

粉末焼結法を用いた完全鉛フリー 高強度・快削性黄銅合金の開発

Cu60-Zn40黄銅合金

60Cu-40Zn黄銅合金 ⇒ 熱伝導性, 電気伝導性, 非磁性
切削加工性, 熱間塑性加工性, 耐食性

光学系部品



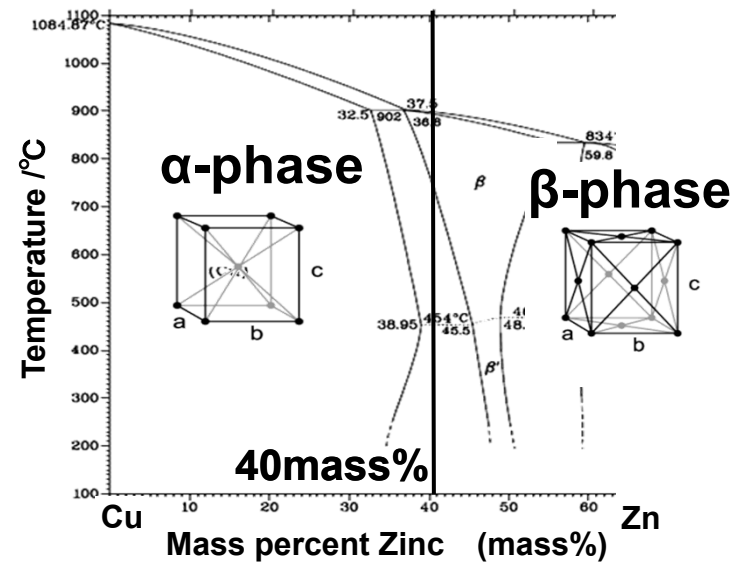
電子部品



水洗金具



一般六四黄銅合金
(JIS: C3600系)
UTS: 350~480MPa



β相 : 熱間鍛造性に優れる

※ 7-3黄銅合金
⇒ α单相合金

高強度黄銅合金

➤ 高強度黄銅合金(高力黄銅)

高力黄銅鑄物 UTS : 500~750MPa

高硬度
耐摩耗性 高 → 船舶用推進器
齒車, 耐磨耗板
圧延機用ストッパー

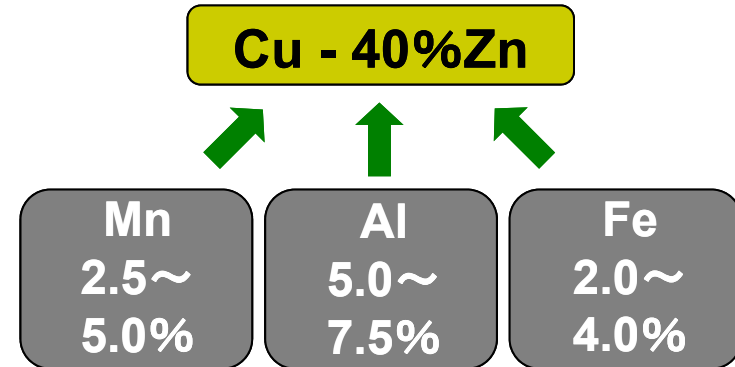
高強度, 高耐食性

更なる高強度化
ステンレス鋼に代わる材料としての期待

＜元素添加量の増加＞
固溶強化・析出物分散強化

鑄造時に生じる晶出物
凝固過程での析出物 → 粗大化

リターン材の管理制限



Mn, Fe, Al, Ni : α , β 相 固溶強化
Al, Si : 脱亜鉛腐食抑制効果
一部析出物分散の利用

切削性低下
延性低下

難加工材

微量添加元素による高強度黄銅合金の開発

快削性黄銅合金

➤ 完全鉛フリー快削性黄銅合金

一般快削性黄銅合金 (JIS C3000系 黄銅合金)

⇒ 快削性向上元素として「鉛」の添加

Pb : 2.0~5.0 mass%

鉛 : 環境負荷材料 ⇒ 鉛使用量

(1000ppm以下 2006年現在)

環境規制

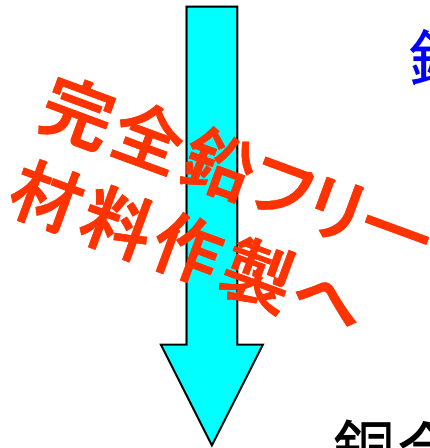
Restriction of Hazardous Substance (RoHS)

Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE)

