

硫化物を分散した鉛フリー銅合金（ブロベア）の開発 —トライボロジー分野の銅合金—

Study on Tribological Properties of Sulfide-Dispersed Bronze (Brobea) and Its Practical Application

平井良政* 小川耕平** 大塚達哉*** 穴戸 了****

Yoshimasa Hirai Kohei Ogawa Tatsuya Otsuka Ryo Shishido

トライボロジー分野の銅合金において、環境規制により鉛の使用は制限されており、高負荷環境にて使用される鉛フリー銅合金が求められている。

しゅう動部材用鉛フリー銅合金「Brobea／ブロベア」は、青銅中に硫化物を分散させたもので、良好なしゅう動性能を発揮することを、これまでの研究で見出している。

本稿ではブロベアのトライボロジー特性について、硫化物を含まない青銅と比較することで詳細に調査し、硫化物の有効性を示した結果について報告する。

ブロベアの摩擦痕には硫化物成分が含まれる被膜が存在し、それによって摩擦力が低減すると考えられる。また、ブロベアは鑄造材、焼結材だけでなく、引抜材としても利用が可能であり、鉛フリー材料として多くのアプリケーションに対応することを示した。

The use of lead has been restricted by environmental regulations for tribological copper alloys, and a lead-free copper alloy to be used in high-load conditions was required. As a result of our previous studies, a sliding copper alloy Brobea in which sulfide was dispersed in bronze which showed excellent sliding performance. In this paper we investigate the tribological properties of Brobea in detail compared with bronze without sulfide, and report on the results showing the effectiveness of sulfide. It is revealed that the friction tracks of Brobea have coatings containing sulfide components, therefore it is thought that the cause of reducing friction. Brobea could be used not only as a casting material and sintering material but also as a drawing material, and it is suitable for many applications as a lead-free material.

1 はじめに

鉛が配合された銅合金は工業的には古くから利用されており、軸受などの機械要素部品として、あるいは、バルブや継手類といった水道用資機材として使用されてきた。しかしながら近年では地球環境の観点から各種規制において環境負荷物質が定められており、銅合金中に含まれる鉛においてもその使用が制限されている。このような背景のもと、これまでにいくつかの鉛フリー銅合金が開発され、ELV規制（End of Life Vehicles）に対応した自動車部品やRoHS指令（Restriction of Hazardous Substances）に対応した電子電気機器部品に、あるいは、鉛の人体への影響から水道用資機材に用いられる銅合金として、既に日常生活において使用されている。このうち水道用資機材用の鉛フリー銅合金については、既にクリカシリーズとしてクリモト技報で紹介されている^{1,2)}。

本稿では、トライボロジー分野の鉛フリー銅合金について触れる。トライボロジーとは、相対運動をしながら相互干渉する二面間およびそれに関連する諸問題と実地応用に関する科学と技術であると定義されている³⁾。

鉛フリー化の技術としては、自動車エンジン用すべり

軸受⁴⁾に代表されるように、材料、表面コーティング、および摩擦面の形状など技術開発された軸受が既に採用されているものの、一部に鉛の排除が困難な部品などが存在するため、ELV指令、RoHS指令においても規制の適用を除外されており、鉛の配合された銅合金が継続して使用されている。また、加えて規制の対象外である一般産業機械部品などでも、同様に鉛が配合された銅合金が継続して使用されている。地球環境への関心の高まりから、今後も鉛の使用制限は進むと考えられる。具体的にはRoHS指令では鉛の規制除外項目の見直し期限を2021年7月としている⁵⁾。

そのような中、当社は固体潤滑性能を有する硫化物を銅合金中に分散させた鉛フリー銅合金“ブロベア”を開発した^{6,7)}。レアメタルや貴金属元素を利用しない鉛を含む銅合金の代替材料として、ブロベアの材料特性、トライボロジー特性、および適用部材を報告する。

