



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101469961 B

(45) 授权公告日 2013. 01. 30

(21) 申请号 200810189875. 5

(22) 申请日 2008. 10. 21

(30) 优先权数据

2007-275394 2007. 10. 23 JP

(73) 专利权人 株式会社科倍可菱材料

地址 日本东京都

专利权人 株式会社神戸制钢所

(72) 发明人 高木敏晃 有贺康博 长尾护

白井崇 渡边雅人 石桥明彦

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任

公司 11021

代理人 王波波

(51) Int. Cl.

F28F 21/08 (2006. 01)

C22C 9/02 (2006. 01)

F25B 39/00 (2006. 01)

审查员 韩冰

权利要求书 1 页 说明书 15 页

(54) 发明名称

断裂强度优异的热交换器用铜合金管

(57) 摘要

本发明提供一种断裂强度优异的热交换器用铜合金管,即使在二氧化碳及HFC系氟利昂等新制冷剂的高运转压力下被薄壁化,也可耐用,断裂强度优异。具有含有特定量的Sn、P的组成,平均晶粒直径为30 μ m以下,管的长度方向的抗拉强度为250MPa以上的高强度,其中,该铜合金管具有Goss方位的方位分布密度为4%以下的集合组织,从而使断裂强度提高。

1. 一种断裂强度优异的热交换器用铜合金管,其特征在于,含有 Sn :0.1 ~ 3.0 质量%、P :0.005 ~ 0.1 质量%,余量为 Cu 及不可避免的杂质,并且,平均晶粒直径为 30 μ m 以下,管的长度方向的抗拉强度为 250MPa 以上,其中,该铜合金具有 Goss 方位的方位分布密度为 4%以下的集合组织。

2. 如权利要求 1 所述的断裂强度优异的热交换器用铜合金管,其特征在于,所述铜合金管的集合组织中的倾角为 5 ~ 15° 的小倾角晶界的比例为 1%以上。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的断裂强度优异的热交换器用铜合金管,其特征在于,所述铜合金管还含有 Zn :0.01 ~ 1.0 质量%。

4. 如权利要求 1 或 2 所述的断裂强度优异的热交换器用铜合金管,其特征在于,所述铜合金管还含有选自 Fe、Ni、Mn、Mg、Cr、Ti 及 Ag 构成的组的一种或两种以上的元素,这些元素的合计含量低于 0.07 质量%。

5. 如权利要求 3 所述的断裂强度优异的热交换器用铜合金管,其特征在于,所述铜合金管还含有选自 Fe、Ni、Mn、Mg、Cr、Ti 及 Ag 构成的组的一种或两种以上的元素,这些元素的合计含量低于 0.07 质量%。

断裂强度优异的热交换器用铜合金管

技术领域

[0001] 本发明尤其涉及高强度的热交换器用铜合金管,其适宜作为以 HFC 系氟利昂或 CO₂ 等为制冷剂的热交换器用,耐压断裂强度 (pressure fracture strength) 及加工性优异。

背景技术

[0002] 例如,空调机的热交换器主要由弯曲加工成 U 字状的 U 字形铜管 (以下所说的铜管也包含铜合金管)、和由铝或铝合金板构成的散热片 (以下叫做铝散热片) 构成。更具体地说,热交换器的导热部是通过使弯曲加工成 U 字形的铜管通过铝散热片的贯通孔,将夹具插入 U 字形铜管内进行扩管,由此使得铝散热片和铜管紧密贴合。然后,进一步对该 U 字形铜管的开放端进行扩管,在该扩管开放端部插入同样弯曲加工成 U 字形的弯曲铜管,利用磷铜钎料等钎料材料将弯曲铜管钎焊在铜管的扩管开放端部而进行连接,做成热交换器。

[0003] 因此,热交换器所使用的铜管要求作为其基本特性的热传导率,并且要求制作上述热交换器时的弯曲加工性及钎焊性良好。作为这些特性良好的铜管材料,迄今为止,广泛使用的是具有合适的强度的磷脱氧铜。

[0004] 另一方面,空调机等热交换器使用的制冷剂广泛使用的是 HCFC (氢氯氟碳化合物) 系氟利昂。但是,因为 HCFC 的臭氧破坏系数较大,所以从地球环境方面考虑,近年来,已经在使用该值小的 HFC (氢氟烃) 系氟利昂。另外,近年来,热水器、汽车用空调设备或自动售货机所使用的热交换器,已经在使用自然制冷剂即 CO₂。

[0005] 然而,以这些 HFC 系氟利昂或 CO₂ 为新的制冷剂,要想维持和 HCFC 系氟利昂相同的导热性,必须增大运转时的凝缩压力。通常,就热交换器而言,使用这些制冷剂的压力 (在热交换器的导热管内流动的压力) 在凝缩器 (就 CO₂ 而言为气体冷却器) 中达到最大。在该凝缩器或气体冷却器中,例如 HCFC 系氟利昂 R22 为 1.8MPa 左右的凝缩压力。对于此,为了维持相同的导热性, HFC 系氟利昂 R410A 需要 3MPa 左右的凝缩压力,另外, CO₂ 制冷剂需要 7 ~ 10MPa 左右的凝缩压力 (超临界状态) 左右的凝缩压力。因而,这些新的制冷剂的运转压力会增大到现有制冷剂 R22 的运转压力的 1.6 ~ 6 倍左右。

[0006] 可是,磷脱氧铜制导热管的场合,由于其抗拉强度小,因此,为了对应这些新制冷剂带来的制冷剂的运转压力的增大而强化导热管,必需加厚导热管的壁厚。另外,装配热交换器时钎焊部在数秒至数十秒的时间内被加热到 800°C 以上的温度,所以,钎焊部及其附近与其他部分相比,其晶粒粗大且软化,因此成为强度降低的状态。由于这些原因,在新制冷剂热交换器使用磷脱氧铜的情况下,需要比以往进一步将壁厚加厚。因而,相对于 HFC 系氟利昂或 CO₂ 新制冷剂,使用磷脱氧铜作为导热管时,因导热管的壁厚化程度增大,使得热交换器的质量增大,价格上升。

[0007] 因此,为了使导热管薄壁化,强烈希望抗拉强度高、加工型优异、具有良好的热传导率的导热管。在这一点上,导热管的抗拉强度和壁厚之间有一定的关系。例如,设在导热管内流动的制冷剂的运转压力为 P、导热管的外径为 D、导热管的抗拉强度 (导热

管长度方向)为 σ 、导热管的壁厚为 t (为内面带槽的管时,指底壁厚)时,他们之间具有 $P = 2 \times \sigma \times t / (D - 0.8 \times t)$ 的关系。关于壁厚 t ,对该式进行整理得: $t = (D \times P) / (2 \times \sigma + 0.8 \times P)$,可知,导热管的抗拉强度越大,越可以减小壁厚。在实际中选定导热管时,使用对用所述制冷剂的运转压力 P 再乘上安全率 S (通常为 $2.5 \sim 4$ 左右)后的压力而计算出的抗拉强度及壁厚的导热管。

