

# 青銅系焼結軸受合金に添加する 黒鉛分散Co基硬質粒子の開発

Development of Graphite Dispersed Co-based Particle with High Hardness for Addition to Bronze-Based Sintered Bearing Material

澤田俊之\*<sup>1</sup> 池田裕樹\*<sup>2</sup>

Toshiyuki Sawada and Hiroki Ikeda

Synopsis: Bronze-based sintered bearing material has been applied for various parts of such as automobile and industrial machinery. But, recently, because of increasing friction speed and applied load, remarkable wear and seizure have been serious problem. To improve them, an additive of hard particle or solid lubricant to bronze-based sintered bearing material using under such as serious conditions has been investigated.

In this study, new Co-based alloy particle with precipitating graphite in its inside was developed as an additive hard particle in bronze-based sintered bearing material. The concept of this alloy particle is to improve wear and seize resistance by both effects of high hardness and lubrication action. The developed alloy particle after heat treatment at 1373K precipitated graphite with several  $\mu\text{m}$  in size and showed approximately 700HV in Vickers hardness. Furthermore, according to results of pin-on-disk type abrasion test, bronze-based sintered bearing material including this developed alloy particle showed higher wear resistance and lower friction coefficient than that including Co-Mo-Cr-Si commercial alloy particle.

Key words: sintered bronze bearing, hard particle, copper-tin alloy, cobalt-based alloy, graphite, wear resistance, seize resistance, friction coefficient, solid lubricant.

## 1. 緒言

青銅系焼結軸受合金は自動車や一般産業機械の摺動部材料として広く用いられているが、使用環境の高速化や高荷重化などにより、十分な潤滑が得られない部位においては著しい摩耗や焼付が発生し、その改善が課題となっている。このような厳しい環境下で用いることを目的に、硬質な金属粒子<sup>1-4)</sup> やセラミックス粒子<sup>5,6)</sup>、二硫化モリブデンや黒鉛などの固体潤滑材<sup>7-9)</sup> を原料粉末に混合し、耐摩耗性や耐焼付性を改善した焼結軸受合金が検討されてきた。特に、セラミックスや黒鉛と比較し、青銅との焼結性の良い金属系粒子の添加は機械的強度の低下も抑えられ有効である。

金属系硬質粒子として、Co基合金粒子、Cr粒子、V粒子などの研究例があるが、藤田らは自動車用のFe基焼結バルブシートへの添加実績のある硬質Co基合金粒子をCu-Sn-Pb系合金粉末に混合し、焼結することにより、優れた耐摩耗性、耐焼付性が得られることを報告している<sup>1)</sup>。この報告でS45C製シャフトと焼結軸受合金による摩耗試験において、焼結軸受合金に添加された硬質Co基合金粒子が荷重を支える点となることで、耐摩耗性が改善されることが示唆されている。また、樋口らは硬質硼化物であるNi-B

化合物粒子をCu-Sn-Pb系合金粉末に添加した焼結軸受合金とS55C製シャフトによる摩耗試験において、Ni-B化合物粒子が荷重を支えることにより耐摩耗性が改善することを示唆している<sup>5)</sup>。このように、焼結軸受合金の中に添加された硬質粒子は、マトリックスとなる軟質な青銅よりも高い荷重を受けていると考えられ、摩擦する相手材との摺動性を向上させることで、更なる耐摩耗性、耐焼付性の改善が見込まれる。

そこで本研究では、青銅との焼結性に優れる金属系の硬質粒子において、粒子中に黒鉛を内包できる新規合金組成を検討した。これは、高硬度と黒鉛の持つ固体潤滑作用の重畳効果による、青銅系焼結軸受合金の耐摩耗性、耐焼付性の向上を狙いとしている。本報告では、開発した新規硬質粒子の合金設計および諸特性と、Cu-Sn系合金粉末に混合した焼結軸受合金のピンオンディスク摩耗試験による摩耗量、摩擦係数について報告する。