2 ブロベア材（鑄造材と焼結材）

軸受などのしゅう動部材に用いられる銅合金には、焼付き発生などの設備トラブルを防止する特性が求められる。鉛は固体潤滑性を有することから銅合金に配合され、

中高速・高荷重用軸受、大型エンジン用軸受などさまざまな条件下で使用されている。鉛は塑性変形しやすく、潤滑油との親和性が良いなど、なじみ性と境界潤滑性に優れ、低融点であることから、しゅう動に伴う発熱による軸受の損傷を防ぐ役割を果たしている⁸⁾。

黒鉛、二硫化モリブデン、銀、フッ素樹脂など、その他の固体潤滑剤としては文献などで一般的に紹介されており⁹⁾、これらを銅合金中に分散させるためには、銅合金との濡れ性、銅合金溶湯中への溶解度や溶湯との比重の違いなどを考慮する必要がある。例えば、銅合金溶湯との濡れ性が悪い黒鉛は均一分散が困難である。

そこで我々は銅合金と親和力の高い硫化物を選定し、鋳造部材や焼結部材として合金中に分散させることを検討した。

2.1 プロベア鋳造材

プロベア鋳造材は、Cu-10%Sn から成る青銅に固体潤滑剤として硫化物を分散させることを検討した。まず状態図の計算を行ない、硫化物はCu-10%Sn-0.5%S 溶湯の凝固過程において、1000°C 付近で偏晶反応により生成され、0.5%S 以下では硫化物より先に α 相が晶出するという結果が得られた。

これによって比重の小さな硫化物は浮上分離することなく、 α 相中に分散させることが可能である。鋳造材として製作したプロベアの金属組織写真を図1に示す。硫化物は濃灰色で示され、粒状またはデンドライト状であることから上記の通り凝固中に生成していることが確認された。また、基地組織中には矢印で示す薄灰色のCu-Sn化合物が分散しており、一般的なCu-Sn系合金と同様に、 α 相中のSnの拡散速度が遅いためSnの凝固偏析が起り、その結果としてCu-Sn化合物が生成している。

