強度稍微提升但並無顯著效果。Co 量為上限(0.32 質量%) 以上則前述效果將飽和，高溫變形阻力升高且進而在旋壓加工之擠壓加工性降低，而且，導熱／電性也變低。Co 量為下限(0.12 質量%) 以下則即使與 P、Sn 共同添加，也無法獲得升高強度及耐熱性之效果。

P 與 Co、Sn 共同添加，會無損於導熱／電性而獲得高強度及高耐熱性。單獨只有 P 時，會使流動性或強度提升，而結晶粒則微細化。P 量為上限(0.095 質量%) 以上則前述效果將飽和，而導熱／電性則開始受損。而且，鑄造時或熱間壓延時容易發生破裂，而且彎曲加工性變差。P 量為下限(0.042 質量%) 以下則無法獲得強度及耐熱性之效果。

以滿足上述 Co、P 之關係式為前提之下，Co 為 0.12 質量%以上、P 為 0.042 質量%以上，則開始發揮提升耐熱性、耐壓強度的效果。這些效果會隨著添加量增加而提升。以 Co 為 0.13 質量%以上、P 為 0.046 質量%以上為佳，較佳為 Co 為 0.15 質量%以上、P 為 0.049 質量%以上。另一方面，若添加 Co 超過 0.32 質量%、P 超過 0.095 質量%，則不僅前述效果將飽和，熱間的變形阻力也會升高。進而，在壓出或旋壓之加工會產生問題，延展性也開始降低。因此，以 Co 為 0.28 質量%以下、P 為 0.079 質量%以下為佳，較佳為 Co 為 0.24 質量%以下、P 為 0.072 質量%以下。

僅有以 Co 和 P 為主體之析出物時，基材的耐熱性尚不

充分。但是，藉由 Sn 之添加則可提升基材之耐熱性，特別是可使基材之軟化溫度或再結晶溫度上升。與此同時，也使強度、伸長、彎曲加工性提升。然後，會使旋壓加工等熱間加工時所產生的再結晶粒微細化，並使 Co、P 等的溶體化靈敏度變遲鈍。而且，也有使以 Co 和 P 為主體之析出物微細而均勻地分散的效果。Sn 量為上限（0.30 質量%）以上則導熱／電性會降低，熱間變形阻力會升高，在熱間的管壓出或擠壓等加工則變得困難。以 0.2 質量%以下為佳，較佳為 0.16%以下，更佳為 0.095 質量%以下。特別是，在要求有高導熱性的情況下，以 0.045 質量%以下為佳。Sn 量為下限（0.005 質量%）以下則基材之耐熱特性會降低。

在獲得高耐壓強度、高耐熱性的同時，要進而獲得很高的導熱／電性，則 Co、Ni、Fe 及 P 的調配比例非常重要。藉由將化合 Co、Ni、Fe 及 P 之析出物，例如 Co_xP_y 、 $\text{Co}_x\text{Ni}_y\text{P}_z$ 、 $\text{Co}_x\text{Fe}_y\text{P}_z$ 等平均粒徑為 2~20nm 之略呈圓形或略呈橢圓形之微細析出物均勻地分散，或藉由使全部析出物的 90%以上為 30nm 以下之大小的微細析出物均勻地分散，即使加熱至 800℃，也會藉由那些析出物而使結晶粒的成長受到抑制，結果可獲得高強度。或是，藉由那些之析出硬化，而可獲得高強度。進而，即使那些元素係呈固溶狀態的情況下，在高溫的加工中、或是藉由銅焊而與其他配管的接合中，因為那些析出物在短時間微細地分散析出，所以再結晶化會延緩、再結晶溫度會上升、耐熱性會提升。然後，在擠壓加工等之中，本發明之高效能銅管若

被加熱至 800°C 或以上之溫度，則基材雖然再結晶，但因為藉由 Co、P 等之析出物可使再結晶粒之成長受到抑制，所以再結晶粒會保持於微細的狀態。另一方面，自 600°C 升溫至 700°C 的情況下，藉由 Co、P 等之微細析出物所致之析出硬化和固溶硬化，在母材管製造過程、進而在擠壓銅管製造過程中施以冷間加工之本發明的高效能銅管可具有高強度。另外，上述平均粒徑是在 2 維之平面也就是觀察面所計測之長度。又，本說明書中所稱之析出物，當然已排除鑄造階段所產生之沈析物。

Co、P、Fe、Ni 之含量須滿足以下之關係。Co 之含量 [Co] 質量%、Ni 之含量 [Ni] 質量%、Fe 之含量 [Fe] 質量% 和 P 之含量 [P] 質量% 之間具有

$$X1 = ([Co] - 0.007) / ([P] - 0.008)$$

的關係，其中 X1 為 3.0~6.2，以 3.2~5.7 為佳，較佳為 3.4~5.1，最佳為 3.5~4.6。此 X1 若超過 6.2 則導熱性將受損，耐壓強度、耐熱性亦會受損。另一方面，若 X1 為 3.0 以下，則特別是延展性會變差，鑄造時或熱間加工下易於破裂。而且，熱間變形阻力會變高，耐壓強度、耐熱性、導熱性亦受損。又，添加 Ni、Fe 時，須具有

$$X2 = ([Co] + 0.85 \times [Ni] + 0.75 \times [Fe] - 0.007) / ([P] - 0.008)$$

的關係，其中 X2 為 3.0~6.2，以 3.2~5.7 為佳，較佳為 3.4~5.1，最佳為 3.5~4.6。X2 若超過 6.2，則耐熱性變得不充分，再結晶溫度降低，無法抑制升溫時之結晶粒成長。

因此，無法獲得擠壓加工後之耐壓強度，而且導熱／電性亦降低。X2 為 3.0 以下則會引起導熱／電性的降低，並損及延展性。耐壓強度也會變低。

又，Co 等各元素之調配比率，即使與化合物中之構成比例同樣，也並非全部都化合。上述式中， $([Co] - 0.007)$ 的意思是 Co 有 0.007 質量%的部分以固溶狀態殘存， $([P] - 0.008)$ 則是 P 有 0.008 質量%的部分以固溶狀態殘留於基材。然後，造成析出物結合之 Co 和 P，若質量比大約為約 4:1 或約 3.5:1，則析出物之化合狀態會較良好。其析出物，例如是以 Co_2P 、 $Co_{2.a}P$ 、 Co_xP_y 表示。不過，這些化合狀態或固溶狀態，會隨溫度或加工率等加工條件而變動。有鑑於此，而設定了數學式 X1 之限定範圍。若超過限定範圍，則 Co、P 不會形成化合物而呈固溶狀態，或是形成與目的之 Co_2P 、 $Co_{2.a}P$ 等化合狀態不同的析出物，而無法獲得高強度、良好的導熱性或優良的耐熱性。

雖然 Fe、Ni 元素的單獨添加，對於耐熱性、強度等各特性之提升並無太大貢獻，會使導電性降低，但 Fe、Ni 基於與 Co 和 P 之共同添加，則可部分代替 Co 之功能。上述數學式 $([Co] + 0.85 \times [Ni] + 0.75 \times [Fe] - 0.007)$ 中， $[Ni]$ 之係數 0.85 和 $[Fe]$ 之係數 0.75，是表示將 Co 和 P 之結合設作 1 時，Ni 或 Fe 與 P 結合之比例。然後，造成析出物結合之 $([Co] + 0.85 \times [Ni] + 0.75 \times [Fe])$ 和 $[P]$ 之比率，若大約為約 4.1 或約 3.5:1，則析出物之化合狀態會較良好。其析出物，係在前述之 Co_2P 、 $Co_{2.a}P$ 、 Co_xP_y 中代替 Co 而

以 Ni、Fe 部分取代之 $\text{Co}_x\text{Ni}_y\text{P}_z$ 、 $\text{Co}_x\text{Fe}_y\text{P}_z$ 等來表示。不過，這些化合狀態或固溶狀態，會隨溫度或加工率等加工條件而變動。有鑑於此，而與數學式 X1 同樣地設定了數學式 X1 之限定範圍。若超過限定範圍，則 Co、Ni、Fe、P 不會形成化合物而呈固溶狀態，或是形成與目的之 Co_2P 、 Co_{2-a}P 等化合狀態不同的析出物，而無法獲得高強度、良好的導熱性或優良的耐熱性。

另一方面，若將其他元素添加於銅則會使導電率變差。而且，導熱性和導電性會以大約相同之比率變動。例如，一般僅將 Co、Fe、P 以 0.02 質量%單獨添加至純銅時，導熱/電性就會降低約 10%。另一方面，若單獨添加 0.02 質量%之 Ni，則導熱/電性會降低約 1.5%。Co 等各元素之含量若偏離適當比率而呈固溶狀態，則導熱/電性會明顯降低。

相較於 Co 或 P 之固溶狀態，Ni 即使如上述般變成固溶狀態，對導熱性之影響也較輕微。而且，相較於 Fe 或 Co 與 P 之結合力，Ni 與 P 之結合力較弱。因此，即使上述數學式 $([\text{Co}] + 0.85 \times [\text{Ni}] + 0.75 \times [\text{Fe}] - 0.007) / ([\text{P}] - 0.008)$ 之值自 3.0~6.2 之中心朝較大數值偏離，Fe、Co 會先與 P 結合而 Ni 則固溶，所以使導電性之降低停留在最小限度。但是，若過剩 (0.15 質量%以上或超過數學式 $(1.5 \times [\text{Ni}] + 3 \times [\text{Fe}] \leq [\text{Co}])$ 之量) 地添加 Ni，則析出物之組成會徐徐變化，耐壓強度、耐熱性受損的同時，導熱性也會降低。

在與 Co 和 P 之共同添加中，Fe 以微量之添加可提升耐壓強度、耐熱性。不過，若過剩（0.07 質量%以上或超過數學式 $(1.5 \times [\text{Ni}] + 3 \times [\text{Fe}] \leq [\text{Co}])$ 之量）地添加 Fe，則析出物之組成會徐徐變化，耐壓強度、耐熱性受損的同時，導熱性也會降低。擠壓加工後之金屬組織，或是將施以該擠壓加工之銅管與其他銅配管接合後之金屬組織，因為具有 Co、P 而為 2~20nm、亦即平均粒徑為 2~20nm 之略呈圓形或略呈橢圓形之微細析出物均勻地分散，或全部析出物的 90% 以上為 30nm 以下之大小的微細析出物均勻地分散，所以本發明之高效能銅管具有很高的耐壓強度。

Zn、Mg、Zr，可使在銅材之回收過程混入的硫(S)變得無害，降低中溫脆性，提升高效能銅管之延展性和耐熱性。而且，Zn、Mg、Zr 具有強合金且促進 Co、P 之均勻析出的作用。又，Zn 會改善焊料可濕性、銅焊性。不過，Zn 雖有前述效果，但在製品製造環境或使用環境下，例如在 200°C 以上之高溫、真空或惰性氣體等之下製造或使用時，Zn 可能會氣化於環境氣體中並蒸鍍於裝置等而造成問題。這種情況下，在第 1~第 4 發明合金中，Zn 應設定為小於 0.05 質量%。

接著說明以熱間壓出所製作之高效能銅管的製造步驟。另外，本發明亦可應用於其他母材管製造方法，亦即以利用塑性加工引致之發熱以達熱間狀態的管壓延方式、或以曼聶斯曼方式，自圓筒狀連續鑄造物得到母材管，而得到在如前述之冷間下求取之尺寸的管材。將上述組成之

鑄塊加熱至 770~970°C 後，進行熱間壓出。鑄塊之加熱溫度以 800~970°C 為佳，較佳為 850~960°C。為了破壞鑄塊之組織使成熱間加工組織、降低壓出時之變形阻力、且使 Co、P 成固溶狀態，下限之溫度係屬必要。為了更加提升其效果，下限之溫度以 800°C 以上為佳，較佳為 850°C 以上。若超過 970°C，則由於熱間壓出時之動態再結晶或加工後不久的靜態再結晶，而會使壓出母材管之結晶粒粗大化。而且，因 Co、P 之固溶狀態達到飽和，使得用以加熱之能量形同浪費。

進而，雖然在考慮到旋壓加工或與其他配管等藉由銅焊而接合的情況下，乍看之下與本申請案所欲解決之課題互相矛盾，但是加工前之銅管的導熱性以較差者為佳。之所以如此，是因為旋壓加工時，在變形量大的加工中央部 4 中，加工熱不會進行熱擴散而保持高溫者的變形阻力較小，而可較容易地進行較大的變形。因為發揮耐壓性能的是直徑大的加工端部 5 或熱影響部 6 之強度，所以對這些部位之熱擴散較少者為佳。進而，在接合時之銅焊中，導熱性若佳，則因為擠壓加工部 8 會全體被加熱，所以會使加工端部 5 或熱影響部 6 之溫度也上升。根據耐壓傳熱容器之形狀，在與導熱性具有正相關之導電率中，以加工前之銅管的導電率為 60%IACS 以下為佳。