銅合金 : 鉛無添加材料 ⇒ 難切削材

鉛代価材料の選定 完全鉛フリー化へ

Bi, Si, Se, 黒鉛粒子など

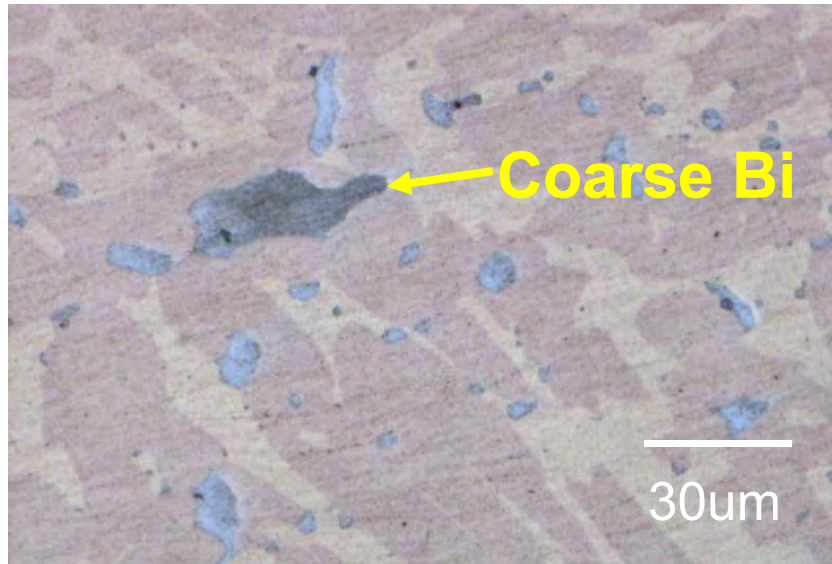


完全鉛フリー快削性黄銅合金

Bismuth

銅への固溶度 低 (0.5wt%以下)
鉛と同程度の融点 (270°C)
人体への影響 小

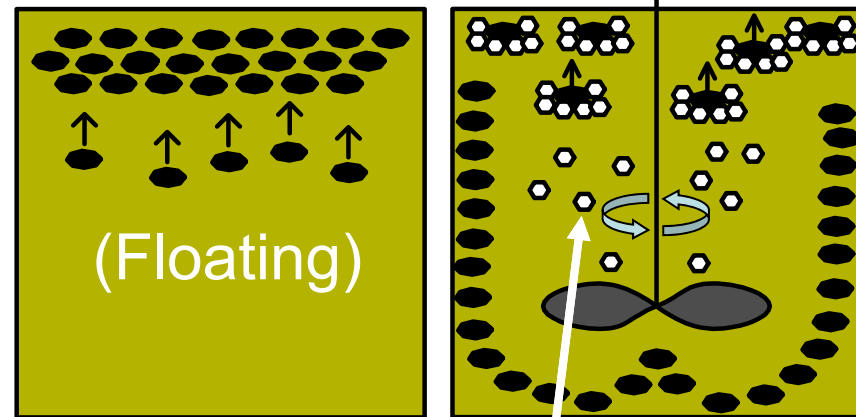
黄銅鑄造材中 Bi分布 粗大粒形成
⇒ 切削性, 機械的特性 悪化



Graphite

安価
低環境負荷材料
摩擦低減効果

低密度材料
⇒ 鑄造時に均一分散が困難

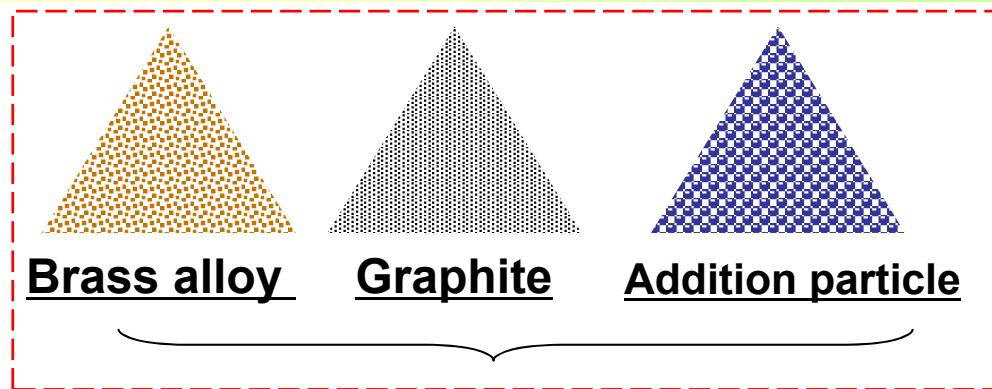


Zn vaporization

粉末冶金法による完全鉛フリー快削性・高強度黄銅合金開発

固相中における粉末冶金法

- ① 黒鉛など低密度材料の均一添加
- ② 他元素粉末の容易な添加
- ③ 急冷凝固粉末の利用

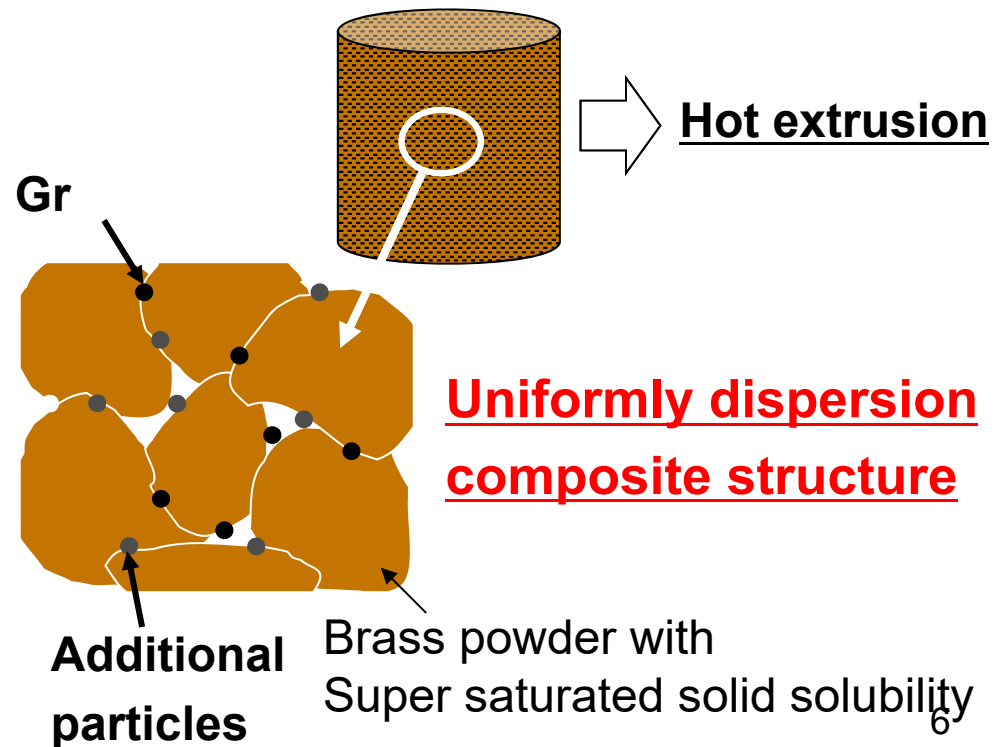


↓

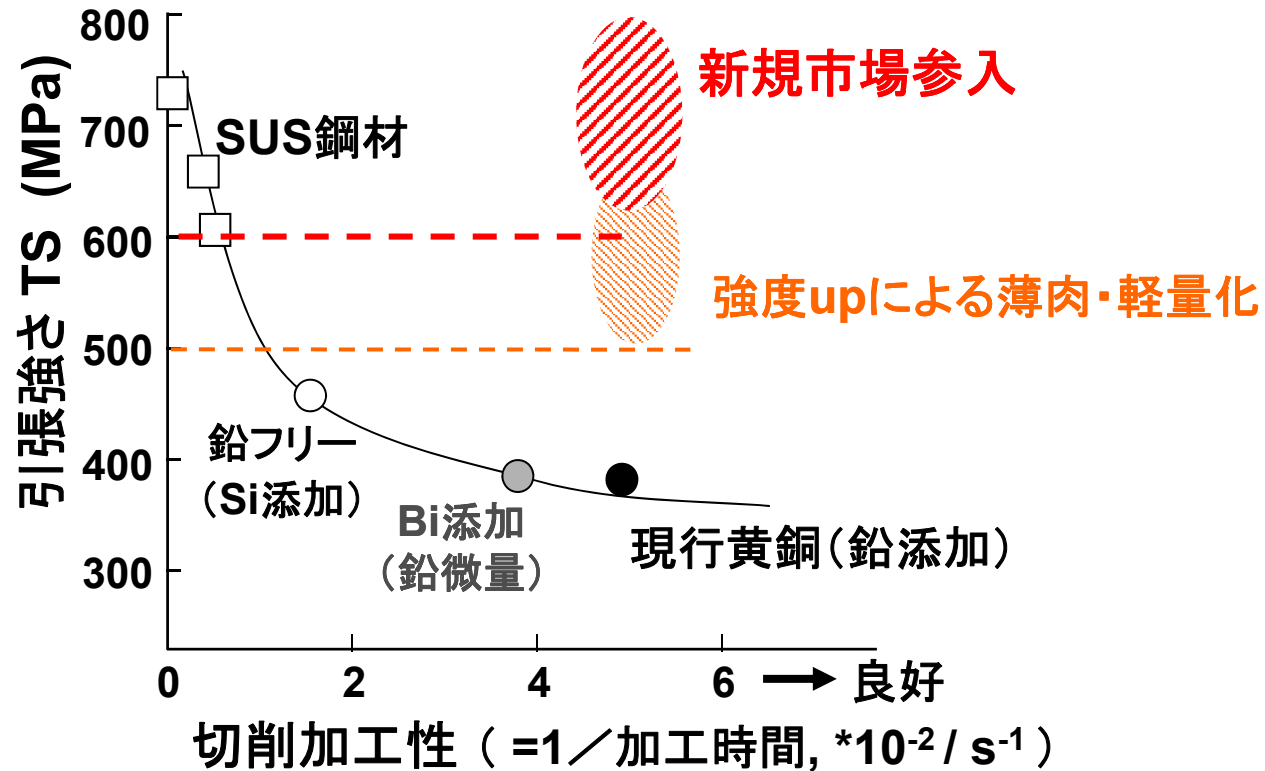
鑄造法では添加できない低固溶元素
過飽和固溶状態で黄銅素地中に添加

↓

高強度黄銅合金粉末の作製
(固溶強化, 微細析出強化)



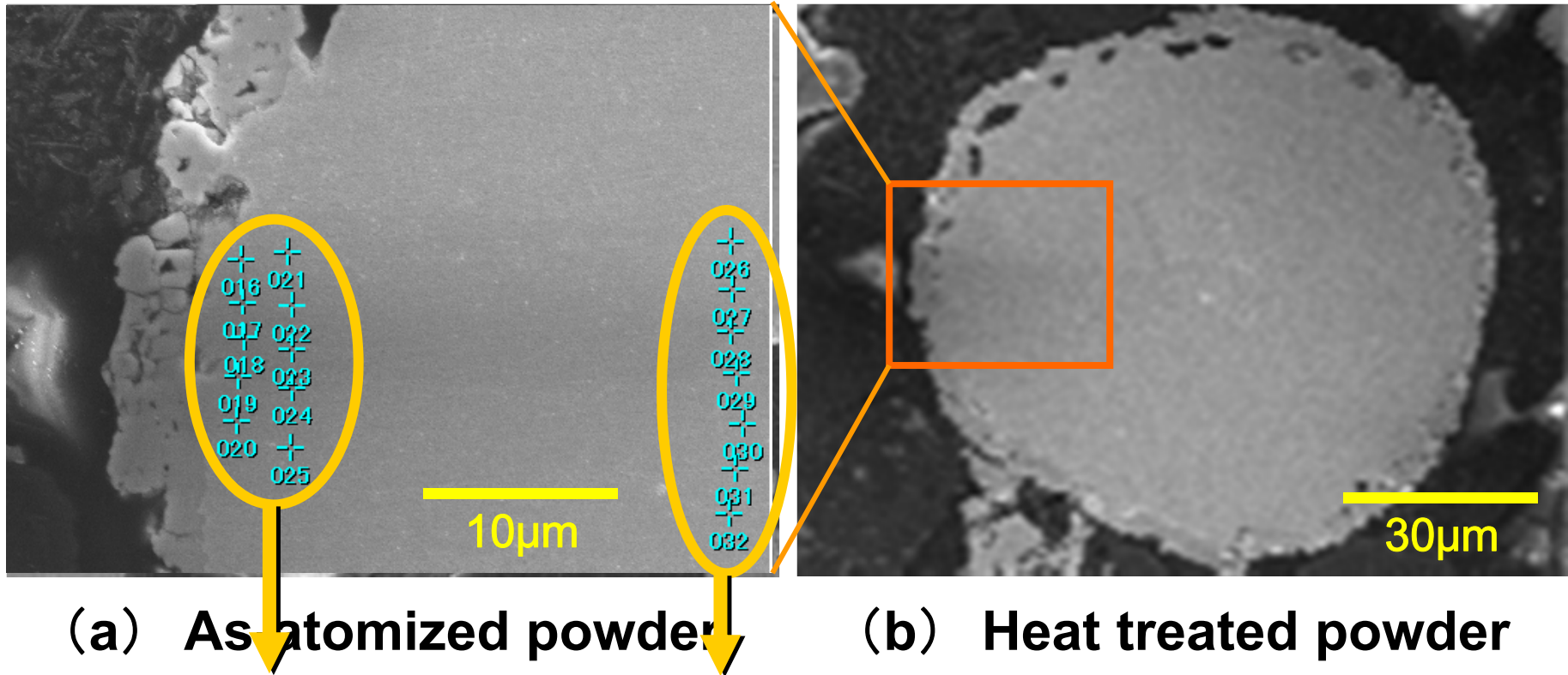
粉末冶金法による完全鉛フリー快削性・高強度黄銅合金開発



- ・ 急冷凝固粉末を利用した低固溶元素の過飽和固溶ならびに微細析出物分散
- ・ 比重差のある黒鉛粒子の均一分散

完全鉛フリー快削性・高強度黄銅合金

6-4黄銅粉末の熱処理による亜鉛蒸発

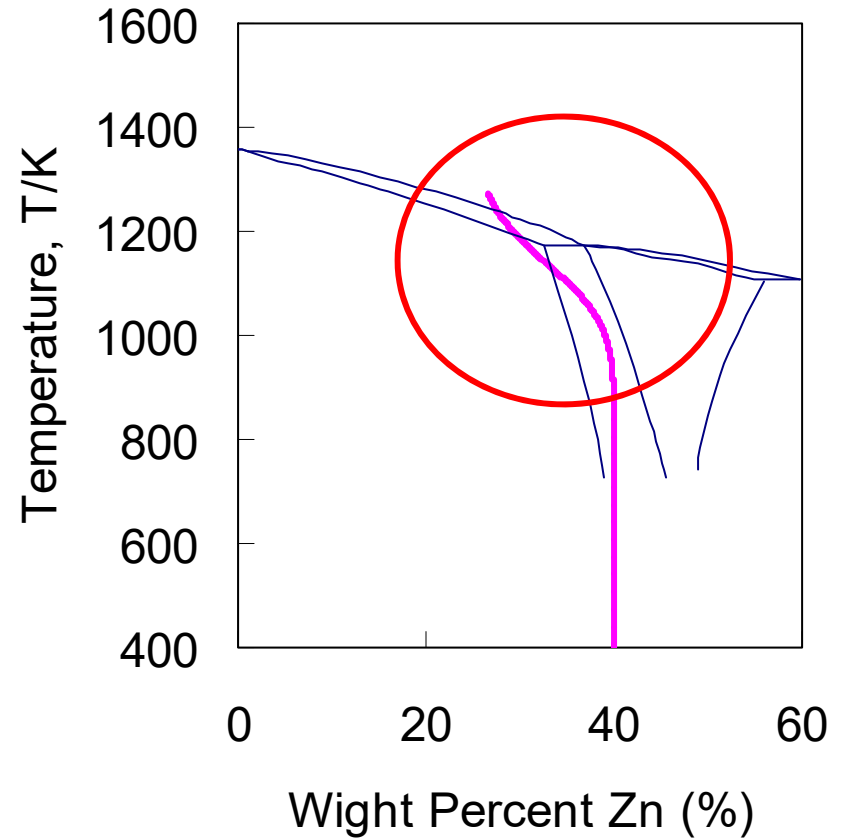
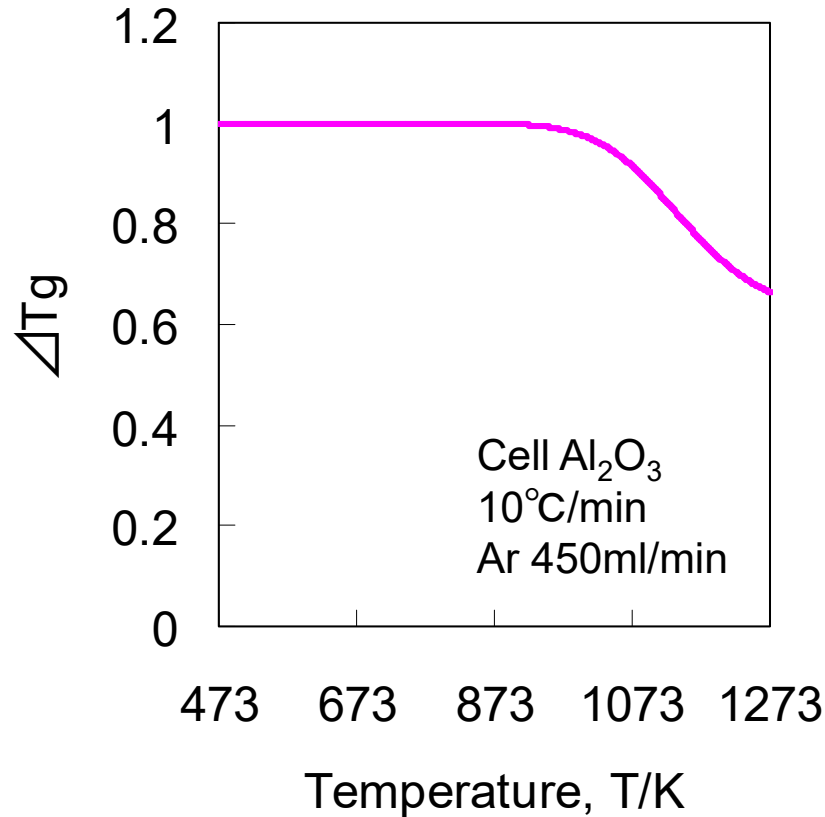