\*1 粉末事業部 粉末技術部 技術グループ

\*2 粉末事業部 粉末技術部 技術グループ長

## 2. 黒鉛を内包する金属系硬質粒子の合金設計

金属系硬質粒子の製法として、複雑な合金成分でも比較的製造が容易であるガスアトマイズ法を選択した。この粉末製造工法は、耐火物坩堝中で溶解した原料を坩堝下部のノズルから出湯し、直後にガスを噴霧することで合金粉末を得る方法であり、溶解雰囲気および噴霧をN<sub>2</sub>やArのような不活性ガスとすることにより活性元素の添加が容易となり、製造できる合金組成の自由度も高い。また、粉末表面の酸化が抑えられることにより、酸化物による焼結の阻害を抑制する効果も期待される。

### 2.1 粒子内に黒鉛を生成するベース金属

新規硬質合金粒子のベース金属として必要な条件は、この合金溶湯中に多量のCを含有できることと、合金中に添加されたCが炭化物を生成せず黒鉛として存在できることである。ガスアトマイズ法により製造される合金には、Fe基、Co基、Ni基、Cu基などがあるが、これら金属とCとの2元状態図から、FeはFe<sub>3</sub>Cを生成するため溶湯に添加したCが効率的に黒鉛を生成しないこと、NiおよびCuは溶湯中に溶け込むC量が少ないことが予測される。これらに対し、Coは合金溶湯中に多量のCを含有でき、炭化物を生成しないことが予測され、本研究で狙う新規硬質合金のベース金属として最適であると考えられる。

### 2.2 Co-C系2元合金ガスアトマイズ粉末の諸特性

Co-C系合金が合金溶湯中にCを含有し、作製されたガスアトマイズ粉末中に黒鉛を生成することを確認するため、Co-C系2元合金粉末をガスアトマイズ法により作製した。Fig.1にCo-C系2元合金粉末の断面および表面の組成像、Fig.2にX線回折パターンを示す。なお、評価は熱処理前および1373Kの熱処理後の粉末で実施した。熱処理前のCo-C系粉末の断面にはCの偏析が見られるが、黒鉛の生成量は著しく少ない。粉末表面にも黒鉛はほとんど観察されず、X線回折パターンにはCo (F.C.C.) とわずかに黒鉛のピークが認められるのみであった。このことから、熱処理前の粉末はガスアトマイズの急冷凝固作用により、多くのCがCo (F.C.C.) に過飽和固溶していると考えられる。一方、熱処理後のCo-C系粉末の断面には5μm以下程度の微細な黒鉛が多く見られ、粉末表面にはさらに多量の黒鉛が見られた。X線回折パターンにも高い黒鉛のピークが認められた。

このように、Co-C系2元合金は溶湯中にCを多く含有でき、作製したガスアトマイズ粉末を熱処理することにより多量の黒鉛を生成できることが確認された。しかしながら、熱処理中に粉末表面に黒鉛が著しく濃化する傾向が見られた。一般に黒鉛はCuとの焼結性が低いため、粉末表面に濃化した黒鉛は焼結軸受合金のマトリックスとなる青銅系粉末との焼結を阻害する可能性がある。したがって、熱処

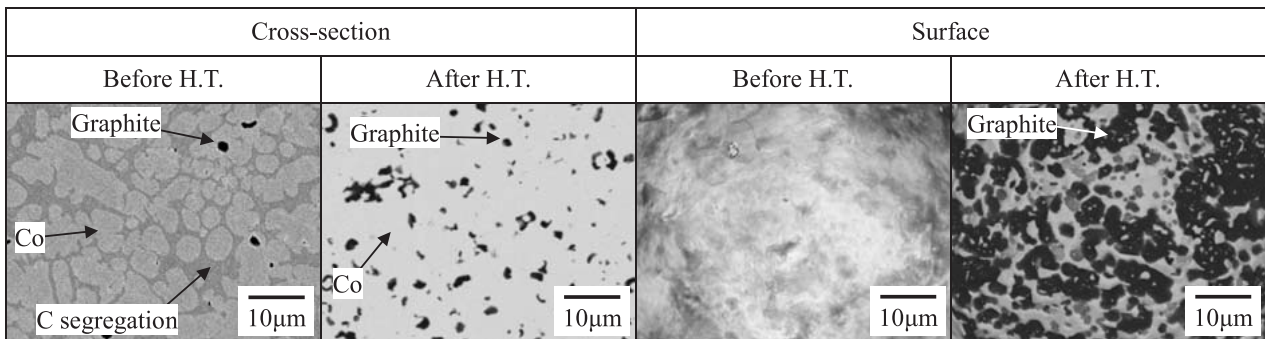


Fig.1 Backscattered electron images of cross-section and surface of Co-C alloy powder before and after heat treatment at 1373K.