壓出後至 600°C 為止的冷卻速度，設作 10~3000 秒。因為 Co 等仍處於固溶、也就是說 Co 等幾乎未析出者會使熱間壓出後之抽拉等冷間加工易於進行，所以以冷卻速度

快者為佳。但是，在本發明合金的情況下，即使是在強制氣冷之冷卻速度、也就是例如 $30^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ ，Co 等在冷卻過程中也幾乎不會析出。因此，較佳的冷卻速度，是 $30^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 至 $3000^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 。

熱間壓出後，反覆進行冷間之壓延或抽拉，而作成母材管。此冷間加工之加工率設作 70% 以上。將加工率設為 70% 以上，則藉由加工硬化可獲得約 $450\text{N}/\text{mm}^2$ 以上之拉張強度。此強度比以往使用之磷脫氧銅 C1220 高約 30%。然後，將藉由抽拉等而得之母材管進行旋壓加工等而製造耐壓傳熱容器。旋壓加工雖然因母材管之外徑或壁厚等而異，但約進行數秒至 10 數秒左右。為了使形狀之精確度較佳，於旋壓加工之後，將管的前端壓抵於模具或滾輪。如此獲得之耐壓傳熱容器可直接使用，亦可於旋壓加工後進行 $350\sim 600^{\circ}\text{C}$ 、 $10\sim 300$ 分鐘之熱處理。另外，在時間和溫度之關係中，若將時間設作 t (分)、溫度設作 T ($^{\circ}\text{C}$)，則此熱處理較期望為滿足

$$6.4 \leq T/80 + \log t \leq 8.4$$

，最佳為滿足

$$6.5 \leq T/80 + \log t \leq 8.0$$

此熱處理的目的，是在於使固溶於基材之 Co、P 等析出，並提升強度、延展性、特別是導熱性。溫度或時間若不充分則因為不會析出所以會無效果，又，溫度或時間若過多，則合金會再結晶而使強度降低。另外，此熱處理雖然較期望是在旋壓加工之後進行，但在旋壓加工前進行亦

有效果。

又，作為耐壓傳熱容器之製造方法，亦可不進行上述般的熱間壓出、管壓延、抽拉，而是運用將壓延板彎曲成筒狀、熔接而作成管之熔接管來進行旋壓加工。此壓延板雖然可以是經過壓延之硬質材料、也可以是進行了熱處理之軟質材料，但須有能夠進行旋壓加工之強度。其與使用壓出管者同樣能夠獲得耐壓性高之耐壓傳熱容器。又，藉由於旋壓加工前、或旋壓加工後進行 350~600°C、10~300 分鐘之熱處理，可提升耐壓性及導熱性。

(實施例)

使用上述之第 1 發明合金、第 2 發明合金、第 3 發明合金、第 4 發明合金及比較用之組成的銅來作成高效能銅管，並對於高效能銅管施以擠壓加工，而作成耐壓傳熱容器。表 1 係表示作成耐壓傳熱容器之合金的組成。

[表 1]

	合金編號	合金組成 (質量%)									X1	X2	X3
		Cu	P	Co	Sn	Ni	Fe	Zn	Mg	Zr			
第 1 發明合金	1	Rem.	0.058	0.2	0.08						3.86		
	2	Rem.	0.049	0.16	0.03						3.73		
	3	Rem.	0.071	0.25	0.09						3.86		
第 2 發明合金	4	Rem.	0.057	0.19	0.08	0.04						4.43	0.06
	5	Rem.	0.052	0.17	0.17	0.03						4.28	0.05
	6	Rem.	0.049	0.14	0.05		0.025					3.70	0.08
第 3 發明合金	7	Rem.	0.08	0.27	0.009			0.05			3.65		
第 4 發明合金	8	Rem.	0.055	0.19	0.07	0.02		0.23				4.26	0.03
	9	Rem.	0.052	0.17	0.13	0.035		0.03				4.38	0.05
	10	Rem.	0.061	0.21	0.09	0.02		0.04				4.15	0.03

	11	Rem.	0.085	0.26	0.03	0.05			0.08			3.84	0.08
	12	Rem.	0.056	0.18	0.1		0.03	0.1				4.07	0.09
	13	Rem.	0.06	0.2	0.04	0.03				0.05		4.20	0.05
第 3 發明合金	14	Rem.	0.07	0.24	0.08			0.04	0.03		3.76		
第 4 發明合金	15	Rem.	0.065	0.25	0.07	0.05		0.11				5.01	0.08
第 3 發明合金	16	Rem.	0.059	0.22	0.11			0.08			4.18		
比較用 合金	21	Rem.	0.031		0.22								
	22	Rem.	0.03	0.17	0.11	0.015		0.02				7.99	0.02
	23	Rem.	0.033	0.14							5.32		
	24	Rem.	0.023	0.22	0.04	0.03						15.90	0.05
	25	Rem.	0.031	0.1	0.03						4.04		
	26	Rem.	0.043	0.12	0.02	0.06	0.07	0.05				6.19	0.30
	27	Rem.	0.043	0.31	0.01			0.1	0.04		8.66		
	28	Rem.	0.13	0.29	0.16						2.32		
	29	Rem.	0.088	0.33	0.49						4.04		
比較用 C1220	31	Rem.	0.024										
	32	Rem.	0.026										
$X1 = ([Co]-0.007) / ([P]-0.008)$ $X2 = ([Co]+0.85[Ni]+0.75[Fe]-0.007) / ([P]-0.008)$ $X3 = 1.5[Ni]+3[Fe]$													

合金是：第 1 發明合金之合金編號 1~3；第 2 發明合金之合金編號 4~6；第 3 發明合金之合金編號 7、14、16；第 4 發明合金之合金編號 8~13、15；作為比較用、組成與發明合金近似之合金編號 21~29；習知之磷脫氧銅也就是 C1220 之合金編號 31、32。根據數種步驟模式，自任一合金製作耐壓傳熱容器。

第 2 圖係表示耐壓傳熱容器之製作步驟。步驟模式 A 最先是將 $\phi 220\text{mm}$ 之鑄塊加熱至 850°C ，再將外徑 65mm 、壁厚 6mm 之管壓出至水中。此時自熱間壓出後當下之管的溫度至 600°C 為止之冷卻速度約 $100^\circ\text{C}/\text{秒}$ 。接著，壓出後反覆進行抽拉而製作母材管。母材管之尺寸，基本上是外徑 50mm 、壁厚 1mm 及外徑 30mm 、壁厚 1mm 。此時，對

於數種合金，是製作成外徑 50mm 而壁厚為 1.5mm、0.7mm、0.5mm 之母材管及外徑 30mm 而壁厚為 1.25mm、0.6mm、0.4mm 之母材管。抽拉之後，將母材管切斷為長 250mm 或 200mm，將兩端藉由旋壓加工而擠壓。旋壓條件在外徑為 50mm 之母材管的情況下，是設作 1200rpm、平均輸送量 15mm/秒，在外徑為 30mm 之母材管的情況下，則是設作 1400rpm、平均輸送量 35mm/秒。

步驟模式 B 則是以強制氣冷來進行步驟模式 A 之壓出後的冷卻，此時之至 600°C 為止之冷卻速度為約 30°C/秒。步驟模式 C 是在步驟模式 A 之旋壓加工前以 395°C 進行 240 分鐘之熱處理。步驟模式 D 是在步驟模式 A 之旋壓加工後以 460°C 進行 50 分鐘之熱處理。然後，以步驟模式 A 為基本，藉由步驟模式 B 至 D 自任一合金製作耐壓傳熱容器。步驟模式 C 及步驟模式 D 之熱處理條件，是在前述段落（第 14 頁最後 4 行～第 15 頁第 1 行、第 24 頁中間部分）中所述之使 Co、P 等析出的 350～600°C、10～300 分鐘之熱處理條件。

作為藉由上述方法製作之耐壓傳熱容器的評價，測定其耐壓強度、維氏硬度、導電率。又，觀察金屬組織而測定再結晶率、結晶粒徑、及析出物的直徑和 30nm 以下之大小的析出物的比例。又，自旋壓加工之加工性，評價旋壓加工中之成形性、變形阻力。另外，每一製造條件準備 2 個耐壓傳熱容器。其中一個，是將與前述同樣之擠壓管部 3 的一端藉由磷銅焊料（7 質量%之 P-Cu）而接續於耐

壓試驗之黃銅製治具(jig)，另一端則以銅焊料密閉，再測定耐壓強度。剩餘的一個，則不進行銅焊，而直接就其耐壓傳熱容器的狀態，調查其金屬組織、維氏硬度、導電率等各特性。進而，將加工端部 5、及熱影響部 6 的部分切出，於加熱至 700°C 之鹽浴中浸漬 20 秒後取出並加以氣冷。然後，測定維氏硬度和再結晶率。自此 700°C、加熱 20 秒後之維氏硬度和再結晶率、及上述之耐壓強度，評價其耐熱性。

關於耐壓強度之測定，是將耐壓傳熱容器的一端藉由磷銅焊料（7 質量%之 P-Cu）接續於耐壓試驗之黃銅製治具，另一端則以銅焊料密閉，再施加水壓以測定耐壓壓力。在此銅焊時，首先是將耐壓傳熱容器的一端之全體以燃燒器預熱，將耐壓傳熱容器之接續部（加工中央部）以燃燒器於數秒間（7、8 秒間）加熱至約 800°C。然後，在耐壓試驗中，用自來水徐徐地升高內壓，一面大約每 1MPa 測定一次外徑、一面測試水壓，直至破裂為止。測定外徑時，是將水壓降回至常壓，以使因彈性變形所致之膨脹不造成影響。此耐壓強度之測定，是將耐壓傳熱容器銅焊於試驗機之治具。因此可作為耐壓傳熱容器實際上與其他銅配管等銅焊而使用之狀態的評價。

施加內壓之壓力容器，其可使用之容許壓力 P 和外徑 D 、壁厚 T 、與材料之容許拉張應力 σ 之關係，在 JIS B 8240（冷凍用壓力容器之構造）中，是被設作

$$P = 2\sigma / (D/T - 0.8)$$

。另外， D 相對於 T 較大時，可近似地設為 $P = 2\sigma T / D$ 。在耐壓傳熱容器中，一般也是將耐壓壓力 P 設作 $P = a \times T / D$ ，其比例係數 a 是依材料而定，比例係數 a 越大、耐壓壓力越大。在此，因為 $a = P \times D / T$ ，所以將耐壓傳熱容器破裂之壓力設作破裂壓力 P_B ，在本說明書中，將破裂壓力指數 PI_B 作為耐壓傳熱容器破裂之材料強度而如以下般定義。

$$PI_B = P_B \times D / T$$

藉由此 PI_B ，以評價相對於耐壓傳熱容器之破裂的材料強度。

又，耐壓傳熱容器即使不至於因內壓而破裂，也會因微小的內壓產生反覆的變形以致出現疲勞破壞或新生面，而使腐蝕發生。因此是功能上及安全上的問題。因此，將耐壓傳熱容器因內壓而少量變形時的壓力予以評價。在本說明書中，根據此壓力而將耐壓傳熱容器之外徑變大 0.5% 時之內壓設作 $P_{0.5\%}$ ，將 0.5% 變形壓力指數 $PI_{0.5\%}$ 作為耐壓傳熱容器開始變形之材料強度而如以下般定義。

$$PI_{0.5\%} = P_{0.5\%} \times D / T$$

與此 $PI_{0.5\%}$ 同樣地，將耐壓傳熱容器之外徑變大 1% 時之內壓設作 $P_{1\%}$ ，將 1% 變形壓力指數 $PI_{1\%}$ 如以下般定義。

$$PI_{1\%} = P_{1\%} \times D / T$$

根據此 $PI_{0.5\%}$ 及 $PI_{1\%}$ ，來評價相對於耐壓傳熱容器之初期變形的材料強度。

維氏硬度之測定，是測定加工中央部 4、加工端部 5、熱影響部 6、直管部 7 之強度。又，將加工端部 5 及熱影

響部 6 切出之小片，於如上述般加熱至 700°C 之鹽浴中浸漬 20 秒，測定加熱後之硬度和再結晶率。

再結晶率之測定，是如以下般進行。自 100 倍之金屬顯微鏡的組織照片區分未再結晶粒和再結晶粒，將再結晶之部分所佔比例作為再結晶率。亦即，將管之抽拉方向具有金屬組織之流動的狀態作為未再結晶部，而將含有雙晶之清楚的再結晶粒作為再結晶部。對於是未再結晶部或是再結晶部的判別不清楚者，以一部份的試料，在藉由 200 倍之 EBSP (Electron Backscatter Diffraction Pattern, 背向散射電子繞射圖形) 而得之結晶粒圖中，方位差角 15 度以上之粒界所圍繞的區域內，將抽拉方向長度是垂直於抽拉方向長度之 3 倍以上的區域作為未再結晶區域，藉由影像分析 (以影像處理軟體「WinROOF」來二值化) 來測定該區域的面積率。將其值作為未再結晶率，再結晶率 = (1 - 未再結晶率)。EBSP 是藉由在日本電子株式會社製之 FE-SEM (Field Emission Scanning Electron Microscope: 冷場發射掃描式電子顯微鏡，型號 JSM-7000F FE-SEM) 上，搭載株式會社 TSL Solutions 製之 OIM (Orientation Imaging Microscopy, 晶向分析裝置，型號 TSL-OIM 5.1) 而製作。