[0008] 为了响应这种导热管的薄壁化的愿望,目前已提出替代磷脱氧铜而使用比磷脱氧铜强度高的Co-P系或Sn-P系等铜合金管的方案。例如,作为Co-P系铜合金管,已提案含有Co:0.02~0.2%、P:0.01~0.05%、C:1~20ppm、限制了杂质氧的0.2%耐力和疲劳强度优异的热交换器用无缝铜合金管(参照专利文献1)。

[0009] 另外,作为用于提高导热管的断裂强度的技术,已提案添加了Al、Si等合金元素的热交换器用铜合金管(参照专利文献5、6)。此外,对非Sn-P系铜合金管,就Sn量较多的磷青铜的同合金板而言,为了提高板的断裂强度,公知的是对通过X线衍射强度规定的集合组织(texture)进行规定(参照专利文献7)。

[0010] 专利文献1:日本特开2000-199023号公报

[0011] 专利文献2:专利3794971号公报

[0012] 专利文献3:日本特开2004-292917号公报

[0013] 专利文献4:日本特开2006-274313号公报

[0014] 专利文献5:日本特开昭63-50439号公报

[0015] 专利文献6:日本特开2003-301250号公报

[0016] 专利文献7:日本特开2004-27331号公报

[0017] 但是,在热交换器的导热管中,由于制冷剂的运转压力 P ,在管的圆周方向(也叫做周方向)作用有比导热管的长度方向更大的抗张力。所以,导热管的断裂大多是由于附加在该导热管的圆周方向的抗张力,在导热管上产生龟裂而招致断裂。因而,为了提高Sn-P系等铜合金管的导热管的断裂强度,尤其重要的是对于附加在该铜合金管(导热管)的圆周方向的抗张力,抑制导热管的龟裂发生。

[0018] 对于此,在用于提高铜合金管的断裂强度的所述现有技术中,不能够抑制特别薄壁化的Sn-P系等铜合金管的、因附加在所述圆周方向的抗张力而发生的龟裂,不能充分提高作为导热管的断裂强度。因而,即使是Sn-P系等已被高强度化的铜,要想对应新制冷剂造成的制冷剂的运转压力的增大,得到充分的断裂强度,也需要相应的管壁厚度,从而难以进一步薄壁化。

发明内容

[0019] 本发明是鉴于这样的问题点而开发的,目的在于提供一种断裂强度优异的热交换器用铜合金管,其对于附加在导热管圆周方向的抗张力,可抑制导热管发生龟裂。

[0020] 为了实现上述目的,本发明断裂强度优异的铜合金管的要旨为具有如下组成,含有Sn:0.1~3.0质量%、P:0.005~0.1质量%以下,余量为Cu及不可避免的杂质,平均晶粒直径为 $30 \mu\text{m}$ 以下,管的长度方向的抗拉强度为250MPa以上,其中,该铜合金具有Goss方位的方位分布密度(orientation distribution density)为4%以下的集合组织。

[0021] 在此,所述铜合金管的集合组织的倾角为 $5 \sim 15^\circ$ 的小倾角晶界的比例优选为

1%以上。另外,所述铜合金管优选含有 Zn :0.01 ~ 1.0 质量%。此外,所述铜合金管优选还含有选自 Fe、Ni、Mn、Mg、Cr、Ti 及 Ag 构成的组的一种或两种以上的元素,以合计计不足 0.07 质量%。

[0022] 本发明中,作为用于使 Sn-P 系铜合金管的断裂强度优异的前提,是使平均晶粒直径微细化(refining),同时,使管的长度方向的抗拉强度达到一定以上的高强度。在此基础上,控制 Sn-P 系等铜合金管的集合组织,对于附加在导热管的圆周方向的抗张力抑制导热管发生龟裂,使其断裂强度优异。

[0023] 本发明的 Sn-P 系铜合金管的场合,不用说,它们的集合组织的形成因铜合金管的制造过程、条件、热处理方法不同而不同。但是,该合金管通常具有不存在特别多的特定方位的结晶面,且 Cube 方位、Goss 方位、Brass 方位(也叫作 B 方位)、Copper 方位(也叫作 Cu 方位)、S 方位等主要的各方位随机存在的组织(集合组织)。

[0024] 本发明者们对这种“随机的集合组织”即 Sn-P 系铜合金管的集合组织中的上述各方位、方位分布密度的值不那么大的上述各方位对断裂强度的影响进行了调查。其结果发现,这些集合组织中的上述各方位内,仅 Goss 方位对断裂强度影响特别大,其他方位因相互具有一定程度的差,越是在该 Goss 方位,越不会对断裂强度造成较大影响。

[0025] Sn-P 系铜合金管的集合组织中必然存在的、Goss 方位的结晶面(晶粒)的量(方位分布密度),由于“随机的集合组织”,其绝不会多。但是,例如,即使很少的量,Sn-P 系铜合金管的集合组织中的 Goss 方位也会对铜合金管的断裂强度造成不良影响。即,Sn-P 系铜合金管的“集合组织”中的 Goss 方位的方位分布密度达到某种程度以上时,就会助长导热管相对于附加在导热管的圆周方向的抗张力发生龟裂,从而使铜合金管的断裂强度明显下降。

[0026] 另一方面,为了提高导热管的断裂强度,对于附加在导热管的圆周方向的抗张力,需要使管的厚度减少、且向管圆周方向变形的伸长。如上所述,在导热管的圆周方向作用有比其长度方向更大的抗张力的导热管的断裂,多为由于附加在该导热管的圆周方向的抗张力而在导热管上产生龟裂导致断裂的情况。对于这种附加在该导热管的圆周方向的抗张力,要想抑制导热管发生龟裂,在管圆周方向需要一边使管的厚度减少一边可以变形的、向管的圆周方向的伸长变形能力(特性)。

[0027] 在此,根据本发明者们的另一发现,这种导热管的圆周方向的伸长变形能力,其详细的机理还不明确,作为导热管的圆周方向的机械性质,可推测被管圆周方向的抗拉强度 σ_T 和伸长量 δ 的相互平衡支配。即,为了抑制因附加在所述圆周方向的抗张力而发生的龟裂,并不是只要增大导热管的管长度方向的抗拉强度 σ_L 及圆周方向的抗拉强度 σ_T 即可这么简单。还可以推测,所述的现有技术不能充分提高作为特别薄壁化的 Sn-P 系等的铜合金管的导热管断裂强度,是因为没有该发现。

[0028] 根据集合组织中的各方位的晶粒的特性进行研究时,具有 Goss 方位的晶粒相对于管长度方向(管的挤压方向)的直角方向、即管圆周方向上的 r 值(塑性应变比(plastic strain ratio)的值),理论上无限大。因此,具有 Goss 方位的晶粒在管圆周方向不能减少管的厚度。换言之,铜合金管的集合组织中,具有 Goss 方位的晶粒多时,管圆周方向的抗拉强度 σ_T 和伸长 δ 的相互平衡崩溃,管圆周方向的伸长变形(elongation deformation)能力降低。其结果是可以推测,对于附加在导热管的圆周方向抗张力,难以进行管圆周方向