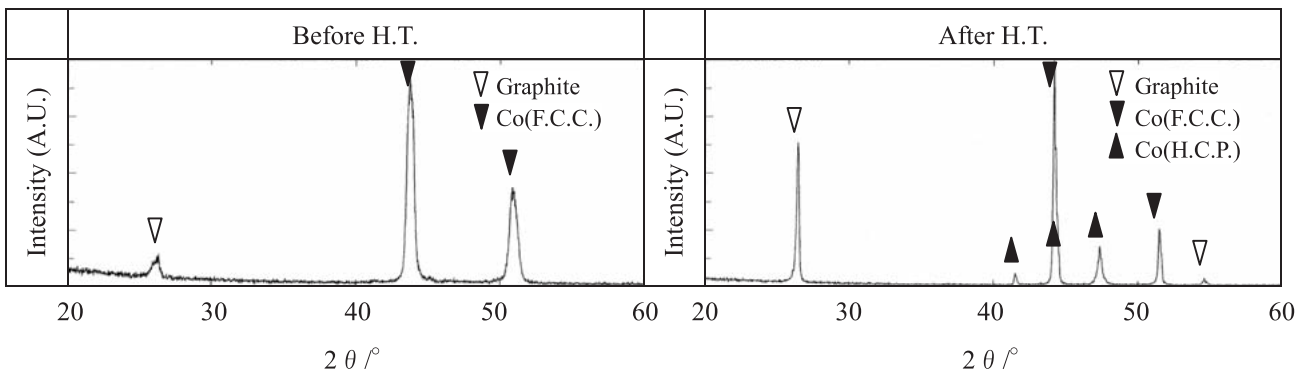


Fig.2 X-ray diffraction pattern of Co-C alloy powder before and after heat treatment at 1373K.

理による黒鉛の粉末表面への過度な濃化を抑制することが重要であると考えられる。

なお、このCo-C系2元合金粉末のピッカース硬さは、熱処理前で400HV、熱処理後で200HVであった。硬質粒子として用いられるCo-Mo-Cr-Si系合金（以下T400と記す）ガスアトマイズ粉末の1373K熱処理後のピッカース硬さは700HVであったことから、さらに高硬度化が必要である。

### 2.3 粉末表面の黒鉛の濃化を抑制する化合物および

#### Co-C-B系合金ガスアトマイズ粉末の諸特性

熱処理による粉末表面の黒鉛の濃化は、黒鉛が粉末表面へ移動することで、母相であるCoと黒鉛との界面エネルギーが低下することに起因すると考えられる。そこで、ガスアトマイズ後にCを過飽和に固溶したCo母相を化合物により分断することで、熱処理によりCo母相から析出する黒鉛を粉末内に固定できると考えた。この化合物を生成させるための添加元素としてBを選択した。Co-B系2元状態図から、BはCo中への固溶限が小さいため、ガスアトマイズによる凝固時に $Co_3B$ を生成することが予測される。この $Co_3B$ によりCo母相を分断することで、熱処理による黒鉛の過度な拡散を抑制できる可能性があると考えた。また、硼素1mol当りの生成自由エネルギーが $B_2C^{10)}$ と比較し $Co_3B^{11)}$ のほうが負に大きく、BがCではなくCoと化合しやすいことが予測され、さらに $Co_3B$ が硬質であること<sup>12)</sup>も選択の理由である。

Fig.3に1373Kで熱処理したCo-C-B系合金ガスアトマイズ粉末の断面および表面の組成像、Fig.4にX線回折パターンを示す。断面観察から、 $Co_3B$ で分断されたCo相中に黒鉛が固定されていることが確認でき、表面観察から、粉末表面の黒鉛の濃化が抑制されていることが確認された。X線回折パターンには、Co (F.C.C.)、Co (H.C.P.)、黒鉛に加え $Co_3B$ のピークも認められた。また、この粉末の1373K熱処理後のピッカース硬さは600HVであり、T400よりわずかに低い値であった