Cu 71.6 wt%
Zn 28.4 wt%

Cu 71.8 wt%
Zn 28.2 wt%

亜鉛蒸発による組成のずれ(α単相黄銅に変化)

6-4黄銅粉末の示差熱重量分析結果



650°C～700°C付近より、亜鉛の蒸発に伴う重量減少

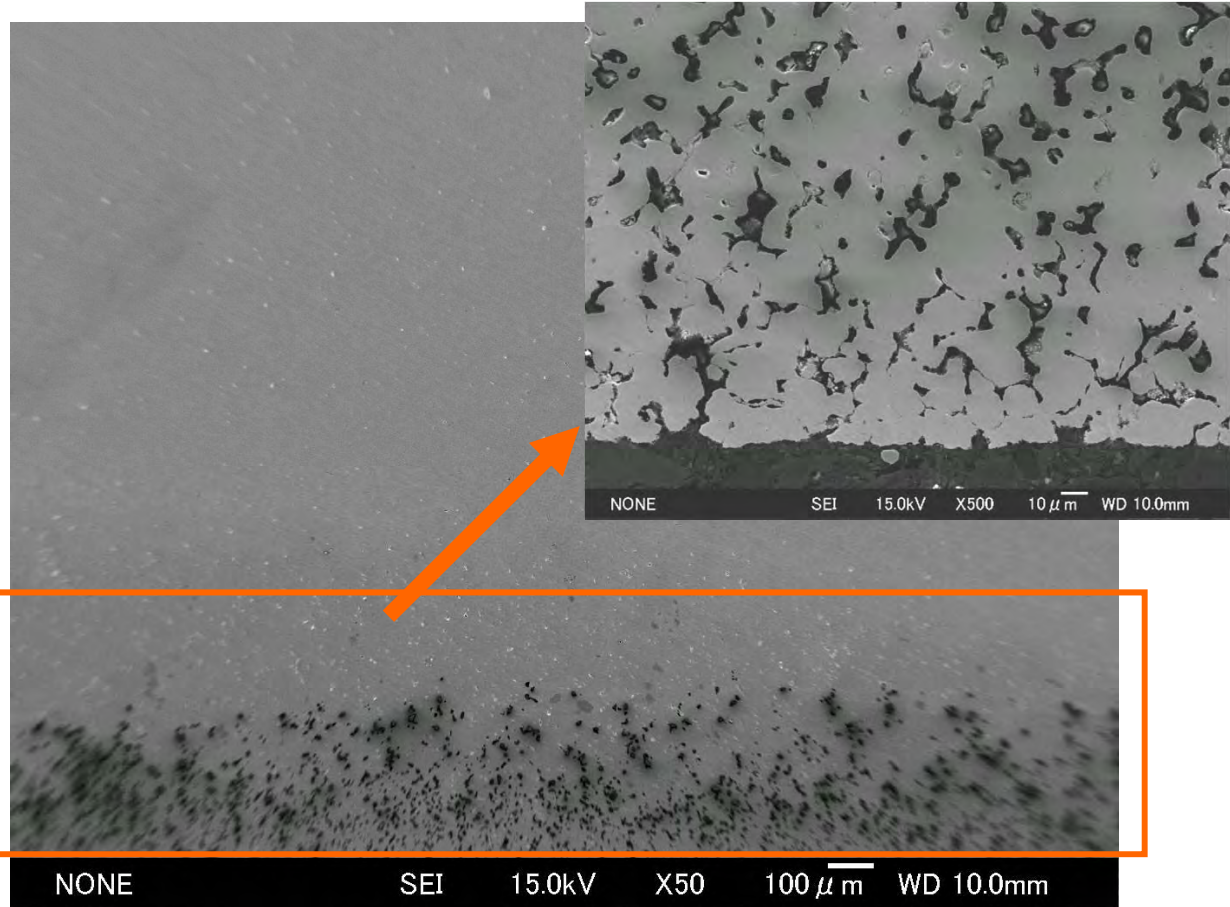
亜鉛蒸発の影響により、組成ずれの発生
Cu60-Zn40組成を保持すること困難

6-4黄銅粉末通常焼結体の断面SEM観察写真



観察部位

圧粉体加工
常温600MPa
(相対密度 87%)
焼結条件
Arガス雰囲気中
780°C 30min



焼結体表面において、亜鉛蒸発
旧粉末粒界に沿って内部にまで進行

6-4黄銅粉末のSPS焼結による固化成形

6-4黄銅水アトマイズ粉末
メジアン径 32.34(μm)
平均径 39.61(μm)

<SPS(放電プラズマ焼結)>

焼結温度 823K-1053K
加圧力 40MPa
高温保持時間 1.8ks

<常圧焼結体>

圧粉体(600MPa)
マッフル炉
Ar雰囲気 1053K 1.8ks

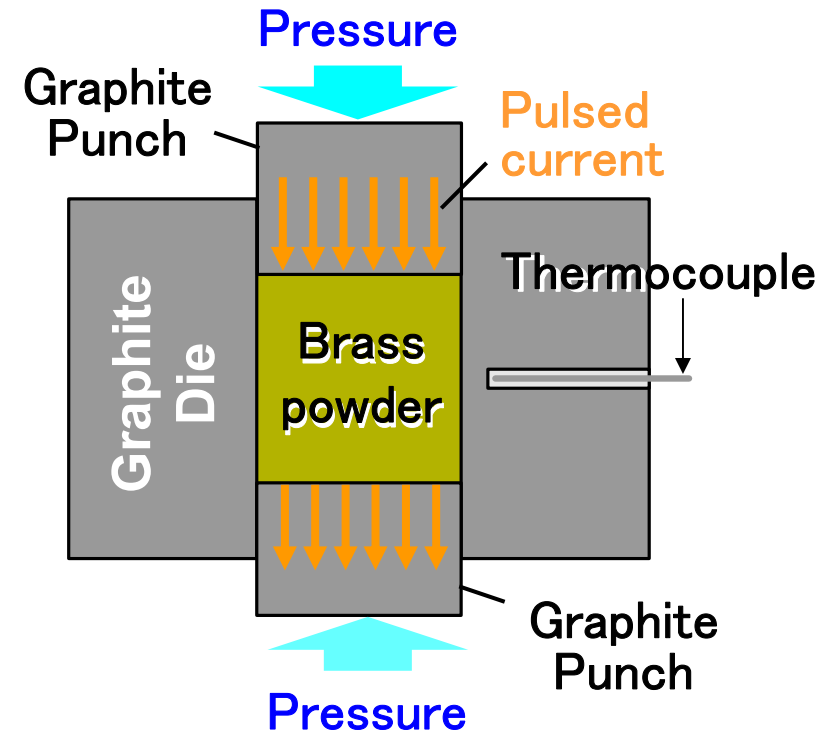
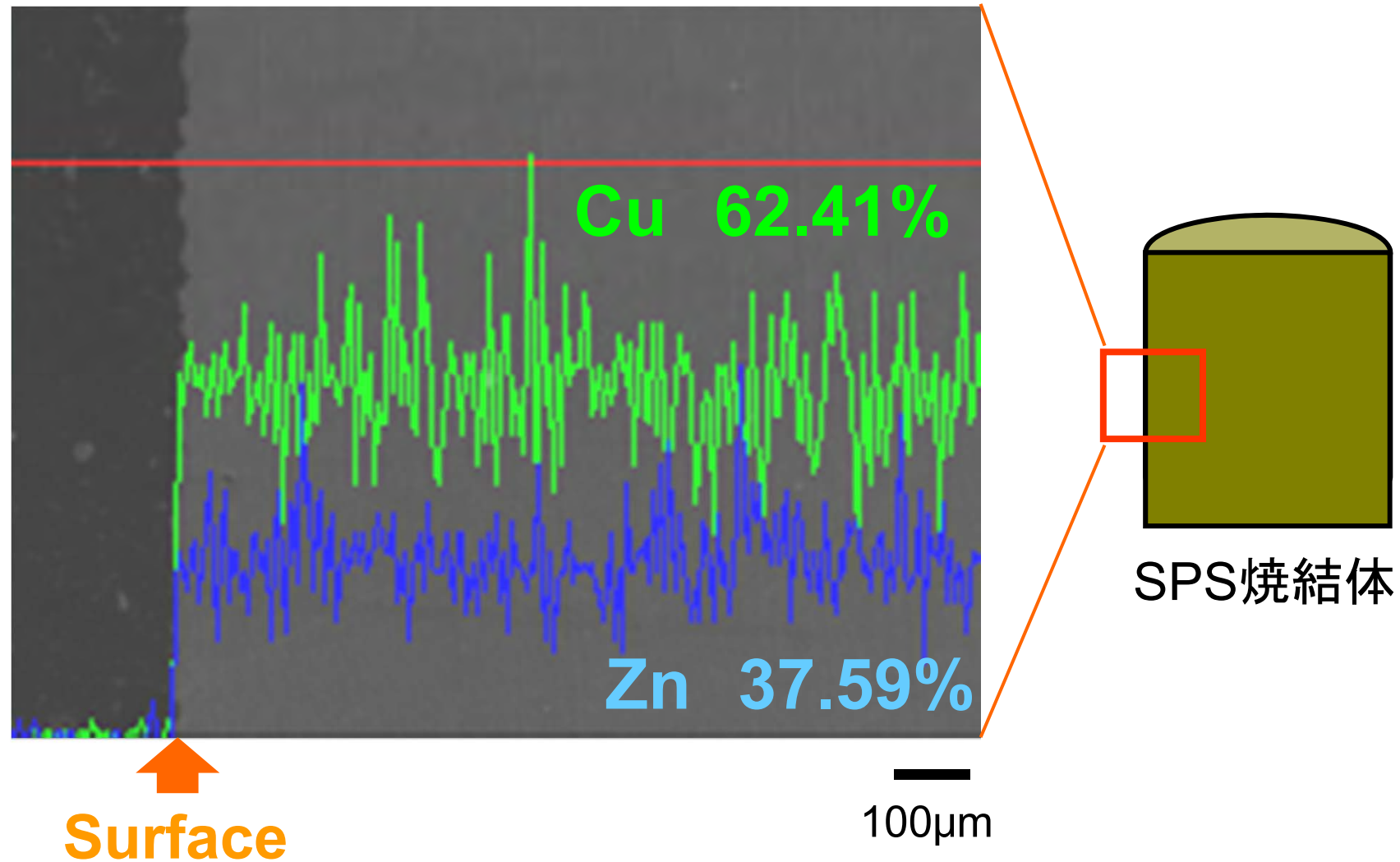


Fig. SPS (Spark Plasma Sintering)

