

硫化物分散銅合金の各配合元素が摩擦特性に及ぼす影響

Effects of Chemical Elements of Sulfide-Dispersed Copper Alloy on Friction Properties

穴戸 了* 山田浩士*

Ryo Shishido

Hiroshi Yamada

昨今の鉛に対する環境規制への対応として、これまで当社では、鉛に代わる固体潤滑材料として硫化物に着目し、青銅鑄物に硫化物を分散させた鉛フリー銅合金の開発を進めてきた。開発銅合金は Cu-Sn-Fe-S-P を主要成分としており本研究では、各構成元素の配合率を変更し、それらが摩擦特性に及ぼす影響について調査を行った。

構成元素の内、硫黄およびリンについて、配合率増加に伴うブリネル硬さの上昇は緩やかであったが、その他の元素と比較し摩耗量が大きく減少する結果であった。

硫黄は配合率の増加に伴い摩擦係数が低下する傾向が確認され、その効果により摩耗量が低減されたと考えられる。しかしリンについては摩耗量と摩擦係数に相関がみられなかった。リン配合率の増加に伴う摩耗量減少について要因調査のため、ナノインデントーにより詳細な金属組織の硬さ測定を行ったところ、 δ 相について配合率の増加に伴い押し込み硬さが増加する傾向が見られた。これは δ 相の緻密化が主な要因と推察された。

In response to recent environmental regulations on lead, we have been focusing on sulfide as a solid lubricant material to replace lead, and have been developing a lead-free copper alloy with sulfide dispersed in bronze castings. In this study, we changed the composition ratio of chemical elements and investigated their effects on friction properties. The increase in Brinell hardness of the copper alloy with increasing contents of sulfur and phosphorus was moderate, but the amount of wear was significantly reduced, compared to the other elements. The friction coefficient of the copper alloy tended to decrease with an increase in the content of sulfur, and this effect is considered to have reduced the amount of wear. However, no correlation was observed between the amount of wear and the coefficient of friction for phosphorus. Detailed hardness measurements of the metallographic structure using a nano-indenter were conducted to investigate the cause of the decrease in wear volume with increasing phosphorus content, and the indentation hardness of the δ phase tended to increase with increasing content of phosphorus. This was inferred to be mainly due to the densification of the δ phase.

1 はじめに

近年、資源の有効利用や環境保護の観点から RoHS、ELV 指令を始めとする各種規制において製品に含まれる環境負荷物質低減が定められており、銅合金中に含まれる鉛においてもその使用が制限され始めている。特に摺動部材においては、現在も鉛を含有する青銅が用いられることが多く、例えば RoHS 指令において銅合金中の鉛は 4 mass% まで含有が許容されているが、特例（適用除外）としての扱いであり、将来的には使用不可となる見込みである。なお建機領域は RoHS 指令、ELV 指令の対象外であり、大きな規制がないため、軸受などに CAC603 などの鉛 10 % 以上を含有する青銅が使用されることが多い。

鉛に代替する固体潤滑物質としては同じく低融点金属である Bi（ビスマス）が検討されている事例が多く、これまでそれらが添加された鉛フリー黄銅または青銅が

報告されている^{1),2)}。当社ではその他の代替物質として硫化物に着目し、青銅鑄物に硫化物を分散させた鉛フリー青銅（以下、開発銅合金）の開発を進めており、各種評価において良好な摩擦特性を有することを確認した^{3),4)}。

本研究では、開発銅合金の更なる摩擦特性向上に向けた材料設計の指針を得るため、開発銅合金を構成する各元素の配合率が摩擦特性に及ぼす影響について、調査したので報告する。

2 実験方法

2.1 供試材

開発銅合金は Cu-Sn-Fe-S-P の 5 元素を主要成分としており、スズ (Sn)、鉄 (Fe)、硫黄 (S)、リン (P) の 4 元素について配合率を変更し、砂型鑄造試験片を作製した。供試材の合金組成（主要成分）を表 1 に示す。

溶解炉は小型高周波炉を用い、各原材料を坩堝に投入後、約 1250 °C で溶解し、脱酸後、約 1180 °C で砂型に鑄造を行った。鑄造後は常温まで放冷し、鑄造物を採取した。