結晶粒徑之測定，是藉由金屬顯微鏡照片，依照 JIS H 0501 中之鍛造銅及銅合金平均晶粒度評估的方法之比較法來測定。

對於析出物之粒徑，首先將 150,000 倍的 TEM (穿透式電子顯微鏡) 的穿透電子影像藉由上述「WinROOF」來

二值化而挑出析出物。然後算出各析出物的面積之平均值，將計算自面積之平均值的粒徑作為平均粒徑。又，自各析出物之粒徑，測定 30nm 以下之析出物個數的比例。不過，以 150,000 倍的 TEM 穿透電子影像，即使將所得影像進一步擴大，也僅能觀察至 1nm 左右，所以該比例是在大於 1nm 之析出物中的比例。另外，在尺寸的測定精確度上，雖然認為關於小於 2nm 之析出粒子會有問題，但因為小於 2nm 之析出粒子所佔之比例在所有的試料中小於 20%，所以仍舊以此測定。另外，析出物之測定是在加工中央部 4 進行，也有一部分是在加工端部 5 之再結晶部進行。又，金屬組織若是未再結晶狀態，則因為位錯密度高，所以以 TEM 進行析出物之測定將有所困難。因此，在未再結晶部之析出物，不計入藉由 TEM 測定之部位。

導熱度之評價，係藉由導電度來作為代用特性而評價。導電度和導熱度約為 1 次之正相關，一般會使用導電度以代替導熱度。導電率測定裝置是使用日本 FOERSTER 株式會社製之 SIGMATEST D2.068。另外，在本說明書中，是將詞彙「導電度」和「導電率」作為同樣的意思來使用。

關於上述試驗之結果，將對於原先組成之不同所致之差異，比較發明合金和 C1220 而說明。表 2、3 是表示藉由步驟模式 A 將各合金製作成外徑 50mm、壁厚 1mm 之母材管，再將該母材管之兩端藉由旋壓加工而擠壓為外徑 14.3mm、壁厚 1.1mm 之耐壓傳熱容器的試驗結果。另外，這些表中，PI_B、PI_{0.5%}、PI_{1%}是各自以 PI(B)、PI(0.5%)、

PI(1%)表示。又，在後述之試驗結果的各表中，進行試驗之同一試料可能會以不同試驗編號記載（例如，表 2、3 之試驗編號 1 的試料，和表 12、13 之試驗編號 81 的試料相同）。

[表 2]

	合金編號	步驟模式	試驗編號	母材管尺寸		擠壓口部尺寸		耐壓強度			再結晶率(%)					結晶粒徑	析出物(加工端部)		
				外徑 mm	壁厚 mm	外徑 mm	壁厚 mm	PI (B)	PI (0.5%)	PI (1%)	直管部	擠壓加工部		加工中央部	熱影響部和加工端部之平均(擠壓加工部)		加工中央部 μm	平均粒徑 nm	30mm 以下之%
												熱影響部	加工端部						
第 1 發明 合金	1	A	1	50	1	14.3	1.1	1050	955	995	0	0	10	100	5	14	3.5	99	
	2	A	2	50	1	14.3	1.1	885	755	840	0	0	40	100	20	17			
	3	A	3	50	1	14.3	1.1	1150	1050	1115	0	0	10	100	5	7.5			
第 2 發明 合金	6	A	4	50	1	14.3	1.1	875	790	855	0	0	30	100	15	17			
第 3 發明 合金	7	A	5	50	1	14.3	1.1	1175	1095	1135	0	0	5	100	3	10			
第 4 發明 合金	8	A	6	50	1	14.3	1.1	970	885	940	0	0	15	100	8	14			
	10	A	7	50	1	14.3	1.1	1090	1000	1060	0	0	10	100	5	10	3.4	99	
	12	A	8	50	1	14.3	1.1	985	910	955	0	0	20	100	10	14			
	13	A	9	50	1	14.3	1.1	1035	950	995	0	0	15	100	8	10			
	15	A	10	50	1	14.3	1.1	1040	960	1000	0	0	10	100	5	10			
第 3 發明 合金	16	A	11	50	1	14.3	1.1	1050	985	1015	0	0	10	100	5	10			
比較用	23	A	12	50	1	14.3	1.1	525	200	265	0	100	100	100	100	53			
	27	A	13	50	1	14.3	1.1	560	250	305	0	50	100	100	75	38			
C1220	31	A	14	50	1	14.3	1.1	485	145	195	0	100	100	100	100	120			

[表 3]

合金編號	步驟模式	試驗編號	析出物(加工中央部)		維氏硬度 (HV)			導電率 (%IACS)			700°C 20 秒				
			平均粒徑 nm	30mm 以下之%	直管部	擠壓加工部		加工中央部	直管部	擠壓加工部		加工中央部	維氏硬度 (HV)		再結晶率(%)
						熱影響部	加工端部			熱影響部	加工端部		熱影響部	加工端部	

第 1 發明 合金	1	A	1	13	98	148	143	108	72	53	63	71	66	137	105	
	2	A	2			138	128	96	65	61	71	76	72	122	94	5
	3	A	3	16	94	156	153	122	79	51	58	68	62	145	119	
第 2 發明 合金	6	A	4			139	130	97	66	58	69	75	70			
第 3 發明 合金	7	A	5	14	96	167	163	118	74	52	66	73	70	153	115	
第 4 發明 合金	8	A	6			144	137	106	72	55	65	72	67	127	104	
	10	A	7	12	97	151	146	110	68	53	62	70	68	137	107	0
	12	A	8			145	140	103	69	53	63	71	64			
	13	A	9			149	143	106	71	56	67	74	70			
	15	A	10			150	143	105	74	52	63	72	65			
第 3 發明 合金	16	A	11			152	146	105	72	51	61	68	63			
比較用	23	A	12			122	63	55	44	62	68	72	69			
	27	A	13			126	79	58	47	44	56	66	61			
C1220	31	A	14	未檢出		105	54	49	37	85	86	86	87	42	39	

第 3 圖是表示表 2、3 所記載之試驗編號 1 之第 1 發明合金和試驗編號 14 之 C1220 的各部位金屬組織。第 4 圖是表示在表 2、3 所記載之試驗編號 1 之第 1 發明合金中的加工端部和試驗編號 7 之第 4 發明合金中的加工中央部的析出物。另外，因為加工端部之析出物小，所以將所得之影像進一步放大。

在習知之 C1220，破裂壓力指數 PI_B 是 500 以下，相對於此，第 1、第 2、第 3、及第 4 發明合金均有高達 800 以上的結果。此破裂壓力指數 PI_B 以 600 以上為佳，較佳為 700 以上，最佳為 800 以上。進而，在表示初期變形壓力之 0.5% 變形壓力指數 $PI_{0.5\%}$ 中，C1220 是 150 左右，相對於此，各發明合金具有高達 750 以上之 5 倍以上的結果。

此 $PI_{0.5\%}$ 以 300 以上為佳，較佳為 350 以上，最佳為 450 以上。在 1% 變形壓力指數 $PI_{1\%}$ 中，各發明合金亦有比 C1220 高 4 倍以上的結果。此 $PI_{1\%}$ 以 350 以上為佳，較佳為 400 以上，最佳為 500 以上。如此，相較於 C1220，各發明合金的耐壓强度高，特別是在變形的初期階段的強度具有很大的差異。

關於 C1220，其再結晶率在直管部是 0%，在熱影響部 6、加工端部 5、加工中央部 4 則是 100%。另一方面，關於各發明合金，在直管部 7、熱影響部 6 是 0%，在加工端部 5 是 5~40%。然後，在加工中央部 4 則變成 100%，與在熱影響部 6 和加工端部 5 有很大的差異。擠壓加工部 8 之再結晶率（熱影響部 6 和加工端部 5 之再結晶率的平均），相對於 C1220 之 100%，各發明合金是 20% 以下。此擠壓加工部 8 之再結晶率，以 50% 以下為佳，較佳為 40% 以下，最佳為 25% 以下。因為耐壓強度大幅受到熱影響部 6 和加工端部 5 之強度所影響，所以此再結晶率之差異，和上述耐壓強度的結果相當一致。又，關於加工中央部 4 之再結晶粒徑也是同樣，C1220 是 $120\mu\text{m}$ ，相對於此，各發明合金是 $20\mu\text{m}$ 以下，在加工中央部 4 之強度方面，各發明合金高於 C1220。

關於析出物，是觀察表 2、3 之試驗編號 1、3、5、7、14 之加工中央部 4 和加工端部 5。在加工中央部 4，各發明合金均勻地析出略呈圓形、或略呈橢圓形之微細析出物，平均粒徑是 12~16nm。又，在全部析出物之中，粒徑

是 30nm 以下之析出物個數的比例是 95% 左右。另一方面，在 C1220 中並未檢出析出物。發明者認為，藉由這些微細析出物，在旋壓加工中即使溫度上升至 800°C 或 800°C 以上，結晶粒之成長也會受到抑制，而具有高強度。在加工端部 5 的觀察是進行於試驗編號 1、7。其均勻地析出略呈圓形、或略呈橢圓形之微細析出物，而析出物之平均粒徑在試驗編號 1 是 3.5nm、在試驗編號 7 則是 3.4nm，均比加工中央部 4 更微細。發明者認為，在旋壓加工中，即使溫度上升至約 700°C 或 700°C 以上，藉由這些微細析出物，發明合金也會被強化而抵銷因部分產生之再結晶核之生成所致的基材之軟化，而可維持高強度。又，雖然也觀察了各試料於銅焊後之析出物，但其具有與加熱前之上述者同樣的形態。

如此，Co、P 等析出物在各部位是平均粒徑 3~16nm 而很微細，但在高溫狀態下會發揮二項很大的作用。其中一項，是在加工中央部 4 中，即使旋壓加工中溫度上升至約 800°C 或 800°C 以上而完全地再結晶，也會藉由析出物而使再結晶粒之成長受到抑制，變成微細的再結晶組織。另一項，則是在強度係屬必要的加工端部 5 中，即使溫度上升至約 700°C 或 750°C 以上，也會藉由較微細之析出物的形成，而抑制再結晶化。然後，因為部分再結晶化之部分的析出物細小，所以藉由析出硬化而保持高強度。另外，溫度上升至 500°C 或以上之熱影響部的析出物，因為是加工組織，所以無法觀察。但是，因為導電率上升，所以發明

者認為應是形成有與加工端部 5 大小相同或較小的 Co、P 等析出物。如此，熱影響部 6 雖然由於升溫以致基材稍微軟化，但藉由析出物之形成，使硬度幾乎沒有降低。

關於維氏硬度，C1220 和各發明合金具有差異，且特別是在影響耐壓強度之熱影響部 6 和加工端部 5 具有很大的差異。在 C1220，熱影響部 6、加工端部 5 均是 50 左右，相對於此，在各發明合金則熱影響部 6 是 130~150、加工端部 5 是 100~110 左右。此維氏硬度的結果也和再結晶率相當一致。在 700°C 加熱 20 秒後之維氏硬度，相較於原本的試料之熱影響部 6、加工端部 5 僅降低約 2~10 點，而均為維氏硬度 90 以上。藉此，發明者認為即使耐壓傳熱容器以各種條件與其他銅管等銅焊，也能具有高強度。又，加熱後之熱影響部 6 的再結晶率，任一者均為 10% 以下，而保持高耐熱性。

導電率方面，C1220 在各部分中是 80%IACS 左右，相對於此，在各發明合金之各部分中則是 50~80%IACS 左右，和 C1220 之導電率幾乎相等。

在 700°C 加熱 20 秒後之維氏硬度，在 C1220 的情況下，其初期的值原本就很低，而且比加熱前降低了約 10 左右，但發明合金則是與加熱前相同，且再結晶亦無進展。根據此結果和上述之耐壓強度的結果，可知發明合金的耐熱性優良。

