

銅合金のトライボロジー特性に及ぼす製造法の影響

Effect of manufacturing method on tribological behavior of the copper alloy

富山県立大・院（学）＊石川 諒真 富山県立大・工（正）宮島 敏郎

中越合金鑄工（株）（非）野村 公人 （正）北山 進 （非）藤丸 陽一

Ryoma Ishikawa*, Toshiro Miyajima*, Kimito Nomura**, Susumu Kitayama**, Yoichi Fujimaru**

*Toyama Prefectural University, ** Chuetsu Metal Works Co., Ltd.

1. 緒言

被削性を良好にするために鉛を加えた鉛含有銅合金¹⁾は、金属材料の中で軟らかく、相手材を傷つけにくい特性を有することから、しゅう動部に多く用いられてきた。しかし、鉛や鉛化合物が体内に蓄積されると外に代謝することが非常に困難なことや、蓄積が進むと神経障害や消化器系の異常を起こすこと²⁾が知られるようになり、欧州連合より RoHS 指令が発令された³⁾。その発令の中には銅合金も含まれるため、従来の鉛含有銅合金に変わり、鉛レス銅合金へと転換が進んでいる⁴⁾。鉛レス銅合金の中でも、黄銅は、耐食性や耐摩耗性に優れるため、多くのしゅう動部品に使用されている。黄銅を含む銅合金は、化学組成、温度条件、加工条件によって機械的性質が異なるといわれる。例えば、銅合金を冷間加工すると、引張強さ、耐力、硬さなどは向上し、伸び、曲げ性などは低下する報告⁵⁾がある。一方、異なる製造法で製作された銅合金のしゅう動性に関する研究はあまりなされていない。金属の摩擦現象において、表面硬さやせん断強さ、表面性状⁶⁾は重要な指標となる。表面硬さを評価する手法には、マイクロビッカースやナノインデンテーションなどといった方法で評価されることが多い。一方、しゅう動性の初期なじみに寄与する極表面の表面から内部方向の強さを評価することは難しい。そのような際、表面強さ評価の一つとして岩井・松原によって提案され、本研究室でも長年研究を進めてきたマイクロ・スラリージェット・エロージョン（MSE）試験がある。これは、数 μm の微粒子と純水を混合させたスラリーを圧縮空気で高速投射することで、微小なエロージョンを進行させて、そのエロージョン深さから機械的特性を評価する手法である⁷⁾。

本研究では、押出法、鑄造法、鍛造法で製作された、耐摩耗性鉛レス黄銅（以下、銅合金）を用い、レーザー顕微鏡による面粗さ測定、マイクロビッカース硬さ試験、MSE 試験を行うことで表面性状や表面強さを評価するとともに、往復摩擦試験により銅合金のトライボロジー特性を評価することで、製造法の影響を評価した。

2. 供試材料

試験片には、押出法、鑄造法、鍛造法で製造された銅合金を用いた。各試験片の摩擦試験前のレーザー顕微鏡カラー画像を Fig. 1 に示す。大きさは、押出法と鑄造法では $30 \times 30 \times t 5 \text{ mm}$ 、鍛造法では製品の一部を切り出したため $26.5 \times 28 \times t 5 \text{ mm}$ とした。摩擦試験の相手材には、直径 10 mm の軸受鋼（SUJ2）球を用いた。

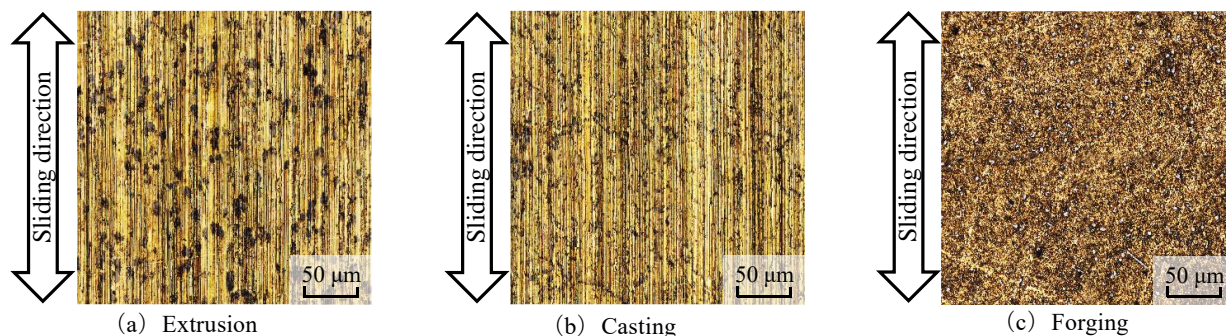


Fig. 1 Laser confocal microscope color images of the original surface of the copper alloy