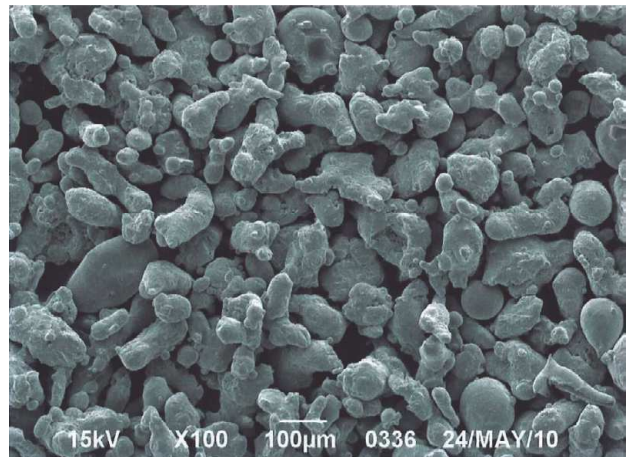


図1 プロベア鋳造材の金属組織

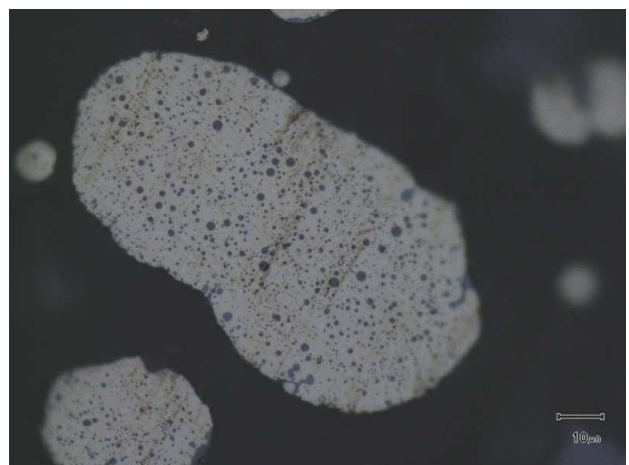
2.2 プロベア焼結材

すべり軸受や往復しゅう動部のライナ材などのしゅう動部材は、製造プロセスの違いによって主に「鋳造部材」や「焼結部材」に大別され、より広範囲の工業製品に対応することができるようプロベアの粉末冶金を検討した。粉末冶金製品は、焼結時の多孔質を利用して油を含浸させて潤滑を確保したものや、溶解・鋳造では配合が困難な材料成分を可能にして硬質成分や固体潤滑成分を配合して利用されている¹⁰⁾。

図2は、プロベアのアトマイズ粉末（日本アトマイズ加工株式会社製）の走査型電子顕微鏡（SEM）像と光学顕微鏡による金属組織写真である。アトマイズ法とは、熔融金属をノズルを通して放出するとき、高圧ガスあるいは高圧水流を当てて熔融金属を噴霧化し冷却することで凝固させるものである¹¹⁾。粉末の金属組織写真（図2b）にはグレー色の球状の微細な硫化物が分散している。



(a)



(b)

図2 プロベアのアトマイズ粉末(a)とアトマイズ粉末の金属組織写真(b)

プロベアのアトマイズ粉末を還元炉で焼結して、軸受材や鋼材とのバイメタル部品として適用できる。このとき焼結材は特有の制御可能な気孔を有しており、潤滑油の含浸や摩耗粉の埋収などの機能発現が期待できる。バイメタルの製作は、図3に示す様に、鋼板上にアトマイズ粉末を配置した状態で、還元雰囲気での焼結炉で固相焼結され、焼結後はロール圧延を行う。得られた焼結体の金属組織（図4）には硫化物が分散されている。