的变形, 导热管发生龟裂导致断裂的可能性增大。

[0029] 对于这种情况, 根据本发明, 通过减少铜合金管的集合组织的具有 Goss 方位的晶粒, 可以提高管圆周方向的抗拉强度 σ_T 和伸长 δ 的相互平衡, 从而提高圆周方向的伸长变形能力。其结果是, 即使在管圆周方向附加有抗张力, 也容易向管圆周方向变形, 导热管中不易发生龟裂 (龟裂产生的时间延迟), 可以增大导热管 (铜合金管) 的断裂强度。

具体实施方式

[0030] 下面, 首先对本发明的 Sn-P 系铜合金管的集合组织 (方位分布密度、晶粒直径)、特性 (强度) 进行说明。

[0031] (集合组织)

[0032] 如上所述, 本发明的 Sn-P(-Zn) 系铜合金管, 一般情况下并非存在特别多的特定方位的结晶面, 而是具有 Cube 方位、Goss 方位、Brass 方位 (也叫作 B 方位)、Copper 方位 (也叫作 Cu 方位)、S 方位等主要的各方位的结晶面随机地存在的组织 (集合组织)。

[0033] 本发明铜合金管通过挤压 (extrusion) 来制造, 但通过挤压制造铜合金管的场合, 也和通过轧制而成的板材的集合组织的场合一样, 用挤压原管的挤压面和挤压方向 (对挤压原管进行轧制加工时为轧直面和轧制方向) 来表示。挤压面用 {ABC} 来表现, 挤压方向用 $\langle DEF \rangle$ 来表现。基于这样的表现, 所述各方位如下来表现。

[0034]	Cube 方位	{001} $\langle 100 \rangle$
[0035]	Goss 方位	{011} $\langle 100 \rangle$
[0036]	Rotated-Goss 方位	{011} $\langle 011 \rangle$
[0037]	Brass 方位 (B 方位)	{011} $\langle 211 \rangle$
[0038]	Copper 方位 (Cu 方位)	{112} $\langle 111 \rangle$
[0039]		(或 D 方位 {44 11} $\langle 11 11 8 \rangle$)
[0040]	S 方位	{123} $\langle 634 \rangle$
[0041]	B/G 方位	{011} $\langle 511 \rangle$
[0042]	B/S 方位	{168} $\langle 211 \rangle$
[0043]	P 方位	{011} $\langle 111 \rangle$

[0044] (Goss 方位的方位分布密度)

[0045] 本发明以使平均晶粒直径微细化并且将管长度方向的抗拉强度达到一定以上的高强度为前提, 特征在于, 设定 Sn-P(-Zn) 系铜合金管的集合组织中的 Goss 方位的方位分布密度为 4% 以下, 使得断裂强度优异。

[0046] 在此, 使 Sn-P(-Zn) 系铜合金管的“随机的集合组织”中的 Goss 方位消失 (方位分布密度成为 0%), 在制造上是比较困难的。因而, 本发明中, 从提高断裂强度的观点出发, 将 Sn-P 系铜合金管的“随机的集合组织”中的 Goss 方位的方位分布密度的允许量设定为 4% 以下, 以尽可能减少 Goss 方位的方位分布密度。

[0047] 如上所述, 只要将对铜合金管的断裂强度造成不良影响、而使铜合金管的断裂强度显著降低的 Goss 方位的方位分布密度设定为 4% 以下, 就可以提高管圆周方向的抗拉强度 σ_T 和伸长 δ 相互的平衡, 从而提高管圆周方向的伸长变形能力。其结果是, 即使在管圆周方向附加有抗张力, 也容易向管圆周方向变形, 导热管中不易发生龟裂 (龟裂产生的

时间延迟),可以增大导热管(铜合金管)的断裂强度。

[0048] 对此,Goss方位的方位分布密度超过4%时,铜合金管的集合组织中的具有Goss方位的晶粒变得过多。因此,管圆周方向的抗拉强度 σ_T 和伸长 δ 的相互平衡崩溃,管圆周方向的伸长变形能力降低。其结果是,对于附加在导热管的圆周方向的抗张力,难以进行管圆周方向的变形,导热管发生龟裂导致断裂的可能性增大,不能够增加导热管(铜合金管)的断裂强度。

[0049] 另外,本发明中的Goss方位的方位分布密度设定为4%以下的规定,是Sn-P系铜合金管的集合组织在如上所述的各方位随机地存在的集合组织中的规定。从这一点来看,Goss方位的方位分布密度只要在通常的Sn-P系铜合金管的制造范围内,通常也不会大到例如超过10数%的程度。但是,在这种Goss方位的方位分布密度下,是否有关系到导热管(铜合金管)的断裂强度优劣的临界性的边界,迄今为止还不得而知。由于也几乎不知到Sn-P系铜合金管的集合组织自身,另外,Sn-P系铜合金管的集合组织为“随机的集合组织”,Goss方位的方位分布密度也不会特别大,因此,推测这是迄今为止不被关注的原因之一。

[0050] 如上所述,只要构成“随机的集合组织”的Goss方位以外的上述各方位在通常的Sn-P系铜合金管的制造范围内,通常的方位分布密度各自就会在10%以内,而不会大到超过例如10数%的程度。而且,Goss方位以外的上述各方位只要在该范围内,只有相互的程度差,Goss方位不会对导热管(铜合金管)的断裂强度造成较大影响。

[0051] (方位分布密度的测定)

[0052] Sn-P系铜合金管的Goss方位的方位分布密度是测定,是通过对与铜合金管的长度方向(轴方向)平行的面使用扫描型电子显微镜SEM(Scanning Electron Microscope)进行的后方散射电子衍射像EBSP(Electron Backscatter Diffraction Pattern)的结晶方位解析方法(SEM/EBSP法)进行测定。

[0053] 使用上述的EBSP的结晶方位解析方法是对安放在SEM镜筒内的试料表面照射电子线,将EBSP投影到屏幕上。用高感度照相机对其进行拍摄并作为图像读入计算机。计算机对该图像进行解析,将其与使用已知的结晶系的模拟实验法形成的图形进行比较,由此来确定结晶的方位。

[0054] 该方法作为高分解能结晶方位解析方法,在金刚石薄膜或铜合金等的结晶方位解析(crystal orientation analysis)中也是公知的。另外,这些结晶方位解析法的详情记载于神户制钢技报/Vol.52.No.2(Sep.2002)P66-70、及日本特开2007-177274号公报等中。此外,通过该方法进行铜合金的结晶方位解析的粒子也公开于日本特开2005-29857号公报、日本特开2005-139501号公报等。

[0055] 使用上述的EBSP的结晶方位解析方法不是对每个晶粒的测定,而是对指定的试料区域以任意的间隔进行扫描来测定,并且,上述程序是对全部测定点自动地进行测定,所以,测定结束时可得到数万~数十万点的结晶方位数据。因此,具有观察视野宽阔、在数小时以内可得到相对于大量晶粒的平均晶粒直径、平均晶粒直径的标准偏差、或方位解析的信息的优点。另外,还具有可以得到有关包罗了整个测定区域的大量的测定点的上述各信息的优点。