表 4、5 是表示將母材管尺寸自外徑 50mm、壁厚 1.5mm 之母材管旋壓加工成外徑 17mm、壁厚 2mm 時的數據，表

6、7 則是表示將母材管尺寸自外徑 30mm、壁厚 1mm 之母材管旋壓加工成外徑 12.3mm、壁厚 1.3mm 時的數據。

[表 4]

	合金編號	步驟模式	試驗編號	母材管尺寸		擠壓口部尺寸		耐壓強度			再結晶率(%)				結晶粒徑	析出物(加工端部)		
				外徑 mm	壁厚 mm	外徑 mm	壁厚 mm	PI (B)	PI (0.5%)	PI (1%)	直管部	擠壓加工部		加工中央部	熱影響部和加工端部之平均(擠壓加工部)	加工中央部 μm	平均粒徑 nm	30nm 以下之%
												熱影響部	加工端部					
第 1 發明合金	1	A	21	50	1.5	17.0	2.0	1060	973	1023	0	0	10	100	5	17		
第 4 發明合金	9	A	22	50	1.5	17.0	2.0	917	833	890	0	0	30	100	15	19		
	10	A	23	50	1.5	17.0	2.0	1087	1003	1057	0	0	10	100	5	10		
第 3 發明合金	16	A	24	50	1.5	17.0	2.0	1047	970	1023	0	0	10	100	5	14		
比較用	22	A	25	50	1.5	17.0	2.0	540	203	277	0	90	100	100	95	45		
	24	A	26	50	1.5	17.0	2.0	530	193	267	0	100	100	100	100	53		
CI220	31	A	27	50	1.5	17.0	2.0	460	123	167	20	100	100	100	100	100		

[表 5]

	合金編號	步驟模式	試驗編號	析出物(加工中央部)		維氏硬度(HV)			導電率(%IACS)			700°C 20 秒					
				平均粒徑 nm	30nm 以下之%	直管部	擠壓加工部		加工中央部	直管部	擠壓加工部		加工中央部	維氏硬度(HV)		再結晶率(%)	
							熱影響部	加工端部			熱影響部	加工端部		熱影響部	加工端部		熱影響部
第 1 發明合金	1	A	21			146	139	111	71	53	62	72	70				
第 4 發明合金	9	A	22			139	132	98	65	52	62	68	65				
	10	A	23			146	142	112	73	53	62	73	71				
第 3 發明合金	16	A	24			148	143	106	71	51	60	68	64				
比較用	22	A	25			123	68	57	46	56	62	67	65	56		100	
	24	A	26			119	65	57	45	58	64	67	66				
CI220	31	A	27			97	52	48	36	85	86	86	87	41	40		

[表 6]

	合金編號	步驟模式	試驗編號	母材管尺寸		擠壓口部尺寸		耐壓強度			再結晶率(%)				結晶粒徑	析出物(加工端部)		
				外徑 mm	壁厚 mm	外徑 mm	壁厚 mm	PI (B)	PI (0.5%)	PI (1%)	直管部	擠壓加工部		加工中央部	熱影響部和加工端部之平均(擠壓加工部)	加工中央部 μm	平均粒徑 nm	30nm 以下之%
												熱影響部	加工端部					
第2發明合金	4	A	31	30	1	12.3	1.3	1032	939	990	0	0	10	100	5	14		
	5	A	32	30	1	12.3	1.3	936	834	900	0	0	20	100	10	14		
第4發明合金	10	A	33	30	1	12.3	1.3	1035	936	993	0	0	10	100	5	10		
	11	A	34	30	1	12.3	1.3	1149	1080	1131	0	0	5	100	3	7.5		
第3發明合金	14	A	35	30	1	12.3	1.3	1089	1014	1050	0	0	10	100	5	7.5		
比較用	21	A	36	30	1	12.3	1.3	498	150	219	10	100	100	100	100	60		
	25	A	37	30	1	12.3	1.3	516	159	243	0	100	100	100	100	60		
	26	A	38	30	1	12.3	1.3	549	237	294	0	75	100	100	88	45		
	28	A	39	φ30×1t之銅管製造時、抽拉時發生破裂而無法進行後續步驟。														
CI220	32	A	40	30	1	12.3	1.3	474	129	180	10	100	100	100	100	100		

[表 7]

	合金編號	步驟模式	試驗編號	析出物(加工中央部)		維氏硬度(HV)			導電率(%IACS)			700°C 20秒				
				平均粒徑 nm	30nm 以下之%	直管部	擠壓加工部		加工中央部	直管部	擠壓加工部		加工中央部	維氏硬度(HV)		再結晶率(%)
							熱影響部	加工端部			熱影響部	加工端部		熱影響部	加工端部	
第2發明合金	4	A	31			151	145	109	71	54	63	69	65	140	106	
	5	A	32			146	136	104	70	50	60	66	63			
第4發明合金	10	A	33			152	148	109	73	53	64	72	70			
	11	A	34			168	161	114	79	51	64	71	66			
第3發明合金	14	A	35			161	155	113	77	53	63	71	66			
比較用	21	A	36			116	59	52	41	64	65	66	66			
	25	A	37			114	61	54	42	65	72	78	76			
	26	A	38			128	74	59	49	48	55	64	59	58		100
	28	A	39													
	32	A	40			109	52	48	35	84	86	86	86			

在表 4、5 及表 6、7 之母材管尺寸中，其結果也和表 2、3 之尺寸的情況相同，各發明合金強度比 C1220 高、導電率則與其相同。

接著，說明合金組成超出發明合金之組成範圍時的特性。表 2、3 之試驗編號 12；表 4、5 之試驗編號 25、26；表 6、7 之試驗編號 36 的合金，是 P 之量少於發明合金之範圍的情形。相較於發明合金，這些合金均具有耐壓強度較低、熱影響部 6 或加工端部 5 之再結晶率高、維氏硬度較低的結果。這是因為 P 之量少，所以 Co、P 等析出量少所致。

表 6、7 之試驗編號 37 的合金，是 P 和 Co 之量少於各發明合金之範圍的情形。相較於發明合金，其具有耐壓強度較低、熱影響部 6 或加工端部 5 之再結晶率高、維氏硬度較低的結果。這是因為 P 和 Co 之量少，所以 Co、P 等析出量少所致。

表 2、3 之試驗編號 13 的合金，是 $([Co] - 0.007) / ([P] - 0.008)$ 之值大於發明合金之範圍的情形。相較於發明合金，其具有耐壓強度較低、熱影響部 6 或加工端部 5 之再結晶率高、維氏硬度較低的結果。

表 6、7 之試驗編號 38 的合金，是 $(1.5 \times [Ni] + 3 \times [Fe])$ 之值大於 [Co] 之值的情形。相較於發明合金，其具有耐壓強度較低、熱影響部 6 或加工端部 5 之再結晶率高、維氏硬度較低的結果。

表 6、7 之試驗編號 39 的合金，是 P 之量多於發明合

金之範圍的情形，其於抽拉時發生破裂，無法獲得母材管。

接著說明旋壓加工時之成形性、變形阻力。在上述表 2~7 之各試驗的旋壓加工中，母材管之外徑為 50mm 時，是以 1200rpm、平均輸送速度 15mm/秒進行擠壓加工。又，母材管之外徑為 30mm 時，是以 1400rpm、平均輸送速度 35mm/秒進行擠壓加工。在表 8、9 之試驗，是使母材管之壁厚與表 2~7 不同。表 8、9 是表示將轉數和輸送速度之試驗條件設作與表 2~7 中具相同外徑之試驗相同，而將外徑 50mm、壁厚 0.5~1mm 之母材管和外徑 30mm、壁厚 0.4~1.25mm 之母材管進行旋壓加工的結果。

[表 8]

	合金編號	步驟模式	試驗編號	母材管尺寸		擠壓口部尺寸		耐壓強度			再結晶率(%)					結晶粒徑	析出物(加工端部)	
				外徑 mm	壁厚 mm	外徑 mm	壁厚 mm	PI (B)	PI (0.5%)	PI (1%)	直管部	擠壓加工部		加工中央部	熱影響部和加工端部之平均(擠壓加工部)	加工中央部 μm	平均粒徑 nm	30nm 以下之%
												熱影響部	加工端部					
第 1 發明 合金	3	A	41	50	0.5	14.3	1.1	1130	1040	1090	0	0	5	100	3	5		
	3	A	42	50	0.7	14.3	1.1	1136	1057	1100	0	0	5	100	3	7.5		
	3	A	43	50	1	14.3	1.1	1150	1050	1115	0	0	10	100	5	7.5		
第 4 發明 合金	10	A	44	50	0.5	14.3	1.1	1040	990	1020	0	0	10	100	5	7.5	3.5	9.9
	10	A	45	50	0.7	14.3	1.1	1050	993	1021	0	0	10	100	5	7.5		
	10	A	46	50	1	14.3	1.1	1090	1000	1060	0	0	10	100	5	10	3.4	99
第 3 發明 合金	16	A	47	50	0.7	14.3	1.1	1036	957	1007	0	0	10	100	5	10		
	16	A	48	50	1	14.3	1.1	1050	985	1015	0	0	10	100	5	10		
第 2 發明 合金	4	A	49	30	0.4	11.1	0.7	1035	968	998	0	0	5	100	3	10		
	4	A	50	30	0.6	11.7	1.0	1040	955	1010	0	0	10	100	5	10		
	4	A	51	30	1	12.3	1.3	1032	939	990	0	0	10	100	5	14		
第 4 發明 合金	10	A	52	30	0.4	11.1	0.7	1028	960	990	0	0	10	100	5	7.5		
	10	A	53	30	0.6	11.7	1.0	1050	965	1015	0	0	10	100	5	10		
	10	A	54	30	1	12.3	1.3	1035	936	993	0	0	10	100	5	10		
	10	A	55	30	1.3	12.5	1.4	1061	984	1030	0	0	10	100	5	10		

[表 9]

	合金編號	步驟模式	試驗編號	析出物(加工中央部)		維氏硬度 (HV)				導電率 (%IACS)			700°C 20 秒			
				平均粒徑 nm	30nm 以下之%	直管部	擠壓加工部		加工中央部	直管部	擠壓加工部		加工中央部	維氏硬度 (HV)		再結晶率(%)
							熱影響部	加工端部			熱影響部	加工端部		擠壓加工部	熱影響部	
第 1 發明合金	3	A	41			167	159	116	83	51	57	68	60	148	113	
	3	A	42			160	157	117	77	52	58	70	61	146	114	
	3	A	43	16	94	156	153	122	79	51	58	68	62	145	119	
第 4 發明合金	10	A	44	13	98	157	153	107	78	52	61	71	64			
	10	A	45			152	147	106	76	52	63	72	65			
	10	A	46	12	97	151	146	110	68	53	62	70	68	137	107	0
第 3 發明合金	16	A	47			154	147	108	74	50	60	67	62			
	16	A	48			152	146	105	72	51	61	68	63			
第 2 發明合金	4	A	49	12	97	156	149	111	74	53	60	66	62	141	109	
	4	A	50			153	147	110	74	54	62	68	63	139	106	
	4	A	51			151	145	109	71	54	63	69	65	140	106	
第 4 發明合金	10	A	52			160	154	107	76	53	62	69	66			
	10	A	53			157	153	108	72	53	61	70	67			
	10	A	54			152	148	109	73	53	64	72	70			
	10	A	55			150	147	111	72	54	64	72	72			

表 2~9 之任一發明合金均無成形不良，而可進行加工。如此，因為未發生成形不良且加工中央部 4 發生再結晶，所以本發明合金在這些加工條件中之旋壓加工中的變形阻力小。

又，於表 10、11 表示進而變化加工條件之實施例。

[表 10]