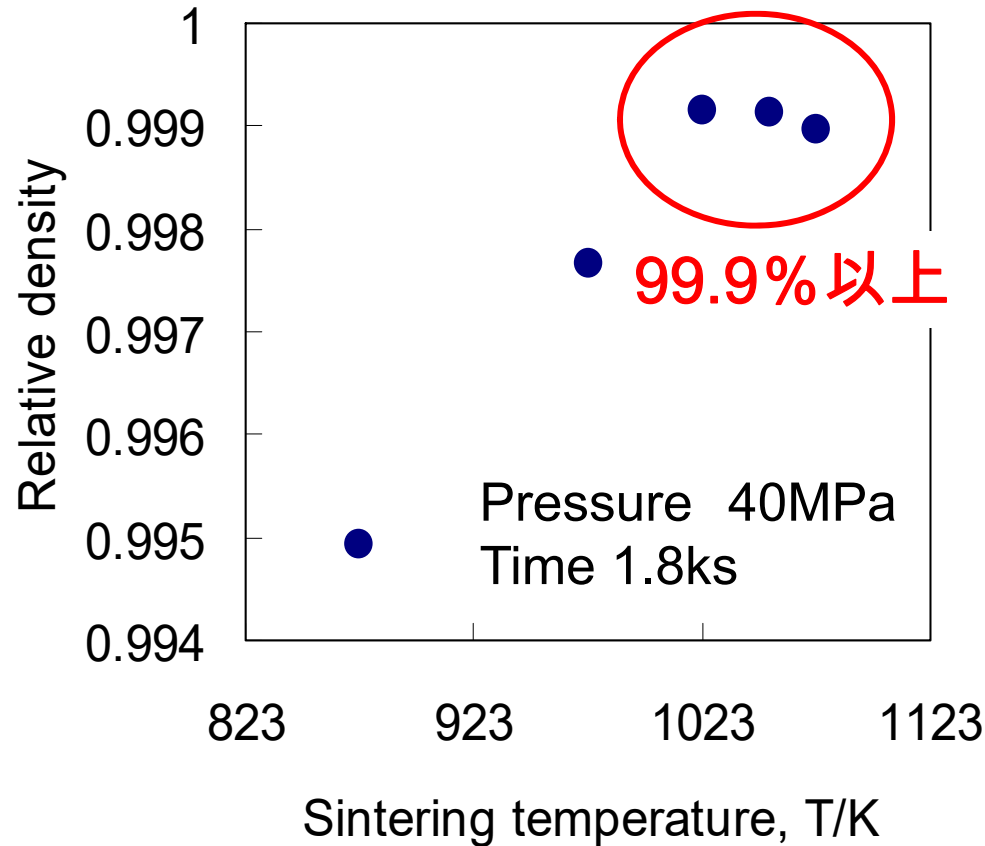
昇温中加圧可能
比較的低荷重で焼結可能
黒鉛型の利用により密閉焼結

6-4黄銅粉末SPS焼結体の断面SEM観察写真およびライン分析



SPS焼結体中央部まで6-4黄銅組成を保持する

6-4黄銅粉末SPS焼結体の相対密度



圧粉体相対密度
86.0%

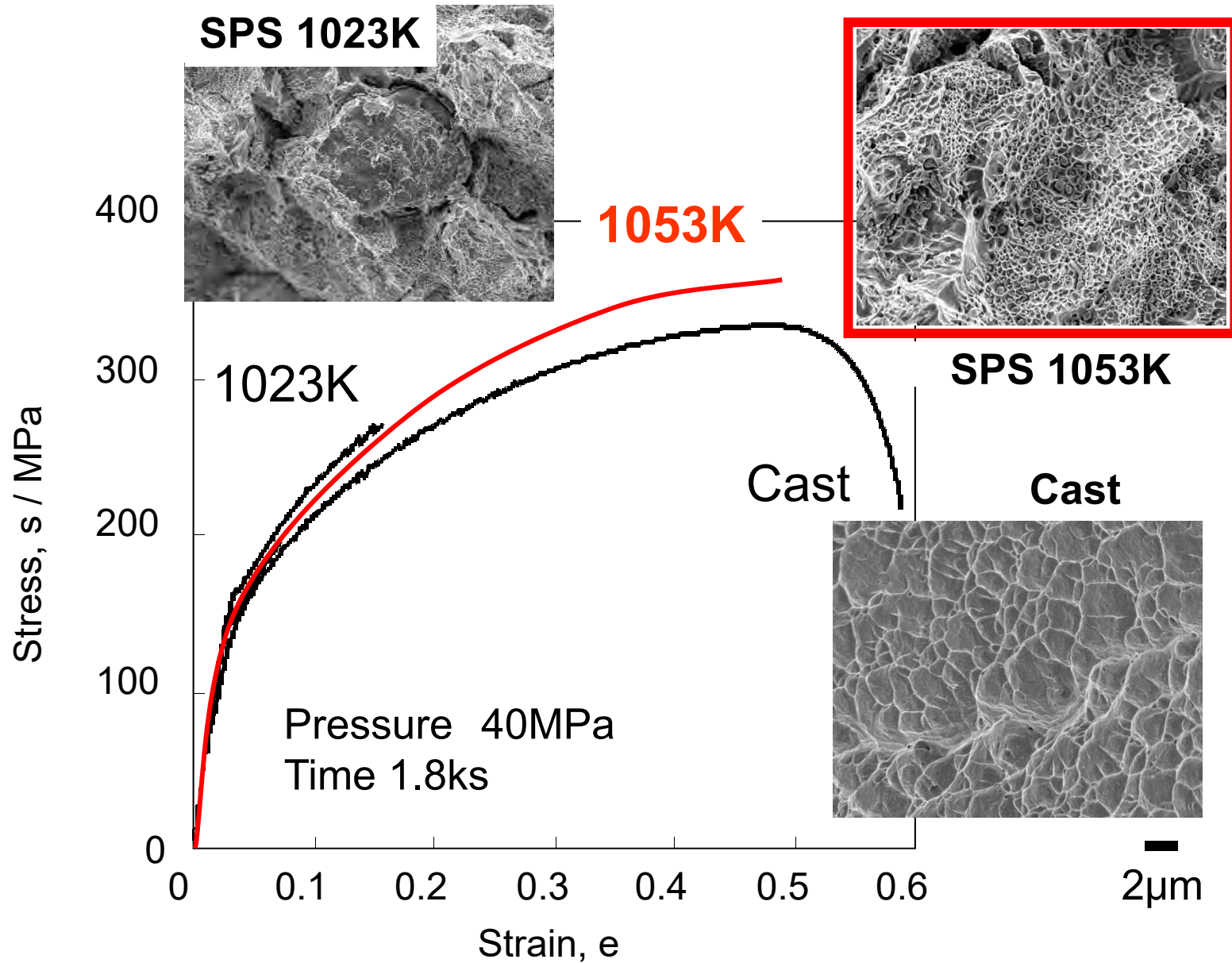
常圧焼結体相対密度
(1053K Ar 1.8ks)
86.9%

SPS焼結体
比較的低温焼結でも高密度保持



固相焼結にて高密度材料
低密度粒子分散に有利

6-4黄銅粉末SPS焼結体の引張試験結果



6-4黄銅粉末SPS焼結体を用いた押出加工

<SPSビレット作製条件>

焼結温度 823K－1053K（昇温 20K/min）

加圧力 40MPa

高温保持時間 1.8ks

比較材料 常圧焼結体 ・ 6-4黄銅鑄造材

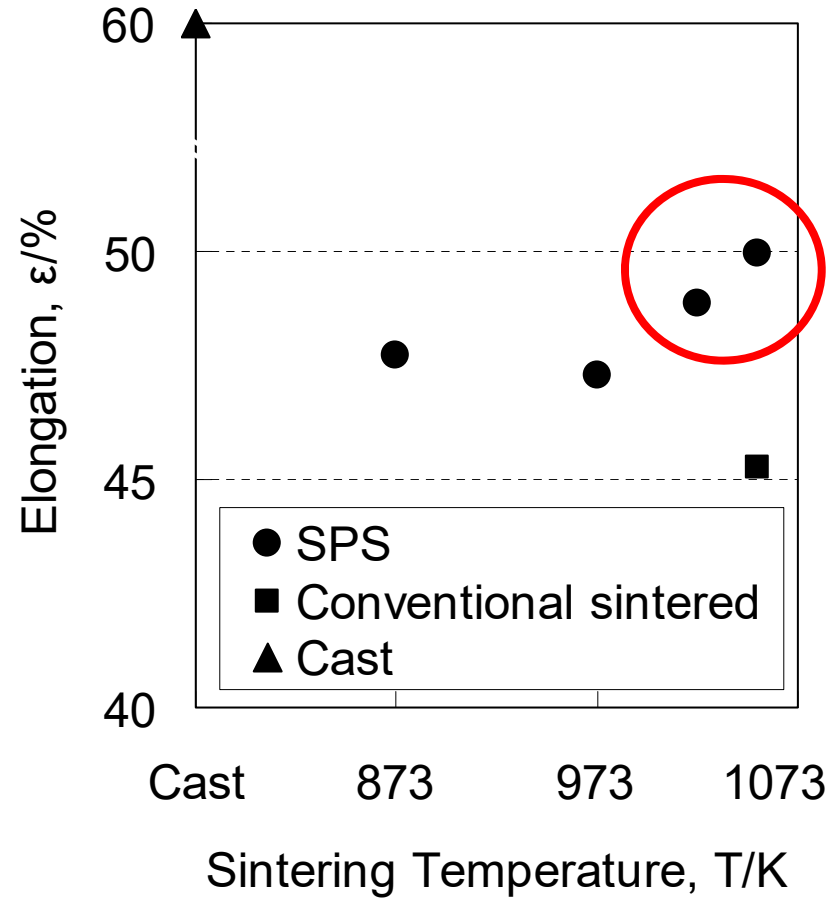
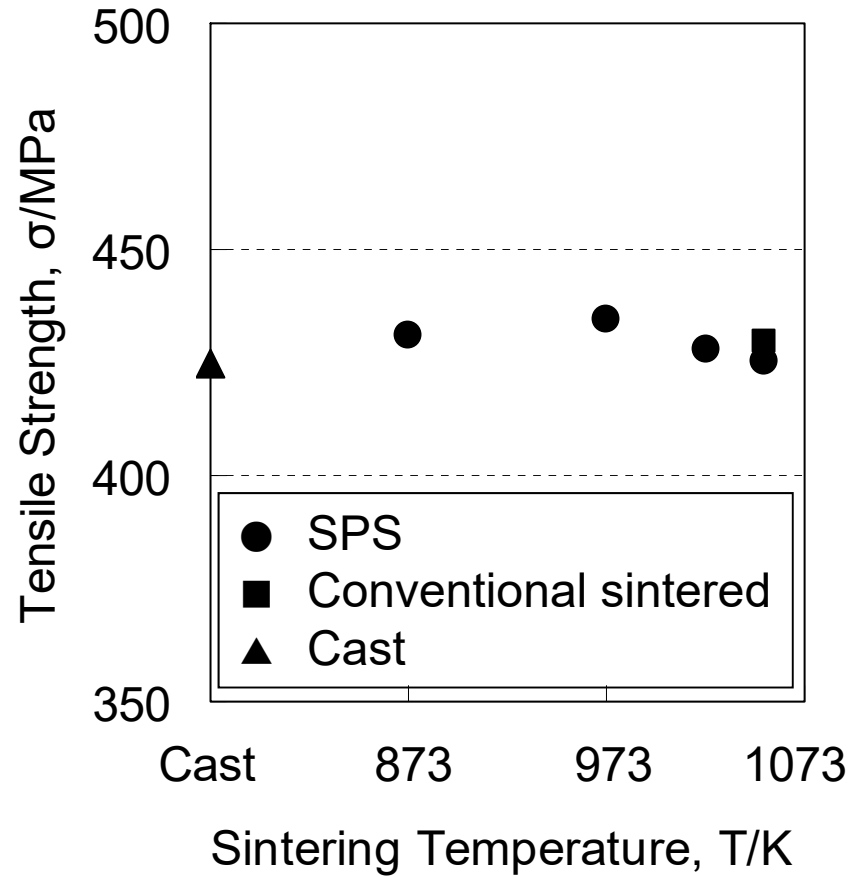
<押出条件>

