Cu-Sn 合金の摩擦摩耗特性におよぼす添加元素の効果

多 賀 康 訓* 中 島 耕 一*

Yasunori Taga and Koichi Nakajima : Effect of Phosphorus on the Friction and Wear Characteristics of Cu-Sn-P Alloys. The effects of phosphorus on the friction and wear characteristics of Cu-5at% Sn-P alloys containing 1~5at% P were studied using the pin on disc apparatus.

The results showed that the decrease in both the coefficient of friction and the rate of wear became conspicuous with the increase in quantity of Cu_3P coexisting in the matrix; its amount increases with the content of phosphorus. The structural changes in the surface of the specimen due to heating in vacuum were observed by using Auger electron spectroscopy; it was seen that the surface concentration of phosphorus strongly increased after heating at 300 °C, while the diffusion of tin atoms was markedly retarded.

It was concluded from these results that the behavior of phosphorus atoms in the surface during sliding played an important role in controlling the friction and wear characteristics of Cu-Sn-P alloys.

(Received August 26, 1975)

I. 緒 言

Cu-Sn 合金を主体とする、いわゆる青銅は軸受材等としてすぐれた性質を示すものの一つである。なかんずく、Pを含む Cu-Sn 合金(たとえばリン青銅など)は古くから今日に至るまで良好な耐摩材としてよく知られている。しかし驚くべきことに、リン青銅の摩擦摩耗現象に関する報告⁽¹⁾⁽²⁾は非常に少なく、とくにPの効果に関する系統的研究は全くないのが現状である。

著者等は、これまでにいくつかの基礎的実験から摩擦摩耗現象の本質的な問題として合金元素の挙動およびそれによる材料の表面特性の変化を挙げてきた⁽³⁾⁽⁴⁾。また、最近 Cu-Sn 合金における合金元素 Sn の摩擦にともなう表面での挙動を詳しく報告した⁽⁵⁾。そして、超高真空中での摩擦または加熱により合金表面層の Sn 濃度は著しく増大すること、またこの濃度変化は Cu-Sn 合金の摩擦摩耗特性に重大な影響を及ぼすことを示唆した。

本研究はさらに Cu-Sn 合金に関して、P の添加が摩擦にともなう Sn の挙動に及ぼす効果およびその摩擦摩耗特性への影響を詳しく調べたものである。

II. 実 験 方 法

本研究では、Cu-5at% Sn 合金に P を 0~5at% の範囲で添加した数種の合金を試料として用いた。素材は純度 99.96% の無酸素銅および純度 99.999% の Sn を使い、P はリン銅(Cu_3P)または Sn-P 合金として添加した。グラフアイトルツボを用い真空溶解後、そのまま 15 mmφ の円筒形状に鋳込み、さらに 450°C, 5 hr 真空中にて焼鈍した。検鏡の結果、通常のリン青銅鋳物に見られるものと同

様の組織で、 α 固溶体のデンドライトとその間に Cu_3P (平均粒径十数ミクロン) が認められた。そして P 量の増加とともに Cu_3P の量が増大することが認められた。なおこれらについては後述するように X 線回折によってもたしかめられた。

このようにして作製した合金素材は摩擦試験片 (13 mmφ × 10 mm) およびオージェ電子分析用試料 (4 × 4 × 1 mm) へと成形された。さらにこれらの試験片表面はエメリー紙 (#1000) による研摩後、アルミナによる最終バフ研摩により表面仕上げを行なった。作製した試料の化学組成を Table 1 に示す。同表には参考のためにそれぞれの試料について重量濃度および原子濃度を併記した。

摩擦摩耗試験は通常のピンディスク型のもので行なっ

Table 1 Chemical analyses of Cu-Sn-P alloys examined.

