受賞記念講演：平成 24 年度研究進歩賞

完全鉛フリー・快削性高強度黄銅粉末合金に関する研究
－高強度黄銅合金粉末押出材における添加元素の挙動と機械的特性－今井 久志¹, 李 樹豊¹, 上坂 美治², 近藤 勝義¹¹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㈱, 〒939-1315 砺波市太田 1892.High Strength and Lead-free Machinable Brass Alloy –Effect of Alloy Elements on
Microstructure and Mechanical Properties of P/M High Strength Brass Alloy–Hisashi IMAI¹, Shufeng LI¹, Yoshiharu KOSAKA² and Katsuyoshi KONDOH¹¹Joining and Welding Research Institute, Osaka University, 11-1 Mihogaoka, Ibaraki 567-0047, Japan.²SAN-ETSU METALS CO. LTD., 1892 Ohta, Tonami 939-1315, Japan.

Received July 30, 2013

ABSTRACT

In this study, the effects of additive alloying elements on microstructure and mechanical properties of Cu-40%Zn alloy prepared by powder metallurgy (P/M) process were investigated. Raw Cu-40Zn-Cr-Ti-Fe-Sn brass powders, having a single beta phase, were made by water-atomization process. Grain size of brass powder was smaller with increasing the solid solution of alloying elements. The brass alloy powder billet consolidated by sintering at less than 873 K had high solid solution of alloying elements. P/M Cu-40Zn-0.8Cr0.3Fe0.6Sn0.6Ti extruded material at 773 K showed 751 MPa UTS, 582 MPa YS and, 17.0% elongation. SEM-EDS, XRD and TEM analysis clarified this P/M high strength brass alloy was mainly strengthened by solid solution mechanism of the alloying elements such as Cr and Ti which had a low solid solubility limit in brass. Extruded material of P/M Cu-40Zn-0.8Cr0.3Fe0.6Sn0.6Ti with 1.0 mass% graphite particles had both high strength and suitable machinability by solid solution of alloying elements due to no formation of hard carbides.

KEY WORDS

brass alloy powder, solid solidification, solid solution strengthening, transition metal element, carbon particle

1 緒 言

α/β の2相を保持する黄銅合金は熱間加工性、耐腐食性に優れるほか、高熱伝導性、非磁性などの特徴を有することから、需要が増大する自動車部品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、部材・製品の軽量化が要求される。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、黄銅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、製品自体の重量減少も可能となる。さらに、現行の高力黄銅を凌駕する強度と切削性を実現できれば、現行部品の軽量化のみならず、同等の耐腐食性を保持する高価なステンレス鋼との代替が可能となり、切削加工性に優れる高強度・耐腐食性部材として、これまでの黄銅合金では適用できなかった新規分野への参入が見込まれる。

一般的な高力黄銅には、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 相の固溶強化あるいは金属間化合物の析出強化によって、母相の硬度は増加し、引張強度は500–700 MPaを示し、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、延性や熱間加工性が乏しいことに加え、切削性も著しく低下する^{4,5)}。

本研究では、粉末冶金法によりCr、Tiなど遷移系元素を微量添加した 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、Tiの固溶限は0.2 mass%以下と小さく、一般的な鋳造法では、それらの元素が固溶した銅合金を作製することは困難である。一方、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た高強度黄銅合金を作製する。著者らは、 α/β の2相黄銅

合金に対して, Cr, Ti, Fe, Sn それぞれを微量に添加して, 組織挙動ならびに強化機構について検討した⁸⁻¹¹⁾. さらに, 著者らは α/β の2相黄銅合金で必須となる切削性においても, 粉末冶金法を用いて鉛の代わりに比重差の大きい黒鉛粒子を添加し, 一般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ことを見出した¹²⁻¹⁴⁾. 高強度黄銅合金粉末と黒鉛粒子の複合粉末を利用することで, 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で硬質な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^{15,16)}. 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 1.0 mass%以下の微量元素(Cr, Ti, Fe, Sn)を添加した急冷凝固黄銅合金粉末を用いて焼結押出材を作製し, 焼結温度と機械的性質および組織の関係から, 添加した微量添加元素の挙動が力学特性に与える影響について考察した. さらに, 本研究にて開発した黄銅合金粉末と黒鉛粒子との複合粉末を用いた黒鉛粒子分散黄銅粉末合金を作製し, 高強度と快削性を両立する組織構造とその特性について評価した.

