

摩擦特性に優れた鉛フリー銅合金の研究・開発 —硫化物分散型銅合金のしゅう動材料としての適用—

R&D on Lead-Free Bronze for Good Friction Properties
- Sulfide Dispersed Bronze for Sliding Material Application -

佐藤知広* 平井良政*

Tomohiro Sato, Yoshimasa Hirai

軸受部材として利用される鉛青銅に替わる鉛フリー銅合金として、銅合金基地中に硫化物を分散させた材料を開発した。従来の鉛青銅と性能を比較するために摩擦試験を行った結果、従来材と同等以上の性能を有することがわかった。さらに、開発材料を鑄造材のみならず焼結材にも展開し、摩擦試験を行った結果、鑄造材料と同様に優れた摩擦特性を有する材料であることがわかった。

Sulfide dispersed bronze was developed as a lead-free substitute material for lead bronze used in bearings. Sliding properties of the developed lead-free bronze were compared against lead bronze by sliding test. Results showed that the developed lead-free bronze has superior sliding properties than that of lead bronze. Moreover, not only the casting materials but also the sintered materials have excellent sliding properties.

1. はじめに

古くから鉛を利用した金属材料が存在しているが、近年、鉛や鉛の化合物が人体に有害な影響を及ぼすと報告されていることから、鉛や鉛の化合物に対する使用の制限が行なわれている。

例えば、欧州発の規制である RoHS 指令や、REACH、あるいは日本における鉛の水質基準(厚生労働省令)などが知られている。後者の鉛に対する水質基準に対応するために鉛フリー銅合金として、当社ではクリカブロンズ*)を開発した^{1) 2)}。

このような鉛フリー化に対する要請は水道用部材だけではなく、電子部品や機械要素など多岐にわたる。鉛を含む銅合金もこれらの部材に使用されており、現状では規制の基準に違いはあるものの、全体の流れとして鉛フリー化されると考えられる。

そこで、軸受のようなしゅう動部材に利用される鉛フリー銅合金の開発を行ない、摩擦特性の検討を行なったので報告する。具体的には、鑄造材および焼結材の開発事例を紹介し、従来の鉛青銅と摩擦特性を比較する。

2. 材料について

2.1 鉛青銅と硫化物分散型銅合金

2.1.1 鑄造材

軸受材料として利用される鉛青銅の主成分は、銅、すず、鉛であり、銅合金鑄物として JIS H5120 などで規定されている。この中で、CAC603 として規定されている合金は、中高速・高荷重用軸受、大形エンジン用軸受などが用途として挙げられている。この銅合金中に質量で 10% 程度含まれている鉛は、固体潤滑剤として摩擦特性を向上させる役割を担っている。軟質金属である鉛が容

易に塑性変形することで、摩擦する二面間の中で潤滑剤として働き、結果的に摩擦特性の優れた材料となる。

一方、開発材は青銅の基本的な成分である、銅、すずに加えて硫化物を生成するための硫黄、さらに鉄とシリコンを配合している。鉄を添加することにより、鑄造時の硫黄の歩留まりが向上する。また、鉄とシリコンの化合物は硬質であり、耐摩耗性の向上が期待できる。耐摩耗性は鉛が有する機能の代替ではないが、材料全体の寿命を向上させるために必要な性質である。

ところで、鉛の固体潤滑性を代替させるために硫化物を選択しているが、摩擦特性の向上に寄与する硫化物としては二硫化モリブデン (MoS_2) がよく知られている。この材料は、モリブデン間、モリブデンと硫黄間の結合に比べて、硫黄間の結合が弱いために、摩擦が起こると選択的に硫黄間の結合が切れることによって潤滑が起こり、摩擦特性が良くなると言われている。開発材についても、主に銅系の硫化物によって二硫化モリブデンのような潤滑メカニズムを発揮することを期待している。