Specimen	%	Sn	P	Cu
1	wt%	9.46	0	bal.
	at%	5.30	0	
2	wt%	9.63	0.61	bal.
	at%	5.39	1.24	
3	wt%	9.10	1.12	bal.
	at%	5.10	2.27	
4	wt%	9.74	1.64	bal.
	at%	5.45	3.31	
5	wt%	9.62	2.06	bal.
	at%	5.39	4.14	
6	wt%	9.44	2.88	bal.
	at%	5.29	5.73	

* 株式会社豊田中央研究所 (Toyota Central Research and Development Laboratories Inc., Nagoya)

た。試験条件は次の通りである。摩擦速度 78 cm/sec, 荷重 530 g, 摩擦係数が充分安定値に達するまでの摩擦距離として 25 km, また相手材としては SUS 24 を選んだ。摩擦係数は摩擦トルクを歪ゲージにて検出し, ピンの摩耗量は試験前後の重量変化を分析天秤により測定した。なお試料のビッカース硬さは圧子荷重 500 g で測定した。摩擦摩耗試験は大気中(温度 25°C, 湿度 50%)で行ない, 試験前後の試料の表面状態, および摩耗粉の分析等は X 線回折, X 線マイクロアナライザー(以後 EPMA と略す)および赤外分光により行なった。

加熱にともなう合金表面組成変化はオージェ電子分析によって調べた。オージェ電子分析条件を以下に示す。すなわち, 加速電圧 2000 V, 試料電流 50 μ A, 電子線径 2 mm ϕ , 真空度 5×10^{-9} Torr 以下である。なお用いた電子線径は試料表面の組織に比べて充分大きく, したがってオージェ電子分析によって得られる結果は, 試料表面の平均濃度を示すものと考えてよい。

III. 実験結果および考察

1. 試料の硬さ

各試料の初期状態を X 線回折により調べたところ, Sn, P を固溶した Cu および Cu_3P の回折線が認められた。Fig. 1 は各試料に含まれる P 量とビッカース硬さとの関係を示す。ここで縦軸にはビッカース硬さおよび各試料内に析出した Cu_3P (11 $\bar{2}$ 3) 面からの回折線強度を示す。なおこの回折線強度はその最大値(試料 No. 6)で規格化したものである。回折線の強度を直ちにその物質の量と比例させることには多少の問題がある。しかし近似的にはそれが化合物 Cu_3P の量を与えるものとしてよいであろう。同図から Cu_3P の析出は 1.24 at% P から若干認められ, P 量に比例して増大することがわかる。さらにビッカース硬さもほぼ同様の傾向を示す。すなわち, 添加する P 量の増加にと

Fig. 1 Changes in diffracted X-ray intensity of Cu_3P and hardness as a function of P content in Cu-Sn-P alloys.

もないマトリックス中に析出する化合物 Cu_3P の量が増大し, 試料の硬さもまた増す。

Cu_3P は六方晶構造を有し, 硬くてもろい物質として知られている⁽⁶⁾。事実 Cu_3P のビッカース硬さは測定の結果, 214 kg/mm² であることが判明した。

2. 摩擦摩耗特性

Fig. 2 は摩擦摩耗試験の結果を示す。同図から P の増加とともに摩耗量は減少し, とくに 5.73 at% P (試料 No. 6) において顕著であることがわかる。また摩擦係数も摩耗量の変化とほぼ類似した傾向を示す。これらの結果は P の添加にともなう Cu-Sn 合金の摩擦摩耗特性, とくに耐摩性の向上が Cu_3P の析出による試料の硬さの増大に起因することを示すものである。

Archard の凝着摩耗に関するモデル⁽⁷⁾によれば, 摩擦

Fig. 2 Changes in friction and wear properties and hardness as a function of P content in Cu-Sn-P alloys.

Fig. 3 Relationship between wear and reciprocal hardness in Cu-Sn-P alloys.

によって生ずる摩耗粉の体積 V は、荷重を L 、硬さを H 、摩擦距離を S とすると

$$V = K \times L S / 3 H \quad (1)$$

となる。ここで K は摩耗係数である。Fig.3 は Fig.1 および Fig.2 の結果を摩耗量とビッカース硬さの逆数との関係について整理したものである。同図から P 濃度が 4 at% 程度以下ではその関係は式 (1) によくあてはまり、それらの点の延長線は原点を通る。しかし、5.73 at% P (試料 No.6) においてはこの直線から大きくはずれている。

3. 加熱にともなう表面組成変化

摩擦過程で生ずる発熱によって接触界面の諸性質は著しく変化するであろう。ここでは、とくに超高真空中での加熱にともなう P および Sn の表面濃度変化をオージェ電子分析によって調べた。

Fig.4 はアルゴンイオン衝撃によって試料表面の清浄化を行なった Cu-5 at% Sn-5.73 at% P による典型的なオージェスペクトルを示す。この結果を標準として、Cu, Sn および P の表面濃度をそれぞれ 61, 428, および 120 eV のオージェピーク強度から評価することにした。

Fig.4 Auger spectra obtained from Cu-5.29 at% Sn-5.73 at% P alloy after argon ion bombardment.