2 実験方法

2.1 供試材料

Cu-40mass%Zn を基とした黄銅合金に 0.7~0.8mass%Cr, 0.3~0.5mass%Fe, 0.6mass%Sn および添加量の異なる Ti (0~0.6mass%) を加えた熔融黄銅合金から, 水アトマイズ法により合金粉末を作製した. 各粉末の化学組成を Table 1 に示す. 各粉末は篩粉により平均粒径 $150\mu\text{m}$ とした. 供試粉末において, Ti 添加量と結晶粒径との関係を調査するため, 包埋した粉末を鏡面研磨後, 腐食液(3mass%過酸化水素水, アンモニア水, 蒸留水の比率 1:1:2)でエッチングを行い, 走査型顕微鏡(SEM, JSM-6500F: JEOL)にて組織観察を行った.

2.2 粉末固化成形法と評価

粉末固化成形体の評価には, Cu-40mass%Zn-0.79mass%Cr-0.32mass%Fe-0.62mass%Sn-0.63mass%Ti 合金粉末(BS40-08Cr03Fe06Sn06Ti)を用いた. 粉末の焼結には放電焼結機(SPS-1030: SPS シンテックス)を利用し, 焼結温度 673~923 K にて焼結を行った. 保持時間 1.8 ks, 加圧力 30 MPa 一定とし,

真空雰囲気($\sim 6\text{ Pa}$)で焼結した. 673 K SPS 焼結体は, 熱処理による組織変化の調査のために, マッフル炉(FT-101FM: フルテック)で, 熱処理温度 873~1053 K, 処理時間 1.8 ks, Ar ガス流入 0.2 ℓ/s 雰囲気中にて熱処理を行った.

各 SPS 焼結温度の SPS 焼結体より押出加工を施し, 粉末押出材の評価を行った. 焼結体はマッフル炉を用いて, Ar ガス流入 0.2 ℓ/s 雰囲気下で 0.22 K/s で昇温し, 180 s 保持した後, 直ちに 2000 kN プレス加工機(SHP-200-450: 柴山機械)にて押出加工を施すことで, 直径 $\phi 7\text{ mm}$ 棒材を得た. 押出温度は 773 K, 押出比は 37, 押出速度はラム速度で 10 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)を行なった. その他, 焼結体および押出材の元素分析と相の同定には SEM に付随するエネルギー分散型 X 線分析装置(EDS JED-2300: JEOL)を利用した. また, X 線回折装置(XRD-6100: 島津製作所)を用いて, 押出材の β 相中の添加元素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.

3 実験結果および考察

供試粉末の断面 SEM 観察結果を Fig. 1 に示す. いずれの合金粉末も β 相単相であることが確認され, 冷却速度の遅延による α 相の析出や組成ずれによる γ 相は検出されなかった. また, 0.63mass%Ti 添加材料は平均結晶粒径が $1.25\mu\text{m}$ となり, Ti 無添加 5 元素材料と比較して約半分の結晶粒径となった. 既往研究⁸⁻¹¹⁾により Cr, Ti それぞれの強制固溶による結晶粒微細化が確認されており, 本研究においては両者の強制固溶効果が発現したと考えられる.