また、銅合金中の硫化物の分散状態は、鉛と同様に基地組織中に均一に分散することが好ましい。そこで、試作した開発材の鑄造品の組織を観察したところ、図 1 に示すように、銅合金基地中に硫化物などの化合物が均一に分散している様子が見られる。

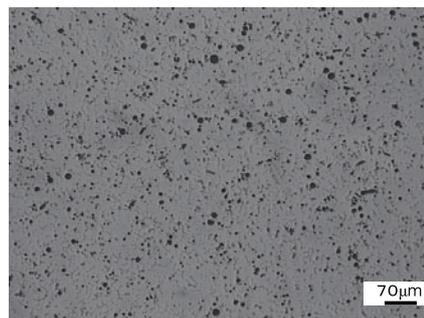


図 1 硫化物や化合物が均一分散する開発材

* 技術開発本部 材料技術開発部

これらの化合物を調べるために、エネルギー分散型X線分析装置 (Energy Dispersive Spectroscopy; EDS) を用いて銅合金中の元素を分析した結果を図2に示す。図中(b)-(f)で各元素を指示しており、元素ごとに明暗が異なる。この明暗が各部位での濃度を示しており、明るいはほど元素の濃度が高いことを示している。図から、銅あるいは銅すず化合物で構成される青銅の基地組織中に、主に銅と硫黄で構成される硫化物(Cu₂S)と、鉄とシリコンで構成される化合物が存在していることが分かる。また、銅合金中には硫黄のみが存在することはなく、硫化物の状態で存在するので、硫黄量の多少は硫化物の多少と同意である。前者の硫化物は固体潤滑剤として鉛の代替機能を果たし、後者の化合物は基地などに比べて硬度が高いので耐摩耗性を付与する材料として期待される。

2.1.2 焼結材

鑄造材としての鉛フリー銅合金について述べてきたが、軸受材料では鑄造材だけではなく、焼結プロセスによって例えば含油軸受として利用される製品がある。なかには、鑄物用鉛青銅に相当する成分を用いた製品もある。

そこで、鑄造材だけではなく、焼結材においても鉛フリー銅合金を開発するために検討を行なった。

鑄造材の開発プロセスでは、

- ①成分設計
- ②鑄造(加工も含む)
- ③性能評価

となるが、

一方焼結材の場合には、

- ①成分設計
- ②製粉(アトマイズ処理)
- ③焼結³⁾(加工も含む)
- ④性能評価

となる。

本稿では主に、①成分設計および④性能評価(3.2で説明)について述べる。

①成分設計

鑄造用の銅合金では耐摩耗性の向上を狙ってシリコンを添加しているが、同成分の粉末を用いて鉛青銅の場合と同様に還元雰囲気での焼結を行うと、焼結温度や還元性の点で十分な試験片が得られない場合がある。したがって、シリコンを除いた、銅、すず、鉄、硫黄を用いた成分設計を行い、アトマイズ法を用いて粉末を作製した。図3にアトマイズ粉末の断面の様子を示す。図から、粉末の中に球状の硫化物が均一に分散している様子がわかる。

次に焼結プロセスを経て、焼結体となった銅合金を観察すると、図4に示すように、硫化物が基地組織中に均一に分散している様子がわかる。また、硫化物の形状が焼結前(粉末)の球状から片状へと変化していることが分かる。これは、焼結時に硫化物の拡散・凝集が起こったためと考えられる。

3. 供試材および試験方法

3.1 試験機概要

図5に本試験に使用したピンオンディスク試験機の概要を記す。

ピンオンディスク試験とは、摩擦試験の代表的な試験のひとつであり、一組のピンとディスクを用いて、回転するディスクにピンを押付けていく試験である。ピンに負荷する荷重やディスクの回転数、潤滑油の種類や有無、試験油温度などが試験条件として設定できる。

一方、評価項目(測定項目)としては、摩擦係数(ピンとディスク間の摩擦力/ピンの押付力)、試験片温度、試験片の質量増減(摩耗量の指標)などが挙げられる。なお、本稿では主に摩擦係数の変化に注目し、摩擦特性の評価を行なう。