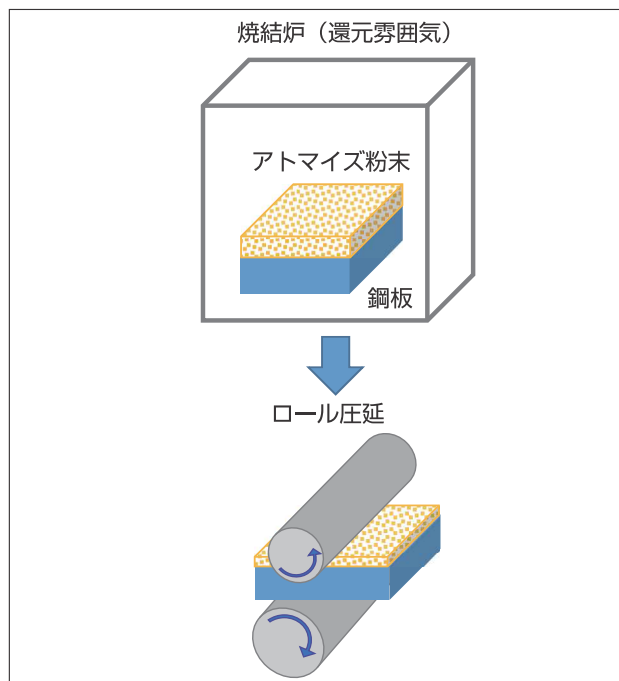


図3 焼結プロセスの概略

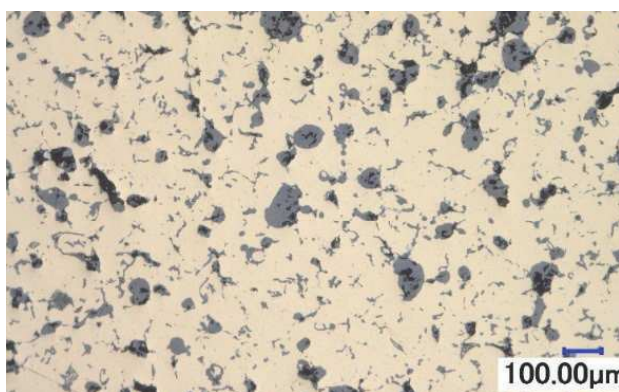


図4 プロベア焼結材の金属組織

3 プロベアのトライボロジー特性

これまでに他の文献^{12),13)}において、プロベアの casting material、焼結材の摩擦特性を鉛青銅と比較し、鉛青銅の代替材料として検討可能なことを示している。本稿では、2種類の焼結材、プロベアと硫化物を含まない青銅（以下、青銅）について摩擦試験を行い、摩擦面や摩耗粉の観察から、プロベアの耐焼付き性に関する硫化物の影響を述べる。なお、摩擦試験機は名城大学にて設計された3ボール式のボールオンディスク試験装置を用いた（図5）。

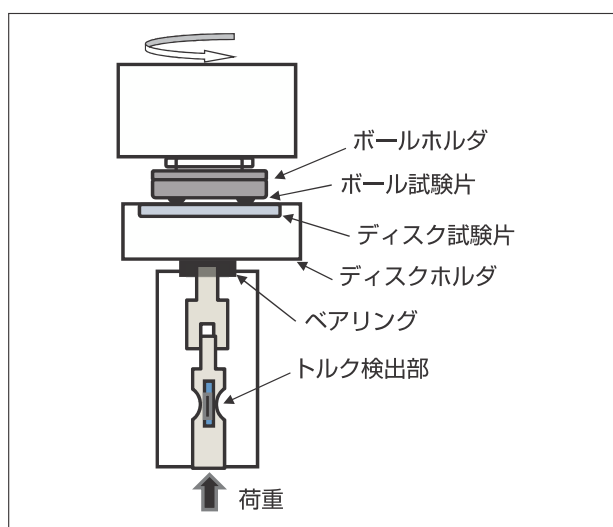


図5 3ボール式のボールオンディスク試験装置の概略図

3.1 摩擦試験

3ボール式のボールオンディスク試験装置は、図5に示す様に、3つのボールを均等にホルダーにセットした状態でディスクと接触させ、ボールホルダ（図6）を回転させることで、ボールとディスク間の摩擦抵抗を測定し、摩擦距離と摩擦係数の関係を求める試験装置である。試験片には、相手材のボールとして直径6.35mmのSUSJ2鋼球を3個、被験材のディスクとして銅合金と鋼のバイメタル焼結材（図7）を準備した。3個のボールは直径34mmの円周上に、120°間隔でホルダーに固定され、ホルダは試験機上部に設置され回転する。さらに、ボールはディスクと面接触するように、先端部をφ2.5mmの平面に鏡面加工される。ディスクは鋼と銅合金のバイメタル構造とし、サイズはφ50×φ28×t7mm加工され、摩擦面は鏡面加工される。試験荷重はてこを介してディスクを押し上げることで加えられる。ボールとディスクの位置関係を図8に示す。

摩擦試験の条件は、面圧1.3MPa、摩擦速度0.5m/s、摩擦距離1,000m、室温大気中、乾燥状態である。試験中に摩擦が急増し摩擦係数が0.4を超える場合、あるいは異音を発生した場合には焼付き発生と見なし試験を中断した。