2.2 ブリネル硬さ試験

各供試材を 30 mm × 40 mm × 10 mm に加工後、JIS Z 2243 に準拠し、ブリネル硬さを計測した。圧子には直径 10 mm の鋼球を用い、試験力 500 kgf で試料表面に押し込み、一定時間保持した後、試験力を取り除き、試料のくぼみの直径から、導入式によりブリネル硬さ (HB) を算出した。

2.3 摩擦試験

各供試材を 33 mm × 40 mm × 6 mm に加工後、表面粗さを Ra 1.6 以下に研磨した。

摩擦試験について、試験装置はブルカー製 Tribo Lab を用い、ボールオンプレート法により、摩擦係数データを採取した。摩擦試験の模式図を図 1 に、試験条件を表 2 に示す。

また、各試験後試験片の摩擦痕を 3D 形状測定機 (キーエンス製、VR-6000) によりスキャンし、基準面からの凹み部分の体積を摩擦量とした。

2.4 金属組織観察および微小硬さ試験

摩擦試験に用いた試験片を鏡面研磨後、金属組織観察を行い、各金属組織について微小硬さ試験を行った。金

属組織観察は卓上 SEM (日本電子製、JCM-7000) を用い、反射電子組成像を観察した。微小硬さ試験はナノインデント (エリオニクス製、ENT - 2100) を用い、バーコピッチ圧子にて 5 mN の押し込み荷重で、各金属組織を 10 箇所ずつ測定した。

3 実験結果および考察

3.1 ブリネル硬さおよび摩擦量

図 2 に摩擦試験後の各元素配合率に対するブリネル硬さおよび摩擦量の測定結果を示す。いずれの元素についても、配合率の増加に伴い、硬さの上昇および摩擦量の減少傾向が見られた。

Sn 配合率の影響について、その他の元素と比較し、配合率の増加に伴い、ブリネル硬さは大きく上昇しているが、摩擦量の減少は小さかった。これは Sn の配合率増加により硬さおよび引張強度が上昇することに対して、引張伸びが大きく減少し脆化していることが影響している可能性がある。これまで脆化により摩擦時の亀裂およびそれを起点とした摩擦が生じやすくなる事例が報告されており⁵⁾、そのため硬さが大きく上昇したにも関わらず、摩擦量の減少が小さかったと推測される。

Fe 配合率の影響について、ブリネル硬さは Sn と比較すると配合率増加に伴うブリネル硬さの上昇は緩やかであるが、摩擦量は 0.2 mass% で大きく減少し、以降は横ばいの結果となった。これは Fe の添加により良好な摩擦特性を有する Cu₅FeS₄ (ポーナイト) が生成

表1 供試材の化学成分

No.	化学成分 (mass%)				
	Sn	Fe	S	P	Cu
1	6	-	0.6	0.14	Bal.
2	10	-	0.6	0.14	Bal.
3	13	-	0.6	0.14	Bal.
4	19	-	0.5	0.14	Bal.
5	10	0.0	0.5	0.14	Bal.
6	11	0.2	0.5	0.15	Bal.
7	11	1.0	0.6	0.14	Bal.
8	10	2.0	0.5	0.14	Bal.
9	11	-	0.2	0.14	Bal.
10	11	-	0.4	0.16	Bal.
11	11	-	1.4	0.13	Bal.
12	10	-	0.6	0.01	Bal.
13	10	-	0.6	0.06	Bal.
14	10	-	0.6	0.31	Bal.
15	10	-	0.6	0.43	Bal.

表2 摩擦試験条件

相手材	材質	SUJ-2 鋼球
	サイズ	直径 10 mm
振幅	2 mm	
周波数	10 Hz	
荷重	10 N	
試験時間	15 min	
潤滑環境	ドライ	
試験温度	室温	

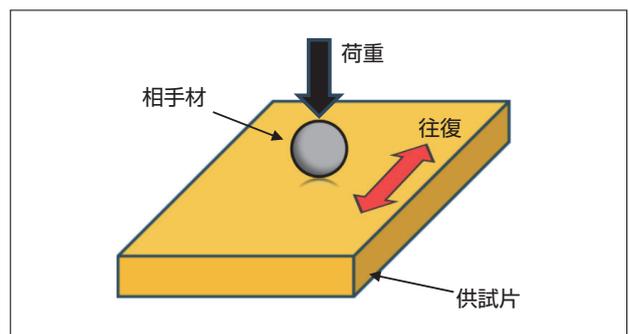


図1 摩擦試験概略

されることが考えられる³⁾が、組成比率より0.22 mass%を超えるFeの添加はCu₅FeS₄生成に寄与せず、配合率0.2 mass%以上では摩耗量が減少しなかったと推測される。