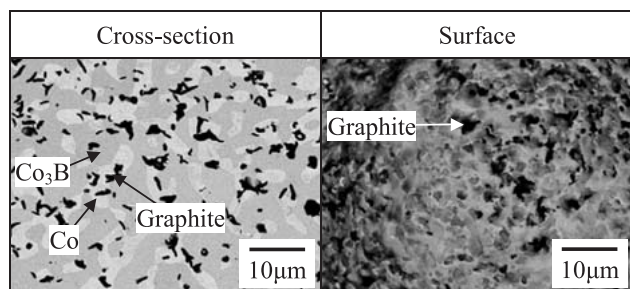


Fig.3 Backscattered electron images of cross-section and surface of Co-C-B alloy powder after heat treatment at 1373K.

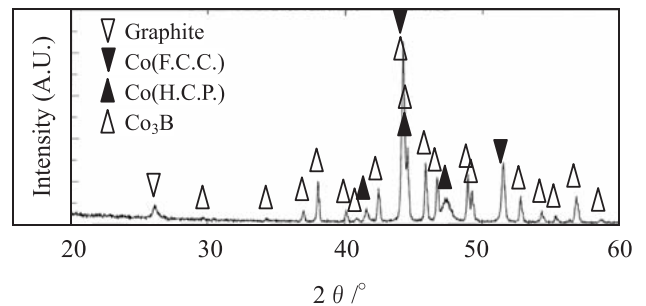


Fig.4 X-ray diffraction pattern of Co-C-B alloy powder after heat treatment at 1373K.

### 2.4 ピッカース硬さを増加する添加元素

ピッカース硬さの増加を目的としCo-C-B系合金の諸特性に及ぼす添加元素の影響を検討した。ただし、添加した元素が炭化物を生成しないことが重要であるため、まず、アーク溶解法により作製した小鋼塊を用い、炭化物生成挙動に及ぼす添加元素の影響について予備実験を行った。Co-C-B系合金にTi、V、Cr、Feを添加した小鋼塊を作製した。この小鋼塊に1373Kの熱処理を行い、X線回折により炭化物の生成を評価した。その結果、CrおよびFe添加組成には明確な炭化物が認められなかった。

そこで、Co-C-B-Cr系およびCo-C-B-Fe系合金粉末をガスアトマイズ法により作製し、ピッカース硬さに及ぼす熱処理温度の影響を評価した。Fig.5にCo-C-B系およびCr、Feを添加したガスアトマイズ粉末のピッカース硬さを示す。Co-C-B系合金にCrを添加することによりピッカース硬さの増加が認められた。Co-C-B-Cr合金粉末は1373Kの熱処理でT400と同等の700HVを有し、青銅系焼結軸受合金の焼結温度である1073K付近での熱処理では800HVを超えるピッカース硬さを示しており、硬質粒子としての耐摩耗性改善効果が期待できる。一方、Feを添加したCo-C-B-Fe系合金粉末はCo-C-B系合金粉末よりピッカース硬さが低下した。

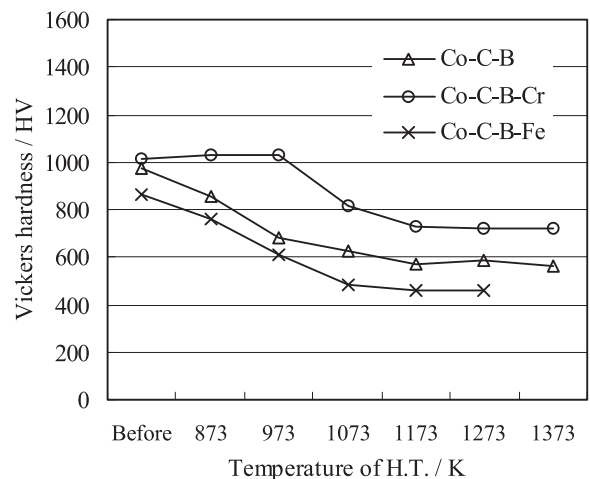


Fig.5 Vickers hardness variation with temperature of heat treatment.