	合金編號	步驟模式	試驗編號	轉數 rpm	輸送速度 mm/s	母材管尺寸		擠壓口部尺寸		耐壓強度			再結晶率(%)				
						外徑 mm	壁厚 mm	外徑 mm	壁厚 mm	PI (B)	PI (0.5%)	PI (1%)	直管部	擠壓加工部		加工中央部	熱影響部 加工端部之 平均擠壓 加工部
														熱影響部	加工端部		
第2發明合金	4	A	61	1800	40	30	0.6	11.7	1.0	1050	955	1015	0	0	10	100	5
	4	A	62	1200	20	30	0.6	11.7	1.0	1025	935	1000	0	0	10	100	5
第4發明合金	10	A	63	1800	40	30	0.6	11.7	1.0	1035	950	1005	0	0	10	100	5
	10	A	64	1200	20	30	0.6	11.7	1.0	1025	920	995	0	0	10	100	5
	10	A	65	1800	40	30	1.3	12.5	1.4	1063	991	1034	0	0	10	100	5
	10	A	66	1200	20	30	1.3	12.5	1.4	1056	967	1025	0	0	10	100	5
第1發明合金	1	A	67	1600	20	50	1	14.3	1.1	1035	945	990	0	0	10	100	5
	1	A	68	900	20	50	1	14.3	1.1	1070	930	1000	0	0	10	100	5
第2發明合金	6	A	69	900	20	50	1	14.3	1.1	885	800	845	0	0	25	100	13
第3發明合金	7	A	70	1600	20	50	1	14.3	1.1	1160	1085	1115	0	0	5	100	3
第4發明合金	15	A	71	1600	20	50	1	14.3	1.1	1030	940	990	0	0	10	100	5
	15	A	72	900	20	50	1	14.3	1.1	1050	960	1010	0	0	10	100	5

[表 11]

	合金編號	步驟模式	試驗編號	結晶粒徑 加工中央部 μm	析出物(加工中央部)		維氏硬度 (HV)					導電率 (%IACS)			
					平均粒徑 nm	30nm 以下之%	直管部	擠壓加工部		加工中央部	直管部	擠壓加工部		加工中央部	
								熱影響部	加工端部			熱影響部	加工端部		
第2發明合金	4	A	61	10			153	147	109	74	54	61	68	63	
	4	A	62	10			152	143	111	73	54	64	70	66	
第4發明合金	10	A	63	10			157	152	107	73	53	60	70	66	
	10	A	64	10			156	151	105	71	54	63	71	68	
	10	A	65	10			150	147	110	72	54	63	71	69	
	10	A	66	14			149	145	112	70	55	66	74	72	
第1發明合金	1	A	67	14			148	143	108	73	53	63	72	66	
	1	A	68	10			147	144	110	73	53	64	70	67	
第2發明合金	6	A	69	14			139	132	99	66	58	70	75	70	
第3發明合金	7	A	70	10			167	164	117	73	52	66	72	68	
第4發明合金	15	A	71	10			150	143	104	73	52	63	71	66	
	15	A	72	10			150	142	106	75	52	64	73	65	

將各種發明合金，以平均輸送速度 20mm/秒、1200rpm 及平均輸送速度 40mm/秒、1800rpm，擠壓成外徑是 30mm 而壁厚是 0.6mm 及 1.25mm 之母材管。又，以平均輸送速度 20mm/秒、900rpm 及 1600rpm，擠壓成外徑 50mm 而壁厚 1mm 之母材管。在任一試驗中均為發生成形不良，而且加工中央部 4 發生再結晶。因此，旋壓加工中之變形阻力小，耐壓強度等特性亦無問題。在旋壓加工中，因為 C1220 若母材管的壁厚薄於 1mm 則會發生成形不良，所以發明合金的加工性較良好。

接著說明製造步驟的影響。表 12、13 是表示使用第 1、第 2、第 4 發明合金並藉由製造模式 A~D 來製作外徑 50mm、壁厚 1mm 或外徑 30mm、壁厚 1mm 之母材管，再藉由旋壓加工來擠壓成外徑 14.3mm、壁厚 1.1mm 或外徑 12.3mm、壁厚 1.3mm 之情形的數據。

[表 12]

	合金編號	步驟模式	試驗編號	母材管尺寸		擠壓口部尺寸		耐壓強度			再結晶率(%)				結晶粒徑	析出物(加工端部)		
				外徑 mm	壁厚 mm	外徑 mm	壁厚 mm	PI (B)	PI (0.5%)	PI (1%)	直管部	擠壓加工部		加工中央部	熱影響部和加工端部之平均(擠壓加工部)	加工中央部 μm	平均粒徑 mm	30mm 以下-%
												熱影響部	加工端部					
第 1 發明合金	1	A	81	50	1	14.3	1.1	1050	955	995	0	0	10	100	5	14	3.5	99
	1	B	82	50	1	14.3	1.1	990	885	935	0	0	15	100	8	17	5.1	97
	1	C	83	50	1	14.3	1.1	1030	910	965	0	0	10	100	5	10	3.6	99
	1	D	84	50	1	14.3	1.1	1040	905	950	0	0	10	100	5	10	3.3	99
第 2 發明合金	4	A	85	30	1	12.3	1.3	1032	939	990	0	0	10	100	5	14		
	4	B	86	30	1	12.3	1.3	984	891	939	0	0	15	100	8	17		
	4	C	87	30	1	12.3	1.3	1002	885	939	0	0	10	100	5	10		
	4	D	88	30	1	12.3	1.3	1035	900	957	0	0	10	100	5	14		

第4發明合金	10	A	89	50	1	14.3	1.1	1090	1000	1060	0	0	10	100	5	10	3.4	99
	10	B	90	50	1	14.3	1.1	1025	940	980	0	0	20	100	10	14		
	10	C	91	50	1	14.3	1.1	1070	950	1065	0	0	5	100	3	10		
	10	D	92	50	1	14.3	1.1	1095	940	1050	0	0	10	100	5	10		

[表 13]

	合金編號	步驟模式	試驗編號	析出物(加工中央部)		維氏硬度 (HV)				導電率 (%IACS)				700°C 20 秒		
				平均粒徑 nm	30nm 以下之%	直管部	擠壓加工部		加工中央部	直管部	擠壓加工部		加工中央部	擠壓加工部		熱影響部
							熱影響部	加工端部			熱影響部	加工端部		熱影響部	加工端部	
第1發明合金	1	A	81	13	98	148	143	108	72	53	63	71	66	137	105	
	1	B	82	14	97	144	133	103	68	56	67	72	67	126	99	0
	1	C	83	9	99	140	141	110	74	79	81	72	70	131	107	0
	1	D	84	6	99	139	135	113	91	80	81	78	77	130	109	0
第2發明合金	4	A	85			151	145	109	71	54	63	69	65	140	106	
	4	B	86			146	137	104	69	56	64	73	68	128	100	
	4	C	87			145	141	107	75	77	79	74	70	132	103	
	4	D	88	8	100	142	142	109	89	81	82	77	73	133	105	
第4發明合金	10	A	89	12	97	151	146	110	68	53	62	70	68	137	107	0
	10	B	90	13	98	147	139	107	66	58	64	71	69			
	10	C	91	10	98	146	142	112	73	79	79	72	70			
	10	D	92	8	99	144	145	116	88	78	79	77	75	138	113	0

相較於壓出後之冷卻是以水冷進行、也就是以製造模式 A 來製作的試驗編號 81、85、89，藉由步驟模式 B 而壓出後之冷卻是以空氣來強制氣冷所製作的試驗編號 82、86、90，在各特性中是表示相同或稍低的值。因為冷卻速度較快者 Co、P 等會較多固溶，所以相較於步驟模式 B，步驟模式 A 的耐壓強度等較高。但是，因為本發明合金之溶體化靈敏度遲鈍，即使壓出後之冷卻是強制氣冷，也和水冷同樣，Co、P 等之大部分呈固溶，所以步驟模式 A 和

步驟模式 B 的差異小、步驟模式 B 亦顯示良好的結果。

藉由步驟模式 C 而在旋壓加工前以 395°C 進行 240 分鐘之熱處理所製作的試驗編號 83、87、91，其耐壓強度、再結晶率、結晶粒徑、析出物之析出狀況、維氏硬度，與以製造模式 A 製作者相同。又，其導電率則比製造模式 A 所得者高，而是與表 2~7 中之 C1220 同樣的值。其旋壓加工後之金屬組織，均勻地分散著具有 Co、P 而為 2~20nm 之略呈圓形或略呈橢圓形之微細析出物、或全部析出物的 90% 以上為 30nm 以下之大小的微細析出物。又，藉由步驟模式 D 而在旋壓加工後以 460°C 進行 50 分鐘之熱處理所製作的試驗編號 84、88、92，也顯示與製造模式 C 所得者相同的結果。發明者認為，若如步驟模式 C、D 般在旋壓加工前後進行熱處理，則因為 P 等之析出受到促進，而會使導電率變高。

接著，說明壓出前之鑄塊的加熱溫度的影響。表 14、15 是表示使用第 1~第 4 發明合金而在製造模式 A 及 D 中改變鑄塊加熱溫度時的數據。

[表 14]

	合金編號	步驟模式	試驗編號	母材管尺寸		擠壓口部尺寸		耐壓強度			再結晶率(%)				結晶粒徑	析出物(加工端部)		
				外徑 mm	壁厚 mm	外徑 mm	壁厚 mm	PI (B)	PI (0.5%)	PI (1%)	直管部	擠壓加工部		加工中央部	熱影響部和加工端部之平均(擠壓加工部)	加工中央部 μm	平均粒徑 nm	30nm 以下之%
												熱影響部	加工端部					
第 1 發明 合金	1	A1	201	50	1	14	1.1	1120	1025	1065	0	0	5	100	3	10	2.9	99
		A	202	50	1	14	1.1	1050	955	995	0	0	10	100	5	14	3.5	99
		A2	203	50	1	14	1.1	990	895	945	0	0	15	100	8	17	4.4	98
第 2 發明 合金	4	A1	204	30	0.4	11	0.7	1088	1028	1050	0	0	5	100	3	7.5		
		A	205	30	0.4	11	0.7	1035	968	998	0	0	5	100	3	10		

第3發明合金	7	A1	206	50	1	14	1.1	1255	1180	1210	0	0	2	100	1	7.5		
		A	207	50	1	14	1.1	1175	1095	1135	0	0	5	100	3	10		
第4發明合金	10	A1	208	50	1	14	1.1	1130	1025	1080	0	0	5	100	3	7.5	3.1	99
		A	209	50	1	14	1.1	1090	1000	1060	0	0	10	100	5	10	3.4	99
第2發明合金	4	D1	210	30	1	12	1.3	1086	975	1008	0	0	5	100	3	10		
		D	211	30	1	12	1.3	1035	900	957	0	0	10	100	5	14		
第4發明合金	10	D1	212	50	1	14	1.1	1135	1000	1090	0	0	5	100	3	7.5		
		D	213	50	1	14	1.1	1095	940	1050	0	0	10	100	5	10		

[表 15]

	合金編號	步驟模式	試驗編號	析出物(加工中央部)		維氏硬度 (HV)			導電率 (%IACS)			700°C 20 秒				
				平均粒徑 mm	30mm 以下之%	直管部	擠壓加工部		加工中央部	直管部	擠壓加工部		加工中央部	維氏硬度 (HV)		再結晶率(%)
							熱影響部	加工端部			熱影響部	加工端部		熱影響部	加工端部	
				熱影響部	加工端部	熱影響部			加工端部	熱影響部			加工端部			
第1發明合金	1	A1	201	11	99	150	147	115	74	50	61	71	66	142	112	0
		A	202	13	98	148	143	108	72	53	63	71	66	137	105	
		A2	203	14	97	145	136	104	70	55	67	73	67	129	100	0
第2發明合金	4	A1	204	11	98	159	154	120	77	49	58	65	62	144	114	
		A	205	12	97	156	149	111	74	53	60	66	62	141	109	
第3發明合金	7	A1	206	10	99	170	168	126	76	49	63	72	69	157	122	
		A	207	14	96	167	163	118	74	52	66	73	70	153	115	
第4發明合金	10	A1	208	11	99	155	150	118	69	48	60	69	69	141	115	0
		A	209	12	97	151	146	110	68	53	62	70	68	137	107	0
第2發明合金	4	D1	210	7	100	145	146	116	78	76	78	79	71	141	114	0
		D	211	8	100	142	142	109	89	81	82	77	73	133	105	
第4發明合金	10	D1	212	6	99	147	149	125	94	75	76	77	73	141	119	0
		D	213	8	99	144	145	116	88	78	79	77	75	138	113	0

雖然製造模式 A 及 D 之鑄塊加熱溫度是 850°C，但在製造模式 A1 及 D1 則設作 910°C、製造模式 A2 則設作 830°C。加熱溫度較高者維氏硬度高，結果耐壓强度高。這是因為加熱溫度較高者 Co、P 等會較多固溶，使再結晶化稍