押出温度 1053K（コンテナ・ダイス加熱 673K）

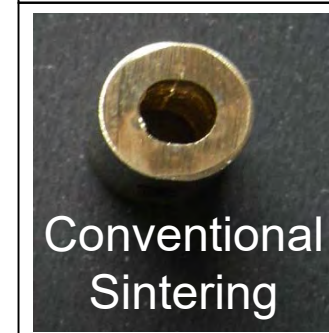
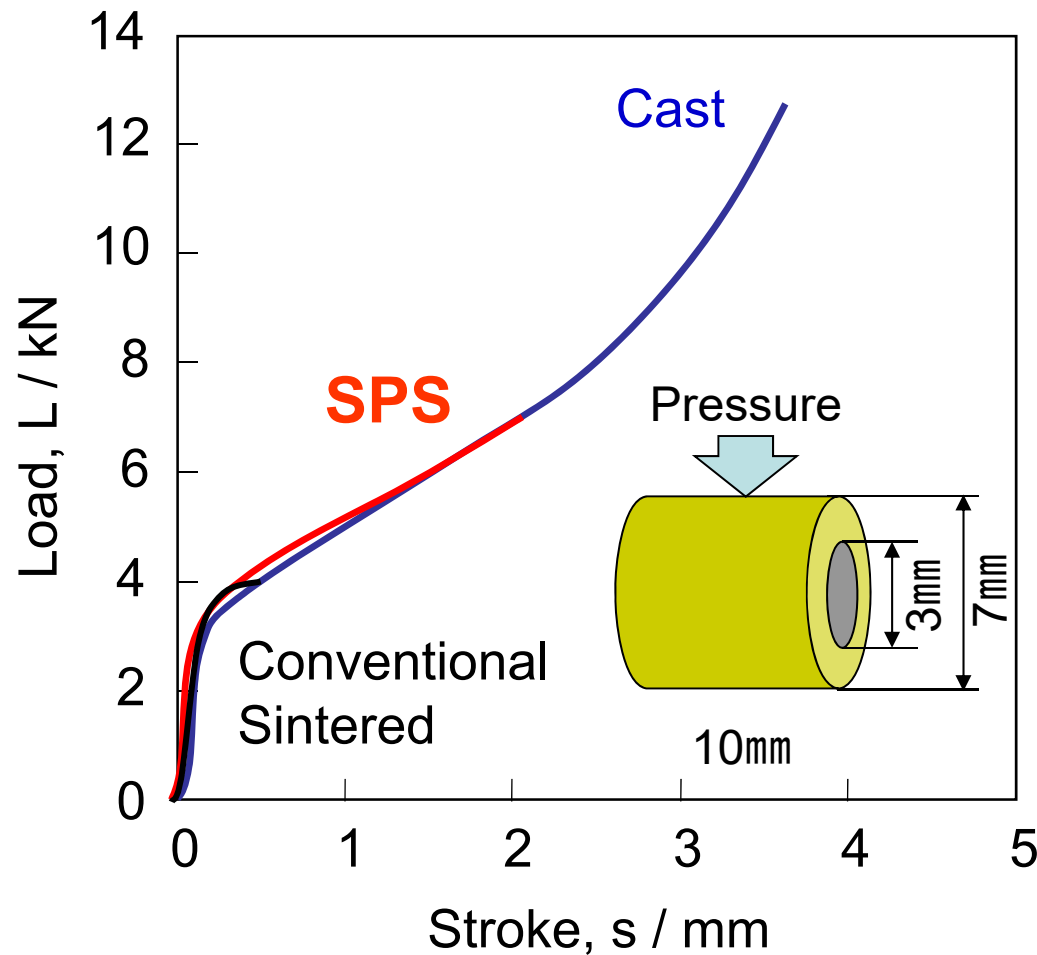
押出速度 3mm/s

押出比 37（φ43 → φ7）

6-4黄銅粉末SPS焼結体を用いた押出加工材の機械的特性



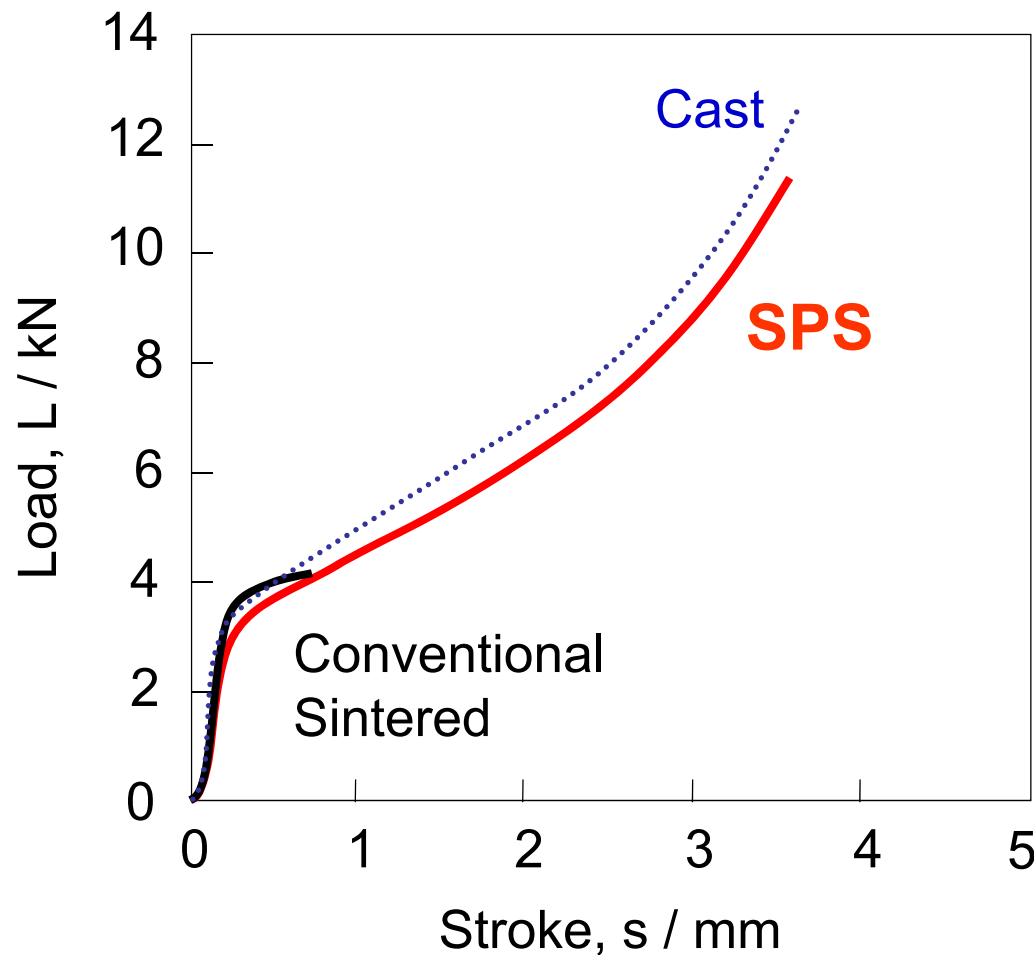
6-4黄銅粉末SPS焼結体を用いた押出加工材のリング圧環試験



10mm

SPS焼結体押出材 押出垂直方向にも延性を保持 ⇒ 粉末間結合良好

6-4黄銅粉末押出加工材(833K 3.6ks 熱処理材)のリング圧壊試験



10mm

SPS焼結体押出材 熱処理によって延性向上

⇒ ビレット時高密度により, 押出材において旧粉末粒界の焼結が進行

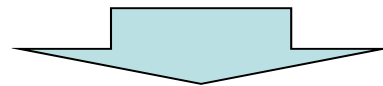
6-4黄銅粉末SPS焼結体を用いた押出加工材の機械的特性

6-4黄銅合金粉末においては、亜鉛蒸発の影響により熱処理温度と共に組成のずれが生じるため、6-4黄銅組成を保持した粉末焼結体を作製することは難しい。更に、亜鉛蒸発は、旧粉末粒界で空隙となり焼結を阻害するため、高密度焼結体を得ることも困難である。

一方、「放電プラズマ焼結法 (SPS焼結法)」においては、

- 1) 比較的低温で焼結可能
- 2) 黒鉛型内部で外圧を付与しながらの焼結

という利点があるため、亜鉛蒸発を抑制した焼結が可能である。したがって、SPS焼結法を適用することで、6-4黄銅粉末焼結体は、表層から内部に至るまで、6-4組成を維持しており、焼結時の加圧効果によって、高密度の焼結体を得られる。



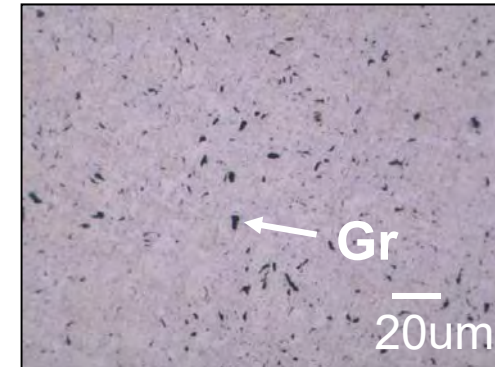
固相焼結法の適用

黒鉛粒子など密度差のある粒子を均一分散させた焼結の可能性
比較的低温焼結 ⇒ 過飽和固溶あるいは微細析出による高強度化

本研究グループでの完全鉛フリー快削性黄銅合金の取り組み

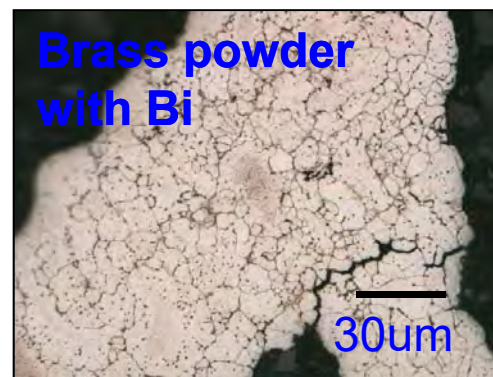
1. Using mixed powder of brass powder and graphite particles

⇒ The graphite particles were dispersed in the brass alloy.



2. Using the rapid solidified brass alloy powder with bismuth

⇒ Brass powder with fine bismuth was obtained.



Biと黒鉛粒子を利用した完全鉛フリー快削性黄銅合金

Atomized brass powder with Bi

Graphite particles

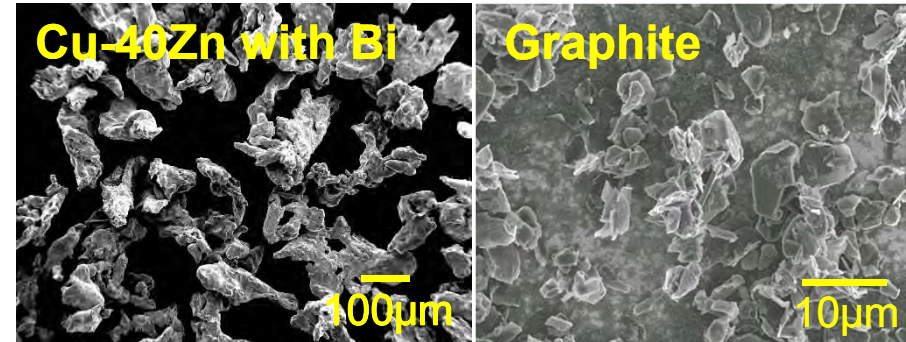


***Lead-free machinable brass with
suitable mechanical properties
by powder metallurgy process***

- ***Effect of bismuth behavior during the consolidation process on the machinability and mechanical properties of brass alloy.***
- ***Synergy effect of bismuth and graphite particles additions on the improvement of mechanical properties and machinability of brass alloys***

Biと黒鉛粒子を利用した完全鉛フリー快削性黄銅合金の実験方法

- **Cu-40Zn- X mass% Bi**
(X=0~3.2)
Water atomized powder
- **Graphite particle**
Natural graphite
(Chuetsu Graphite Works Co., Ltd.)



Mean particle size
d = 150µm

Mean particle size
d = 5µm

↓ **Elemental mixture** : 120rpm 4h
by ball milling machine.

