研究論文

Cu-40%Zn-0.5%Cr 粉末合金の組織および機械的性質に及ぼす Cr の挙動

今井 久志¹, 李 樹豊¹, 近藤 勝義¹, 上坂 美治², 岡田 拓也², 山本 浩士³,
高橋 基³, 梅田 純子¹

¹ 大阪大学接合科学研究所, 〒567-0047 茨木市美穂ヶ丘 11-1.

² サンエツ金属(株), 〒939-1315 砺波市太田 1892.

³ 日本アトマイズ加工, 〒278-0015 野田市西三ヶ尾 87-16.

Microstructure and Mechanical Properties of Cu-40%Zn-0.5%Cr Alloy by Powder Metallurgy

Hisashi IMAI¹, Shufeng LI¹, Katsuyoshi KONDOH¹, Yoshiharu KOSAKA², Takuya OKADA², Koji YAMAMOTO³,
Motoi TAKAHASHI³ and Junko UMEDA¹

¹Joining and Welding Research Institute, Osaka University, 11-1 Mihogaoka, Ibaraki 567-0047, Japan.

²SAN-ETSU METALS CO. LTD., 1892 Ohta, Tonami 939-1315, Japan.

³Nippon Atomized Metal Powders Corporation, 87-16 Nishi-Sangao, Noda 278-0015, Japan.

Received August 29, 2012

ABSTRACT

In this study, microstructure and mechanical properties of Cu-40Zn brass alloy with 0.5 mass% Cr additive produced by powder metallurgy (P/M) were investigated. Cu-40Zn-0.5Cr and Cu-40Zn brass powder were made by water-atomization process, and used as raw materials. These powder compacts were consolidated by hot extrusion at various temperatures. Yield stress of Cu-40Zn-0.5Cr extruded at 773 K was 514.6 MPa, while that of the conventional Cu-40Zn extruded at the same temperature was 332.6 MPa. Solid solution of chromium in the Cu-40Zn-0.5Cr brass alloy extruded at 773 K was about twice as that in the same brass alloy extruded at 873 K. The ratio of solid solution strengthening by chromium additives was 130 MPa/mass% [Cr]. The grain size of extruded materials increased with increasing the extrusion temperature.

KEY WORDS

brass alloy powder, Cr additives, Cr solid solution, extrusion

1 緒 言

黄銅合金は加工性、耐食性に優れるほか、高熱伝導性、非磁性といった特徴を持つことから、年々需要が増大する自動車やデジタル家電用品への利用が拡大している。特に、製品の高機能・多機能化において電子・電気部品点数は増加しており、黄銅合金の占める割合も大きい。その一方で、製品の小型化あるいは輸送機器の省エネルギー化に伴い、部品・製品の軽量化が求められる中、高比重をもつ黄銅合金部品は製品全体の重量増減に与える影響が大きく、部品自体の小型化が必要となる。黄銅合金において、高強度化が実現できれば、製品自体の重量を飛躍的に減少させることが可能である。

高力黄銅には、アルミニウムやマンガンなどを5-10 mass% 添加した黄銅が挙げられる。これらの添加元素による α 、 β 相の固溶強化によって、母相の硬度は増加し、引張強度は500-700 MPa となり、一般の快削性 6/4 黄銅合金の1.5-2 倍程度の高い強度を有する¹⁻³⁾。しかしながら、添加元素の増加による

高強度化にともない、脆性な金属間化合物が多く生成し、延性や加工性は著しく低下する^{4,5)}。本研究では、粉末冶金法によりクロム(Cr)を微量添加した α/β 二相高強度黄銅合金の開発を目的とする。添加量を1.0 mass% 以下とすることで、金属間化合物の多量生成を抑制し、延性や加工性の低下を防ぐ。また、常温における銅へのCr固溶限は0.2 mass% と非常に小さく、一般的な鑄造法では、Crが固溶した銅合金を作製することは困難であるが、急冷凝固法を利用することによって、これまでの時効硬化型合金^{6,7)}とは異なり、強制固溶強化に基づいて高強度材料を作製する。黄銅合金において必須となる切削性においても、粉末冶金法を用いることで、鉛に代わり黒鉛粒子を添加することで鉛添加黄銅並みの切削性を保持する完全鉛フリー黄銅合金の作製が可能である⁸⁻¹⁰⁾。高強度黄銅合金粉末と黒鉛粒子を用いることで、高強度と切削性を両立した材料創製が可能であるが、焼結過程での黒鉛粒子と添加元素の反応による脆性化合物(炭化物)の多量生成が切削性