微延遲，並使所得之析出粒子較微細、結晶粒徑小的緣故。又，加熱溫度較高者，直管部 7 的導電率稍低。發明者認為這是因為 Co、P 等大多呈固溶。

基於上述評價結果，說明有關本實施形態之高效能銅管的特性。本高效能銅管，在自熱間壓出後之溫度至 600℃ 的溫度範圍中，是以 10~3000℃ / 秒冷卻。之後，以冷間抽拉等而施加 70% 以上的加工率，藉由加工硬化而成高強度。因為變成高強度，所以即使壁厚變薄亦可進行其後所進行之高 & 速旋轉的旋壓加工。在冷間加工後之母材管的狀態上，Co、P 等是良好地固溶著。一部分會具有含有 10nm 左右的 Co、P 或有時是含有 Ni、Fe 之微細析出物。因為 Co、P 等良好地固溶著、亦即擠壓加工前之銅管的導熱性低，所以在旋壓加工或銅焊時熱不會擴散。因此易於進行加工、加工端部 5 或熱影響部 6 的溫度上升少。而且，在銅焊時，也是稍微預熱即可、加工端部 5 或熱影響部 6 的溫度上升受到抑制。如此，因為擠壓加工前之銅管的導熱性低所以易於加工、且擠壓加工後之加工部的導熱性會藉由加工熱等而提升，所以適於作為耐壓傳熱容器。

然後，若進行旋壓加工，則加工中央部 4 的溫度會藉由加工熱而上升至 800~950℃。因為在 750℃ 附近會開始再結晶化，所以加工中激烈的變形阻力會降低，而獲得與磷脫氧銅相同的加工性。另一方面，相較於加工中央部 4，加工量少、壁厚較薄的加工端部 5 因為再結晶率低，所以在旋壓加工中變形阻力仍高。因此，即使在旋壓加工中產

生很大的扭矩，也不會產生扭轉或挫曲。同樣地，熱影響部 6 雖然上升至 500°C 或其以上、大約是 700°C ，因為幾乎不會再結晶，所以材料強度高。進而，即使將熱影響部 6 在 700°C 加熱 20 秒，也會因為再結晶率低，所以加熱至 700°C 時的強度高。因此，旋壓加工中，因為不施予變形的部分、或是變形少的部分的強度高，所以即使是薄壁也不會發生旋壓加工不良。加工中央部 4 的再結晶粒，會藉由前述 Co、P 等微細析出物而使結晶粒成長受到抑制，而呈微細的粒徑。又，加工中央部 4 藉由旋壓加工而擠壓，外徑變小、壁厚變厚。進而，因為變成微細的再結晶粒、強度高，所以即使施加內壓，該部分亦不會破裂。因此不會對耐壓傳熱容器的耐壓強度有很大的影響。

藉由旋壓加工，加工端部 5 或熱影響部 6 的外徑並不變小，壁厚僅稍微變厚。但是，在抽拉後之母材管的狀態上，因為和上述的加工中央部 4 同樣地溶體化靈敏度遲鈍，所以 Co、P 等幾乎都良好地固溶著。然後，旋壓加工所致之升溫是 $500\sim 750^{\circ}\text{C}$ 左右，所以在升溫過程中，Co 等原子的移動會在再結晶之前開始。進而，析出 Co、P、Ni、Fe 等微細析出物，而延緩再結晶化。本發明合金若是在 700°C 或 750°C 、十數秒或數秒下，則幾乎不會再結晶、不發生顯著的軟化。如此，在加工端部 5 或熱影響部 6，再結晶會受到阻礙。又，因為發生於再結晶之前的回復現象等所致之軟化，會藉由 Co、P 等的析出而約略抵銷，所以母材管的強度得以保持，而呈高強度。而且，導熱性會

藉由 Co、P 等的析出而提升。

又，藉由旋壓加工後之 350~600°C、10~300 分鐘的熱處理，Co、P 等會析出而提升強度。同時，導熱性與習知的純銅系 C1220 相同。在加工中央部 4 中升溫至高溫的部分，雖然由於旋壓加工後之氣冷以致 Co、P 等大多固溶，但因為 Co、P 等會藉由此熱處理而析出，所以可提升導熱性和強度。升溫至接近但未達高溫狀態（800°C 以上）的加工端部 5 或熱影響部 6，在母材管時，原本很多的 Co、P 等是處於固溶的狀態。因此，藉由此熱處理所致之析出硬化，在強度提升的同時，導熱性也提升。未受到加工熱的直管部 7，原本顯著呈加工硬化，由於此熱處理而使基材軟化。但是，該軟化程度因為超過、或等同於析出所致之硬化程度，所以僅稍微軟化或具有相同程度的強度，直管部 7 的導熱性受到提升。又，因為加工變形可藉由熱處理而回復，所以延展性可提升。

此熱處理，即使在旋壓加工前進行，也可獲得與在旋壓加工後進行者同樣的效果。又，即使不進行此熱處理，在旋壓加工後藉由將耐壓傳熱容器與其他構件進行銅焊或熔接，加工端部 5 或熱影響部 6 也會藉由該熱而獲得與進行熱處理者同樣的效果。不過，若考慮到旋壓加工或銅焊時的熱擴散，以加工之後進行熱處理者為佳。

如此，有關本實施形態之高效能銅管，因為在抽拉後之母材管的狀態下，藉由加工硬化而可使強度升高，在約 750°C 以下的溫度則幾乎未再結晶，所以即使壁厚變薄也可

進行高速旋轉的旋壓加工。進而，除了加工端部 5 之外的旋壓加工部分，因為再結晶而在旋壓加工時顯示良好的加工性。又，在旋壓加工後，加工中央部 4 因為再結晶粒徑小所以強度高。又，加工端部 5 或熱影響部 6 因為再結晶率低所以強度高。而且，因為 Co、P 等藉由加工熱的影響而析出，所以可將旋壓加工熱所致之軟化現象抑制於最小限度。又，因為 Co、P 等藉由旋壓加工前或旋壓加工後之熱處理而析出，所以管材在受到強化的同時導熱性亦受到提升。如此，因為顯示高強度、亦即高耐壓性能，所以相較於使用習知的 C1220 的情形，耐壓傳熱容器的壁厚可降至 $1/2$ 至 $1/3$ ，而降低耐壓傳熱容器的成本。又，因為耐壓傳熱容器的壁厚變薄、變得輕型，所以保持耐壓傳熱容器的構件也變少而可降低成本。因此，可謀求熱交換器部的小型化。

接著，說明有關本實施形態之高效能銅管之變形例的步驟模式 E。在本變形例中，是在步驟模式 A 之抽拉加工期間、外徑 50mm、壁厚 30mm 的階段中，以 530°C 進行 5 小時的再結晶退火。然後，藉由冷間抽拉，作成外徑 30mm、壁厚 1.25mm 之母材管，再藉由旋壓加工而擠壓為外徑 12.3mm、壁厚 1.3mm。於表 16、17 中顯示本變形例、和作為比較之步驟模式 A 的試驗結果。

[表 16]

	合金編號	步驟模式	試驗編號	母材管尺寸		擠壓口尺寸		耐壓強度			再結晶率(%)					結晶粒徑	析出物(加工端部)		
				外徑 mm	壁厚 mm	外徑 mm	壁厚 mm	PI (B)	PI (0.5%)	PI (1%)	直管部	擠壓加工部		加工中央部	熱影響部和加工端部之平均(擠壓加工部)		加工中央部 μm	平均粒徑 nm	30nm 以下之%
												熱影響部	加工端部						
第2發明合金	4	E	101	30	1.3	12	1.3	993	891	951	0	0	15	100	8	14			
第4發明合金	10	E	102	30	1.3	12	1.3	972	870	936	0	0	10	100	5	10			
第2發明合金	4	A	31	30	1.3	12	1.3	1032	939	990	0	0	10	100	5	14			

[表 17]

	合金編號	步驟模式	試驗編號	析出物(加工中央部)		維氏硬度(HV)			導電率(%IACS)			700°C 20 秒				
				平均粒徑 nm	30nm 以下之%	直管部	擠壓加工部		加工中央部	直管部	擠壓加工部		加工中央部	維氏硬度(HV)		再結晶率(%)
							熱影響部	加工端部			熱影響部	加工端部		擠壓加工部	熱影響部	
第2發明合金	4	E	101	9	98	148	141	105	71	83	83	73	69			
第4發明合金	10	E	102	8	99	149	143	106	72	80	81	72	70			
第2發明合金	4	A	31			151	145	109	71	54	63	69	65	140	106	

再結晶退火後觀察冷間抽拉前的金屬組織，其均勻地分散著具有 Co、P 而為 2~20nm 之略呈圓形或略呈橢圓形之微細析出物、或全部析出物的 90% 以上為 30nm 以下之大小的微細析出物。耐壓強度、再結晶率、維氏硬度也是和步驟模式 A 所得者相同或稍差之程度，並且也遠遠優於脫氧銅。又，其導電率顯示出與表 3 所示之 C1220 同樣高的值。這是因為藉由再結晶退火而析出 P 等所致。如此，因為即使在抽拉步驟期間加入熱處理步驟也可獲得良好結果，所以即使是動力較弱的抽拉設備也可用以製造。

在本實施形態之高效能銅管中，可獲得一種高效能銅管，其擠壓加工部之金屬組織的再結晶率是 50%以下、或熱影響部之再結晶率是 20%以下（參照表 2、3 之試驗編號 1~11；表 4、5 之試驗編號 21~24；表 6、7 之試驗編號 31~35；表 8、9 之試驗編號 41~55 等）。

又，可獲得一種高效能銅管，其擠壓加工部在以 700℃加熱 20 秒後之維氏硬度（HV）值是 90 以上、或是加熱前之維氏硬度值的 80%以上（參照表 2、3 之試驗編號 1~3；表 6、7 之試驗編號 31；表 8、9 之試驗編號 41~43、46、49~51 等）。

又，可獲得一種高效能銅管，其破裂壓力指數 PI_B 之值是 600 以上（參照表 2、3 之試驗編號 1~11；表 4、5 之試驗編號 21~24；表 6、7 之試驗編號 31~35；表 8、9 之試驗編號 41~55 等）。

又，可獲得一種高效能銅管，其 0.5%變形壓力指數 $PI_{0.5\%}$ 之值是 300 以上、或 1%變形壓力指數 $PI_{1\%}$ 之值是 350 以上（參照表 2、3 之試驗編號 1~11；表 4、5 之試驗編號 21~24；表 6、7 之試驗編號 31~35；表 8、9 之試驗編號 41~55 等）。

又，可獲得一種高效能銅管，其在擠壓加工前之金屬組織中，均勻地分散著具有 Co、P 而為 2~20nm 之略呈圓形或略呈橢圓形之微細析出物、或全部析出物的 90%以上為 30nm 以下之大小的微細析出物（參照表 16、17 之試驗編號 101、102）。

又，可獲得一種高效能銅管，其在擠壓加工後、或與其他銅管銅焊後之加工端部及加工中央部的金屬組織中，均勻地分散著具有 Co、P 而為 2~20nm 之略呈圓形或略呈橢圓形之微細析出物、或全部析出物的 90% 以上為 30nm 以下之大小的微細析出物（參照表 2、3 之試驗編號 1、3、7、10；表 8、9 之試驗編號 43、44、46、49；表 12、13 之試驗編號 81~84、88~92；表 14、15 之試驗編號 201~213 等）。

又，可獲得一種高效能銅管，其加工中央部的金屬組織具有再結晶，其結晶粒徑是 3~35 μm （參照表 2、3 之試驗編號 1~11；表 4、5 之試驗編號 21~24；表 6、7 之試驗編號 31~35；表 8、9 之試驗編號 41~55 等）。

（第二實施形態）

說明有關本發明之第二實施形態之高效能銅管。在本實施形態中，與第一實施形態不同的是，藉由型鍛加工、冷旋壓、輥軋成形等冷間擠壓加工來取代旋壓加工，以製作耐壓傳熱容器。

（實施例）

製作與第一實施形態之實施例相同的高效能銅管，藉由冷間擠壓加工製作耐壓傳熱容器。製作成的耐壓傳熱容器，是每一製造條件準備 3 個。3 個容器之中，2 個是將擠壓管部 3 的一端藉由磷銅焊料（7 質量%之 P-Cu）而接續於耐壓試驗之黃銅製治具，另一端則以磷銅焊料密閉。對

於此 2 個容器之中的一個，調查其金屬組織、維氏硬度、導電率等各特性；另一個則是調查其耐壓強度。剩餘的 1 個，則不進行銅焊，而直接就其耐壓傳熱容器的狀態，將相當於加工端部 5、及熱影響部 6 的部分切出，於加熱至 700°C 之鹽浴中浸漬 20 秒後取出並加以氣冷。然後，測定維氏硬度和再結晶率。自此 700°C、加熱 20 秒後之維氏硬度和再結晶率、及上述之耐壓強度，評價其耐熱性。表 18、19 是表示藉由這些方法所製作之耐壓傳熱容器的結果。

[表 18]

