

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C22C 9/00 (2006.01)

C22C 1/05 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200580002589.8

[45] 授权公告日 2009 年 4 月 22 日

[11] 授权公告号 CN 100480409C

[22] 申请日 2005.1.13

[21] 申请号 200580002589.8

[30] 优先权

[32] 2004.1.15 [33] JP [31] 008205/2004

[86] 国际申请 PCT/JP2005/000302 2005.1.13

[87] 国际公布 WO2005/068671 日 2005.7.28

[85] 进入国家阶段日期 2006.7.17

[73] 专利权人 大丰工业株式会社

地址 日本爱知县

[72] 发明人 横田裕美 吉留大辅 小林弘明

河口弘之

[56] 参考文献

US2003/0008169A1 2003.1.9

US6303235B1 2001.10.16

JP2001-240925A 2001.9.4

GB2355016A 2001.4.11

审查员 王 涛

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 孙秀武 吴 娟

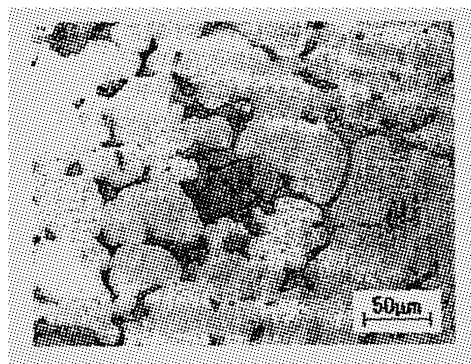
权利要求书 1 页 说明书 9 页 附图 2 页

[54] 发明名称

无铅铜合金滑动材料

[57] 摘要

Cu-Bi-硬物质基烧结合金的 Bi 和硬物质应该充分显示各自的性能。在含有 1-30% 的 Bi 和 0.1-10% 的平均颗粒直径为 10-50 μm 的硬物质颗粒的无 Pb 铜基烧结合金中, (1) Bi 相的平均颗粒直径比硬物质颗粒的小, 并且分散在 Cu 基质中, 或者基于所述硬物质颗粒的总数, 与所述 Bi 相的接触长度比为 50% 或以下的硬物质颗粒以 70% 或以上的比例存在, 其中所述接触长度比基于与所述 Bi 相接触的硬颗粒的总圆周长度。



1. 无 Pb 铜基烧结合金, 特征在于其组成包含 1-30 质量%的 Bi、0.1-10 质量%的平均颗粒直径为 10-50 μm 的硬物质颗粒、以及由 Cu 和不可避免的杂质组成的余量, 而且, 平均颗粒直径比硬物质颗粒小的 Bi 相分散在 Cu 基质中,

基于所述硬物质颗粒的总数, 与 Bi 相的接触长度比为 50%以下的硬颗粒以 70%以上的比例存在, 其中所述与 Bi 相的接触长度比是基于与所述 Bi 相接触的硬物质的总圆周长度。

2. 无 Pb 铜基烧结合金, 特征在于其组成包含 1-30 质量%的 Bi、由 1-15 质量%的 Sn、0.1-5 质量%的 Ni 和 0.5 质量%以下的 P 所组成的组中至少之一、0.1-10 质量%的平均颗粒直径为 10-50 μm 的硬物质颗粒、由 Cu 和不可避免的杂质组成的余量, 而且, 平均颗粒直径比硬物质颗粒小的 Bi 相分散在 Cu 基质中,

基于所述硬物质颗粒的总数, 与所述 Bi 相的接触长度比为 50%以下的硬物质颗粒以 70%以上的比例存在, 其中所述与 Bi 相的接触长度比是基于与所述 Bi 相接触的硬物质颗粒的总圆周长度。

3. 根据权利要求 1-2 任一项的无 Pb 铜基烧结合金, 其中所述硬物质颗粒是 Fe 化合物。

4. 根据权利要求 3 的无 Pb 铜基烧结合金, 其中所述 Fe 化合物是 Fe_2P 、 Fe_3P 、 FeB 、 Fe_2B 和 Fe_3B 。

无铅铜合金滑动材料

技术领域

本发明涉及铜基烧结合金。更具体而言，本发明涉及不含 Pb 但滑动性能得到改善的铜基烧结合金。

背景技术

Pb 通常被加到铜合金中用于滑动用途，在滑动过程中随着温度升高在滑动表面上发生膨胀和伸长。结果，由于 Pb 使滑动表面冷却并同时显示出优异的自润滑性能，因而咬粘 (seizure) 得到了防止。另外，由于 Pb 形成软分散相，所以它具有适应性 (conformability) 以及使外来物质嵌入 Pb 中的性质。