の低下を誘発すると考えられる^{11,12)}。したがって、高強度と快削性の両立には、添加元素の固溶状態を保持した黒鉛粒子分散黄銅粉末合金の作製が重要である。

本報では、粉末冶金法による完全鉛フリー高強度・快削性黄銅合金の開発を見据え、Cu-40mass%Zn黄銅に0.5mass%Crを添加した急冷凝固黄銅合金粉末を用いた焼結押出材を作製し、押出温度および熱処理温度と機械的性質ならびに組織の関係から、添加したCrの挙動が力学特性に与える影響について考察した。

2 実験方法

2.1 供試材料

Cu-40mass%Zn-0.52mass%Cr粉末(Cu-40Zn-0.5Cr)および比較材として60mass%Cu-40mass%Zn黄銅粉末(Cu-40Zn)を出発原料として利用した。Fig. 1に原料粉末のSEM(JSM-6500F: JEOL)像を示す。いずれも水アトマイズ法により作製されたものであり、不定異形状を示した。Fig. 2に粒度分布測定結果を示す。粒度分布測定には、レーザー回折/散乱式粒子径分布測定装置(LA-950: HORIBA)を使用した。Cu-40Zn-0.5CrおよびCu-40Znの平均粒子径はそれぞれ120 μm , 171 μm であった。

2.2 粉末固化成形法と成形体の評価

供試粉末は、2000kNプレス加工機(SHP-200-450: 柴山機械)にて加圧力600 MPaで直径 ϕ 41 mmの円柱状に圧粉成形した。圧粉成形体は、マッフル炉(FT-101FM: フルテック)にて、焼結温度673 K、焼結時間3.6 ksでArガスフロー1.5 ℓ/min 雰囲気中にて焼結した。本実験で用いた焼結体の相対密度は、Crの添加の有無によらず約98%となった(相対密度100%における密度を8.4 g/cm^3 として算出)。得られた焼結体は、赤外線急速加熱炉(TPC-1000: アルバック理工)を用いて、Arガス流入雰囲気下にて所定の押出温度まで1 K/sで昇温し300 s保持した後、直ちに2000 kNプレス加工機にて押出加工を施すことで、直径 ϕ 7 mm棒材を得た。押出温度は723~923 K、押

出比は37、押出速度はラム速度で3 mm/sとした。押出材の機械的性質調査として、ひずみ速度 $5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ にて引張試験(AUTOGRAPH AG-X: 島津製作所)およびビッカース硬度試験(HMV: 島津製作所)を行なった。その他、SEM反射電子像による組織観察、エネルギー分散型X線分析(EDS JED-2300: JEOL)でのCr析出状態の調査、およびEBSD(OIM 4.1: TSL)による相分布と結晶粒径測定を行なった。EBSD試料作製においては、観察試料を鏡面状態になるまでバフ研磨した後、超音波振動研磨機(VibroMet 2: BUEHLER)にて SiO_2 分散水溶液を用いて3.6 ksの研磨を施した。また、SEMの反射電子像の画像解析(Image Pro Plus 4.0 J: 日本ローパー)によりCr析出量を測定した。さらに、X線回折装置(XRD-6100: 島津製作所)を用いて、押出材の α/β 相中のCr固溶状態について調査した。X線管球はCu(波長 $\lambda=1.542 \text{ \AA}$)を利用した。

Fig. 2 Particle size distribution of Cu-40Zn-0.5Cr powder and Cu-40Zn powder.

Fig. 1 SEM microstructures of raw brass powders of Cu-40Zn (a) and Cu-40Zn-0.5Cr (b) made by water-atomization.