Fig.5 は P を含まない試料 No.1 について加熱温度と表面での Cu および Sn の濃度との関係を示す。同図から加熱にともなう Sn の表面濃度は著しく増大し 300°C, 30 min の熱処理後に最大に達しその後は飽和する。これは前報の結果⁽⁵⁾⁽¹¹⁾とよく一致する。一方試料内の P 量の増大にともない加熱による Sn の表面濃度の増加が抑制され、逆に P の表面濃度の増大が認められる。この種の現象については多くの報告⁽¹²⁾⁽¹³⁾がある。しかしその詳細は必ずしも明らかではない。今後さらに検討を要する問題であろう。この P の効果はとくに 5.73 at% P において顕著であることがわかった。Fig.6 は 5.73 at% P の場合について、加熱にともなう P, Sn および Cu の表面濃度変化を示す。同図から P の添加により合金中の Sn 原子の表面への拡散が著しく抑制され、ほとんど Sn の表面濃度変化は

Fig.5 Intensity change of Auger peaks of Sn and Cu on the surface of Cu-5.3 at% Sn alloy as a function of heating temperature.

Fig.6 Intensity change of Auger peaks of Cu, Sn and P of Cu-5.29 at% Sn-5.73 at% P alloy as a function of heating temperature.

認められず一方 P の表面濃度は著しく増大する。加熱前に較べ、加熱後で P の濃度は約 5.4 倍となる。このような P の表面濃度増大の現象は摩擦過程における接触界面にも認められるであろう。すなわち、界面において P はディスクと試験片との直接接触を妨げるだけではなく、またディスク移着物や試験片の脱落過程における酸化にも著しい影響を与えると考えられる。潤滑剤の一成分としての P 等の接触界面での作用に関しては現在までにもいくつかの報告⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾がある。最近 de Gee らは Cu-Sn 合金にごく微量な P を添加すると、潤滑条件下における耐荷重能が低下するとの報告⁽²⁾をしている。この原因として合金中の微量な P が摩擦過程で潤滑油中のパラフィンの分解温度を低下させることによるとの推測をしている。

4. 摩耗粉の分析

摩擦摩耗試験終了後、得られた摩耗粉の分析を EPMA および X 線回折により行なった。

Fig.7 は摩耗粉に含まれる Fe 量の測定結果である。同図で横軸は試験片中のリン量(at%)を縦軸は EPMA により測定した Fe 量(wt%)、および X 線回折によって得られた Fe(110) 面からの回折線強度を示す。同図から P 量の増加とともに摩耗粉中の Fe 量が減少することがわかる。このことは、P の含有量とともに摩耗の形態がアブレシブなものではなく、相手材を研削しなくなることを示すものである。

一方、試験片自身がどのような状態で摩耗粉として脱落するかを調べるために、摩耗粉中の Cu の状態を X 線回折により調べた。Fig.8 は摩耗粉中の Cu(200) 面および Cu_2O (111) 面から得られた回折線強度を示す。同図から明

Fig.7 Variation of the amount of iron transferred into wear debris with P content in Cu-Sn-P alloys.

Fig.8 Changes in diffracted X-ray intensities of Cu(200) and Cu_2O (111) as a function of P content in Cu-Sn-P alloys.

らかなように P 量の増加とともに Cu は Cu_2O として摩耗粉となるよりはむしろそれ自身摩耗脱落する量が増大する。このことは、摩擦過程で接触界面に移動した P によって Cu の酸化は抑制され、結果として金属粉となって脱落することを示唆するものである。事実、5.73 at% P (試料 No.6) の摩耗粉を赤外分光によって分析したところ、その中にリン酸塩(たとえば $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 等)の存在することがわかった。しかし X 線回折からは上記の結晶性物質は検出されていない。恐らく無定形に近いリン酸塩となっているのであろう。赤外分光の結果は摩擦界面で P は酸化しさらにリン酸塩となって脱落することを明らかにするものであろう。