[0056] 对此,为进行集合组织的测定所广泛使用的X线衍射(X线衍射强度等),与使用上

述EBSP的结晶方位解析方法相比,可测定每一晶粒的比较微小的区域的组织(集合组织)。因此,像使用上述EBSP的结晶方位解析方法那样,不能正确地测定影响导热管(铜合金管)的断裂强度的比较微小的区域的组织(集合组织)。

[0057] 对该方法中的结晶方位解析顺序更具体地进行说明。首先,从与所制造的铜合金管的长度方向(轴方向)平行的面采取组织观察用的试验片,对其进行机械研磨及抛光研磨后,进行电解研磨对表面进行调整。对这样得到的试验片使用例如日本电子社(JOEL Ltd.)制的SEM、和TSL社制的EBSP测定·解析系统OIM(Orientation Imaging Macrograph),且使用同一系统的解析软件(软件名"OIMAnalysis)判定各晶粒是否为成为对象的方位(偏离理想方位 10° 以内),从而求出测定视野中的方位密度。

[0058] 这时,通常将所测定的材料的测定区域切分为六角形等区域,对被切分而成的各区域,由入射到试料表面的电子线的反射电子得到菊池衍射图(Kikuchi pattern)。此时,只要使电子线对试料表面进行二维扫描以规定测定每一结晶方位,即可测定试料表面的方位分布。接着,对得到的菊池衍射图进行解析,则可知电子线入射位置的结晶方位。即,将得到的菊池衍射图和已知的结晶结构的数据进行比较,求出其测定点的结晶方位。同样地操作,求出与该测定点邻接的测定点的结晶方位,这些相互邻接的结晶的方位差在 $\pm 10^{\circ}$ 以内(偏离结晶面 $\pm 10^{\circ}$ 以内)的测定点属于同意结晶面(看作)。另外,在双方结晶的方位差超过 $\pm 10^{\circ}$ 的情况下,将其之间(双方的六角形相接的边等)作为晶界。这样操作则可求出试料表面的结晶晶界的分布。测定视野范围是设定例如 $500\mu\text{m}\times 500\mu\text{m}$ 左右的区域,按照试验片的适当部位数或处数对试料进行测定并将测定结果平均化。

[0059] 另外,因为它们的方位分布在厚度方向是变化的,所以,优选在厚度方向任意地取任何点并取其平均来求出。但是,铜合金管是厚度在1.0mm以下的薄壁管,因此,也可以用按其原始的厚度测定的值进行评价。

[0060] (小倾角晶界的比例)

[0061] 本发明中,为了在控制上述Goss方位的方位分布密度的基础上,进一步提高断裂强度,优选还要对小倾角晶界(low-angle grain boundary)的比例进行规定。即,将Sn-P系铜合金管的集合组织中的倾角 $5\sim 15^{\circ}$ 的小倾角晶界的比例设定为1%以上。

[0062] 作为对象的Sn-P系铜合金管,不仅其上述Goss方位的方位分布密度及后述的平均晶粒直径,而且小倾角晶界的比例也对断裂强度有较大影响。Sn-P系铜合金管的集合组织中,原始小倾角晶界的比例绝对较小,但是,即使在该比例小的集合组织中,只要小倾角晶界的比例更多,即可避免因附加在导热管的圆周方向的抗张力而产生龟裂时的“变形集中”,与上述Goss方位的方位分布密度控制同样地,管圆周方向变得容易变形。其结果是,在该小倾角晶界的比例小到不足1%的情况下,控制上述Goss方位的方位分布密度,也有可能产生不能提高断裂强度的情况。

[0063] 该小倾角晶界是通过将EBSP搭载于所述SEM上的结晶方位解析方法测定的、结晶晶界内结晶方位差异小到 $5\sim 15^{\circ}$ 的结晶晶界。结晶方位的差异大于 15° 的结晶晶界成为大倾角晶界(high-angle grain boundary)。本发明中,该小倾角晶界的比例设定为1%以上,作为相对于通过所述结晶方位解析法测定的这些小倾角晶界的结晶晶界的全长(被测定的所有小倾角晶界结晶晶界的总计长度)的、同样地测定的结晶方位的差异为 $5\sim 180^{\circ}$ 的结晶晶界的全长(被测定的所有晶粒的结晶晶界的总计长度)的比例。

[0064] 即,小倾角晶界的比例(%)设定为 $[(5-15^\circ \text{ 的结晶晶界的全长})/(5 \sim 180^\circ \text{ 的结晶晶界的全长}) \times 100]$ 来计算。小倾角晶界的比例的上限由特别规定,但30%程度为可制造的界限。

[0065] (平均晶粒直径)

[0066] 本发明铜合金管的平均晶粒直径为 $30 \mu\text{m}$ 以下。厚度比较厚的情况下几乎没有影响,但根据轻量化薄壁化的要求,导热管的厚度被薄壁化到特别薄的 $200 \mu\text{m}$ 以下时,该晶粒直径的大小的影响显著增大。即,平均晶粒直径大时,不能够避免由于附加在导热管的圆周方向的抗张力而发生龟裂时的“变形集中”,导热管上容易发生龟裂。其结果是,即使控制上述Goss方位的方位分布密度及小倾角晶界的比例等的集合组织,也难以提高断裂强度。

[0067] 另外,将铜合金管组装到空调机等热交换器中时,进行弯曲加工后在弯曲部容易发生裂纹。此外,铜合金管被加工成热交换器时,受钎焊的热影响,晶粒直径粗大化,但事先没有将平均晶粒直径微细化到 $30 \mu\text{m}$ 以下时,平均晶粒直径因粗大化而超过 $100 \mu\text{m}$ 的可能性增大,在钎焊部耐压强度大幅度降低。因此,运转压力高的HFC系氟利昂制冷剂及碳酸气体制冷剂用的热交换器中使用铜合金管时,可靠性降低。因而,本发明的铜合金管,其平均晶粒直径微细化到 $30 \mu\text{m}$ 以下,在铜合金管阶段就不会使晶粒粗大化。

[0068] 该平均晶粒直径是通过JIS H0501规定的切断法,对与铜合金管的长度方向(轴方向)平行的面测定铜合金管的壁厚方向的平均晶粒直径,将其与在铜合金管的长度方向的任意的10处测定的结果进行平均,作为平均晶粒直径(μm)。

[0069] (抗拉强度)

[0070] 本发明的铜合金管,其管长度方向(管轴方向)的抗拉强度 σ_L 达到250MPa以上的高强度。铜合金管的厚度被薄壁化到壁厚为1.0mm以下、且0.8mm左右时,要得到所述新制冷剂使用时的断裂强度(耐压强度),前提是需要达到250MPa以上的高强度化。另外,铜合金管的强度低时,组装到空调机等的热交换器中时的钎焊后降低的强度也不能充分保证。

[0071] 但是,即使一些铜合金管高强度化,如果不进行上述Goss方位的方位分布密度控制等集合组织控制,反而会使管圆周方向的抗拉强度 σ_T 和伸长 δ 的相互平衡变差。因此产生不能提高特别薄壁化后的Sn-P系等的铜合金管作为导热管的断裂强度的情况。