3. 表面性状および表面強さ評価

3.1 表面粗さ測定とビッカース硬さ試験

各試験片の表面の面粗さとビッカース硬さを測定した。各結果を表 1 に示す。表面の面粗さは、算術平均高さ S_a および最大高さ S_z について、レーザー顕微鏡（オリンパス製 OLS-5100）の 100 倍レンズを用いて 5 か所測定し、その値の平均値とした。また、ビッカース硬さは、マイクロビッカース硬さ試験機を用いて、試験荷重 0.245 N (25 gf)、保持時間 10 秒で測定した。表面粗さは、鑄造法が最も粗く、鍛造法が最も滑らかである。ビッカース硬さは、鍛造法が最も硬く、鑄造法が最も軟らかいことがわかる。

Table 1 Surface roughness and Vickers hardness of the specimens

	Extrusion	Casting	Forging
Sa, μm	0.178	0.377	0.106
Sz, μm	2.228	3.654	1.787
HV	125	113	134

3.2 MSE 試験（表面から内部方向の強さ分布）

各試験片の極表面から内部方向の表面強さを評価するために、MSE 試験機（パルメソ製 SBE-TS401、ノズル断面形状 2×2 mm、投射距離 10 mm）を使用して評価した。投射粒子には、平均粒子径 3 μm の球形アルミナ粒子（BA3）を用いた。スラリー濃度は 3 mass% とし、スラリー流量は 500 mL/min、ノズルエア流量は 21 L/min になるように試験機のパラメータを調整後に試験を実施した。試験は、0~2 g まで 1 g ごと投射し、2~16 g までは 2 g ごと投射し、投射ごとにエロージョン痕を微細形状測定器で断面形状を測定した。その断面形状曲線からエロージョン深さを求めた。エロージョン深さと投射粒子量の関係を Fig. 2 に示す。

押出法と鋳造法では、エロージョンが投射粒子量 0~4 g までほぼ直線的に進行し、4~6 g のエロージョン深さ約 1.5 μm でエロージョン量が急激に増加した。その後、6 g 以降ではほぼ直線的に増加した。

一方、鍛造法では、エロージョン深さは押出法や鋳造法よりも浅く、ほぼ直線的に進行した。

以上の結果から、表面から深さ約 1.5 μm 以上になると各製造法の違いが現れ、押出法と鋳造法は表面強さが弱くなる箇所があり、鍛造法は強い状態を維持すると示唆される。

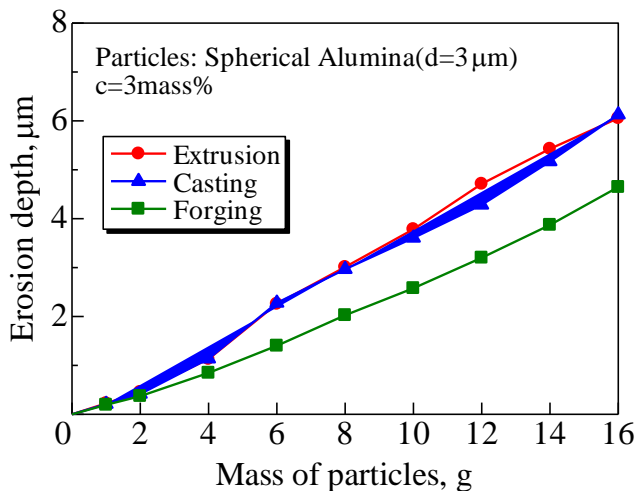


Fig. 2 Relationships between mass of particles and erosion depth (particle:BA3)

4. 往復摩擦試験

4.1 往復摩擦試験機および試験方法

摩擦試験には、往復摩擦試験機（新東科学製 Heidon Type-32）を用いた。試験は、大気中無潤滑、温度約 21 $^{\circ}\text{C}$ 、湿度約 56 % RH の環境下で、試験片に相手材である軸受鋼球を一定荷重で押し付けて往復運動させて実施した。