	合金編號	步驟內容	試驗編號	母材管尺寸		擠壓口部尺寸		耐壓強度			再結晶率(%)					結晶粒徑 加工中央部 μm
				外徑 mm	壁厚 mm	外徑 mm	壁厚 mm	PI (B)	PI (0.5%)	PI (1%)	直管部	擠壓加工部		加工中央部	熱影響部和加工端部之平均 (擠壓加工部)	
												熱影響部	加工端部			
第 1 發明合金	1	冷旋壓成形	111	50	1	14.3	1.1	1035	965	1000	0	0	20	100	10	14
第 4 發明合金	10	冷旋壓成形	112	50	1	14.3	1.1	1075	1010	1055	0	0	20	100	10	10
比較用	23	冷旋壓成形	113	50	1	14.3	1.1	530	205	260	0	100	100	100	100	80
C1220	31	冷旋壓成形	114	50	1.5	16	1.5	443	117	153	0	100	100	100	100	120
第 2 發明合金	4	壓出後熱處理、冷旋壓成形	115	30	1	12.5	1.1	1056	990	1041						
第 4 發明合金	10	冷旋壓成形 + 熱處理	116	50	1	14.3	1.1	1085	1000	1055	0	0	20	100	10	10
	10	加熱 910°C、冷旋壓成形	117	50	1	14.3	1.1	1110	1050	1075	0	0	15	100	8	7.5
第 4 發明合金	8	型鍛	121	50	1	14.3	1.1	960	900	930	0	0	30	100	15	12
C1220	31	型鍛	122	50	1.5	16	1.5	437	120	163	0	100	100	100	100	120
第 2 發明合金	4	壓出後熱處理、型鍛	123	30	1	12.5	1.2	1032	969	1014						
第 4 發明合金	8	加熱 910°C、型鍛	124	50	1	14.3	1.1	1010	940	970	0	0	20	100	10	10

第1發明合金	3	軋軋成形	131	50	1	27.8	1.4	1215	1160	1195						
--------	---	------	-----	----	---	------	-----	------	------	------	--	--	--	--	--	--

[表 19]

合金編號	步驟內容	試驗編號	析出物(加工中央部)		維氏硬度 (HV)					導電率 (%IACS)			700°C 20 秒			
			平均粒徑 nm	30nm 以下-%	直管部	擠壓加工部		加工中央部	直管部	擠壓加工部		加工中央部	維氏硬度 (HV)		再結晶率(%)	
						熱影響部	加工端部			熱影響部	加工端部		熱影響部	加工端部		
第1發明合金	1	冷旋壓成形	111	12	98	150	135	113	73	52	64	71	67	134	134	0
第4發明合金	10	冷旋壓成形	112	11	98	152	139	115	72	52	63	70	69	136	135	0
比較用	23	冷旋壓成形	113			123	57	51	45	61	69	71	68	56	55	100
C1220	31	冷旋壓成形	114			98	41	38	35	85	87	87	87	42	41	100
第2發明合金	4	壓出後熱處理、冷旋壓成形	115													
第4發明合金	10	冷旋壓成形+熱處理	116			149	138	114	76	78	78	76	72	137	136	0
	10	加熱 910°C、冷旋壓成形	117			155	144	122	76	47	60	69	70	141	140	0
第4發明合金	8	型鍛	121			145	131	108	69	54	64	71	68	132	131	0
C1220	31	型鍛	122			96	42	39	34	85	87	87	87	41	42	100
第2發明合金	4	壓出後熱處理、型鍛	123													
第4發明合金	8	加熱 910°C、型鍛	124			147	134	112	72	50	61	70	68	134	135	0
第1發明合金	3	軋軋成形	131													

將各製造條件表示如下。

(1) 試驗編號 111~114 是將藉由步驟模式 A 的母材管進行冷旋壓加工。試驗編號 111、112 則分別是使用合金編號 1、10 的發明合金，試驗編號 113 則是使用合金編號

23 的比較用合金，試驗編號 114 則是使用 C1220。試驗編號 115 是使用合金編號 4 之發明合金，將藉由上述步驟模式 E 之母材管進行冷旋壓加工。試驗編號 116 是在上述試驗編號 112 之後以 460°C 進行 50 分鐘的熱處理。試驗編號 117 是使用合金編號 10 之發明合金，將步驟模式 A 中鑄塊加熱溫度設作 910°C 之母材管進行冷旋壓加工。

(2) 試驗編號 121、122 是將藉由步驟模式 A 之母材管進行型鍛加工。試驗編號 121 是使用合金編號 8 之發明合金，試驗編號 122 則是使用 C1220。試驗編號 123 是使用合金編號 4 之發明合金，將藉由上述步驟模式 E 之母材管進行旋壓加工。試驗編號 124 是使用合金編號 8 之發明合金，將步驟模式 A 中鑄塊加熱溫度設作 910°C 之母材管進行旋壓加工。

(3) 試驗編號 131 是使用合金編號 3 之發明合金，將藉由步驟模式 A 之母材管進行軋軋成形加工。

藉由這些加工方法所製作之擠壓銅管(耐壓傳熱容器)的形狀，雖然和以旋壓加工製作者相同，但和旋壓加工不同的是，擠壓管部的壁厚和加工前幾乎沒有差異。亦即，因為厚度並不變厚，所以比起以旋壓加工所製作的耐壓傳熱容器，其與配管用銅管之接合、也就是銅焊所致之熱影響較大。比起以旋壓加工所製作者，使用 C1220 並以冷旋壓加工或型鍛來擠壓之銅管(耐壓傳熱容器)的耐壓強度是與其相同程度或甚而較低。因為擠壓部和母材管的厚度並無差異，所以靠近藉由銅焊與其他配管等接合之接合部

的擠壓加工部 8，其溫度會特別上升、結晶粒會粗大化。因為耐壓強度是受到外徑和厚度所影響，所以相當於旋壓加工中加熱端部或熱影響部之部分，其溫度會因為銅焊之熱影響而上升。發明者認為，其結果將發生再結晶、然後結晶粒粗大化，以致於耐壓性不良。

另一方面，該發明合金的情況下，靠近接合部之擠壓管部 3 雖然在銅焊時會因約 800°C 的高溫而再結晶，但因為結晶粒細小、直徑小，所以耐壓試驗時在接合部附近並無破壞。加工端部 5 雖然溫度會上升至約 750°C、發生軟化，但因保持高強度、材料直徑小，所以並無破壞。熱影響部 6 雖然會升至約 700°C、基材稍微軟化，但幾乎未再結晶。耐壓傳熱容器因內壓而破裂的情況中，大多都是破裂在此熱影響部 6。發明者認為，因為耐壓強度受外徑所影響，而加工端部 5、熱影響部 6 的強度與擠壓加工之加工端部 5、熱影響部 6 具有同等的強度，所以其耐壓強度遠遠高於 C1220。

銅焊後之該發明合金，與以旋壓加工製作而具相同組成的耐壓傳熱容器相同，各部位的維氏硬度高、相當於加工端部 5 之部分的未再結晶率低。在 700°C 加熱 20 秒後之維氏硬度，任一發明合金均是 130 以上，相對於此，C1220 約是 40。另外，合金編號 13 的比較用合金，若加熱至 700°C 也全部發生再結晶，維氏硬度亦低。如此，在以冷旋壓成形等所製作的耐壓傳熱容器中，發明合金具有優良的耐熱性。以 700°C 加熱後之熱影響部的金屬組織，因為均為

0%的再結晶率，亦即為未再結晶狀態，所以保持著高耐熱性、高耐壓性。

本發明合金，因為是具有高強度、同時又富於延展性的材料，可較容易地藉由這些型鍛加工、冷旋壓加工等冷間擠壓加工而成形為擠壓銅管。在這些加工方法中，因為幾乎未發熱，所以耐壓傳熱容器是遍及全體而呈與第一實施形態之耐壓傳熱容器的直管部 7 同樣的特性。然後，即使進行銅焊，相當於熱影響部 6 的部分也幾乎不會再結晶，相當於加工端部 5 的部分則再結晶率為 10~30%而亦保持高強度。因此，任一耐壓傳熱容器均顯示與以旋壓加工製作之擠壓銅管同等的高耐壓強度。又，即使是旋壓加工，若是擠壓加工程度小而發熱少的情況下，也會變成與這些冷間加工相同的結果。如此，本發明合金也可藉由冷間加工而製作耐壓傳熱容器，並顯示良好的特性。

在本實施形態之高效能銅管中，可獲得一種高效能銅管，其擠壓加工部之金屬組織的再結晶率是 50%以下，或熱影響部之再結晶率是 20%以下（參照表 18、19 之試驗編號 111、112、116、117、121、124）。

又，在表 20 中，作為第二實施形態之變形例而表示出將藉由冷間加工來將端部加工的 2 個母材管予以銅焊而製作之耐壓傳熱容器的試驗結果。

[表 20]

	合金編號	步驟內容	試驗編號	耐壓強度		
				PI (B)	PI (0.5%)	PI (1%)
第 4 發明合金	10	銅焊	141	902	842	886

第3發明合金	14	銅焊	142	970	895	943
--------	----	----	-----	-----	-----	-----

第5圖，是表示此耐壓傳熱容器的側剖面。對於藉由步驟模式A而製作之外徑25mm、壁厚2mm和外徑50mm、壁厚1.5mm之母材管，以550°C進行4小時的完全再結晶退火。退火後，將外徑25mm之母材管抽拉為外徑12.9mm、壁厚1.6mm，再切斷為長度25mm，將一端藉由壓製加工而擴管、作成外徑為22.5mm。又，外徑50mm之母材管，則在退火後抽拉為外徑30mm、壁厚1.25mm，切斷為長度150mm後，將兩端藉由壓製加工而擠壓。然後，將外徑22.5mm的2個管的相同端，藉由銅焊而接合、製作成耐壓傳熱容器。製作成之耐壓傳熱容器，顯示出高耐壓強度。如此，本發明合金即使在冷間加工後進行銅焊，也有高耐壓強度。

另外，本發明不限於上述各種實施形態之結構，在不變更發明之意旨的範圍內，可有多種變化形態。例如，亦可進行管壓延來代替抽拉以使管變細。又，亦可進行不伴隨大量發熱的旋壓加工、在冷間之引縮(ironing)、藉輓或壓機(press)之成形來代替型鍛加工。又，亦可進行熔接來代替銅焊。又，耐壓傳熱容器的形狀不限於將管的一端或兩端擠壓的形狀。例如擠壓部亦可是呈2段般的形狀。

本申請是基於日本專利第2007-331080號申請案而主張優先權。參照該申請之全部內容而組織成為本申請。

【圖式簡單說明】

第 1 圖是耐壓傳熱容器的側剖面圖。

第 2 圖是有關本發明之第一實施形態的耐壓傳熱容器的製作步驟圖。

第 3 圖中，(a)是同一耐壓傳熱容器之加工中央部的金屬組織照片，(b)是加工端部的金屬組織照片，(c)是熱影響部的金屬組織照片，(d)是直管部的金屬組織照片，(e)是習知之耐壓傳熱容器之加工中央部的金屬組織照片，(f)是加工端部的金屬組織照片，(g)是熱影響部的金屬組織照片，(h)是直管部的金屬組織照片。

第 4 圖中，(a)是同一耐壓傳熱容器之加工中央部的金屬組織照片，(b)是加工端部的金屬組織照片。

第 5 圖是有關本發明之第二實施形態的變形例中，耐壓傳熱容器的側剖面圖。

【主要元件符號說明】

1	耐壓傳熱容器	2	母材管部
3	擠壓管部	4	加工中央部
5	加工端部	6	熱影響部
7	直管部	8	擠壓加工部

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫；惟已有申請案號者請填寫)

※申請案號：97143579

※申請日期：2008年11月11日

※IPC分類：

C22C 9/06 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

高強度、高熱傳導銅合金管及其製造方法

HIGH STRENGTH AND HIGH THERMAL CONDUCTIVITY

COPPER ALLOY TUBE

二、中文發明摘要：

將高強度、高熱傳導銅合金管作成具有下述合金組成：含有 0.12~0.32 質量%之鈷(Co)、0.042~0.095 質量%之磷(P)、0.005~0.30 質量%之錫(Sn)，其中 Co 的含量 [Co] 質量%和 P 的含量 [P] 質量%之間具有 $3.0 \leq ([Co] - 0.007) / ([P] - 0.008) \leq 6.2$ 的關係，且剩餘部分是由銅(Cu)及無法避免之雜質所構成。即使由於擠壓加工所致之發熱而使溫度上升，藉由 Co 及 P 之化合物均勻地析出、以及 Sn 之固溶，再結晶溫度會升高、再結晶核的生成則延緩，而提升高強度、高熱傳導銅合金管之耐熱性及耐壓強度。