[0072] 另外,由于以小径的导热管为对象,因此,本发明的铜合金管有时不能从圆周方向采取抗张试验用的试验片。所以,也会造成不能对管圆周方向的抗拉强度 σ_T 进行测定的情况,因此,用可测定的管长度方向的抗拉强度 σ_L 对强度进行规定。

[0073] (测定)

[0074] 这些铜合金管的集合组织和平均晶粒直径、强度,在作为热交换器使用的状态下有效,所以,作为热交换器用的最终制品出售的铜合金管、或在作为热交换器的装配前、作为热交换器装配后(包括作为热交换器的使用中及使用后),也是在被钎焊的部分以外的部分的状态下进行规定。因而,在这些状态下,测定铜合金管的集合组织和平均晶粒直径、强度,并判断其是否在本发明范围内。

[0075] (铜合金成分组成)

[0076] 接着,对本发明的热交换器用导热管的铜合金成分组成进行以下说明。在本发明中,将铜合金的成分设定为满足热交换器用铜管的要求特性、生产性也高的Sn-P系铜合

金。作为热交换器用铜管的要求特性,需要满足热传导率高、热交换器制作时的弯曲加工性及钎焊性良好等。生产性是指能够进行竖炉铸锭 (shaft kiln ingot casting) 或热挤压。[0077] 因此,本发明铜合金的成分组成为含有 Sn :0.1 ~ 3.0 质量%、P :0.005 ~ 0.1 质量%,余量具有由 Cu 及不可避免的杂质构成的组成。其中,还可以选择性地含有 Zn :0.01 ~ 1.0 质量%,也可以含有选自 Fe、Ni、Mn、Mg、Cr、Ti 及 Ag 构成的组的一种或两种以上的元素,以合计计低于 0.07 质量%。下面,对这些铜合金成分组成的各元素的成分含有理由及限定理由进行说明。

[0078] Sn :0.1 ~ 3.0 质量%

[0079] Sn 具有提高铜合金管的抗涨强度、抑制晶粒的粗大化的效果,与磷脱氧铜管相比,可使管的壁厚减薄。铜合金管的 Sn 含量超过 3.0 质量%时,铸锭中的凝固偏析 (segregation) 加剧,有时通过通常的热挤压及 / 或加工热处理不能完全消除偏析,铜合金管的金属组织、机械性质、弯曲加工性、钎焊后的组织及机械性质不均匀。另外,挤压力变高,为了用和 Sn 含量为 3.0 质量%以下的铜合金相同的挤压力进行挤压成形,必需提高挤压温度,由此,挤压材料的表面氧化增加,生产性降低及铜合金管的表面缺陷增加。另一方面,Sn 不足 0.1 质量%时,得不到所述的充分的抗拉强度及细的晶粒直径。

[0080] P :0.005 ~ 0.1 质量%

[0081] P 和 Sn 同样具有提高铜合金管的抗拉强度、抑制晶粒的粗大化的效果,与磷脱氧铜管相比,可使管的壁厚减薄。铜合金管的 P 含量超过 0.1 质量%时,热挤压时容易产生裂纹,应力腐蚀裂纹敏感性 (susceptivity to stress corrosion cracking) 变高,并且,热传导率大幅度降低。P 含量不足 0.005 质量%时,因脱酸不足氧量增加而产生 P 的氧化物,铸锭的致密性降低,作为铜合金管的弯曲加工性降低。另一方面,P 不足 0.005 质量%时,得不到所述的充分的抗拉强度及细的晶粒直径。

[0082] Zn :0.01 ~ 1.0 质量%

[0083] Zn 通过含有 Zn,就不会使铜合金管的热传导率大幅度降低,能够提高强度、耐热性及疲劳强度。另外,通过添加 Zn 可以减少冷轧、拉伸 (drawing) 及滚压 (inner grooving) 等使用的工具的磨耗,具有延长拉伸柱塞及带槽柱塞等的寿命的效果,有助于生产成本的降低。Zn 含量超过 1.0 质量%时,管的长度方向及管圆周方向的抗拉强度反而降低,断裂强度降低。另外,应力腐蚀敏感性变高。另外,Zn 的含量不足 0.01 质量%时,不能充分得到上述的效果。因而,选择性地含有时的 Zn 的含量要达到 0.001 ~ 1.0 质量%。

[0084] 选自 Fe、Ni、Mn、Mg、Cr、Ti 及 Ag 构成的组的一种或两种以上的元素,以合计不足 0.07 质量%

[0085] Fe、Ni、Mn、Mg、Cr、Ti、Zr 及 Ag 都可以提高本发明的铜合金的强度、耐压断裂强度及耐热性,使晶粒微细化而改善弯曲加工性。但是,选自所述元素中的一种或两种以上的元素的含量超过 0.07 质量%时,挤压力上升,因此,用和未添加这些元素的铜合金管相同的挤压力进行挤压时,必需提高挤压温度。由此,挤压材料的表面氧化增多,所以,在本发明的铜合金管中,表面缺陷多发,不能提高特别薄壁化后的 Sn-P 系等铜合金管作为导热管的断裂强度。因此,在选择性含有的情况下,理想的是,选自 Fe、Ni、Mn、Mg、Cr、Ti、Zr 及 Ag 构成的组的一种或两种以上的元素合计不足 0.07 质量%。所述含量更优选不足 0.05 质量%,进一步优选不足 0.03 质量%。

[0086] 杂质

[0087] 其它元素为杂质,为了提高薄壁化后的 Sn-P 系等铜合金管作为导热管的断裂强度,优选含量尽可能少。但是,和用于降低这些杂质的成本也有关系,下面,表示代表性的杂质元素的现实性的容许量(上限量)。

[0088] S:

[0089] 铜合金管的 S 和 Cu 形成化合物存在于母相中。作为原料使用的低品位硫化铜矿(low-grade copper metal)、碎铁等的配合比例增加时,S 的含量增加。S 助长铸锭时的铸锭裂纹或热挤压裂纹。另外,对挤压材料进行冷轧并进行拉伸加工时,Cu-S 化合物沿管的轴方向伸张,在铜合金母相和 Cu-S 化合物的界面容易发生裂纹。因此,在加工中的半成品及加工后的制品中,容易形成表面瑕疵或裂纹等,使得特别薄壁化后的 Sn-P 系铜合金管作为导热管的断裂强度降低。另外,进行管的弯曲加工时,以发生裂纹为起点在弯曲部发生裂纹的频率变高。因而,S 含量为 0.005 质量%以下,优选 0.003 质量%以下,进一步优选 0.0015 质量%以下。为了减少 S 含量,有效的对策是减少低品位硫化铜矿及碎铁的使用量,降低溶解气氛 SO_x 气体,选定合适的炉材料,在熔态金属中添加微量的加强 Mg 及 Ca 等和 S 的亲性和强的元素等。