3 実験結果および考察

押出材の引張試験結果をTable 1に示す。Cu-40Zn黄銅に関しては、押出温度の上昇とともに、0.2%耐力(YS)は徐々に低下する傾向にあった。一方、Cu-40Zn-0.5Cr押出材では、押出温度773 Kにおいて最大のYSを示し、873 K以上では、Cr無添加黄銅と同程度のYSとなった。本研究の範囲では、押出温度773 KのCu-40Zn-0.5Cr押出材でYS: 514.6 MPaとなり、同押出温度のCu-40Zn押出材のYS (332.6 MPa)に対して54%の増加率を示した。引張強度(UTS)に関しては、押出温度773 K以下のCu-40Zn-0.5Cr押出材で高い値を示し、押出温度773 KのCu-40Zn-0.5Cr押出材では、UTS: 595.7 MPaと同押出温度のCu-40Zn押出材と比較して20%増加し、一般の

高力黄銅合金並みの高い強度を示した¹⁻³⁾。破断伸びに関しては、Cu-40Zn押出材に比べて、Cu-40Zn-0.5Cr押出材は低下傾向を示したが、30%以上を保持しており、延性に優れた材料といえる。

Fig. 3に押出材垂直断面のEBSD測定結果を示す。同図(a)の結果より、Cu-40Zn押出材では、押出温度の増加にともない、結晶粒は粗大化した。また、 β 相に関しては、973 K押出材において増加する傾向にあった。Cu-Zn系状態図¹³⁾より、60mass%Cu-40mass%Zn組成では、727 K以上の温度域で β 相は温度上昇とともに増加するため、押出加工の予熱過程でビレット内部は多量の β 相が存在し、Cu-40Zn押出材ではそれが多く残存したと考えられる。他方、同図(b)のCu-40Zn-0.5Cr

Table 1 Tensile properties of extruded brass powder alloys.

Samples	Extrusion temperature / K	YS / MPa	UTS / MPa	Elongation (%)
Cu-40Zn	723	337.7	500.6	35.7
	773	332.6	495.6	32.9
	873	309.1	491.7	37.0
	973	246.3	467.7	43.7
Cu-40Zn-0.5Cr	723	492.2	585.1	32.1
	773	514.6	595.7	29.4
	873	326.6	532.5	31.8
	973	292.6	519.1	30.6

Fig. 3 EBSD analysis results of extruded brass alloys of Cu-40Zn brass (a) and Cu-40Zn-0.5Cr brass (b).

押出材は、いずれの押出温度においても、 β 相の割合が増加した。Cu-Zn黄銅においては、第3元素を加えることで、 α/β 相の比率が変化するため、第3元素添加量を亜鉛当量として算出することができることが知られている¹⁴⁾。本実験結果より、Crの添加によって β 相が増していることから、Crは亜鉛当量を増加させる元素であるといえる。なお、Cu-40Zn-0.5Cr押出材の平均結晶粒径は、 $0.63\text{--}2.21\text{ }\mu\text{m}$ であり、同じ押出温度のCu-40Zn押出材と比較して微細であった。

Fig. 4にCu-40Zn-0.5Cr押出材の断面SEM (反射電子像) 観察結果を示す。押出温度723 Kおよび773 Kでは、微細結晶粒を呈しているのに対し、押出温度873 K、973 Kにおいては、結晶粒が粗大化しているのに加えて、析出物が多く観察された。Fig. 5に973 K押出材における析出物付近のEDS分析結果を示す。反射電子像中の黒色部分はCr濃化域であることを確認した。押出材のCr析出量をSEM反射電子像からの画像解析により算出した結果をFig. 6に示す。押出温度873 K以上になると、Cr析出量は約0.5 mass% となり、添加量と同程度となった。すなわち、原料粉末中に添加したCrのほぼ全てが析出したといえる。一方、押出温度773 K以下では、Crの析出量は0.2 mass% 以下で、急冷凝固粉末中のCrの固溶状態が保持されていることを示唆している。押出材のX線回折結果

に基づき、各押出温度に対する α および β 相のメインピークの変化を整理した結果をFig. 7に示す。Cu-40Zn-0.5Cr押出材において、押出温度723 K、773 Kでは、 α 相、 β 相ともにメインピークは高角度側に移動していることを確認した。各押出材の格子間隔を算出した結果をTable 2に示す。上述の2試料は、 α 相、 β 相ともに格子間隔が減少していることを確認した。急冷凝固法によって黄銅合金中に強制固溶したCrが押出後も保持されていることで、結晶格子は収縮方向にひずみ場を形成していると考えられる。