三、英文發明摘要：

七、申請專利範圍：

1. 一種高強度、高熱傳導銅合金管，其特徵為：

其合金組成係含有 0.12~0.32 質量%之鈷(Co)、0.042~0.095 質量%之磷(P)、0.005~0.30 質量%之錫(Sn)，其中 Co 的含量[Co]質量%和 P 的含量[P]質量%之間具有 $3.0 \leq ([Co] - 0.007) / ([P] - 0.008) \leq 6.2$ 的關係，且剩餘部分是由銅(Cu)及無法避免之雜質所構成，並施以擠壓加工。

2. 一種高強度、高熱傳導銅合金管，其特徵為：

其合金組成係含有 0.12~0.32 質量%之鈷(Co)、0.042~0.095 質量%之磷(P)、0.005~0.30 質量%之錫(Sn)，且含有 0.01~0.15 質量%之鎳(Ni)、或 0.005~0.07 質量%之鐵(Fe)的任一種以上，其中 Co 的含量[Co]質量%、Ni 的含量[Ni]質量%、Fe 的含量[Fe]質量%和 P 的含量[P]質量%之間具有 $3.0 \leq ([Co] + 0.85 \times [Ni] + 0.75 \times [Fe] - 0.007) / ([P] - 0.008) \leq 6.2$ 及 $0.015 \leq 1.5 \times [Ni] + 3 \times [Fe] \leq [Co]$ 的關係，且剩餘部分是由銅(Cu)及無法避免之雜質所構成，並施以擠壓加工。

3. 如申請專利範圍第 1 項所述之高強度、高熱傳導銅合金管，其中進而含有 0.001~0.5 質量%之鋅(Zn)、0.001~0.2 質量%之鎂(Mg)、0.001~0.1 質量%之鋯(Zr)的任一種以上。

4. 如申請專利範圍第 2 項所述之高強度、高熱傳導銅合金管，其中進而含有 0.001~0.5 質量%之鋅(Zn)、0.001~0.2 質量%之鎂(Mg)、0.001~0.1 質量%之鋯(Zr)的任一種以上。
5. 如申請專利範圍第 1 項至第 4 項中任一項所述之高強度、高熱傳導銅合金管，其中施以前述擠壓加工後之擠壓加工部的金屬組織的再結晶率是 50%以、，或熱影響部的再結晶率是 20%以下。
6. 如申請專利範圍第 1 項至第 4 項中任一項所述之高強度、高熱傳導銅合金管，其中施以前述擠壓加工後之擠壓加工部，於 700°C 加熱 20 秒後的維氏硬度 (HV) 值是 90 以上、或是加熱前之維氏硬度值的 80%以上。
7. 如申請專利範圍第 1 項至第 4 項中任一項所述之高強度、高熱傳導銅合金管，其中前述擠壓加工是旋壓加工，且施以該旋壓加工後之擠壓加工部的金屬組織的再結晶率是 50%以下。
8. 如申請專利範圍第 1 項至第 4 項中任一項所述之高強度、高熱傳導銅合金管，其中前述擠壓加工是冷間擠壓加工，且在端部與其他銅管銅焊後，該施以冷間擠壓加工後

之擠壓加工部的金屬組織的再結晶率是 50%以下、或熱影響部的再結晶率是 20%以下。

9. 如申請專利範圍第 1 項至第 4 項中任一項所述之高強度、高熱傳導銅合金管，其中將未施以前述擠壓加工之直管部的外徑設為 D (mm)、壁厚設為 T (mm)、施加內壓直至破裂時的壓力設作 P_B (MPa) 時， $(P_B \times D / T)$ 之值是 600 以上。

10. 如申請專利範圍第 1 項至第 4 項中任一項所述之高強度、高熱傳導銅合金管，其中將未施以前述擠壓加工之直管部的外徑設為 D (mm)、壁厚設為 T (mm)、施加內壓直至前述外徑變形 0.5% 時的壓力設作 0.5% 變形壓力 $P_{0.5\%}$ (MPa) 時， $(P_{0.5\%} \times D / T)$ 之值是 300 以上，或是將前述外徑變形 1% 時的壓力設作 1% 變形壓力 $P_{1\%}$ (MPa) 時， $(P_{1\%} \times D / T)$ 之值是 350 以上。

11. 如申請專利範圍第 1 項至第 4 項中任一項所述之高強度、高熱傳導銅合金管，其中前述擠壓加工前、擠壓加工後、或與其他銅管銅焊後之加工端部及加工中央部的金屬組織，均勻地分散著具有 Co、P 且是 2~20nm 而略呈圓形或略呈橢圓形的微細析出物、或均勻地分散著全部析出物之 90% 以上是 30nm 以下之大小的微細析出物。

12. 如申請專利範圍第 1 項至第 4 項中任一項所述之高強度、高熱傳導銅合金管，其中施以前述擠壓加工後之加工中央部的金屬組織有再結晶，其結晶粒徑是 $3\sim 35\mu\text{m}$ 。

13. 如申請專利範圍第 1 項至第 4 項中任一項所述之高強度、高熱傳導銅合金管，其是作為熱交換器之耐壓傳熱容器而使用。

14. 一種如申請專利範圍第 1 項至第 4 項中任一項所述之高強度、高熱傳導銅合金管的製造方法，其包含熱間壓出、或熱間管壓延，前述熱間壓出前之加熱溫度、或熱間管壓延前之加熱溫度、或壓延時之最高溫度是 $770\sim 970^{\circ}\text{C}$ ，自熱間壓出、或自熱間管壓延後之管的溫度至 600°C 為止的冷卻速度是 $10\sim 3000^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ ，藉由其後之冷間管壓延或抽拉而以 70% 以上之加工率加工後，施以擠壓加工。

15. 如申請專利範圍第 14 項所述之高強度、高熱傳導銅合金管的製造方法，其中前述擠壓加工是旋壓加工。

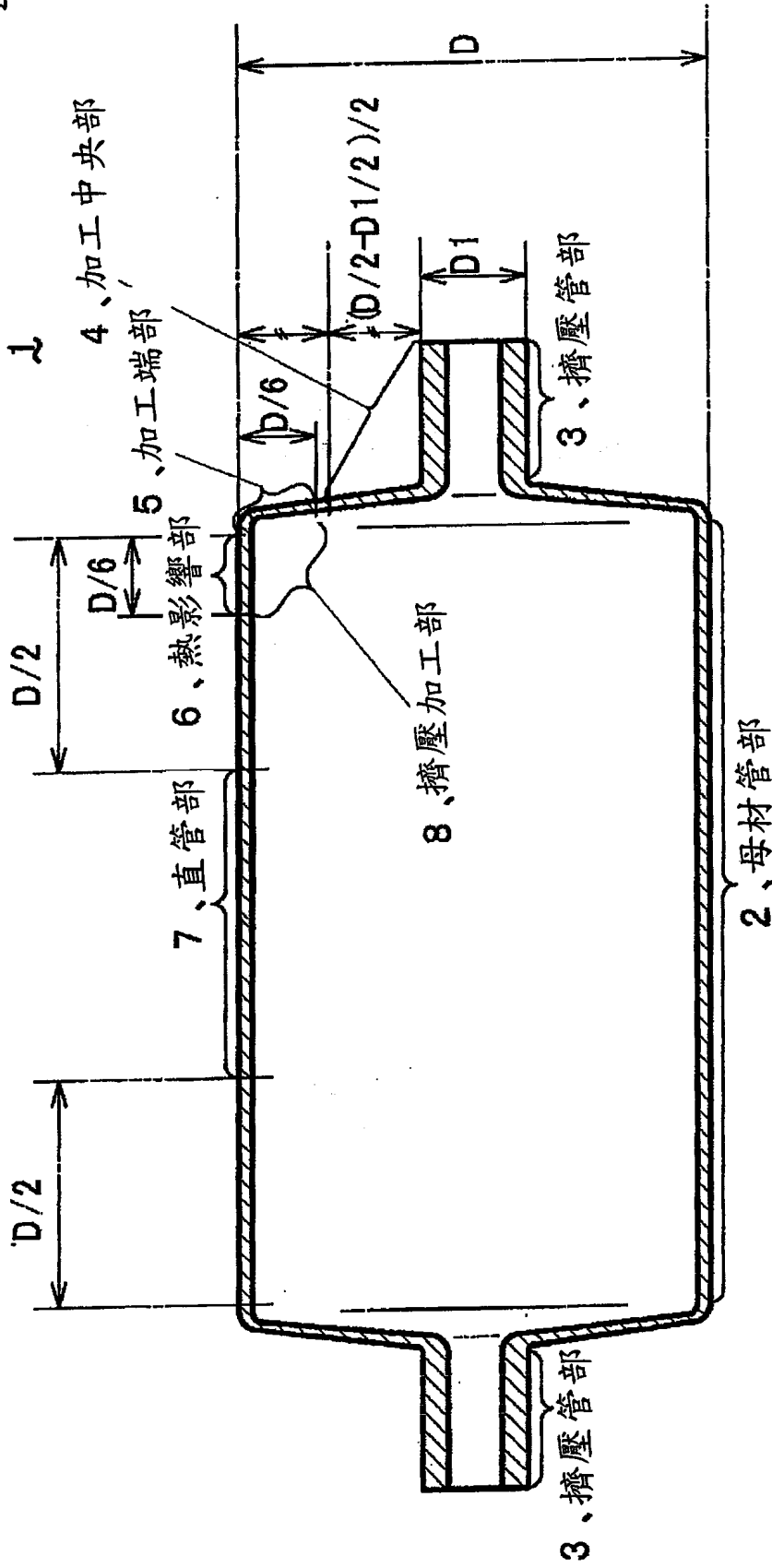
16. 如申請專利範圍第 14 項所述之高強度、高熱傳導銅合金管的製造方法，其中前述擠壓加工是冷間擠壓加工，且與冷間管壓延及抽拉中的冷間加工所合計之冷間加工率是 70% 以上。

17. 如申請專利範圍第 14 項所述之高強度、高熱傳導銅合金管的製造方法，其施以銅焊加工或熔接加工。

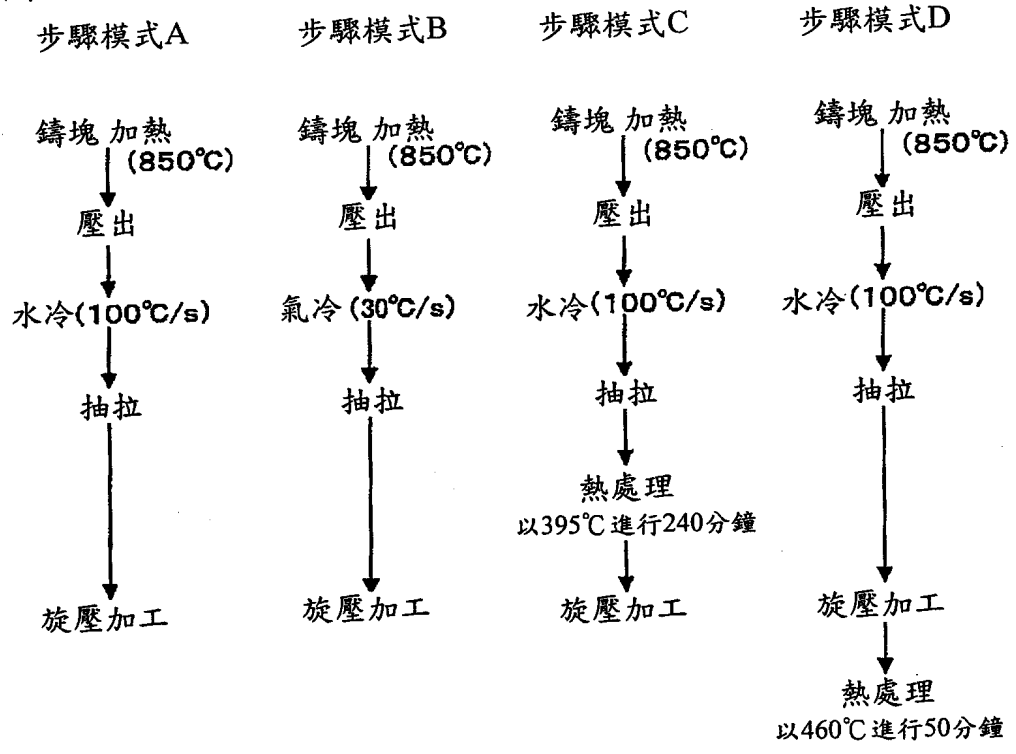
18. 如申請專利範圍第 14 項所述之高強度、高熱傳導銅合金管的製造方法，其中在前述擠壓加工前或前述擠壓加工後，施以 $350\sim 600^{\circ}\text{C}$ 、 $10\sim 300$ 分鐘之熱處理。

八、圖式：

第1圖



第2圖



四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第3圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：無。

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無