3.2 試験条件

以下に試験条件を示す。

- ①使用試験機 高千穂精機製 摩擦摩耗試験機 RI-S-500NP
- ②試料回転数 30 ~ 3000min⁻¹=rpm(連続可変)
…本試験では300 min⁻¹=300rpm=5s⁻¹
- ③すべり速度 0.06 ~ 6.2m/s…本試験では0.62m/s
- ④押付け荷重 200 ~ 5,000N…面圧 10MPa ~ 250MPa
- ⑤潤滑油 ディーゼルオイルVG20相当
- ⑥試料油温度 80℃

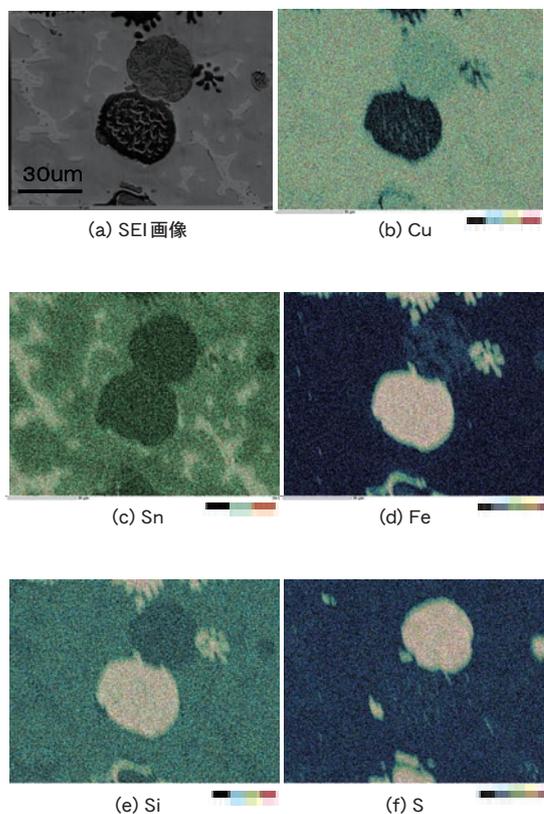


図2 開発材中の元素に対するEDS分析結果
(各元素は明度が高いほど濃度が高い)

試験は、3分間のなじみ運転のあと、成行きで25MPaずつ荷重を250MPaまで上昇させるステップ運転を実施し、各荷重では2分間保持を行なった。

鑄造材、焼結材ともに、比較材としてCAC603相当の鉛青銅を用い、成分の異なる開発材を2種類ずつ用意した。これらの材料はピン側の材料として用いており、相対するディスクにはS45Cを用いた。銅合金(鉛青銅、開発材)とS45Cの関係が、軸受と軸の関係に相当する。また、開発材の成分(mass%)を表1に示す。

摩擦特性を調べる上で、試験片の粗さが重要なファクターとなるが、ここでは機械加工でよく用いられる面粗さの範囲にある $3.2\ \mu\text{mRmax}$ を設定している。軸受試験の条件としては面圧あるいは荷重の高低や速度のパラメータを変えることで、実環境の模擬をしている。

4. 試験結果および考察

4.1 鑄造材の試験結果

図6はCAC603(鑄造材)の試験結果である。図から面圧が増加するに従い、摩擦係数が減少することがわかる。面圧が50MPaまでの比較的荷重側では、摩擦係数が0.10から0.15を超えて振幅しており、初期なじみの状態と考えられる。その後、面圧が250MPaに達する頃には、摩擦係数が0.05程度まで下がっている。

次に、図7に示す鑄造材Aにおいても負荷する荷重が増加するにつれて摩擦係数が減少する傾向を示している。面圧が25MPa以下の低いときには摩擦係数の振幅が見られる様子は従来材と同様である。面圧が増加するにつれて、摩擦係数が低くなる傾向は示すが、全試験時間を通して、摩擦係数は従来材より同等か高い傾向を示す。