Cr添加黄銅合金における強化機構は、上述のCr固溶のほか、 α/β 相を構成する結晶粒の微細化、硬質 β 相の増加が影響していると考えられる。そこで、それぞれの強化因子の寄与率について定量的に調査し、Cr固溶がYS強化に与える影響について検討した。Fig. 8に押出材の結晶粒径とYSの関係を示す。Cu-40Zn押出材においては、ホールベッチの経験則に基づき、EBSD測定結果より得られた結晶粒径 $d\text{ (}\mu\text{m)}$ の2分の1乗とYSとの間には、線形関係が認められ、下記の関係式(1)として表記できる。

$$\sigma_y = 238.5 \times d^{-0.5} + 115.4 \quad (1)$$

一方、Cu-40Zn-0.5Cr押出材は、結晶粒が微細である押出温

Fig. 4 Backscattered electron images of vertical cross sections of extruded Cu-40Zn-0.5Cr brass powder alloys.

Fig. 5 EDS analysis mapping image of vertical cross section of Cu-40Zn-0.5Cr powder alloy extruded at 973 K.

Fig. 6 Dependence of chromium precipitation of hot extruded Cu-40Zn-0.5Cr powder alloy on extrusion temperature.

度 723, 773 K において, 上記の Cu-40Zn 押出材のホールペッチ経験式(1)とは逸脱した値となっており, 他の強化因子が作用していると考えられる。

6/4 黄銅における硬質 β 相の強化機構に関しては, 既往研

究¹⁵⁾ において調査されており, 6/4 黄銅の α 相と β 相の比率 (α/β) と YS ($YS_{Cu-40Zn}$) との関係は次式 (2) で表わされる。

$$YS_{Cu-40Zn} = -73.2 \times (\alpha/\beta) + 234.9 \quad (2)$$

引張試験結果より上述の式(1), (2)を用いて, Cr 固溶による強化量を算出した結果を Table 3 に示す。本実験結果より, 押出温度 723, 773 K において, 既往研究¹⁶⁾ と同様に Cr 固溶による YS 上昇が確認できる。Fig. 6 および Table 3 より Cu-40%Zn 粉末合金中のマクロな Cr 固溶量 S (mass%) と YS 増加量 $\Delta\sigma_y$ (MPa) の関係は次式 (3) となる。

$$\Delta\sigma_y = 130.0 \times S \quad (3)$$

4 ま と め

Cr 微量添加急冷凝固 Cu-40Zn 黄銅合金粉末を利用して, 高強度黄銅合金を作製し, 強化機構と Cr 添加効果との関係について検討した。押出温度 773 K の Cu-40Zn-0.5Cr 押出材は UTS: 595.7 MPa, YS: 514.6 MPa となった。同じ押出温度の Cu-40Zn 押出材と比較して高強度を示し, UTS および YS はそれぞれ 20%, 54% 増加した。押出温度 773 K の Cu-40Zn-0.5Cr 押出材における Cr 固溶量は, 押出温度 873 K で押出した同材料の 2 倍となり, 急凝固法によって黄銅合金粉末に強制固溶した Cr が析出することなく, 押出材中にも保持されていること

Fig. 7 Dependence of X-ray diffraction angles of main peak of α phase (a) and β phase (b) of extruded brass alloys on extrusion temperature.

Table 2 Changes in lattice constant of extruded brass alloys with various extrusion temperatures.

Extrusion temperature / K	Lattice constant of α phase / Å		Lattice constant of β phase / Å	
	Cu-40Zn	Cu-40Zn-0.5Cr	Cu-40Zn	Cu-40Zn-0.5Cr
723	3.711	3.708	2.958	2.956
773	3.711	3.707	2.959	2.956
873	3.711	3.710	2.959	2.958
973	3.710	3.710	2.959	2.958

Fig. 8 Hall-Petch relationship between yield stress and grain size in cross section of extruded brass alloys at different extrusion temperatures.