Figure 2 に 673 K における SPS 焼結体およびその焼結体の 873, 1053 K にて熱処理を行ったものの SEM-EDS 分析結果を示す. 673 K にて SPS 焼結を行うことで, α 相が網目状に析出した. 他方, 強制固溶された Cr や Ti の粗大な析出は確認されなかった. 熱処理を施すことで, 網目状の α 相は徐々に島状に変化する. 一方, 873 K までの熱処理では Cr, Ti の濃化は確認されない. 一方, 923 K 以上の熱処理材では, Cr, Ti ともに析出が確認された. 同図には 1053 K の結果を示したが, Cr は旧粉末粒界および結晶粒内に粒状に析出し, Ti は結晶粒界に層状に析出することが確認された.

Figure 3 に EDS 点分析による 673 K の SPS 焼結体および熱処理材の黄銅基中の添加元素の固溶量測定結果を示す. 各相

Table 1 Chemical compositions of raw brass powders used in this study (mass%).

Materials	Cr	Fe	Sn	Ti	Zn	Cu	O
BS40-07Cr05Fe06Sn	0.73	0.51	0.66	—	40.31	Bal.	—
BS40-07Cr03Fe06Sn02Ti	0.75	0.30	0.52	0.18	40.27	Bal.	0.11
BS40-08Cr04Fe06Sn04Ti	0.80	0.38	0.62	0.43	39.20	Bal.	0.15
BS40-08Cr03Fe06Sn06Ti	0.79	0.32	0.62	0.63	39.65	Bal.	0.17

Fig. 1 SEM observation on cross-section of BS40-CrFeSn powders with X mass% Ti alloying element.

Fig. 2 SEM-EDS analysis on sintered and heat treated materials using BS40-08Cr03Fe06Sn06Ti alloy powders.

Fig. 3 Chemical compositions (mass%) of α and β phases in the heat treated specimens evaluated by SEM/EDS analysis.

に対して10点の測定を行い、その平均値を比較した。なお、 α 相中の測定に関しては、粉末が β 相単相であるため、673 K SPS 焼結体の測定結果から提示している。測定の結果、 α 相中では、Ti, Feは温度上昇とともに固溶量が減少し、Cr, Snに関しては、873 K以上で急激に固溶量が減少した。 β 相に関しては、Crは773 K以上、Ti, Feは873 K以上の温度で固溶量が減少した。Snは、本研究にて利用した添加量は十分に黄銅中に固溶できるほか、第3元素添加量による亜鉛当量¹⁷⁾が2.0と大きいため、 β 相中にて安定に存在したと考える。X線回折装置により同定した β 相のメインピーク位置 2θ と熱処理温度との関係をFig. 4に示す。同図より、熱処理温度873 K以上となると、低角度側へのピークシフトが確認された。すなわち、873 K以下の熱処理温度においては、 β 相の格子間隔が減少していること示している。既往研究におけるCr添加黄銅合金の場合にも同様の傾向がみられており⁹⁾、Fig. 2およびFig. 3に示された添加元素固溶量の低下と一致する。急冷凝固法によって黄銅合金中に強制固溶したCrやTiが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。このひずみ場の形成ならびに、第3元素添加による亜鉛等量の増加に起因する硬質 β 相の増加、結晶粒の微細化効果等により、高強度粉末固化成形体が作製できるものと示唆される。

そこで、固溶量が保持される673 K, 773 KのSPS焼結体および固溶量が低下する873 K, 923 KのSPS焼結体をそれぞれ作製し、押出加工を施した。Fig. 5に押出材断面のSEM観察結果を示す。673 K SPS焼結体を用いたものには析出物が少なく、 α 相、 β 相はそれぞれ微細に分散した。Fig. 2に示した組織観察のとおり、網目状に分散した α 相が押出加工時に分

Fig. 4 Dependence of X-ray diffraction angles of main peak of β phase of sintered brass alloy on heat treatment temperature.