SおよびPの配合率の影響について、Feと同様に配合率増加に伴うブリネル硬さの上昇は緩やかであるが、摩耗量が大きく減少する結果であった。しかしSについては1.4 mass%において摩耗量が増加する傾向が見られた。

今回、摩擦試験にて摩耗量減少の効果が大きかったSおよびPについて各配合率での摩擦係数を確認した。

3.2 摩擦係数

SおよびPの各配合率における摩擦係数の推移を図3に示す。

Sの配合率影響(図3a)について試験初期(～300秒)の摩擦係数が配合率の増加に伴い低くなっていることが分かった。この摩擦係数の減少は銅合金中の硫化物増加により、固体潤滑性能が向上し、配合率0.55 mass%まで摩耗量の減少に寄与したと考えられるが、1.4 mass%においては硫化物増加による脆化の影響が大きくなり、摩耗量は増加する結果になった可能性がある。また最終的な摩擦係数について、配合率0.6 mass%よりも1.4 mass%の方が高くなっていることについても、1.4 mass%における摩耗粉の増加が影響していると考えられる。

一方、Pの配合率影響(図3b)について、配合率による摩擦係数の有意差は見られず、摩耗量と摩擦係数に相関が見られないことが確認された。

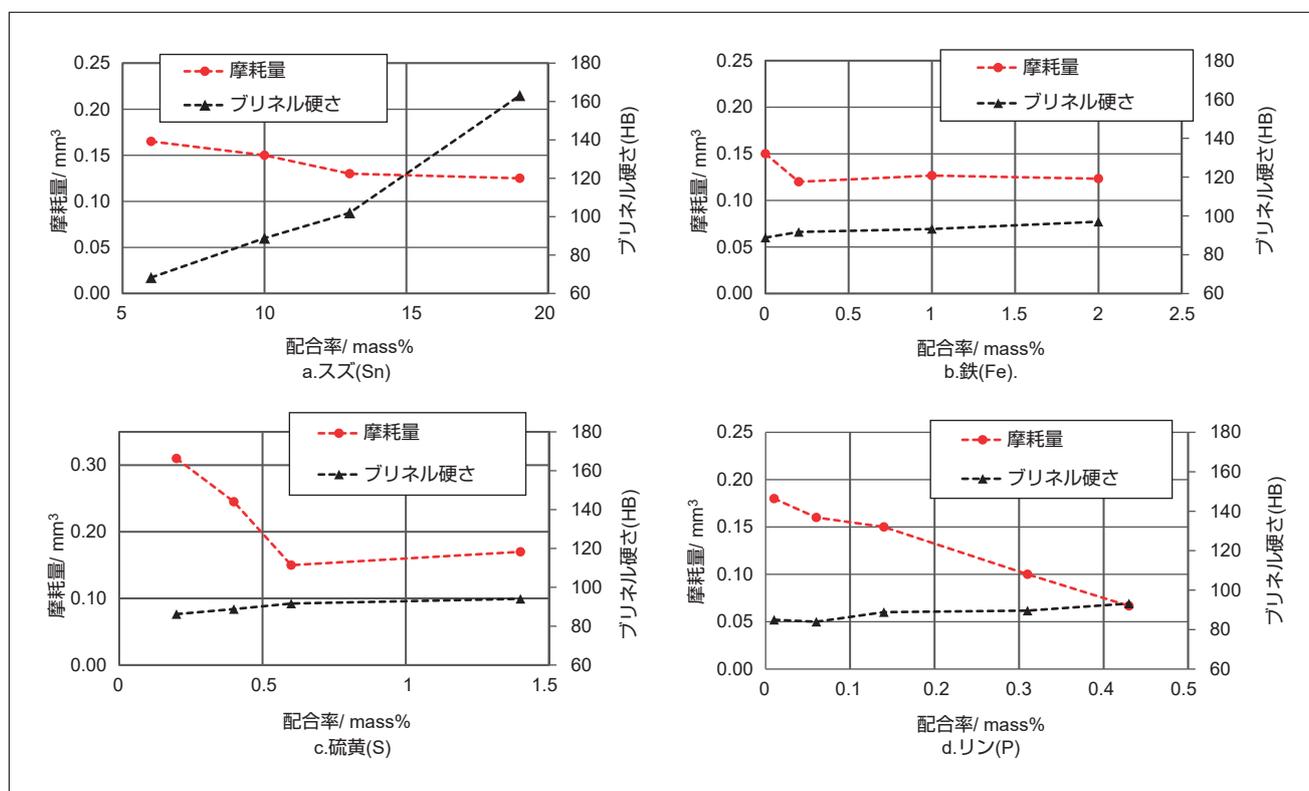


図2 各元素配合率に対するブリネル硬度および摩耗量測定結果

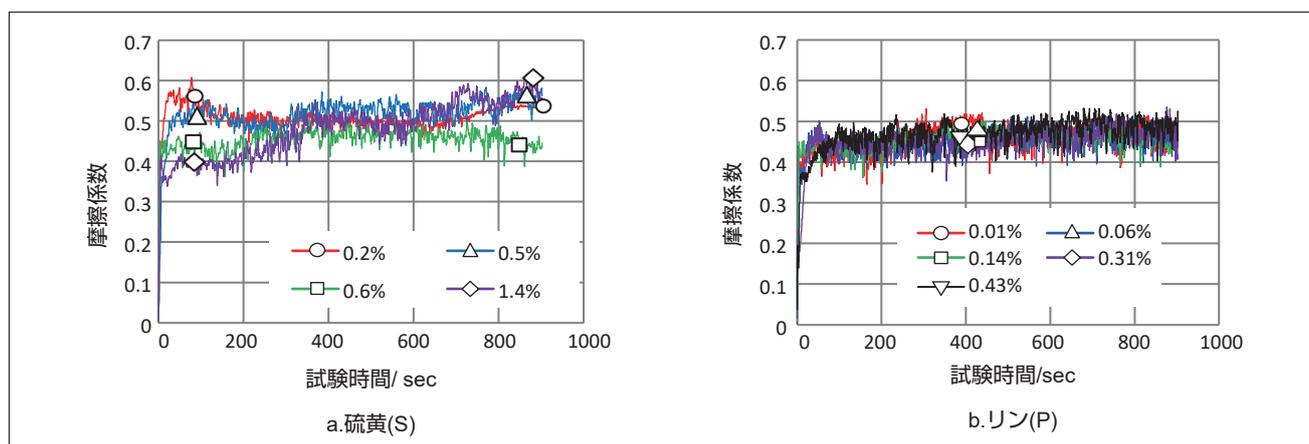


図3 摩擦係数の推移(硫黄およびリン配合率の影響)

3.3 P 配合率による金属組織の変化