### 2.5 黒鉛を内包する新規金属系硬質粒子

合金溶湯へのC溶解量、合金中での黒鉛の安定性に着目し、ベース金属としてCoを選択し、黒鉛を粒子内へ固定するためにBを添加、炭化物を生成することなくピッカーズ硬さを増加するためにCrを添加した新規金属系硬質粒子Co-C-B-Cr系合金（以下GR01と記す）を開発した。1373Kで熱処理したGR01ガスアトマイズ粉末の断面組成像をFig.6、X線回折パターンをFig.7に示す。Fig.3に示したCo-C-B系合金粉末と同様にCo<sub>3</sub>Bで分断されたCo相中に黒鉛が固定されていることが確認でき、構成相もCo (F.C.C.)、Co (H.C.P.)、黒鉛、Co<sub>3</sub>Bのみで、炭化物の生成は認められない。

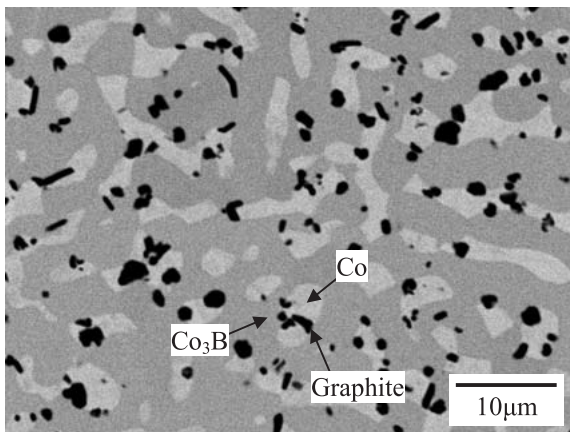


Fig.6 Cross-sectional backscattered electron image of Co-C-B-Cr alloy powder after heat treatment at 1373K.

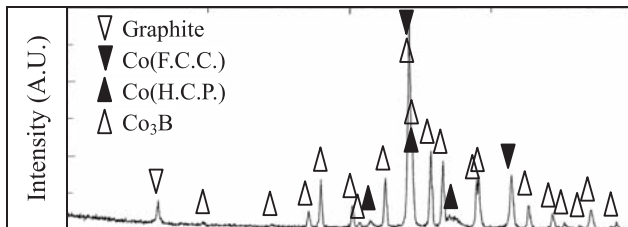


Fig.7 X-ray diffraction pattern of Co-C-B-Cr alloy powder after heat treatment at 1373K.

## 3. 実験方法

新規金属系硬質粒子GR01の耐摩耗性、摺動性を評価するため、青銅系粉末と混合、焼結した軸受合金を作製し、諸特性を評価した。

### 3.1 焼結軸受合金の作製

ガスアトマイズ法によりマトリックスとなるCu-10%Sn合金粉末および硬質粒子となるGR01合金、T400合金粉末を作製した。Cu-10%Sn粉末は150µm以下、GR01およびT400粉末は45～125µmに分級し実験に用いた。

Cu-10%Sn粉末と硬質粒子を重量比9:1で混合し、温度973K、圧力13MPa、2時間の条件でホットプレスにより固化成形した。成形型には直径50mmの黒鉛型を用い、高さ約10mmの成形体を作製した。この成形体を1073Kで熱処理したものを供試材として用いた。なお、比較として、硬質粒子を添加していないCu-10%Snのみの成形体も同様の条件で作製した。以下、GR01粒子、T400粒子を混合した焼結軸受合金を、それぞれST-GR01、ST-T400とし、Cu-10%Sn単独の焼結軸受合金をST-CuSnと記す。

### 3.2 焼結軸受合金の諸特性評価

作製した焼結軸受合金の研磨試料を用い、ミクロ組織観察（組成像）およびピッカーズ硬さ測定を実施した。ピッカーズ硬さはマトリックスであるCu-10%Sn部を0.98N、硬質粒子部を1.96Nの荷重で測定した。