5. 摩擦面の表面形状

摩擦摩耗試験終了後の試験片の表面状態を走査型電子顕

Photo.1 Scanning electron micrograph obtained from the rubbed surface of Cu-5.3 at% Sn alloy. ($\times 1000 \times \frac{1}{2}$)

Photo.2 Scanning electron micrograph obtained from the rubbed surface of Cu-5.1 at% Sn-3.31 at% P alloy. ($\times 1000 \times \frac{1}{2}$)

→
Sliding direction

Photo.3 Scanning electron micrograph obtained from the rubbed surface of Cu-5.29 at% Sn-5.73 at% P alloy. ($\times 1000 \times \frac{1}{2}$)

微鏡にて観察した。Photo.1~3にその結果を示す。Photo.1からPを含まない場合、摩擦面は凹凸の多い形状を示し激しい摩擦摩耗過程が推測される。Photo.2はPhoto.1に比べその表面が若干なめらかになっていることを示す。さらにPhoto.3においては摩擦面は非常に平滑でありわずかに摩耗痕が見えるだけである。このことは5.73 at% P(試料 No.6)の摩擦摩耗過程が mild であることを示すものである。これらのことから、P量の増加とともに摩擦面の表面損傷は低減され、おだやかな摩耗形態を示すことが明らかとなった。これはFig.2に示す摩擦係数の変化ともよく対比される。

金属および合金の無潤滑条件下における摩耗の形態にはいわゆる mild wear と sever wear とがあることはよく知られている。Archard and Hirst⁽⁶⁾によれば、mild wear においては摩耗粉は微細な酸化物であり、また摩擦面の形状はなめらかであるのに対し、sever wear では摩耗粉は粗大な金属粉からなり、そして摩擦面は極めて凹凸の激しいものとなっている。本実験で得られた摩擦摩耗特性および摩擦面の形状等から判断すると、Pの含有量とともに sever wear から mild wear へと移行している。しかるに、Fig.7 および 8 に示す摩耗粉の分析結果は

全く逆の傾向を示す。このことは、Pを多く含む試料の摩耗においては、その接触界面におけるリン酸塩薄膜等により潤滑された状態にあることを示唆するものであろう。

IV. 結 論

Cu-Sn 合金の摩擦摩耗特性におよぼす添加元素のPの効果を調べ以下の結論を得た。

- (1) 添加するP量の増大にともない合金の耐摩性が著しく向上する。
- (2) この耐摩性の向上は、 Cu_3P の析出による合金の硬さの増大によるものである。
- (3) 加熱にともないPの表面濃度は著しく増大する。500°Cの加熱によって表面におけるPの濃度は加熱前に比べて5倍以上に達する。
- (4) Pの表面濃度の増大は、Snの表面への拡散を著しく抑制する。
- (5) Pの表面濃度増大によって、金属-金属の凝着は妨げられ、また試験片の酸化を防止する。
- (6) その結果、摩擦係数を低下させ、摩擦面の表面損傷を軽減させる。

文 献

- (1) B.Lunn : Wear, **8**(1965), 401.
- (2) A.W.J. de Gee, G.H.G.Vaessen and A. Begelinger : ASLE Trans., **14**(1970), 116.
- (3) K.Nakajima, N.Yamamoto and A.Isogai : Trans.JIM, **10**(1969), 223.
- (4) Y.Oda, M.Kimura and K.Nakajima : Wear, **20**(1972), 159.
- (5) 多賀康訓, 磯谷彰男, 中島耕一 : 金属学会誌, **38**(1974), 716.
- (6) 矢島悦次郎, 市川理衛, 古沢浩一 : 若い技術者のための機械, 金属材料, 丸善, (1967), 288.
- (7) J.F.Archard : J.Appl.Phys., **24**(1953), 981.
- (8) J.F.Archard and W.Hirst : Proc.Roy.Soc., **A 236**(1956), 397.
- (9) T.Sakurai, S.Ikeda and H.Okabe : ASLE Trans., **8**(1965), 1.
- (10) D.H.Buckley : ASLE Trans., **17**(1973), 206.
- (11) K.Nakajima and A.Isogai : Wear, **10**(1967), 151.
- (12) D.Mclean : Grain Boundaries in Metals, Oxford (1957), 118.
- (13) M.P.Seah and C.Lea : Phil.Mag., **31**(1975), 627.