配合率による摩擦係数の変化が見られなかったPについて、摩耗量の減少の要因を調査するため、SEMにより各配合率での供試材表面の組成像観察を行った。図4にP配合率0.06 mass%、0.31 mass%の組成像を示す。

金属組織について配合率 0.06 mass% と 0.31 mass% のいずれも α マトリックス相中に δ 相と推察される Sn 濃度の高い Cu-Sn 化合物の共析相が生じており、さらに 0.31 mass% については δ 相中に Cu-P 化合物が晶出していることが確認された。これはリン青銅に見られる $\alpha + \delta + \text{Cu-P}$ の三元共晶組織と考えられる⁶⁾。またその他の配合率についても観察したところ、配合率の増加に伴い $\delta + \text{Cu-P}$ 共晶組織の増加する傾向が確認された。

3.4 各金属組織の微小硬さ試験

前項の金属組織の変化が物性に及ぼす影響について明らかにするため、ナノインデントにより α 相および δ 相 (または $\delta + \text{Cu-P}$ 相) の微小硬さ試験を実施した。P の各配合率における δ 相の押し込み硬さ測定結果を図5に示す。

いずれの配合率も δ 相が α 相よりも押し込み硬さが高いことが分かる。また δ 相は P 配合率の増加に伴い、押し込み硬さが上昇していることが確認された。

リン青銅中の δ 相は比較的低速な摩擦速度においては、 α 相の塑性流動を妨げ、耐摩耗性を向上させる効果があることが報告されている⁷⁾。今回試験に用いた硫化物分散銅合金は、概ねリン青銅の合金組成および金属組織に近く、同様に δ 相が摩耗量低減に寄与していると推測される。