試験条件は、往復回数を、摩擦初期状態の評価として往復回数 50 回、定常状態の評価として往復回数 1000 回の 2 種類、垂直荷重を $P=5\text{ N}$ 、すべり速度を $v=100\text{ mm/s}$ 、ストロークを 20 mm とした。摩擦力の計測サンプリング時間は、往復回数 50 回の試験では 0.1 ms、往復回数 1000 回の試験では 2 ms とした。

4.2 往復摩擦試験結果および考察

4.2.1 50 往復摩擦試験での摩擦係数の推移

往復回数 50 回での摩擦係数の推移を Fig. 3 に示す。

押出法では、摩擦係数は摩擦開始 12 往復まで上昇し、その後、摩擦試験終了まで大きく変動した。

鋳造法では、摩擦係数は摩擦開始 4 往復まで上昇し、7 往復から 41 往復まで低下、その後、大きく変動した。

一方、鍛造法では、摩擦係数は他の試験片よりも低く、緩やかに上昇した。

以上の結果、押出法と鋳造法では、摩擦係数は、大きく変動すること、鍛造法では、他の製造法より低く、緩やかに上昇することがわかった。

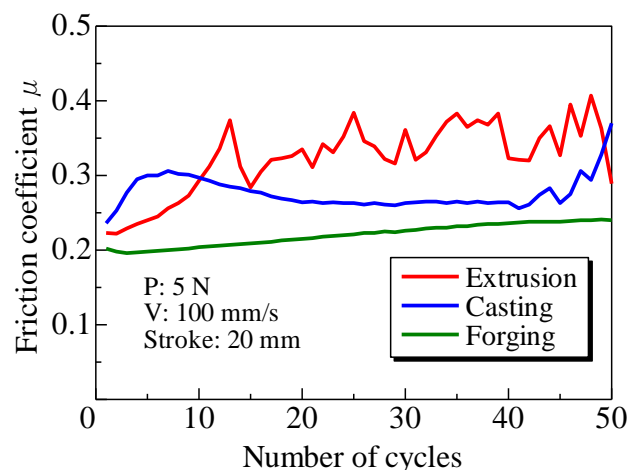


Fig. 3 Relationships between the number of cycles and friction coefficient (50 cycles)

4.2.2 50 往復後の摩耗面のレーザー顕微鏡観察結果

各銅合金および相手材である鋼球の摩耗面中央部をレーザー顕微鏡で観察した。その結果を Fig. 4 に示す。

押出法では、摩耗面全体で摩耗による金属光沢がみられ、その金属光沢部には銅合金の引き延ばしがみられた。摩耗面の最大摩耗深さは $2.23\text{ }\mu\text{m}$ となった。相手材では、接触部分全体に銅合金からの移着と黒色の擦過痕がみられた。

鋳造法では、表層の摩耗による金属光沢部と黒色部がみられ、金属光沢部には銅合金の引き延ばしがみられた。その金属光沢部が最も摩耗し、最大摩耗深さは $2.74\text{ }\mu\text{m}$ となった。相手材では、中央部に銅合金からの少量の移着と黒色の擦過痕がみられた。

鍛造法では、他の試験片と同様に、表層の摩耗による金属光沢がみられるが、その幅は狭くて所々に摩擦試験前の表層で見られた黒色部が点在していた。また、最大摩耗深さは $0.20\text{ }\mu\text{m}$ 程度となり、ほとんど摩耗していない。相手材では、他の試験片でみられたような銅合金からの大きな移着はみられず、擦過痕のみみられた。

以上の結果、押出法と鋳造法では、銅合金の凝着摩耗が進行し、相手材に銅合金の移着が生じる。一方、鍛造法では、他の製造法のように摩耗せずに銅合金表層の一部箇所のみ摩耗し、相手材には銅合金の移着がほぼ生じずに擦過痕のみ形成されることがわかった。