耐摩耗性および摩擦係数を評価するためピンオンディスク摩耗試験（神鋼造機株式会社製）を実施した。評価対象となる焼結軸受合金のピン3本を、SUJ2製相手ディスク（90HRB）に接触させ、143rpmで回転させた。ピンおよびディスクの形状をFig.8に示す。3本の試験ピンは、相手ディスクの回転軸を中心にした半径20mmの円周上が、各ピンの中心となるように等間隔に配置されている。試験は室温、大気中のドライ環境で実施した。試験圧力は、3MPaから60s毎に1MPa上昇させ、最終20MPaまで評価した。この試験においてトルクより換算した摩擦係数を評価した。また、試験後の3本のピンの長さ変化により、ピンの摩耗量を評価した。

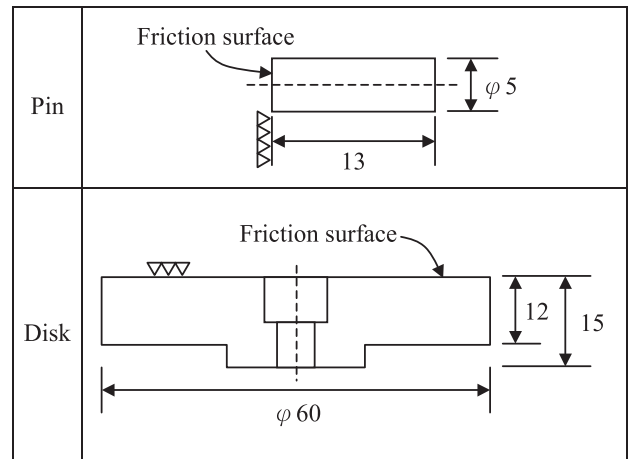


Fig.8 Specimen shape of pin on disk abrasion test.

## 4. 実験結果

### 4.1 焼結軸受合金のマイクロ組織およびビッカース硬さ

焼結軸受合金中の硬質粒子の断面組成像をFig.9に示す。GR01粒子、T400粒子ともに焼結合金中でもマトリックスと過度に反応することなく残存していることが確認された。またGR01粒子内には、単独で熱処理したFig.6と同様に微細な黒鉛が認められた。

Table 1に焼結軸受合金のマトリックス部および硬質粒子部のビッカース硬さを示す。GR01粒子のビッカース硬

さは900HVでありT400粒子と概ね同等であった。したがって、GR01粒子は焼結合金の耐摩耗性向上に寄与できる硬さを有していると考えられる。

### 4.2 焼結軸受合金のピンオンディスク摩耗試験

Fig.10にピンオンディスク摩耗試験による摩擦係数を示す。試験初期の段階で最も摩擦係数が増大したST-CuSnはピンが破損したため途中で試験を中止した。これに対し、硬質粒子を添加した焼結合金はいずれも試験初期の摩擦係数が低減され、ピンが破損することなく

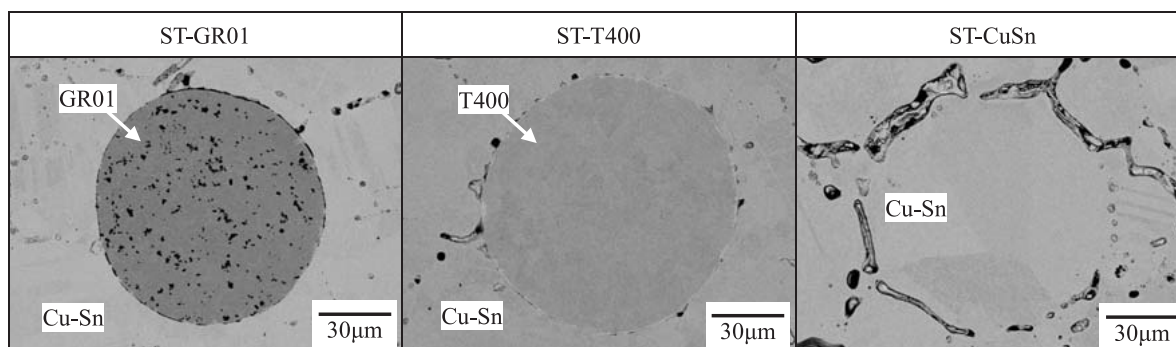


Fig.9 Cross-sectional backscattered electron image of hard particle and Cu-Sn matrix in sintered bearing material.