図6 ボールホルダ（3ボール）



図7 プロベアのバイメタル焼結ディスク

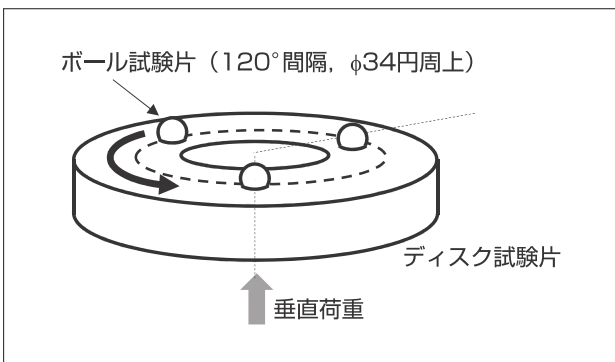


図8 ボールとディスクの位置関係

3.2 摩擦試験結果

摩擦距離と摩擦係数の関係を図9に示す。プロベアの摩擦係数は、試験初期には0.25程度であり、摩擦距離200m付近から次第に減少し400m以降では0.18程度となった。一方、硫化物を含まない青銅の摩擦係数は、試験初期に0.3-0.35と高く、一旦低下した後、摩擦距離400m付近で異音を伴い急増したため焼付きと見なし試験を中断した。以上のように、プロベアの摩擦係数は摩擦距離200m以降、試験完了(1,000m)まで低く安定しており、焼付きや異音の発生は無かった。このことから、微細硫化物の分散は摩擦特性の低減安定化に有効であることが明らかとなった。

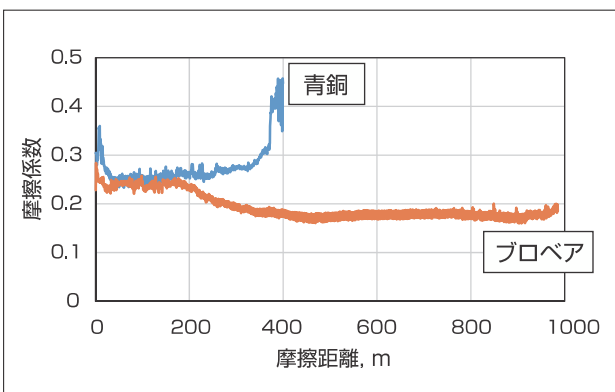
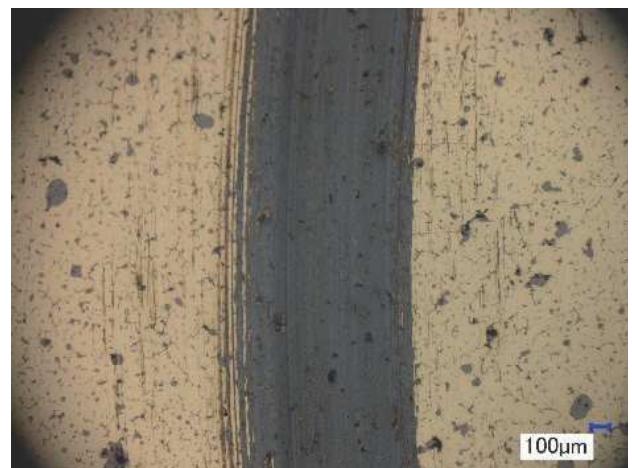
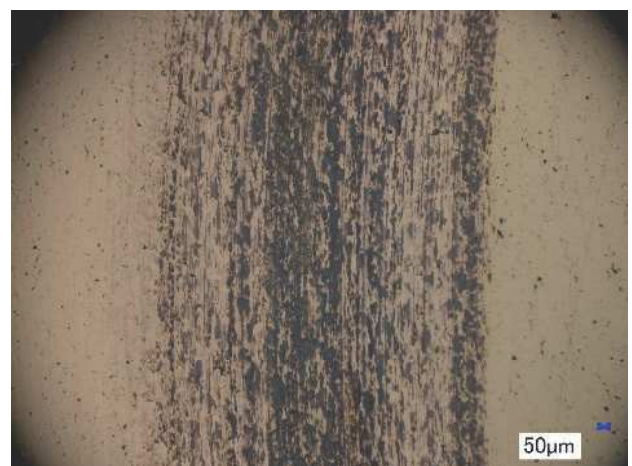