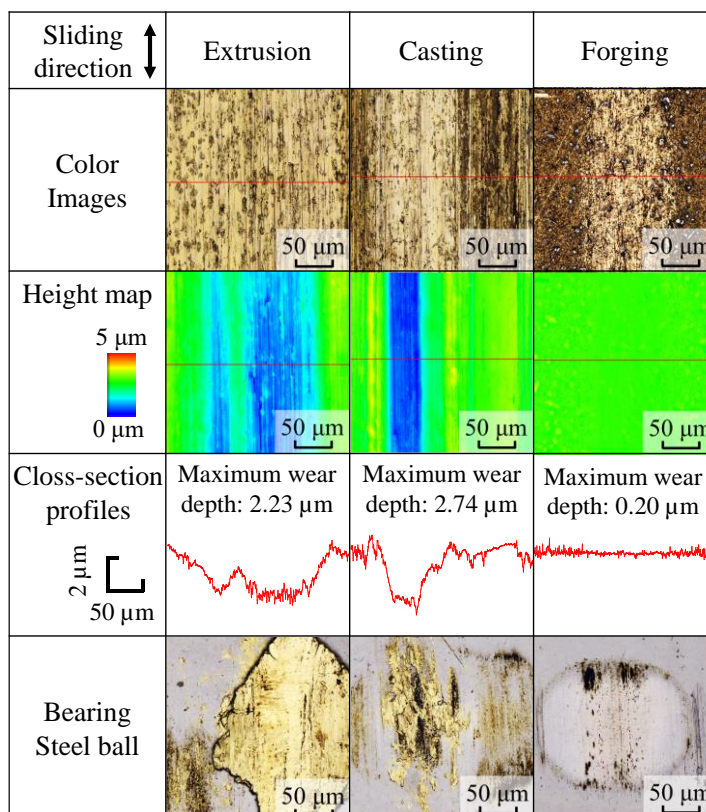


Fig. 4 Laser confocal microscope color images of the worn surface of copper alloy and bearing steel ball

4.2.3 50 往復後の摩耗面の SEM 観察と EDS 分析結果

次に、各銅合金の摩耗面を SEM 観察と EDS による Mn, Si, O の元素マッピングをした。その結果を Fig. 5 に示す。各試験片ともに、表面に粒状や棒状の黒い塊がみられ、それらの黒い塊は、凝着に伴う銅合金の引き延ばしを分断していた。この黒い塊部分では、Mn と Si が検出されたことから、黒い塊は Mn-Si 系化合物であると考えられる。この Mn-Si 系化合物の形状は、押出法や鋳造法では、大きい粒状や棒状と小さい粒状の混在であるのに対し、鍛造法では、ほぼ大きい粒状のみであった。この大きい Mn-Si 系化合物により、凝着による移着粒子の成長が抑制されて摩擦が低く推移したと考えられる。また、O が、鋳造法の摩耗面では摩耗面右半分、鍛造法の摩耗面では全体で強く検出されたことから、凝着による移着粒子の成長が抑制されていたと考えられる。

4.2.4 50 往復摩擦試験でのまとめ

3.2 節の MSE 試験結果より、表面からの深さ約 $1.5\text{ }\mu\text{m}$ 付近で、押出法と鋳造法では表面強さが弱くなり、鍛造法は強くなることが示された。また、Mn-Si 系化合物の大きさは、各製造法で異なった。これらの要因により、押出法と鋳造法では、表面強さが弱くて、大きい粒状や棒状と小さい粒状の Mn-Si 系化合物の混在により、凝着と相手材への移着が生じて高摩擦を示すのに対し、鍛造法では、表面が強くて大きな Mn-Si 系化合物の存在により、凝着による移着粒子の成長が抑制されて低摩擦を示したと示唆される。