一方、図8に示す鑄造材Bに示す開発材も他の2材種の結果と同様に、初期なじみ、負荷荷重増加時の摩擦係

数減少の傾向を示すが、摩擦係数は他の2材種より低位で推移しており、摩擦特性に優れていると言える。例えば、面圧200MPaを超えてからの摩擦係数について、CAC603(鑄造材)では0.05を上下するのに対し、鑄造材Bでは0.05を下回っており、開発材は比較的高荷重での性能に優れていると言える。

また、全ての材料において、焼付きにより試験が停止することはなく、面圧250MPaまでで試験機のプログラム運転が終了した。

潤滑の機構については、CAC603では鉛が潤滑剤の役割を果たしているのに対し、鑄造材Bでは銅合金中に分散した硫化物が固体潤滑剤として機能していると考えられる。

結果的に従来の摩擦特性に比べて優れる材料と劣る材料があるが、本試験の結果では硫黄の含有量は大きく変わらないため、硫化物の固体潤滑効果に違いは無いが、耐摩耗性に寄与するために添加した鉄やシリコンの含有量の差が、摩擦特性にも影響を及ぼしたと推察できる。

ところで、耐摩耗性に関する検討については、過去の研究より、本稿での試験と異なる試験機、条件ではあるが、摩耗量から特性を比較した結果、従来材と同等の成分があることがわかっている⁴⁾。

表1 開発材の化学成分 (mass%)

	Cu	Sn	Fe	Si	S	P
鑄造材A	bal.	11.71	1.72	2.34	0.48	0.11
鑄造材B	bal.	10.69	2.06	2.06	0.41	0.10
焼結材C	bal.	12.00	1.45	-	0.52	0.03
焼結材D	bal.	12.00	1.37	-	1.62	0.03

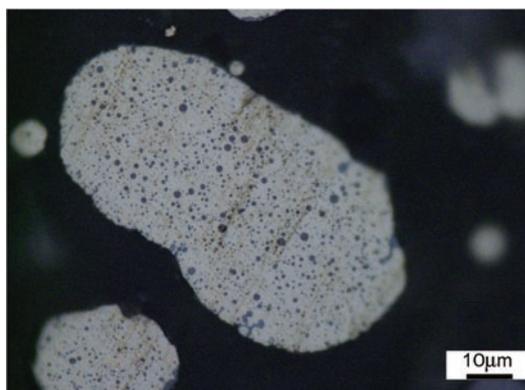


図3 球状硫化物を含むアトマイズ粉末の断面

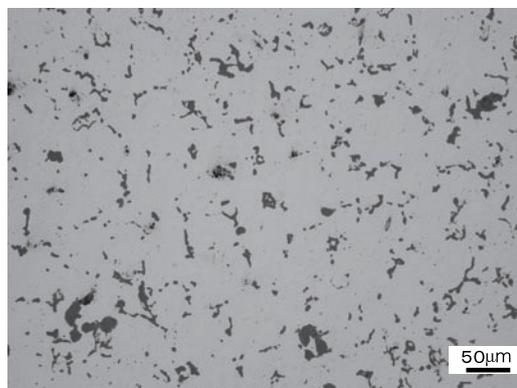


図4 片状の硫化物を含む焼結体

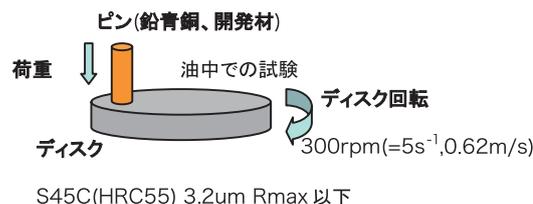


図5 摩擦試験概要(ピンオンディスク試験)

4.2 焼結材の試験結果

図9にCAC603(焼結材)のピンオンディスク試験結果を示す。図より、摩擦係数が0.05以下の低い値で推移しているが面圧150MPaのときに試料が摩耗したため試験が停止した。