を確認した。押出材の結晶粒径および硬質 β 相比率を考慮して算出したCr固溶量が、YSに与える強化量は、130 MPa/mass%[Cr]となった。

謝 辞

本研究は、独立行政法人科学技術研究機構(JST)・重点地域研究開発推進プログラム(H19~H21年度; 育成研究事業, H21~H23年度; 資源活用型事業【いずれも研究代表者; 近藤勝義】)において実施したものであり、関係各位に謝意を表する。

文 献

- 1) W. Cai, et al.: "Effect of Al content on microstructure and properties of Cu-22.7Zn-Al-1.0Ni alloy", *Procedia Engineering*, 27(2012)1801-1807.
- 2) S.M. Sayed, et al.: "Effect of sulfide ions on the corrosion behavior of Al-brass and Cu10Ni alloys in salt water", *Materials Chemistry and Physics*, 78(2003)825-834.
- 3) H. Mindivan, et al.: "Microstructures and wear properties of

Table 3 Microstructure and mechanical properties of extruded Cu-40Zn-0.5Cr alloy.

sample	Extrusion temperature / K	YS / MPa	Grain size / μm	YS increase due to increased β -phase / MPa	YS increase due to grain refinement / MPa	Effect of chromium addition / MPa
Cu-40Zn-0.5Cr	723	492.2	0.63	15.4	415.8	61.0
	773	514.6	0.61	32.0	420.6	62.1
	873	326.6	1.60	21.1	303.8	1.7
	973	292.6	2.21	18.9	275.7	-2.0

brass synchronizer rings", *Wear*, **254**(2003)532-537.

- 4) G. Mauvoisin, et al.: "Influence of material properties on the drilling thrust to hardness ratio", *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, **43**(2003)825-832.
- 5) C. Vilarinho, et al.: "Influence of the chemical composition on the machinability of brasses", *Journal of Materials Processing Technology*, **170**(2005)441-447.
- 6) X. Wang, et al.: "Investigation on the microstructure and mechanical properties of the spray-formed Cu-Cr alloys", *Materials Science and Engineering A*, **460-461**(2007)69-76.
- 7) D.P. Lu, et al.: "Study on high-strength and high-conductivity Cu-Fe-P alloys", *Materials Science and Engineering A*, **421**(2006)254-259.
- 8) K. Kondoh, et al.: "Machinable Cu-40% Zn Composites Containing Graphite Particles by Powder Metallurgy Process", *Journal of Metallurgy*, **2009**(2009), Article ID 853092, 4 pages.
- 9) H. Imai, et al.: "Characteristics and machinability of lead-free P/M Cu60Zn40 brass alloys dispersed with graphite", *Powder Technology*, **198**(2010)417-421.
- 10) H. Imai, et al.: "Effect of Bismuth Addition on Machinability and Mechanical Properties of Lead-Free Brass via Powder Metallurgy Process", *Steel research international*, **81-9**(2010) 1296-1299.
- 11) H. Imai, et al.: "Effect of Chromium Precipitation on Machinability of Sintered Brass Alloys Dispersed with Graphite Particles", *Materials Transactions*, **52-7**(2011)1426-1430.
- 12) H. Imai, et al.: "High Strength and Lead-free Machinable Brass by Powder Metallurgy Process", *Materials Science Forum*, **654-656**(2010)2680-2683.
- 13) DuskóMinić, et al.: "Experimental investigation and thermodynamic prediction of the Cu-Sb-Zn", *Journal of Alloys and Compounds*, **517**(2012)31-39.
- 14) L. Guillet: "Coefficients of Equivalence in Ternary Alloys", *Chemical Metallurgical Engineering*, **24**(1921)609-620.
- 15) H. Atsumi, et al.: "Microstructure and Mechanical Properties of High Strength Brass Alloy with Some Elements", *Materials Science Forum*, **654**(2010)2552-2555.
- 16) H. Atsumi, et al.: "High-strength, lead-free machinable α - β duplex phase brass Cu-40Zn-Cr-Fe-Sn-Bi alloys", *Materials Science and Engineering A*, **529**(2011)275-281.