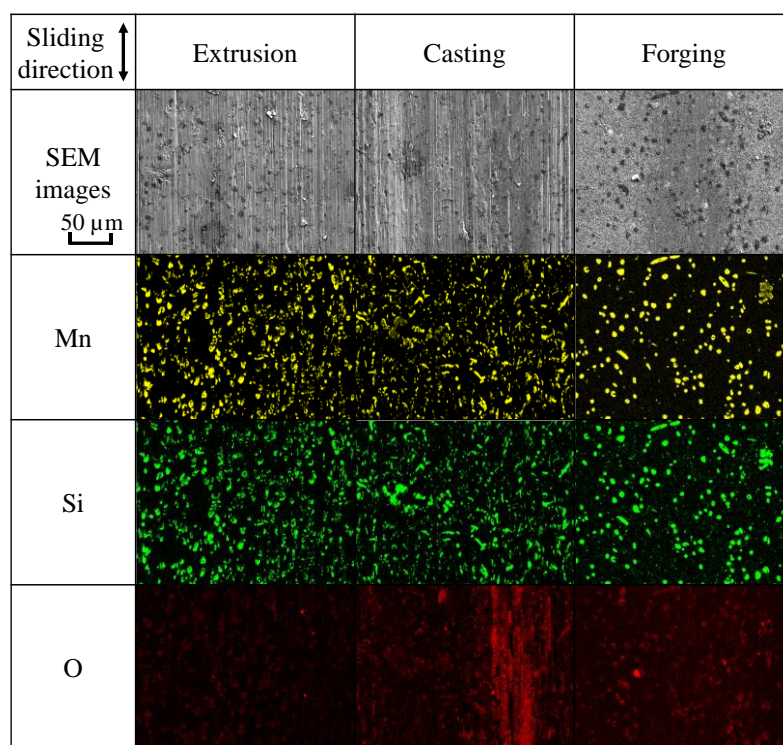


Fig. 5 SEM images and EDS analysis of the worn surfaces of copper alloy

4.3.1 1000 往復摩擦試験での摩擦係数の推移

往復回数 1000 回で摩擦試験を行い、より摩耗が進行した場合について考察した。摩擦係数の推移を Fig. 6 に示す。

押出法では、摩擦係数は摩擦開始直後から急激に上昇し、その後、約 300 往復から大きな変動を繰り返しながら徐々に低下した。

鋳造法では、摩擦係数は摩擦開始直後に上昇し、約 30 往復まで低下、約 50 往復から押出法より若干低く大きな変動を繰り返しながら徐々に低下した。

一方、鍛造法では、摩擦係数は摩擦開始直後から約 480 往復まで押出法や鋳造法よりも低く緩やかに上昇し、約 500 往復から大きな変動を繰り返しながら上昇した。

以上の結果、押出法や鋳造法では、摩擦開始直後から摩擦係数が大きな変動を繰り返すこと、鍛造法では、摩擦開始直後から他の製造法よりも摩擦係数が低く、試験中盤に大きく変動することがわかった。

4.3.2 1000 往復後の摩耗面のレーザー顕微鏡観察結果

各銅合金および相手材である鋼球の摩耗面中央部をレーザー顕微鏡で観察した。その結果を Fig. 7 に示す。

押出法では、銅合金のうねりを伴った引き延ばしがみられ、摩耗痕中央部ほど大きく摩耗した。最大摩耗深さは 15.2 μm であった。相手材には、摩耗痕幅と同じ幅の銅合金の移着がみられ、中央部ほど多くみられた。

鋳造法では、銅合金のうねりを伴った引き延ばしがみられ、摩耗痕全体が大きく摩耗した。最大摩耗深さは 16.4 μm となり、押出法よりも深くなった。相手材には、押出法と同じく、摩耗面全体に摩耗痕幅と同じ幅の銅合金の移着がみられた。

一方、鍛造法では、銅合金の引き延ばしがみられたが、最大摩耗深さは 11.0 μm であり、他の製造法に比べて浅く、摩耗痕幅も狭い。相手材には、他の試験片と同様に摩耗痕幅と同じ幅の銅合金の移着がみられるが、その面積は狭い。

以上の結果、押出法では摩耗痕中央部が大きく摩耗したこと、鋳造法では摩耗痕全体が大きく摩耗したこと、鍛造法では他の製造法に比べ摩耗痕幅が狭くて摩耗深さも浅くなることがわかった。

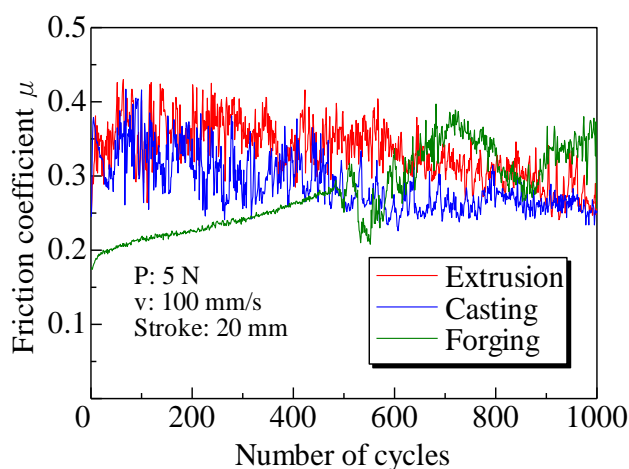


Fig. 6 Relationships between the number of cycles and friction coefficient (1000 cycles)