断され、微細に分散したものとする。また、押出材の黄銅母相中には添加元素の固溶が保持されていること確認した。一方、SPS温度が873 Kに達したものは、押出材中に析出物が確認された。押出時の塑性ひずみおよび加工発熱の影響によって、Cr, Tiなどが析出したものと考えられる。Fig. 6に押出材の引張試験結果を示す。673 K SPS焼結体押出材では、UTS: 751 MPa, YS: 582 MPa, 伸び: 17.0%を有し、現行の高力黄銅合金を凌駕する高強度黄銅合金の開発に成功した。他

Fig.5 SEM observation on cross-section of extruded P/M BS40-08Cr03Fe06Sn06Ti alloy materials.

Fig.6 Dependence of mechanical properties of hot extruded P/M BS40-08Cr03Fe06Sn06Ti alloy on sintering temperature.

方, 923 K SPS 焼結体押出材では, 強度が低下し, 特に YS は 673 K の 60 % にまで低下した. Cr および Ti の強制固溶が保持される 673 K SPS 押出材においては, 固溶強化と微細相分布構造により, 高強度を保持できたものと考えられる.

上述の結果により, Cr, Ti などの固溶限の小さい合金添加元素の強制固溶を利用した高強度黄銅合金の作製が可能であることを見出した. 開発した黄銅合金粉末に, 安価で環境負

荷が小さく, 摩擦低減効果を持つ¹⁸⁾ 黒鉛粒子を添加し, 完全鉛フリー快削性高強度黄銅粉末合金を作製するとともに, その組織構造および機械的特性について評価した. 黒鉛粒子を添加した高強度・快削性材料の作製に際して, これまでの実験において析出した Cr や Ti が硬質な炭化物を形成し, 切削性あるいは強度の低下を招くことを確認している⁹⁾. これらの結果に基づき, 黒鉛粒子を添加した高強度と快削性を両立する黄銅合金の作製において, 873 K 以下の熱履歴で黄銅合金粉末を成形・固化することで, 炭化物の形成を抑制し, 切削性を向上させるとともに, 固溶強化を維持した高強度材が得られると考えられる.

そこで, 開発した黄銅合金粉末に平均粒径 $5 \mu\text{m}$ の黒鉛粒子を 1.0 mass% 混合して供試粉末を作製した. 得られた混合粉末に対して, 前述した強制固溶を保持する 673 K の SPS 焼結および 773 K の押出加工を施し, 直径 $\phi 7 \text{ mm}$ の押出棒材を作製した. 本試料の引張試験結果を Fig. 7 に示す. 作製した押出材は, UTS: 685 MPa, YS: 520 MPa, 伸び: 17.4 % を示し, 現行の高力黄銅合金と同程度の高い強度を有することを確認した. 同時に, ドリル試験 (試験力 1.5 kg, 回転速度 900 rpm, 切削距離 5 mm) による切削性を評価した結果, 現行の高力黄銅では 180 s 以上切削しても深さ 5 mm の切削加工ができないのに対して, 本研究で作製した試料は 18 s 以内で切削加工が完了することを確認した. 次に, 押出材断面の SEM-EDS 分析結果を Fig. 8 に示す. 押出材には, 炭素として検出される

Fig. 7 Stress-Strain curve of hot extruded P/M BS40-08Cr03Fe06Sn06Ti alloy with 1.0 mass% graphite particles.

黒鉛粒子が分散していることが確認できる。また、Cr, Ti, Feの濃化はなく、XRD結果からも切削性を阻害する硬質な炭化物の形成は確認されなかった。以上のように、急冷凝固法による微量添加元素の強制固溶効果と、比重差によらず添加が可能な粉末冶金法での黒鉛粒子添加によって、高強度と快削性を両立した完全鉛フリー黄銅合金の作製が可能となった。

4 ま と め

完全鉛フリー黒鉛粒子添加高強度・快削性黄銅合金の開発を見据え、本報においては、微量元素添加(Cr, Ti, Fe, Sn)急冷凝固Cu-40Zn黄銅合金粉末を利用した高強度黄銅合金を作製し、熱処理による添加元素の挙動と材料強化機構との関係について検討した。また、高強度黄銅合金粉末に黒鉛粒子を添加することによって、完全鉛フリー高強度・快削性黄銅合金を作製し、その特性と組織構造を評価した。得られた知見を以下に示す。