[0090] As、Bi、Sb、Pb、Se、Te 等

[0091] 关于 S 以外的杂质元素 As、Bi、Sb、Pb、Se、Te 等也一样,会降低铸锭、热轧材料及冷轧加工材料的致密性,特别薄壁化后的 Sn-P 系等的铜合金管作为导热管的断裂强度降低。因而,这些元素的合计含量(总量)为 0.0015 质量%以下,优选为 0.0010 质量%以下,进一步优选 0.0005 质量%以下。

[0092] O:

[0093] 在铜合金管中,O 的含量超过 0.005 质量%时,Cu 或 Sn 的氧化物卷进铸锭中,铸锭的致密性降低,使得特别薄壁化后的 Sn-P 系等的铜合金管作为导热管的断裂强度降低。因此,O 的含量优选 0.005 质量%以下。为了进一步改善弯曲加工性,O 的含量优选 0.003 质量%以下,进一步优选 0.0015 质量%以下。

[0094] H:

[0095] 溶解铸造时进入熔态金属的氢(H)变多时,凝固时固溶量减少的氢在铸锭的晶界析出,形成大量的针孔,热挤压时发生裂纹。另外,对挤压后又进行了轧制及拉伸加工的铜合金管进行退火时,退火时 H 在晶界凝缩,依次为诱因容易发生膨胀,使得特别薄壁化后的 Sn-P 系等的铜合金管作为导热管的断裂强度降低。H 的含量优选 0.0002 质量%以下。为了进一步提高断裂强度,也包含制品成品率,优选将 H 的含量设定为 0.0001 质量%以下。另外,为了减少 H 的含量,有效的对策是将溶解铸造时的原料进行干燥、使熔态金属包覆木炭(charcoal covering for molten metal)的赤热、和熔态金属接触的气氛的露点低、使添加磷前的熔态金属带有氧化倾向等。

[0096] (铜合金管的制造方法)

[0097] 接着,对本发明铜合金管的制造方法以平滑管的情况为例进行以下说明。本发明的铜合金管工程自身通过通常的方法即可制造,但还有为了将铜合金管的集合组织设定为如上所述的本发明的规定内所需要的特别的条件。

[0098] 首先,将原料电解质铜(electrolyte copper)在木炭包覆的状态下溶解,铜溶

解后,按规定量添加 Sn 及 Zn,并添加 Cu-15 质量%间作脱酸、添加 P 作为 P 中间合金。此时,也可以使用 Cu-Sn-P 的母合金代替 Sn 及 Cu-P 母合金。成分调整结束后,通过半连续铸造制作规定尺寸的钢坯 (billet)。在加热炉内对得到的钢坯加热,进行均质化处理 (homogenization treatment)。另外,优选在热挤压前将钢坯在 750 ~ 950℃ 保持 1 分钟 ~ 2 小时左右,进行均质化的偏析改善。

[0099] 其后,在钢坯上进行刺穿 (piercing) 方式的穿孔加工,然后在 750 ~ 950℃ 下进行热挤压。制造本发明的铜合金管时,必需以消除 Sn 的偏析及将制品管中的组织微细化为前提,为此,优选将热挤压的截面减少率 ($[\text{被穿孔的钢坯的环状面积} - \text{热挤压后的原管的截面积}] / [\text{被穿孔的钢坯的环状面积}] \times 100\%$) 设定为 88% 以上,优选设定为 93% 以上,再通过水冷等方法,以表面温度达到 300℃ 的冷却速度为 10℃ / 秒以上,优选 15℃ / 秒以上,进一步优选 20℃ / 秒以上的方式,对热挤压后的原管进行冷却。

[0100] (挤压原管组织)

[0101] 在此,在热挤压后的挤压原管中残留有加工组织时,制品即 Sn-P 系铜合金管的集合组织中的 Goss 方位的方位分布密度减少到 4% 以下,难以使断裂强度优异。加工组织的晶粒在最终退火等退火工序中,作为 Goss 方位的核起作用,容易成为 Goss 方位的晶粒。因此,热挤压后的挤压原管需要设定为加工组织尽可能少的再结晶组织。

[0102] 另一方面,Sn-P 系铜合金管比磷脱氧铜制导热管强度高,因此,与磷脱氧铜制导热管相比,热挤压机的能力形成的高的挤压力,无论如何,挤压速度也容易减慢。换言之,在对 Sn-P 系铜合金管进行挤压的情况下,在通常的方法中,由于温度降低需要花费时间,加工组织成为残留在再结晶组织即应挤压原管中的混粒组织 (Duplex grain structure)。其结果是,制品即铜合金管的集合组织中的 Goss 方位的方位分布密度减少到 4% 以下,难以使断裂强度优异。

[0103] (从加热炉取出之后到热挤压结束所需要的时间)

[0104] 这样,由于将热挤压后的挤压原管设定为加工组织尽可能少的再结晶组织,不论加热温度或热挤压机的能力如何,都需要在现在被广泛使用的铜管的直接挤压机的范围,尽可能地缩短从加热炉取出之后到热挤压结束所需要的时间,即在 5.0 分钟以下、更优选在 3 分钟以下进行。

[0105] 其次,对挤压原管进行滚压加工,以减小外径和壁厚。通过将这时的加工率以截面减少率计设定为 92% 以下,可以减少滚压时的制品不良。另外,对滚压原管进行拉伸加工,制造规定尺寸的原管。通常,拉伸加工使用多台拉伸机进行,通过将各拉伸机的加工率 (截面减小率) 设定为 35% 以下,则可减少原管中的表面缺陷及内部裂纹。

[0106] (最终退火处理)

[0107] 其后,在需求家中对管进行弯曲加工时及使用拉伸管制造内面带槽管时等,对拉伸管进行最终退火处理并按照调质类别 (temper designation) 制成 O 材。本发明的铜合金管连续进行退火时,可以利用铜管线圈等退火通常使用的辊底式连续热处理炉 (roller hearth furnace)、或向高频感应线圈通电,同时使铜管在所述线圈中通过的高频感应线圈产生的加热。利用辊底式连续热处理炉制造本发明的铜合金管时,拉伸管的尸体温度达到 400 ~ 700℃,优选在该温度下将拉伸管加热 1 分钟 ~ 120 分钟进行退火。另外,从室温到规定温度的平均升温速度优选 5℃ / 分钟以上,进一步优选 10℃ / 分钟以上进行加热。

[0108] 拉伸管的尸体温度低于 400℃时,不能成为完全再结晶组织(残存有纤维状的加工组织),难以进行需求家的弯曲加工及内面带槽管的加工。另外,在超过 700℃的温度下,晶粒粗大化,管的弯曲加工性反而降低,另外在内面带槽加工中,管的抗拉强度降低,从而管长度方向的伸长加大,难以将管内面的散热片形成正确的形状。所以,优选在拉伸管的实体温度为 400 ~ 700℃的范围进行退火。另外,在该温度范围的加热时间短于 1 分钟时,不能成为完全再结晶组织,因此会产生所述的问题。另外,即使超过 120 分钟进行退火,晶粒界也不变,退火效果彻底饱和,所以,所述温度范围的加热时间适宜为 1 分钟~ 120 分钟。