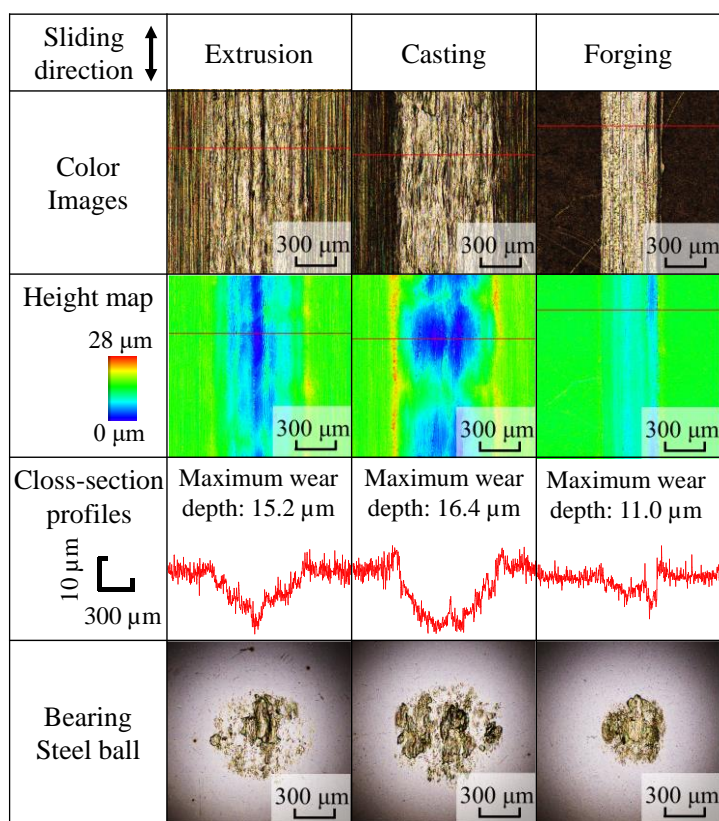


Fig. 7 Laser confocal microscope color images of the worn surfaces of copper alloy and bearing steel ball

4.3.3 摩擦試験をしていない面と 1000 往復摩擦試験後の摩耗面の境界部分の SEM 観察と EDS 分析結果

次に、摩擦試験をしていない面と 1000 往復摩擦試験後の摩耗面の境界部分の SEM 観察と EDS による元素マッピングをした。その結果を Fig. 8 に示す。画像の左半分は摩擦試験をしていない部分、右半分部分は摩耗面である。

押出法と鋳造法では、Mn-Si 系化合物は、摩擦試験をしていない面に大きい粒状や棒状と小さい粒状が混在するのに対し、摩耗面には小さい粒状のみが分散していた。

鍛造法では、Mn-Si 系化合物は、摩擦試験をしていない面と同様に、大きな粒状のものとやや小さい粒状のものが混在していた。

以上の結果、すべての製造法において、摩擦による銅合金の Mn-Si 系化合物の破碎により、銅合金の引き延ばしを抑制することができなくなり、凝着摩耗が進行すると考えられる。また、その銅合金の引き延ばしにより、押出法と鋳造法の試験片では、鍛造法の試験片に比べて摩耗面全体にしゅう動方向の大きなうねりが形成されることが考えられる。