図9 焼結材の摩擦係数

試験後のディスク摩擦面を図10に示す。プロベアの摩擦痕には帯状の黒灰色の変色部が観察された(図10a)。一方、青銅の摩擦痕は、黒灰色、黒茶色の変色領域が斑状に分布して観察された(図10b)。変色部について電子線マイクロアナライザ(EPMA)にて観察したものを図11に示す。プロベアの摩擦痕には硫黄成分(図11a)と酸素が薄く膜状に観察された。これに対して青銅の摩擦痕には相手材であるボールの鉄成分(図11b)と酸素が観察された。また、摩耗粉を観察すると、プロベアの摩耗粉は、酸化したプロベア成分、青銅の摩耗粉は酸化した鉄成分が確認された。摩擦痕と摩耗粉の観察から、青銅ディスクにはボール成分の移着が生じていることを示し、プロベアにおいては硫化物がボール成分の移着を抑制していると言える。また、両材の摩擦に関して、摩擦面の断面形状の測定から、摩耗量を算出し、比摩耗量として整理した結果、硫化物青銅は $8.8 \times 10^{-7} \text{mm}^3/\text{N} \cdot \text{m}$ 、青銅は $2.9 \times 10^{-6} \text{mm}^3/\text{N} \cdot \text{m}$ となり、プロベアのほうが小さい結果となった。

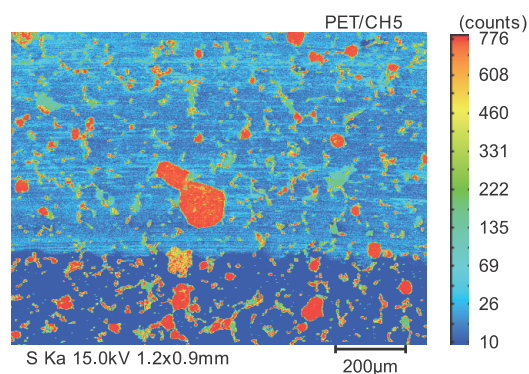


(a) プロベア

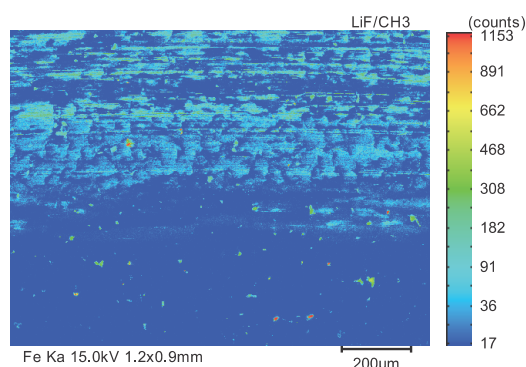


(b) 青銅

図10 ディスク摩擦面



(a) プロベア



(b) 青銅

図11 摩擦面のEPMA観察結果

4 考察

摩擦試験では、青銅ディスクの摩擦痕に、青銅には含まれない鉄成分を含んだ凝着が斑状に確認され、摩擦粉においては鉄成分を含んでいた。山崎ら¹⁴⁾によると、りん青銅とクロム軸受鋼を摩擦させた場合、その摩擦面は酸化摩耗により黒色部を示し、酸化銅、酸化鉄が形成される。また、笹田ら¹⁵⁾によると、純銅と純鉄の摩擦において発生する摩擦粉は鉄と銅の混合体であり、試験片の相互に移着が生じる。

また、凝着摩耗における摩擦粉の移着成長過程について、笹田¹⁶⁾によると、1) 摩擦中に表面粗さの突起の接触・変形により真実接触部が形成される、2) 接触部位がせん断される際に材料内部に破断を生じる、3) 相手材に移着して移着素子（摩擦粒子を構成する素粒子）が生成する、4) 相互の摩擦面に移着素子が生じ、摩擦界面で集合堆積し、移着粒子が形成される、5) 移着粒子が成長し摩擦粉となり排出され摩擦が生じる。