次に、図10に焼結材Cの結果を示す。試験全体を通しての摩擦係数の減少傾向は小さく、面圧が150MPa程度まで摩擦係数が0.1程度なので、従来材より摩擦係数が下らない。最終的な摩擦係数も0.07程度で比較的高

い。

一方、焼結材Dについては試験を通して、摩擦係数が0.025程度と非常に低い摩擦係数で推移していることが、図11からわかる。この結果は先に示した従来材、開発材より優れていると言える。

ここで、2種類の開発材では合金中の硫黄量が異なることから、固体潤滑性を有する硫化物の量が多いと摩擦特性が向上することが推察できる。

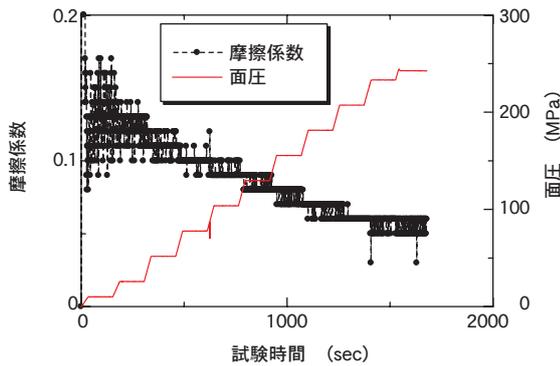


図6 CAC603の摩擦試験結果

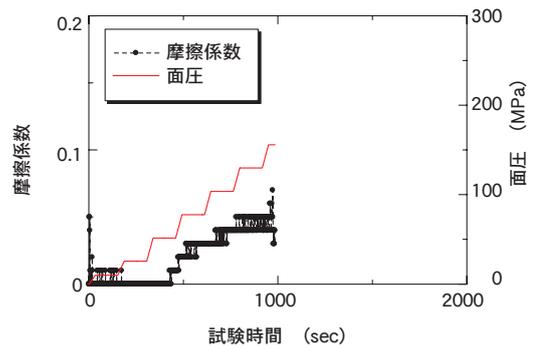


図9 CAC603(焼結材)の摩擦試験結果

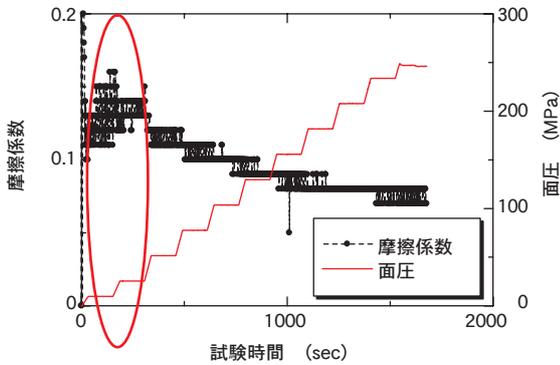


図7 鋳造材Aの摩擦試験結果

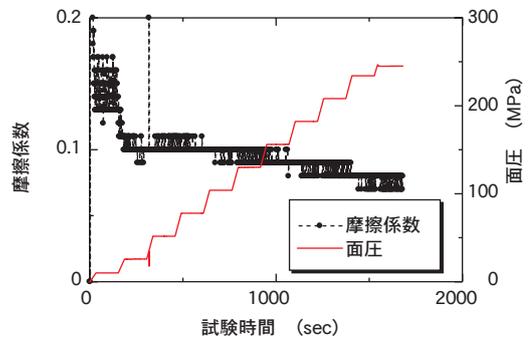


図10 焼結材Cの摩擦試験結果

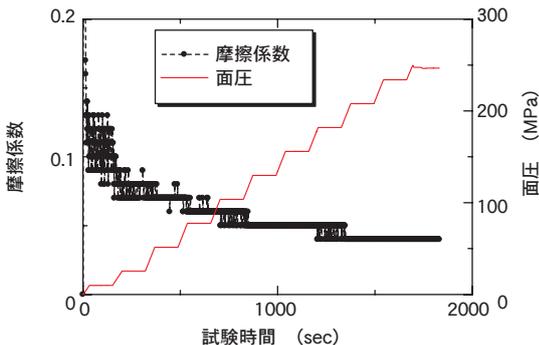


図8 鋳造材Bの摩擦試験結果

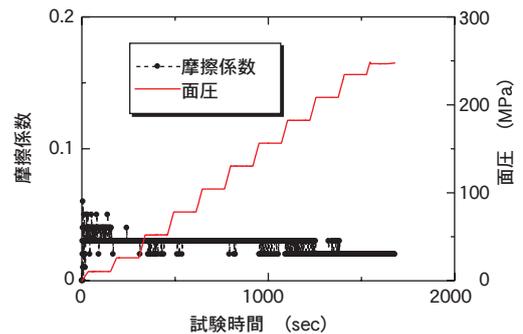


図11 焼結材Dの摩擦試験結果

4.3 鋳造材と焼結材の試験結果の比較

鋳造材、焼結材についてそれぞれ従来材と開発材の比較を行い、従来材と同等以上の摩擦特性を有する開発材の試験結果を示してきた。

鋳造材と焼結材の試験結果を比較すると、摩擦係数の推移や焼付現象などに大きな違いは見られないことから、鉛が鋳造材と焼結材のどちらにおいても、固体潤滑性を発揮するように、開発材中の硫化物も固体潤滑性を発揮することがわかる。

5. まとめ

鉛フリー銅合金として銅合金基地中に硫化物を分散させた材料を、鋳造材および焼結材で作製し、摩擦特性について調べたところ、以下のことがわかった。

- a) 鋳造材、焼結材ともに開発材は、従来の鉛青銅に比べて優れた摩擦特性を有する。