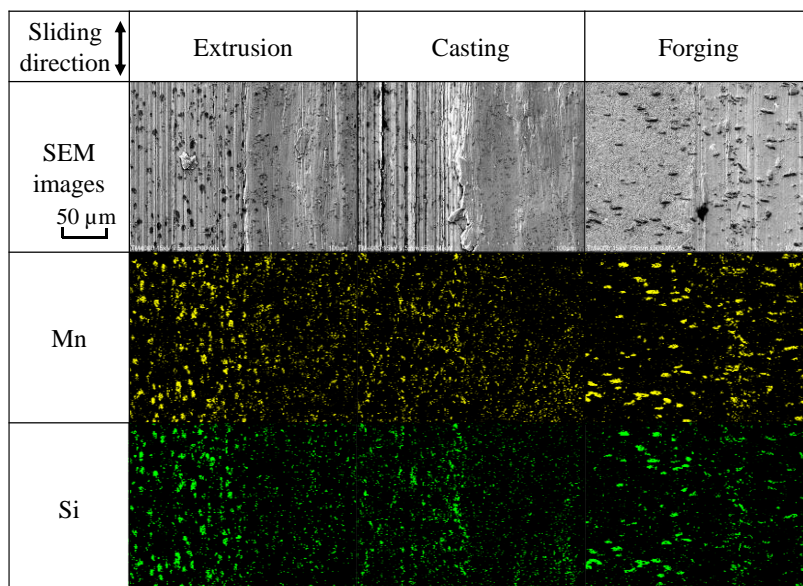


Fig. 8 SEM images and EDS analysis of the worn surfaces and original surfaces of copper alloy

4.3.4 1000 往復摩擦試験でのまとめ

押出法の銅合金では、往復摩擦によって Mn-Si 系化合物が破碎して小さな粒状となることで、銅合金の引き延ばしが抑制できなくなり、しゅう動方向にうねりが生じたと考えられる。また、摩耗痕幅が徐々に広くなることで、接触面圧が徐々に低下して、摩擦係数が大きく変動しながら徐々に低下したと考えられる。

鋳造法の銅合金では、しゅう動方向のうねりがみられたのは、押出法と同様に、Mn-Si 系化合物が破碎して小さな粒状となることで、銅合金の引き延ばしが抑制できなくなったためと考えられる。また、摩耗面全体が大きく摩耗したため、押出法より接触面圧が低下して摩擦が低く推移したと考えられる。

一方、鍛造法の銅合金では、初期の凝着摩耗が抑制されることと、Mn-Si 系化合物が大きな塊で存在することで、銅合金の引き延ばしやしゅう動方向のうねりが抑制されたため、500 往復付近まで摩擦係数が低く推移したと考えられる。

5. 結言

- (1) 押出法の銅合金では、摩擦係数は摩擦開始初期から急激に上昇し、その後、試験終了まで大きく変動しながら徐々に低下すること、また、摩耗面には、銅合金のうねりや引き延ばしと、相手材への銅合金の移着が生じることを明らかにした。
- (2) 鋳造法の銅合金では、摩擦係数は摩擦開始初期に大きく上昇し、その後、試験終了まで大きく変動しながら徐々に低下すること、また、摩耗面には、銅合金のうねりや引き延ばし、酸化がみられ、相手材への銅合金の移着が生じることを明らかにした。
- (3) 鍛造法の銅合金では、摩擦係数は他の製造法の銅合金に比べて摩擦開始初期から低く緩やかに上昇しつづけること、また、摩耗面には、摩擦初期に銅合金の引き延ばしや相手材の移着がみられず、摩擦が進むにつれて銅合金の引き延ばしと、相手材への移着が生じることを明らかにした。
- (4) 銅合金の製造法により、表面の強さや酸化膜等の向上により、摩擦初期の凝着や摩耗の抑制に寄与すること、銅合金中の Mn-Si 系化合物の大きさが摩耗の抑制に寄与することを示唆した。

文献

- 1) 仲澤・酒井・静：鉛レス黄銅の添加元素が快削性に及ぼす影響，精密工学会学術講演会講演論文集，2016 年度精密工学会秋季大会，(2016)，595-596.
- 2) 山本・平井・前殿・上田・田浦：鉛フリー銅合金の開発，クリモト技報，53 (2005) 2-10.
- 3) 松浦：欧州規制(WEEK&RoHS 指令)及びアメリカの環境規制，表面技術，54，9 (2003) 585-592.
- 4) 三宅・真鍋・竹内・北見・吉田・藤井・水田：各種鉛レス銅合金鋳物の溶出試験，鋳造工学 全国講演大会講演概要集，第 141 回全国講演大会講演概要集，141，(2002) 26.
- 5) 黒柳：銅・銅合金，金属表面技術，31，8 (1980) 432-444.
- 6) 三科：表面性状と摩擦，表面科学，9，9 (1988) 740-745.
- 7) 松原・岩井：トライボ材料の表面特性の評価と可視化，トライボロジスト，62，12，(2017) 773-779.