さらに、三科ら¹⁷⁾は、成長した移着粒子は荷重を受けた場合、のしつぶされて薄片状に摩擦面に付着する“のしつぶし”モデルを提案している。

今回の青銅の場合、ディスクだけでなくボールにおいても移着素子を形成し、相互の成分を含んだ移着粒子がのしつぶされて成長し付着していると言える。

一方、プロベアの摩擦痕を見た場合、黒灰色の帯状であり、青銅とは異なる。その形成プロセスは基本的には

青銅と同様であると考えられるが、相手材であるボールの鉄成分を含まない状態で進行している。プロベアの移着粒子は、硫化物成分を含み、ボール成分を含んでおらず、摩擦熱、圧力、酸化の影響を受け、帯状にのしつぶされてディスクに再移着していると考えられる。

5 結論

プロベアと青銅の焼結材料における乾燥摩擦試験の結果より、プロベアに含まれる硫化物の効果は、摩擦係数の低減、耐焼付き性の向上、耐摩耗性の向上に有効なことを示した。これは摩擦痕や摩耗粉の観察から、摩擦痕に観察される酸素を含む硫化物由来の黒灰色の被膜が影響し、被膜の形成には摩耗粉の再移着が関与する。

6 展望

本稿では、トライボロジー分野の銅合金として、新規に開発された鉛フリー銅合金“プロベア”の特性を示した。これら基本特性をもとに、 casting材、焼結材としての適用事例を紹介する。今後さらに進むであろう環境負荷低減へのポリシーに従い、鉛フリーしゅう動部材用銅合金として利用を広めることで環境負荷物質の低減へ貢献したい。

6.1 プロベア casting材

6.1.1 鑄造軸受

図12は鑄造されたプロベア製部品であり、当社の破砕機（ダブルトグル型ジョークラッシャ）のスイングジョー部の軸受（内径約φ450mm×高さ約500mm）である。ジョークラッシャは、屋外の碎石場で大塊の原石を破砕する一次破砕用として広く使用されている。軸受にプロベアを使用することで軸受部の不具合を予防する効果があると考えられる。



図12 プロベア鑄造軸受

6.1.2 展伸材

プロベア鋳造材は引抜き加工を行うことが可能である。製作したプロベアの線材φ1.6を図13に示す。

銅合金線材のうち、快削銅合金は鉛を含有しており、コネクター類や精密部品として切削加工されて利用される。現在のRoHS指令では、鉛含有量が4%以下の銅合金は適用を除外されているが、前述のように、2021年にはRoHS指令の改正が定められており、鉛フリー快削銅合金が検討されている。プロベアは、線材に含まれる硫化物の効果で良好な切削性を有している。図14にプロベアと鉛入り快削りん青銅 (JIS H3270 C5341) の旋盤による切りくずを示す。加工条件は、φ17材、回転数450rpm、送り0.75mm、切り込み深さ0.5mmである。切りくずの細かさからプロベアは快削りん青銅と同等以上の切削性を有し、鉛を含む快削銅合金の代替材料として検討することが可能であることが分かる。



図13 プロベア線材



図14 切削性の比較

6.2 プロベア焼結材

6.2.1 焼結バイメタルライナ

前述したように、粉末冶金法では、鋳造材では配合が困難な固体潤滑成分を混合し、あるいは、焼結材の多孔質を利用して油を含ませた含油軸受が広く利用されている。これらの技術を適応し、新規にプロベアの焼結バイメタルライナを製作した (図15)。プロベアライナは鋼板上にプロベア粉末が焼結された2層構造で、プロベアの焼結層には黒鉛を配合し、気孔には潤滑油が含まれている。鋼板との2層構造にすることで材料強度を確

保し、大型のライナを製作することが可能である。このプロベアライナは当社の鍛造プレス機 (C2Pシリーズ) のガイドギブに使用されている¹⁸⁾。プロベアライナの鍛造プレス機への取付状態を図16に示す。このガイドギブは、プレス金型などが設置され上下運動するスライド部をガイドするライナであり、しゅう動トラブルや稼働中の潤滑油量を削減することが狙いである。