	Hard particle	Cu-Sn matrix
ST-GR01	900	90
ST-T400	950	90
ST-CuSn	-	90

Table 1 Vickers hardness of Cu-Sn matrix and hard particle in sintered bearing material

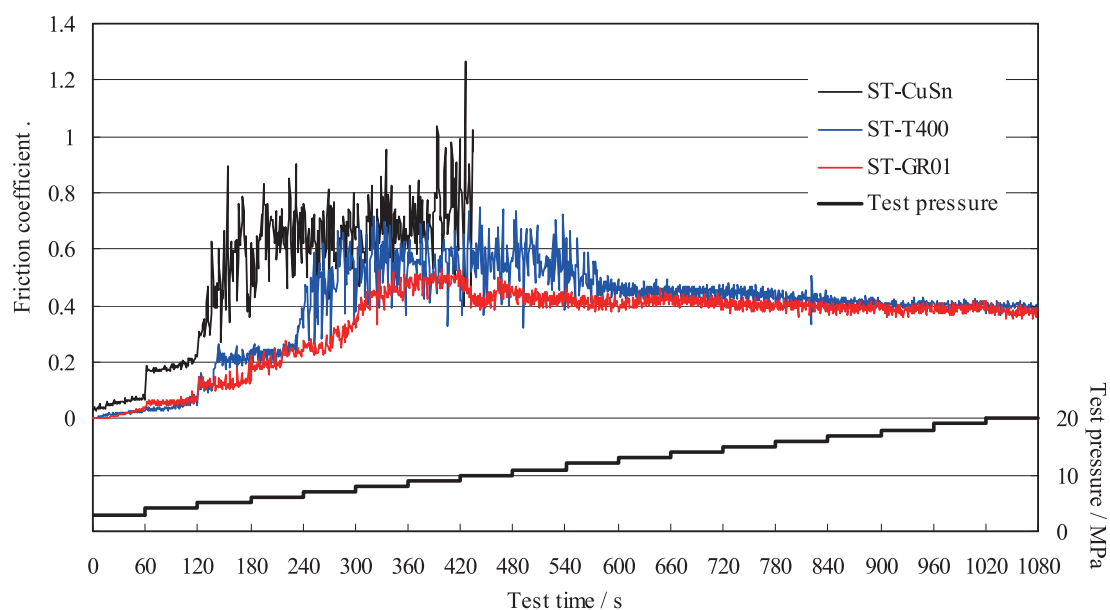


Fig.10 Comparison of friction coefficient of sintered bearing material without and with hard particle by pin-on-disk type abrasion test.

試験が完了しており、摺動性の改善が見られた。特に、ST-GR01の240～600sにおける摩擦係数はST-T400と比較しても低く、固体潤滑材である黒鉛を内包するGR01粒子が試験初期において高い摺動性を示すことがわかった。

Fig.11に試験ピンの摩耗量を示す。ST-GR01はST-T400と比較し、ピン摩耗量が約5分の1に抑えられており、優れた耐摩耗性を示した。また、Fig.12にST-GR01およびST-T400のピンオンディスク摩耗試験により発生した摩耗粉のSEM像を示す。いずれの焼結軸受合金での試験でも金属状の扁平な摩耗粉であり、凝着摩耗が支配的であったと考えられ、ST-GR01の試験で発生した摩耗粉はST-T400と比較し小さいことから、GR01粒子内の黒鉛の潤滑効果により凝着摩耗が低減されたと推察される。