Spark Plasma Sintering (SPSed)

Sintering temperature : 1053K
Pressure : 40MPa
Sintering time : 30 min



SPSed billet for the extrusion

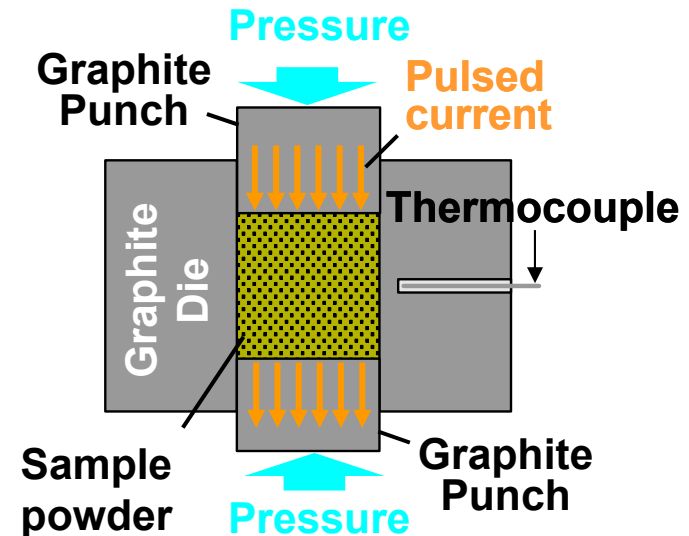


Fig. SPS (Spark Plasma Sintering)

Biと黒鉛粒子を利用した完全鉛フリー快削性黄銅合金の実験方法

SPSed billets



Hot extrusion

Pre-heating rate : 0.36 K/s

Pre-heating : **923** K, 180 s , Ar

Extrusion ratio : 37 ($\phi 43 \rightarrow \phi 7$)

Extrusion ram speed : 3.0 mm/s

Mechanical property

Tensile test

(Autograph AG-X 50 kN:
SHIMADZU)

Strain rate : $5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$

Machining test (Dry drilling test)

Drill tool : $\phi 4.5$ (OSG Co. EX-SUS-GDS)

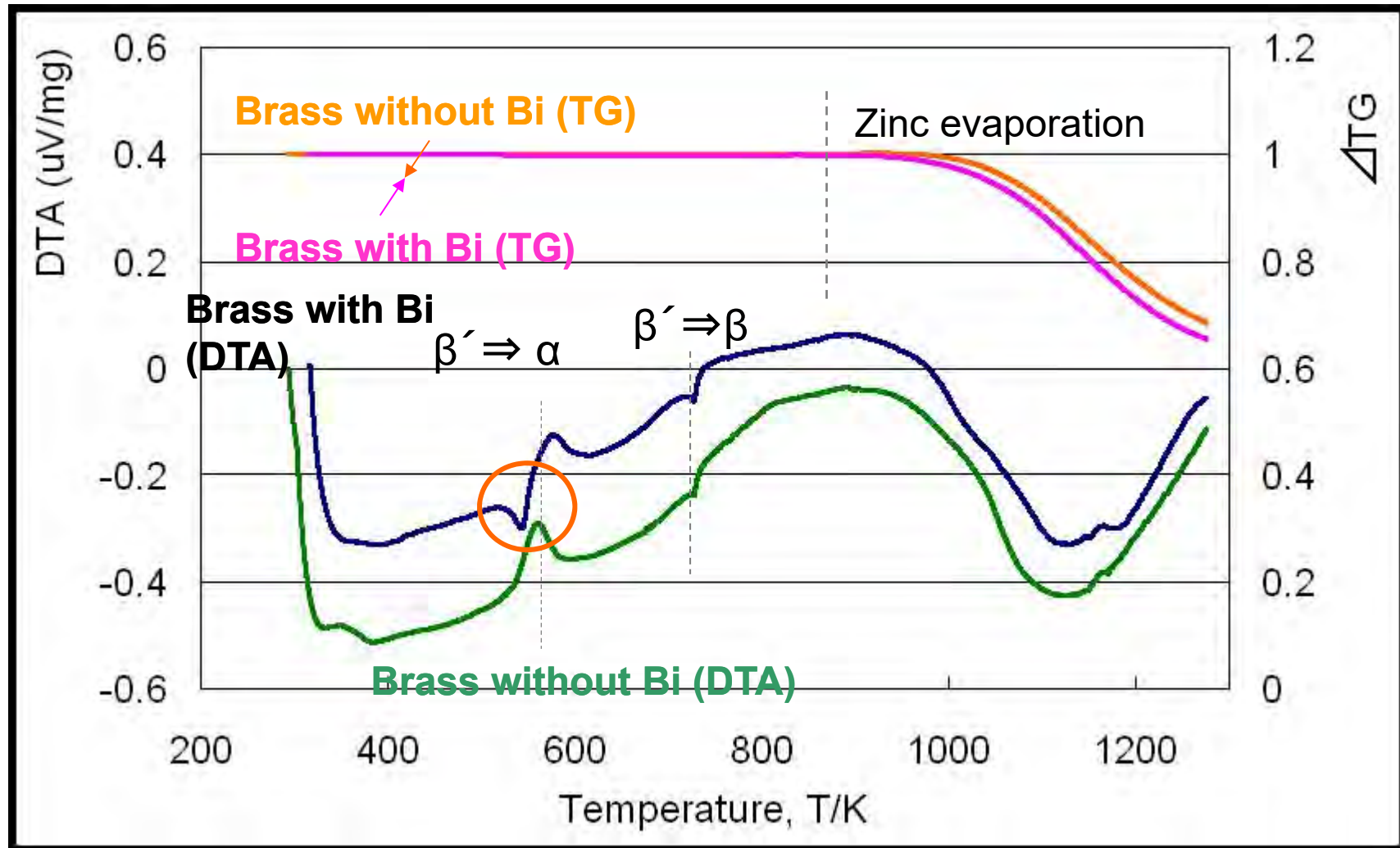
Load : 9.8 N

Rotation speed : 900 rpm

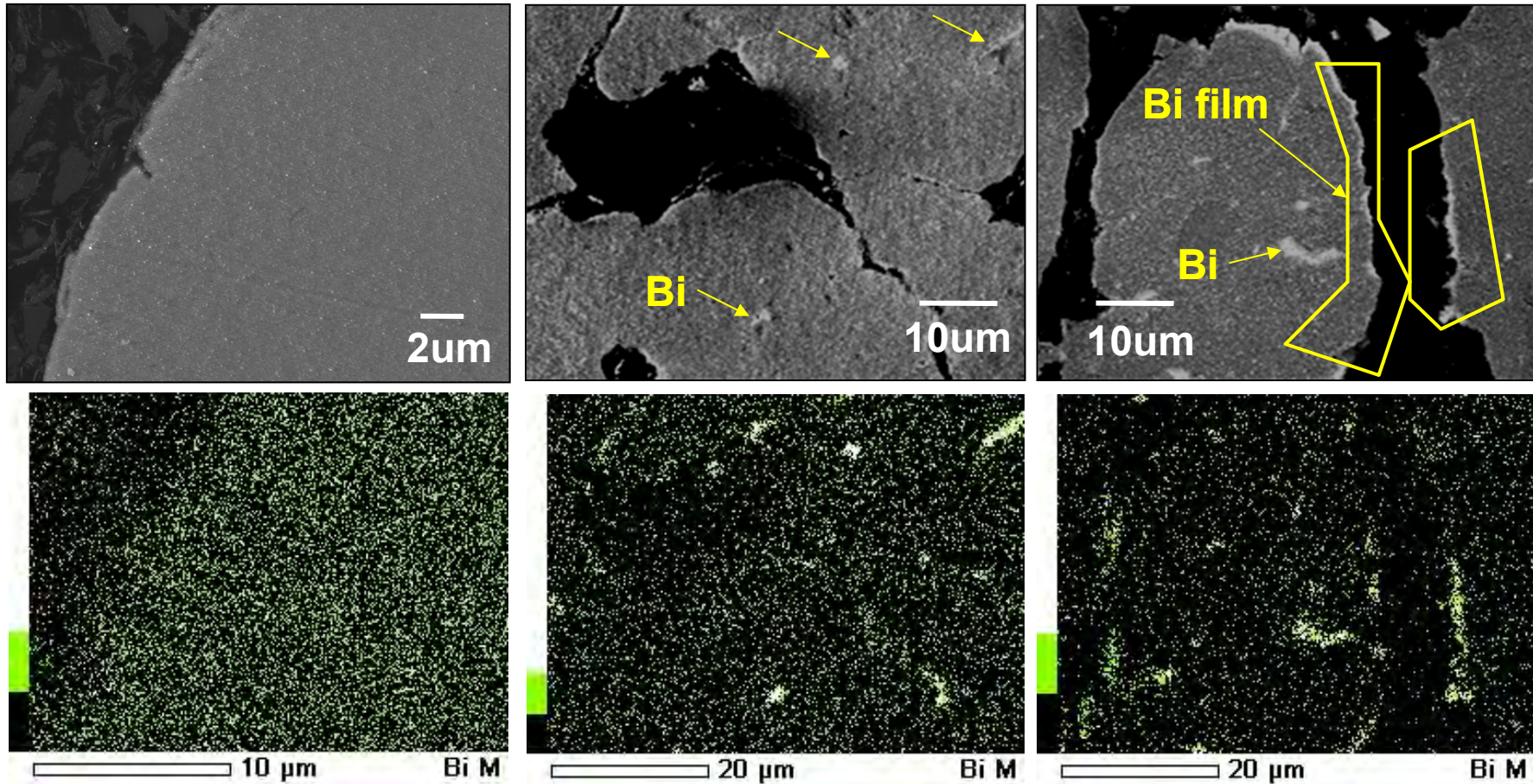
Drilling depth : 5 mm

Evaluation : **Drilling speed** (mm/s)

Bi添加黄銅粉末の示差熱重量分析結果



Bi添加黄銅粉末の熱処理前後のSEM-EDS分析結果

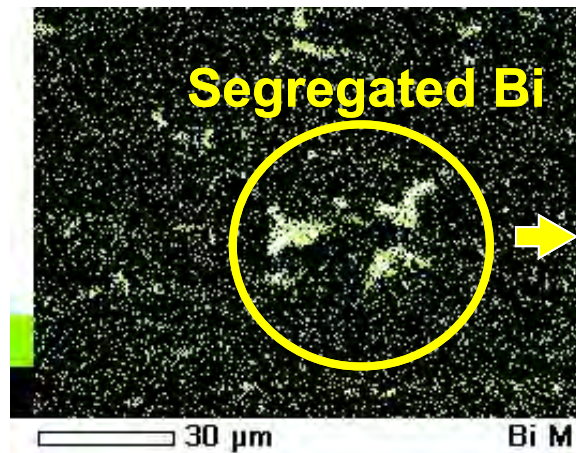
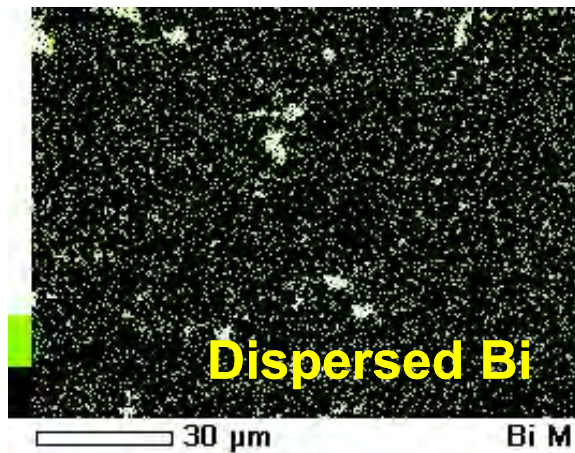
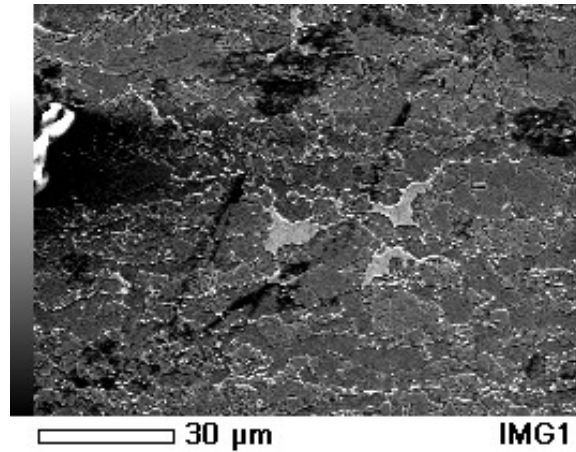
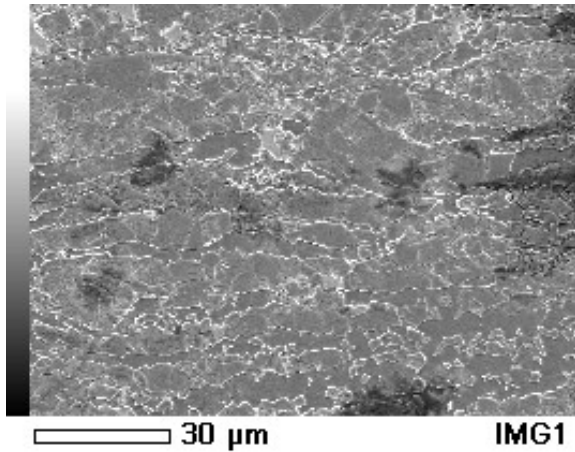