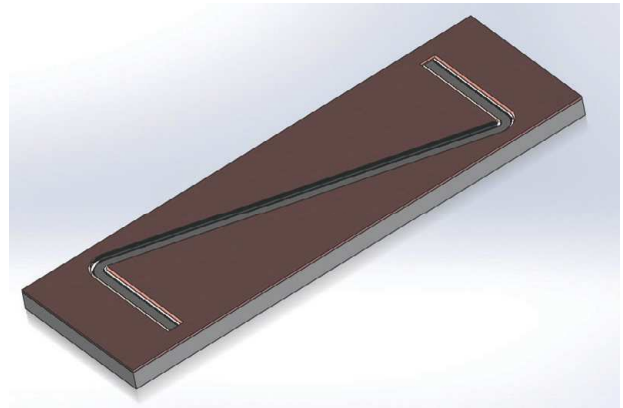


図15 プロベアライナ (バイメタル焼結品)



図16 当社製鍛造プレスC2Pに取付けたプロベアライナ

謝辞

本研究開発の成果は、名城大学理工学部材料機能工学科 宇佐美初彦教授、関西大学システム理工学部機械工学科 佐藤知広准教授、関西大学化学生命工学部 丸山徹教授のご指導により得られた研究成果をまとめたものであります。誌上ではありますが御礼申し上げます。

参考文献：

- 1) 技術情報、クリモト鉛フリー銅合金「クリカブロンズ」、クリモト技報、55, 9 (2006) pp.54.
- 2) 技術情報・製品紹介、鉛フリー銅合金 NEW クリカシリーズ、クリモト技報、65, 1 (2016) pp.44.
- 3) 橋本巨、基礎から学ぶトライボロジー、森北出版株式会社、(2012) pp.1.
- 4) 熊田喜生：自動車エンジン用滑り軸受の進展と将来展望 トライボロジスト 61, 11 (2016) pp.763.
- 5) COMMISSION DELEGATED DIRECTIVE (EU) 2018/741 of 1 March 2018
- 6) 佐藤知広、平井良政、摩擦特性に優れた鉛フリー銅合金の研究・開発、クリモト技報、60, 1 (2011) pp.9.
- 7) 佐藤知広、平井良政、摺動部材プロベアの開発、クリモト技報、63, 1 (2014) pp.28.
- 8) 熊田喜生：軸受の鉛フリー化に思う トライボロジスト 49 1 (2004) pp.2.
- 9) 一般社団法人日本トライボロジー学会固体潤滑研究会編：固体潤滑ハンドブック 養賢堂、(2010) pp.359.
- 10) 葉山房夫、焼結材料の摩擦・摩耗、潤滑、30, 5 (1985) pp.336.
- 11) 粉体粉末冶金協会：粉体粉末冶金便覧 内田老鶴圃 (2010) pp.13.
- 12) T. Sato et al., Journal of Advanced Mechanical Design, Systems, and Manufacturing,, 6, 1 (2012) pp.158.
- 13) 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, 6 (2016) pp.325.
- 14) 山崎信康、葉山房夫、燐青銅の摩擦機構の研究、日本金属学会誌、31, (1967) pp.1382.
- 15) 笹田直、大村平人、くり返し摩擦における初期および定常摩耗、潤滑、15, 11 (1970) pp.758.
- 16) 笹田直、凝着と摩耗、潤滑、24, 11 (1979)
- 17) 三科博司、笹田直、野呂瀬進、蒔田裕之、移着粒子の“のしつぶし”による鱗片状摩耗粉の形成、潤滑、24, 9 (1979) pp.585.
- 18) 技術情報・製品紹介、新型 C2P プレスの紹介、クリモト技報、64, 1 (2015) pp.50.

執筆者：

平井良政

1991 年入社
博士（工学）
銅合金の開発に従事



小川耕平

2008 年入社
銅合金の開発に従事



大塚達哉

2009 年入社
銅合金の開発に従事



穴戸 了

2011 年入社
銅合金の開発に従事