なお、ST-CuSnは試験中にピンが破損したため摩耗量は評価できなかった。

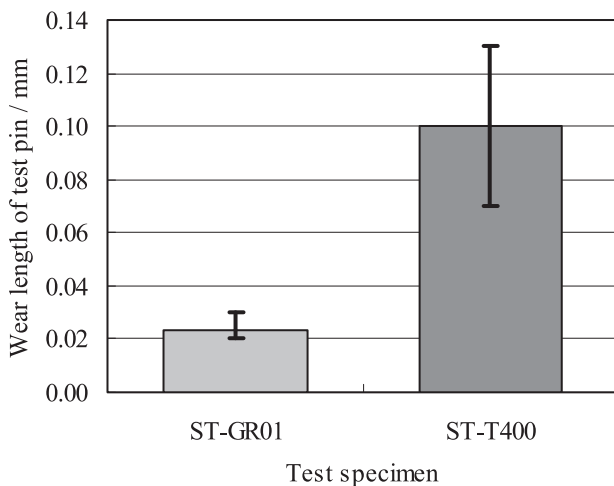


Fig. 11 Wear length of test pin after pin-on-disk type abrasion test.

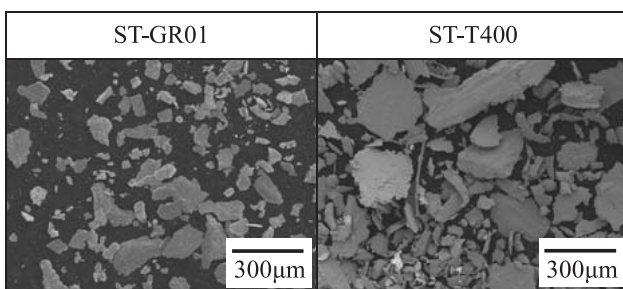


Fig. 12 Wear debris by pin-on-disk type abrasion test.

## 5. 結言

高硬度と固体潤滑作用の重畳効果を狙った金属系硬質粒子の開発を目的とし、黒鉛を内包できるベース金属および黒鉛の粒子内固定、高硬度化のための添加元素を検討した

結果、Co-C-B-Cr系合金 (GR01) 粒子を開発した。GR01粒子の諸特性およびCu-10%Snに添加した焼結軸受合金は、以下の優れた特長を有していることがわかった。

- 1) GR01粒子は熱処理により黒鉛を生成し、この黒鉛はCo<sub>3</sub>Bにより分断されたCo相内に固定されている。
- 2) GR01粒子を添加した焼結軸受合金において、GR01粒子はマトリックスのCu-10%Snと過度に反応することなく残存し、900HVの高硬度を示した。
- 3) GR01粒子を添加した焼結軸受合金は優れた耐摩耗性および摺動性を示した。これはGR01粒子の持つ高硬度とGR01粒子内に生成する黒鉛の固体潤滑作用の重畳効果によるものと推察される。

## 参考文献

- 1) 藤田正仁, 斉藤康志, 松尾一雄: 粉体および粉末冶金, 44 (1997), 6, 585-589.
- 2) 藤田正仁, 斉藤康志, 保科毅: 粉体粉末冶金協会講演概要集, (1998), 125.
- 3) 加藤和夫, 田上道弘, 山田真二, 武田徹: 粉体および粉末冶金, 49 (2002), 9, 812-817.
- 4) 加藤和夫, 森川満隆, 田上道弘, 山田真二, 武田徹: 粉体および粉末冶金, 50 (2003), 12, 1057-1061.
- 5) 樋口月光, 山本康一, 坂本雅昭: 粉体および粉末冶金, 40 (1993), 8, 780-783.
- 6) 出崎亨: トライポロジスト, 53 (2008), 9, 599-604.
- 7) 塚本雄二, 清水敏晴, 葉山房夫: 粉体および粉末冶金, 30 (1983), 7, 287-292.
- 8) 大橋照男, 赤松栄作, 森川勝利: 粉体および粉末冶金, 48 (2001), 11, 1011-1019.
- 9) 宮坂元博, 桃野正: 粉体および粉末冶金, 49 (2002), 9, 765-772.
- 10) 日本鉄鋼協会編: 第3版 鉄鋼便覧 I 基礎, (1981), 13.
- 11) 長谷部光弘: 鉄鋼材料の組織と特性に及ぼすボロンの影響, (1999), 1-21.
- 12) 日・ソ通信社 翻訳: データブック 高融点化合物便覧, (1977), 302.

## ■ 著者



澤田 俊之



池田 裕樹