(a) As atomized powder
(2.2 mass% Bi)

(b) Annealed at 1023 K
(2.2 mass% Bi)

(c) Annealed at 1023 K
(2.62 mass% Bi)

Bi添加黄銅粉末押出材のSEM-EDS分析結果



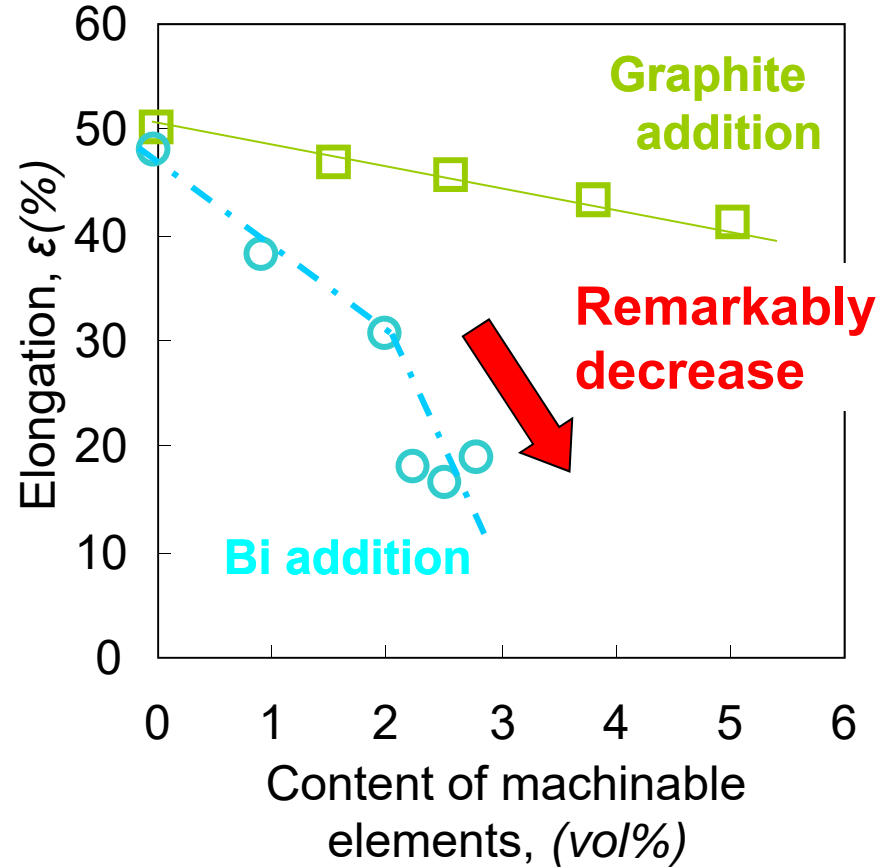
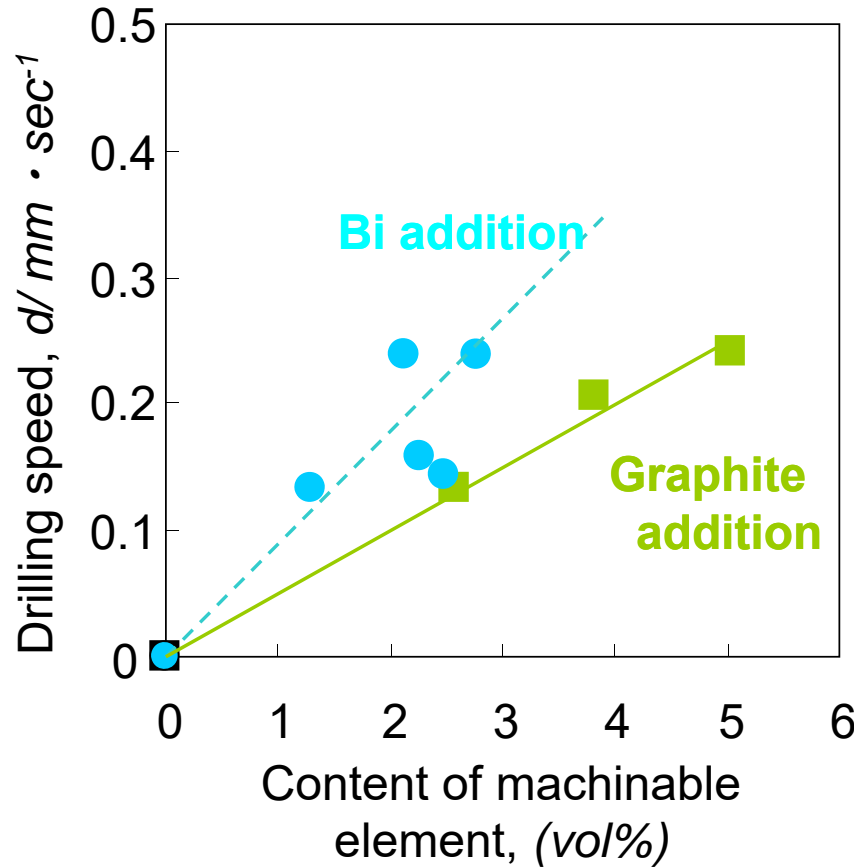
Bi existed in
the primary
particle
boundary

(a) Extruded SPSeD billet
of 2.2 mass% Bi brass

(b) Extruded SPSeD billet
of 2.62 mass% Bi brass

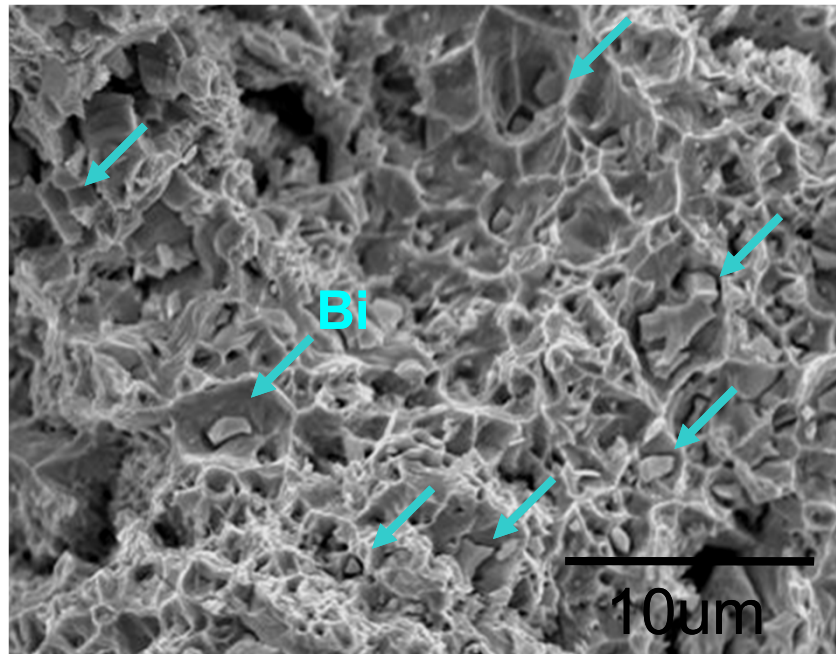
←→ Extruded direction

Bi添加黄銅粉末押出材の切削性と伸び

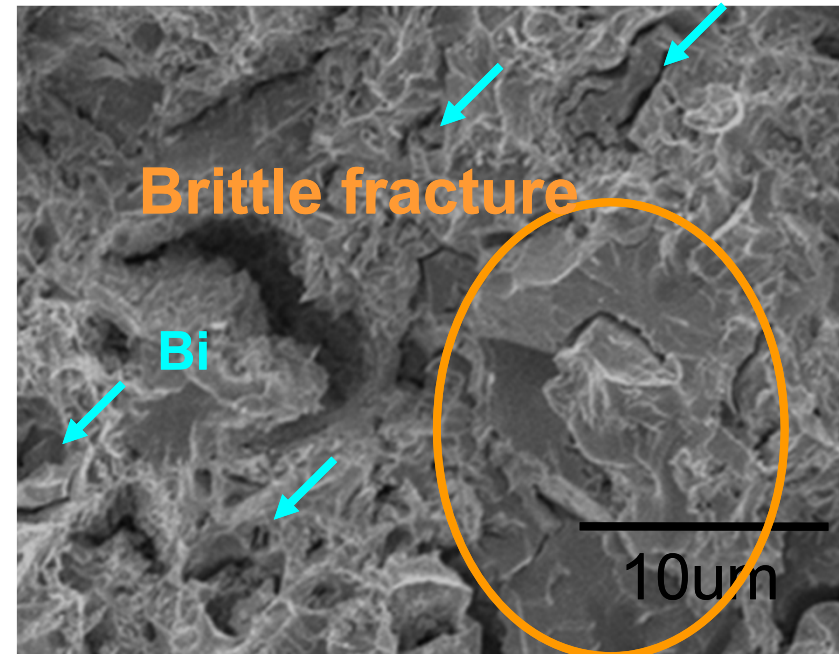


Bismuth { Machinability \Rightarrow More effective compared to Gr
 Ductility \Rightarrow Decrease

Bi添加黄銅粉末押出材の引張試験破断面観察結果



(a) Extruded SPSeD billet of 2.2 mass% Bi brass



(b) Extruded SPSeD billet of 2.62 mass% Bi brass

Brittle fracture

⇒ Influence of Bismuth at the primary particle boundary

Bi添加黄銅粉末と黒鉛粒子の混合粉末押出材作製指針

Balance of the machinability and suitable ductility

<Influence on the machinability >

Bismuth addition > Graphite addition

<Ductility>

Graphite addition ⇒ **Elongation slightly decreases**

Bi addition (appeared on powder surface)

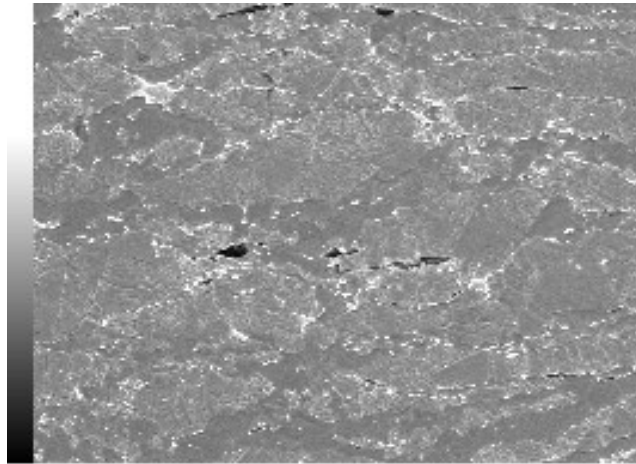
⇒ Elongation drastically decreases



Bismuth addition should be optimized for good balance of machinability and suitable ductility of extruded brass.