[0109] 另外,也可以使用高频感应加热炉替代上述辊底式连续热处理炉进行的连续退火,进行高速升温、高速冷却及短时间加热的退火。

[0110] (最终退火后的制品管组织)

[0111] 在此,这些最终退火后的冷却速度慢时,冷却过程中 Goss 方位容易发达,制品即 Sn-P 系铜合金管的集合组织中的 Goss 方位的方位分布密度不易减小到 4% 以下。另外,也那不易使所述倾角为 5 ~ 15° 的小倾角晶界的比例达到 1% 以上,结果是,难以得到优异的断裂强度。另外,冷却速度慢时,冷却过程中晶粒也容易变得粗大化。

[0112] (最终退火后的冷却速度、最终退火后的升温速度)

[0113] 因此,这些最终退火后的冷却速度应尽可能快,为 1.0℃ / 分钟以上,优选 5.0℃ / 分钟以上,更优选 20.0℃ / 分钟以上。另外,为了不使晶粒粗大化,从室温上升到指定温度的平均升温速度也优选快速升温。升温速度比 5℃ / 分钟慢时,即使加热到相同温度,晶粒也容易粗大化,从耐压断裂强度及弯曲加工性方面考虑不优选,并且会阻碍生产性。因而,从室温上升到指定温度的平均升温速度优选 5℃ / 分钟以上。

[0114] 以上是平滑管的制造方法,但也可以根据需要对这样进行了退火的平滑管进行各种加工率的拉伸加工,制成抗拉强度提高的加工管。另外,内面带槽管的场合,是对退火后的平滑管进行带槽滚压加工。这样操作制造内面带槽管后进一步进行通常的退火。另外,也可以根据需要对这样退火后的内面带槽进行轻加工率的拉伸加工,以提高其抗抗拉强度。

[0115] [实施例]

[0116] 下面,对本发明的实施例进行说明。也可以变更制造条件制造将合金元素等的成分组成、集合组织进行了各种变更的 Sn-P 系铜合金管(平滑管)。对这些铜合金管的平均晶粒直径、Goss 方位的方位分布密度及倾角 5 ~ 15° 的小倾角晶界的比例等组织、机械性质进行调查,同时,测定其断裂强度并进行评价。这些结果表示于表 1、2。

[0117] (平滑管的制造条件)

[0118] (a) 以电解质铜为原料,在熔态金属中添加规定量的 Sn,再根据需要添加 Zn 后,添加 Cu-P 母合金,由此制作规定组成的熔态金属。将这些熔制成的铜合金的成分组成作为铜合金的成分组成示于表 1。

[0119] (b) 在铸造温度 1200℃下半连续铸造直径 300mm × 长度 6500mm 的铸锭,从得到的铸锭上切出长度 450mm 的钢坯。

[0120] (c) 用钢坯加热器将钢坯加热到 650℃后再在加热炉(感应加热器(induction heater))加热到 950℃,到达 950℃且经过 2 分钟后,从加热炉中取出,用热挤压机在钢坯中心实施直径 80mm 的穿孔加工,之后立即(不能延迟)用同意热挤压机制作外径 96mm、壁厚 9.5mm 的挤压原管(截面减少率:96.6%)。热挤压后的挤压原管到 300℃的平均冷却速度

设定为 40℃ / 秒。

[0121] (d) 此时,发明例中,为了使热挤压后的挤压原管成为加工组织尽可能少的再结晶组织,从加热炉取出之后直到热挤压完成(水冷等冷却后)的所需时间在共同为 5.0 分钟以下的短时间内进行。这些从加热炉取出之后直到热挤压完成的所需时间示于表 2。

[0122] (e) 通过对挤压原管进行轧制,制作外径 35mm、壁厚 2.3mm 的轧制原管,对轧制原管以一次拉伸工序中的截面减少率为 35% 以下的方式反复进行拉制拉伸加工,得到外径 9.52mm、壁厚 0.80mm 的铜合金管 -O 材。

[0123] (f) 作为最终退火是在退火炉内、且在还原性气体气氛中,将所述拉伸管加热至 450 ~ 630℃ (平均升温速度 12℃ / 分钟),在该温度下保持 30 ~ 120 分钟,使其通过冷却带缓慢冷却到室温,作为供试材料。

[0124] (g) 此时,发明例中,这些最终退火后的冷却速度设定为 1℃ / 分钟以上的尽可能快的冷却速度。这些最终退火后的冷却速度示于表 2。

[0125] 这些制成的铜合金管(外径 9.52mm、壁厚 0.80mm、O 材)的平均晶粒直径、Goss 方位的方位分布密度及倾角 5 ~ 15° 的小倾角晶界的比例等组织、经济协作、断裂强度等特性示于表 3。另外,在所述表 1 中,发明例、比较例的各例一同进行统一设定,铜合金管的 S 含量为 0.005 质量%以下、As、Bi、Sb、Pb、Se、Te 的总计含量(总量)为 0.0005 质量%以下、O 的含量为 0.003 质量%以下、H 的含量为 0.0001 质量%以下。

[0126] (抗拉强度)

[0127] 管的长度方向和圆周方向的抗拉强度如下进行测定。在管长度方向均衡地切开缝隙后,从长度方向和圆周方向切出试验片,作成长 29mm、宽 10mm 的抗张试验片,在(美国)英斯特朗(Instron)公司制 5566 型万能精密拉伸试验机(precision universal testing machine)测定管长度方向的抗拉强度 σ_L 和管圆周方向的抗拉强度 σ_T 及伸长。另外,抗张试验片在将管均衡地切开测定其抗拉强度、和对将原管和管均衡地切开而成的材料的截面部分进行硬度测定表示相同的值时,则判定切开管对抗拉强度没有影响。铜合金管具有抗拉强度为 250MPa 以上、Goss 方位的方位分布密度为 4% 以下的集合组织。另外,铜合金管的集合组织中的倾角 5 ~ 15° 的小倾角晶界的比例也为 1% 以上。

[0128] (集合组织)

[0129] 所述制成的铜合金管的集合组织中的平均晶粒直径、Goss 方位的方位分布密度及倾角 5 ~ 15° 的小倾角晶界的比例等,通过所述的在 SEM 上搭载有 EBSD 系统的结晶方位解析法来测定。

[0130] 另外,发明例、比较例中,和 Goss 方位同时测定的 Goss 方位以外的主要方位的方位分布密度,共有地因为各个程度的差都在 10% 以下,不能说存在特别多的特定方位的结晶面,而是各方位随机地存在的组织(集合组织)。在此,测定了方位分布密度的主要方位是 Cube 方位、Rotated-Goss 方位、Brass 方位(B 方位)、Copper 方位(Cu 方位)、S 方位、B/G 方位、B/S 方位、P 方位。

[0131] (断裂强度)

[0132] 从所述制成的铜合金管采取 300mm 长的铜合金管作为试验用,将铜合金管的一端部用金属制夹具(螺栓)堵塞使其具有耐压性。而且,用泵从另一开放侧端部缓慢提高管内所负载的水压,(升压速度:1.5MPa/秒左右)、用布尔登压力计读取管完全断裂时的水压