さらに P 配合率が高い方が、 α 相中に硬い $\delta + \text{Cu-P}$ の共晶組織が分散しているため、軟らかい α 相の塑性流

動を抑制する効果が高まり、摩耗粉の生成や相手材への移着が低減された可能性が考えられた。

P 配合率の増加による $\delta + \text{Cu-P}$ 相の押し込み硬さ上昇の要因調査のため、各配合率における δ 相の詳細観察を行った。

図6に P 配合率 0.06 mass% と 0.43 mass% における δ 相およびその周辺の組成像を示す。図6から、 δ 相は α 相中に網目状に析出していることが分かり、P 配合率の高い方が δ 相の網目構造が緻密になっている傾向が見られた。つまりナノインデントの圧子の押し込み部分について、 δ 相と α 相が混在しており、P 配合率の高い方が硬さの高い δ 相の占める面積率が増加するため、軟らかい α 相の影響を受けにくく、押し込み硬さが上昇したと推測された。

また δ 相中に晶出している Cu-P が硬さに及ぼす影響について確認するため、 δ 相と Cu-P の混在部分 (図6b-①) と Cu-P の存在していない δ 相 (図6b-②) の押し込み硬さを比較したところ、有意差は見られず、Cu-P が硬さ上昇に寄与している可能性は低いと考えられた。