- b) 鋳造材、焼結材ともに開発材に含まれる硫化物が固体潤滑剤として作用し、焼結材では硫化物の量が多いほど摩擦特性が優れている。

6. 今後の課題

鋳造材においては耐摩耗性向上をねらった鉄とシリコンの硬質な化合物が摩擦・摩耗特性に与える影響を調査する必要がある。また、焼結材の耐摩耗性についての検討も必要である。さらに、固体潤滑性を有する硫化物については、詳細な潤滑メカニズムや、量、サイズ、分散性の検討が必要である。最後に、摩擦特性に関して、本稿での試験条件以外、例えば高速領域での摩擦特性の検討が必要である。

謝辞

本研究開発に関して一貫してご指導頂いた、関西大学化学生命工学部化学・物質工学科の小林武名誉教授ならびに丸山徹准教授に対し、誌上ではありますが心中より御礼申し上げます。

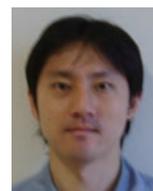
参考文献

- 1) 山本匡昭、平井良政、前殿裕章、上田泰、田浦久仁：鉛フリー銅合金の開発、クリモト技報、No.53 (2005.09)
- 2) 山本匡昭、平井良政：ビスマス青銅鋳物の諸特性に及ぼすニッケルの影響、鋳造工学、第81巻、第4号 (2009.04)
- 3) Tomohiro Sato, Yoshimasa Hirai, Toru Maruyama, Takeshi Kobayashi: Sintering processes of Pb-free Copper alloy for friction materials, Proc. of Powder Metallurgy World Congress & Exhibition, Vol.2(2010)
- 4) 平井良政、佐藤知広、丸山徹、小林武：硫化物分散型鉛フリー銅合金を用いた摺動材料の開発、平成21年度日本鋳造工学会関西支部秋季支部講演大会講演概要 (2009.11)

執筆者

佐藤知広

Tomohiro Sato
2007年入社 博士(工学)
新材料の研究・開発に従事



平井良政

Yoshimasa Hirai
1991年入社
新材料の研究・開発に従事