(MPa), 将其作为导热管的断裂强度 (耐压强度、耐压性能、断裂压力)。对同意铜合金管进行 5 次 (对 5 各试验管) 该试验, 将各水压 (MPa) 的平均值作为断裂强度。

[0133] 如表 1、2 所示, 发明例 1 ~ 14 是在所谓的具有本发明范围内的铜合金管成分组成、从加热炉取出直到挤压结束的时间为 5.0 分钟以内、最终冷却速度为 1.0°C / 分钟以上的、优选的制造条件范围内制造。其结果是, 发明例具有铜合金管的平均晶粒直径为 30 μ m 以下、管的长度方向的抗拉强度 σ_L 为 250MPa 以上、Goss 方位的方位分布密度为 4% 以下的集合组织。另外, 铜合金管的集合组织中的倾角 5 ~ 15° 的小倾角晶界的比例也为 1% 以上。

[0134] 该结果说明, 发明例与比较例相比, 管圆周方向的抗拉强度 σ_T 和伸长的平衡优异、断裂强度优异。这些发明例的断裂强度性能表示, 在所述的 HFC 系氟利昂 R410A 或 CO₂ 制冷剂等的运转压力, 即为现有制冷剂 R22 的运转压力的 1.6 ~ 6 倍的新制冷剂的运转压力下, 即使薄壁化也可以耐用。

[0135] 对此, 比较例 19、20 具有本发明范围内的铜合金管成分组成, 并且比较例 19 的、从加热炉取出到挤压结束的时间过长, 超过了 5.0 分钟, 比较例 20 的最终退火冷却速度过慢, 不足 1.0°C / 分钟。其结果是, 这些比较例具有铜合金管的平均晶粒直径为 30 μ m 以下、管的长度方向的抗拉强度 σ_L 为 250MPa 以上、但 Goss 方位的方位分布密度过多而超过 4% 的集合组织。其结果是, 这些比较例与上述发明例相比, 铜合金管圆周方向的抗拉强度 σ_T 和伸长的平衡差, 断裂强度差。

[0136] 比较例 15、17 的 Sn、P 的各含量过少且不足下限。因此, 虽然在所述优选制造条件范围内制造, 具有 Goss 方位的方位分布密度为 4% 以下的集合组织, 但是铜合金管长度方向及圆周方向的抗拉强度比发明例差, 断裂强度也差。

[0137] 比较例 16、18 的 Sn、P 的各含量过多且超过上限。因此, 比较例 16 中, 指定中的凝固偏析严重, 终止了对铜合金管的热挤压。另外, 比较例 18 中, 热挤压时产生裂纹, 终止了对铜合金管的热挤压。因而, 他们不能进行铜合金管的组织及特性的调查。

[0138] 比较例 21 的 Zn 的含量规定超过上限。因此, 虽然在所述优选制造条件范围内制造, 具有 Goss 方位的方位分布密度为 4% 以下的集合组织, 但是铜合金管长度方向及圆周方向的抗拉强度比发明例差, 断裂强度也差。另外, 由于在腐蚀促进试验中产生应力腐蚀裂纹, 所以实际上不适用。

[0139] 由以上的结果可以证明, 用于得到在新制冷剂的高运转压力下, 即使被薄壁化也可耐用的、断裂强度优异的铜合金管的、本发明的成分组成、强度、集合组织的规定、以及用于得到该集合组织的优选制造条件的意义。

[0140] 表 1

区分	编号	铜合金管的化学组成 (质量%, 余量 Cu)			
		Sn	P	Zn	Fe、Ni、Mn、Mg、Cr、Ti、Ag 中的一种或两种以上
发明例	1	0.65	0.027	—	—
	2	0.12	0.025	—	—
	3	2.8	0.025	—	—
	4	1.5	0.008	—	—
	5	0.3	0.093	—	—
	6	0.6	0.043	0.12	—
	7	0.8	0.067	1	—
	8	1	0.01	—	Fe:0.02
	9	1.5	0.07	0.12	Cr:0.02
	10	0.8	0.07	—	Ni:0.01,Mn:0.03
	11	0.4	0.025	—	Mg:0.02,Fe:0.02
	12	0.5	0.025	—	Ti:0.01,Ag:0.01
	13	0.5	0.025	—	Fe, Cr, Mn: 分别 0.02
	14	0.3	0.025	—	Ni, Mg, Ti, Ag: 分别 0.01
比较例	15	0.07	0.025	—	—
	16	3.2	0.025	—	—
	17	0.5	0.003	—	—
	18	0.5	0.12	—	—
	19	0.65	0.027	—	—
	20	0.65	0.027	—	—
	21	0.4	0.067	2	—

[0142] 表 2

[0143]

区分	编号	合金编号 表 1	从加热炉 取出到挤 压结束的 时间 (分钟)	最终退 火冷却 速度 (°C/分 钟)	铜合金管集合组织			铜合金管特性			
					Goss 方位 分布 密度 (%)	小倾 角晶 界比 例 (%)	平均 晶粒 直径 (μm)	抗拉特性			断裂 强度 (MPa)
								长度方 向抗拉 强度 σ_L (MPa)	圆周方 向抗拉 强度 σ_T (MPa)	圆周方 向延伸 率 δ (%)	
发明例	1	1	3.5	10	1.8	3	25	288	281	52	45
	2	2	4.5	10	3.8	3	26	260	250	51	42
	3	3	3.5	25	1.4	5	20	352	349	53	51
	4	4	1.7	5	0.9	2	28	330	328	55	48
	5	5	3.5	2	2.5	1	26	275	274	52	44
	6	6	3.5	15	1.6	1	21	277	275	53	43
	7	7	3.5	4	1.5	1	28	281	277	53	44
	8	8	4.0	5	2	2	26	290	288	51	45
	9	9	4.0	12	2.1	2	27	281	278	51	44
	10	10	4.0	12	1.9	2	26	292	286	51	45
	11	11	4.0	12	1.9	2	26	294	288	51	45
	12	12	4.0	12	2	2	25	280	274	50	44
	13	13	4.0	12	1.8	2	24	285	279	52	44
	14	14	4.0	12	1.9	2	24	281	275	51	44
比较例	15	15	3.5	10	2.3	3	25	245	243	51	37
	16	16	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	17	17	3.5	5	3.0	2	33	248	246	49	39
	18	18	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	19	19	6.0	20	4.5	4	24	285	280	45	40
	20	20	3.5	0.7	4.1	0.5	28	282	276	44	39
	21	21	3.5	5	3.0	1	29	255	248	50	39

[0144] 本发明的铜合金管在新制冷剂的高运转压力下,即使薄壁化到 1.0mm 以下也可耐用的断裂强度优异。因此,能够用于使用二氧化碳及 HFC 系氟利昂等新制冷剂的热交换器的导热管(平滑管及内面带槽管)、所述热交换器和凝缩器连接的制冷剂配管或机内配管。另外,本发明的铜合金管在钎焊加热后也具有优异的耐压断裂强度,因此,能够用于具有钎焊部的导热管、水配管、灯油配管、加热泵、四通阀及控制器铜管等。