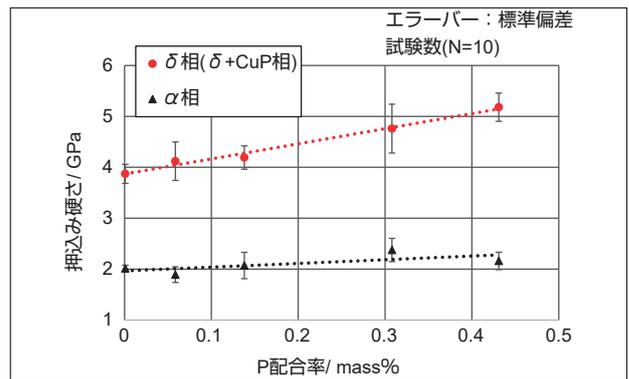


図5 各金属組織の微小硬さ

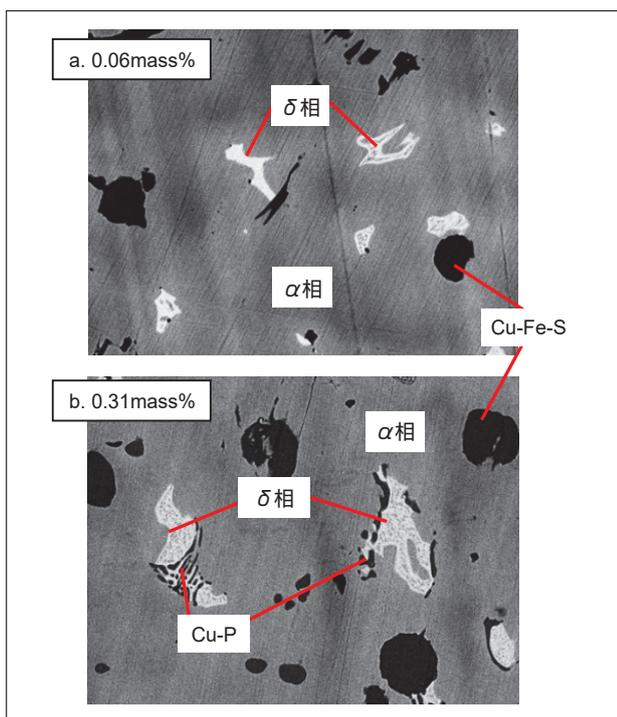


図4 リン配合率の異なる供試材の金属組織組成像

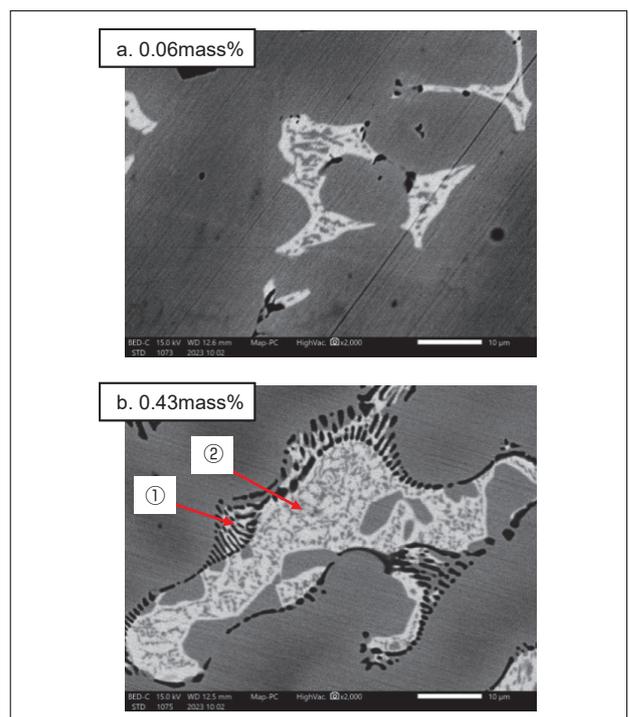


図6 リン配合率の異なる供試材の δ 相拡大像

4 まとめ

硫化物分散銅合金の各種元素の配合率を変更した砂型鑄造試験片について、摩擦特性および各種評価を行い、以下の知見を得た。

- (1) Sの配合率増加により、摩擦係数が低下し、0.6 mass%程度までは摩耗量が大きく減少するが、それ以上の添加においては摩耗量が増加する傾向が見られた。
- (2) Pの配合率増加により、今回試験を行った0.43 mass%まで直線的に摩耗量が大きく減少することが確認された。
- (3) Pの配合率増加により、 $\alpha + \delta + \text{Cu-P}$ の三元共晶組織が増加することが確認され、 δ 相の押込み硬さが上昇する傾向が見られた。これにより、 α 相の塑性流動および摩耗粉の生成が抑制され摩耗量が低減したと考えられた。
- (4) 上記の δ 相の押込み硬さが上昇した要因について、 α 相中に網目状に析出する δ 相の面積率が高くなったことが影響していると推察された。

5 おわりに

当社が開発している硫化物分散銅合金は商品名「プロベア[®]」として、研削機械やプレス機械などの摺動部材として徐々に販売実績を積み重ねている。現状 RoHS、ELV 指令対象外の産業機械・建機分野などでは鉛使用に関する規制が積極的に進んでいない側面があるが、現在 REACH 規則にて鉛を新たに「認可対象物質」に追加する検討がされており⁸⁾、近い将来、全ての産業でさらに鉛の使用が制限される可能性が高まっている。

これら環境規制が厳しくなっていく中、今後「プロベア[®]」が鉛青銅の置換え材として、各産業の鉛フリー化を促進するための一助となれるよう、更なる摺動性能の向上、およびコストダウンに向けた開発に注力していきたい。

参考文献：

- 1) 安藤啄朗、静弘生、酒井克彦、黒瀬一人、照井尚徳：Bi系Pbレス黄銅の切削加工におけるBiが切削機構に及ぼす影響、銅と銅合金、61(2022)、pp.224-229
- 2) 奥村功、村田秀明：ビスマス青銅鑄物の性質及び製造方法、鑄造工学、81(2009)、pp.625-629
- 3) 平井良政、佐藤知広、小林 武：硫化物分散型摺動部材用鉛フリー青銅鑄物の摩擦特性、鑄造工学、88(2016)、pp.325-331
- 4) 平井良政、佐藤知広、宇佐美初彦：微細硫化物を配合した青銅焼結体の摩擦特性トライボロジスト、61(2016)、pp.857-865
- 5) 佐藤純一：摩耗概論(2)、日本マリンエンジニアリング学会誌、36(2001)、12、pp.54-63
- 6) 一般財団法人素形材センター：銅合金の生産技術(2016)、pp.40-47
- 7) 山崎信康、葉山房夫：燐青銅の摩耗機構の研究、日本金属学会誌、31(1967)、pp.1382-1386
- 8) ECHAのHP、https://echa.europa.eu/view-article/-/journal_content, 2024年7月31日閲覧

執筆者：

穴戸 了

2011年入社

鉛フリー銅合金の研究開発に従事



山田浩士

2010年入社

鉛フリー銅合金の研究開発に従事