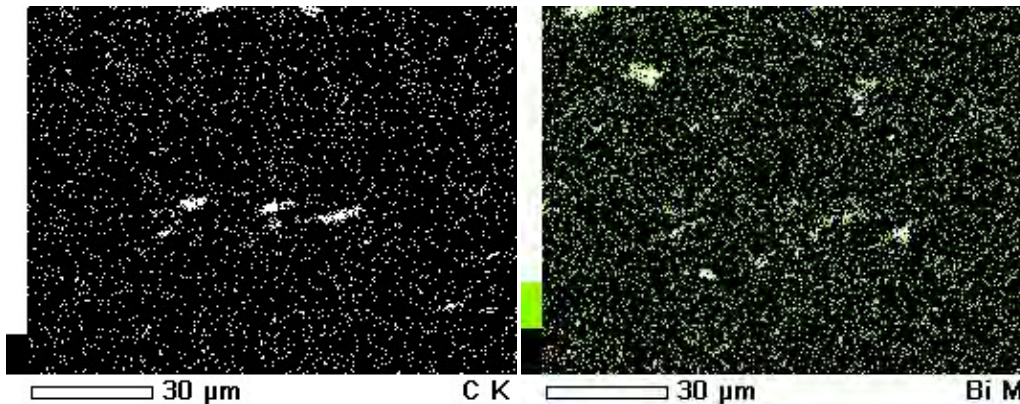
Graphite particles as machinable element are added in order to cancel the negative impact of bismuth on the ductility of extruded brass.

Bi添加黄銅粉末と黒鉛粒子の混合粉末押出材のSEM-EDS分析



30 μm

IMG1



30 μm

C K

30 μm

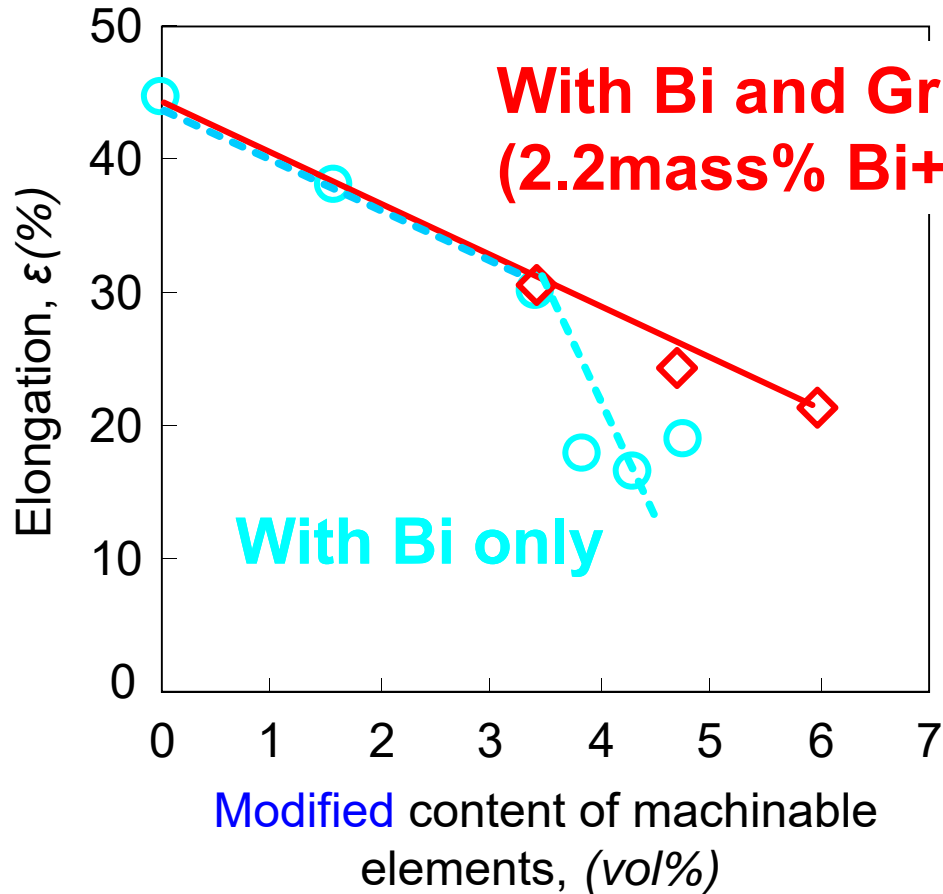
Bi M

**Extruded SPSed billet of the brass alloy with
2.2 mass% Bi and 0.5 mass% Gr**

←→ Extruded direction

- **Non segregated Bi**
(About 5μm Bi dispersed in the brass matrix)
- **Homogeneous dispersion of Gr in the brass alloy**
(No influence on the distribution of bismuth)

Bi添加黄銅粉末と黒鉛粒子の混合粉末押出材の延性

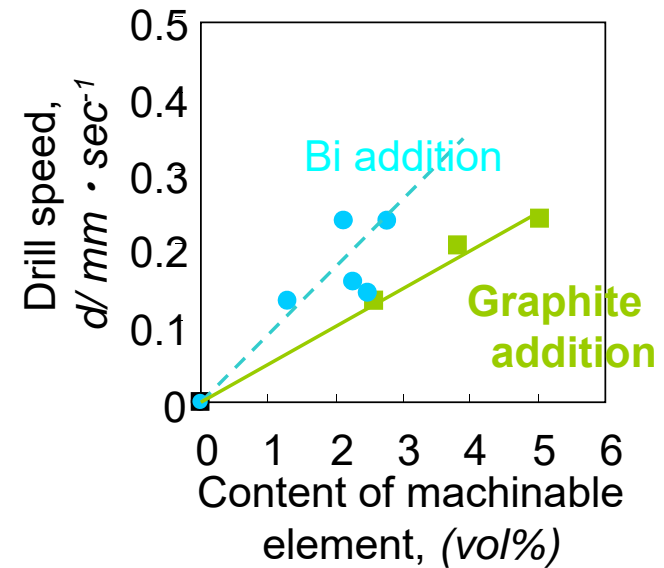


Addition of suitable Bi and Gr
 ⇒ **Keeping the ductility**

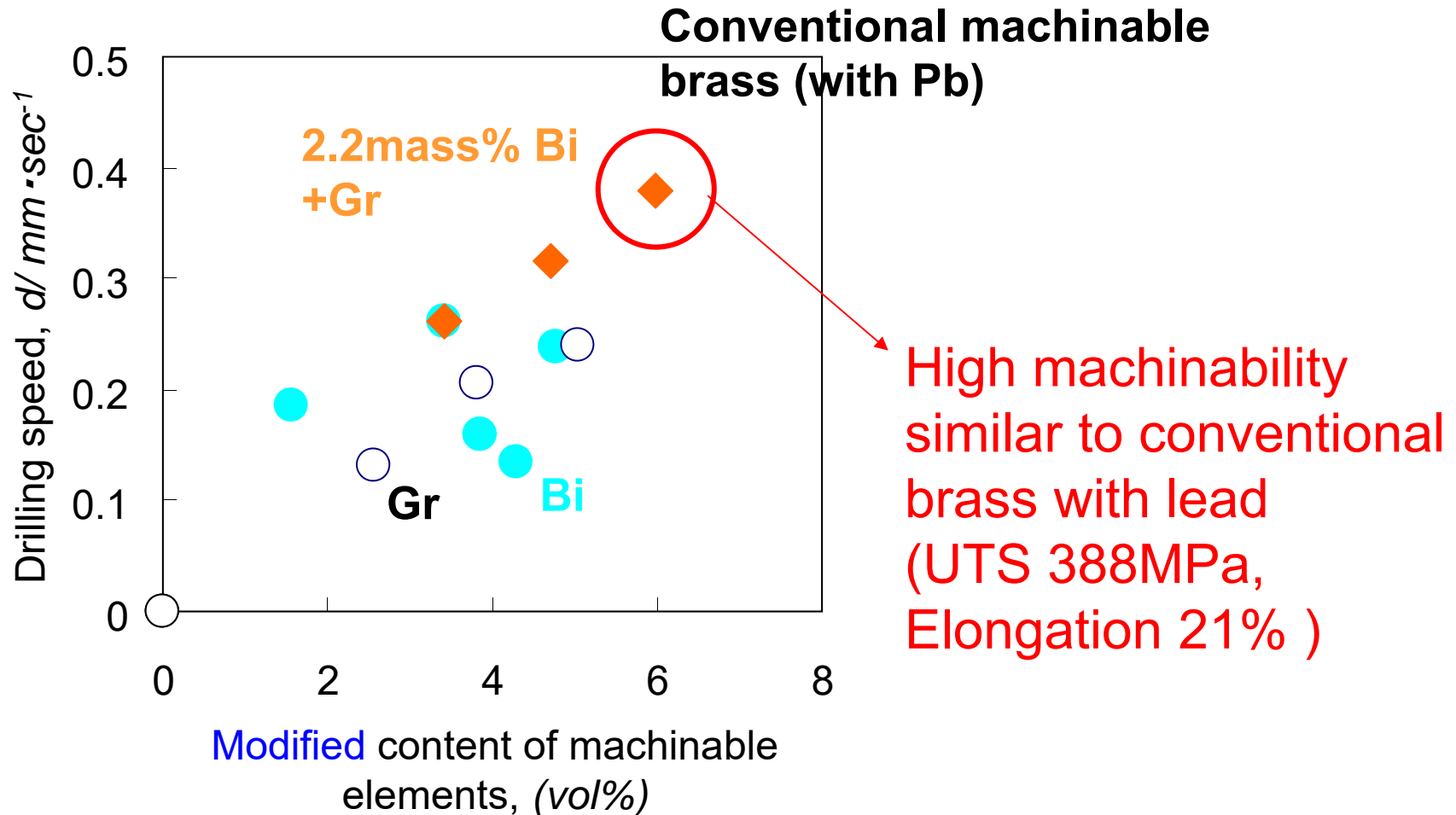
※ Calculation content of machining elements

Gr ⇒ machinability rate standard

Bi 1vol% ⇒ Gr 1.71vol% corresponded



Bi添加黄銅粉末と黒鉛粒子の混合粉末押出材の切削性



Bi添加黄銅粉末と黒鉛粒子の混合粉末押出材の切削性

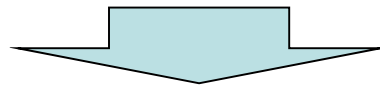
完全鉛フリー快削性黄銅合金創製のため、

急冷凝固Bi添加黄銅粉末

黒鉛粒子

を混合した粉末を用いた材料創製を試みた結果、Biと黒鉛粒子の複合添加によって、現行の快削性黄銅合金並みの切削性を保持した押出材を得た。また、Bi単独添加時のBiの体積割合に対する機械的性質の低下に比べて、黒鉛粒子の複合添加による機械的性質の低下率は低減できることを確認した。

黄銅との比重差がある黒鉛粒子の均一分散
固溶度の低いBi添加急冷凝固黄銅粉末を利用することでのBiの微細分散



粉末冶金法を利用することで、

延性・切削性のバランスの取れた完全鉛フリー快削性黄銅合金の作製可能