- (1) 開発合金粉末は、水アトマイズ法による急冷凝固効果により、固溶限の小さいCr, Tiがともに固溶しており、 β 相単相粉末となった。また、Ti添加量の増加に伴い、結晶粒は微細化した。
- (2) BS40-08Cr03Fe0.6Sn06Ti粉末を用いた焼結体および熱処理材の組織観察と元素分析の結果から、873 Kを超える熱処理を施すことで添加したCr, Ti, Feの固溶量は著しく低下した。それに伴い α/β 各相の分布も疎になった。
- (3) 873 K以下の焼結温度で成形したSPS体からの押出加工により、添加元素の固溶を維持した押出材を作製することが可能となった。673 K SPS焼結体押出材では、UTS: 751 MPa, YS: 582 MPa, 伸び: 17.0%を有し、現行の高力黄銅合金を凌駕する高強度黄銅合金の開発に成功した。
- (4) 本研究で開発した高強度黄銅合金粉末に黒鉛粒子を混合した複合粉末を用い、673 KのSPS焼結および773 Kの押出加工を行った結果、UTS: 685 MPa, YS: 520 MPa, 伸び: 17.4%を有し、ドリル切削も可能な材料が作製できた。本

Fig. 8 SEM-EDS analysis on hot extruded P/M BS40-08Cr03Fe06Sn06Ti alloy with 1.0 mass% graphite particles.

材料は、切削性を阻害する硬質な炭化物を形成することなく、添加元素の固溶状態を確保し、高強度と切削性を両立する完全鉛フリー黄銅合金の作製を実現した。

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る。また、上記事業の遂行と合金粉末作製においては、日本アトマイズ加工株式会社に協力いただいた。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 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) S. Li, et al.: "An investigation of microstructure and phase transformation behavior of Cu40Zn-1.0 wt.% Ti brass via powder metallurgy", *Journal of Materials Engineering and Performance*, DOI:10.1007/s11665-013-0602-3, (2013).
- 9) H. Imai, et al.: "Microstructure and Mechanical Properties of Cu-40% Zn-0.5% Cr Alloy by Powder Metallurgy", *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy*, **59**(2012)645-651.
- 10) S. Li, et al.: "The effects of Ti and Sn alloying elements on precipitation strengthened Cu40Zn brass using powder metallurgy and hot extrusion", *Materials Science & Engineering A*, **535**(2012)22-31.
- 11) S. Li, et al.: "Effect of Heat Treatment on Phase Transformation and Precipitation Behavior of Cu40Zn-1.0 Wt% Ti Brass via Powder Metallurgy", *ICEAM 2011, Advanced Materials Research*, **233-235**(2011)2732-2735.
- 12) 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.
- 13) H. Imai, et al.: "Characteristics and machinability of lead-free P/M Cu60Zn40 brass alloys dispersed with graphite", *Powder Technology*, **198**(2010)417-421.
- 14) 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.
- 15) H. Imai, et al.: "Effect of Chromium Precipitation on Machinability of Sintered Brass Alloys Dispersed with Graphite Particles", *Materials Transactions*, **52**(2011)1426-1430.
- 16) H. Imai, et al.: "High Strength and Lead-free Machinable Brass by Powder Metallurgy Process", *Materials Science Forum*, **654-656**(2010)2680-2683.
- 17) L. Guillet: "Coefficients of Equivalence in Ternary Alloys", *Chemical Metallurgical Engineering*, **24**(1921)609-620.
- 18) H. Zhao, et al.: "Investigation on wear and corrosion behavior of Cu-graphite composites prepared by electroforming", *Composites Science and Technology*, **67**(2007)1210-1217.