但是，Pb 容易被除了硫酸以外的酸腐蚀。当 Pb 在 Cu 合金中以粗颗粒形式存在时，轴承的承载能力下降。所以，专利文献 1 (日本已审专利公开 (kokoku) Hei 8-19945) 提出以可以用具体的计算公式表示的细颗粒形式分散 Pb。该等式可以如下理解。观察在 $0.1\text{mm}^2 (10^5\mu\text{m}^2)$ 视场中的 Pb 颗粒总数。将这些颗粒的平均面积比转换到一个颗粒上，该面积比为 0.1% 或更小。根据该公开文献的实施例，采用的是 Cu-Pb-Sn 预合金粉末 (pre-alloy powder)。另外，它报导了在更低烧结温度下得到了更细的 Pb 结构。所以，可以理解该文献中采用的技术是通过低温烧结抑制 Pb 的淀析和生长。

从专利文献 2 (日本已审专利公开 (kokoku) No.Hei 7-9046) 中可以了解，为了增强烧结铜合金的耐磨性，在所述烧结铜合金中加入碳化物比如 Cr_2C_3 、 Mo_2C 、WC、VC 和 NbC 作为硬物质。根据该公开文献，采用 V 型混合机混合平均颗粒直径为 $10\text{-}100\mu\text{m}$ 的铜合金粉末和平均颗粒直径为 $5\text{-}150\mu\text{m}$ 的硬物质粉末，随后压实和烧结。有关 Pb 存在于铜颗粒晶界中的描述 (第 4 栏，第 21-22 行) 和从平衡相图推导的知识并不矛盾，即，Pb 在固体 Cu 中几乎不溶。

专利文献 3 (日本未审专利公开 (kokai) No.Hei 10-330868) 描述了一种无 Pb 合金，它的滑动性质和 Cu-Pb 基烧结合金的等同。从该文献的附图中，可以清楚发现 Bi (合金) 相位于晶界三叉点处和靠近三

叉点的晶界处。

在专利文献 4 (日本专利 No.3421724) 中提出在 Pb 或 Bi 相中结合硬物质, 以防 Pb 或 Bi 从烧结铜合金中流出; Pb 或 Bi 相充当所述硬物质的缓冲层, 从而减轻了硬物质对相对轴的冲击; 分离的硬物质又被 Pb 或 Bi 相俘获, 从而减缓了磨损。在该专利中, 硬物质的存在是使其包裹在 Bi 相中。所以, Bi 相的尺寸比硬物质的大。

在专利文献 5 (日本未审专利公开 (kokai) No.2001-220630) 中, 公开了加入金属间化合物来增强 Cu-Bi (Pb) 基烧结合金的耐磨性; 其微观结构使得所述金属间化合物位于 Bi 或 Pb 相周围。在滑动过程中, 金属间化合物外凸, 而 Bi 或 Pb 相以及 Cu 基质在铜合金表面上下凹, 形成储油部分。结果, 滑动材料的抗咬粘性和抗疲劳性都得到改善。提出的烧结条件的例子是在 800-920℃ 下烧结大约 15 分钟。

专利文献 1: 日本已审专利公开 (kokoku) No.Hei 8-19945

专利文献 2: 日本已审专利公开 (kokoku) No.Hei 7-9046

专利文献 3: 日本未审专利公开 (kokai) No.Hei 10-330868

专利文献 4: 日本专利 No.3421724

专利文献 5: 日本未审专利公开 (kokai) No.2001-220630

专利文献 6: 日本未审专利公开 (kokai) No.2002-12902

发明内容

Pb 和 Bi 基本不溶于固体 Cu 合金的 Cu 基质。另外, Pb 或 Bi 都不形成金属间化合物。Pb 和 Bi 因此形成和 Cu 基质不同的相。这种微观结构和性质被用来实现铜合金对于滑动应用的适应性。另一方面, Pb 和 Bi 相是低强度部分, 因此导致抗疲劳性下降。结果, 在专利文献 1 中提出的低温烧结使 Pb 相细化, 因此有效减少了上述缺陷。但是, 抑制 Pb 生长所需的低温会不利地降低铜合金颗粒的结合强度。

在专利文献 3、4 和 5 中提出的 Cu-Bi 基合金中的 Bi 相, 导致当合金在高温或者劣化油中使用时出现渗出或腐蚀。结果, Bi 含量下降到低于所添加量的水平, 从而使滑动性能下降。另外, Bi 可能溶出进入到润滑油中。但是, 当 Bi 处于细分散状态时, 每个 Bi 相的体积如此之小以至于渗出、腐蚀和 Bi 量的下降都可以得到抑制。Bi 的细分散和铜合金的烧结性质具有彼此对立关系。

在专利文献 4 和专利文献 5 中提出的含 Bi 的 Cu 基合金的烧结过程中, Bi 相变成液体相, Cu 基质的组分很容易扩散到 Bi 相中并在该处形成金属间化合物。所以, 该金属间化合物通常存在于 Bi 相和 Cu 基质的边界处。相应地, Cu 基质对金属间化合物的保持效果差。由于常规烧结不能获得所需的微观结果, 所以进行长时间烧结以获得专利文献 5 中的所需结构。应该理解: 由于长时间烧结, Bi 相的尺寸变得比专利文献 4 的图 2 所示的硬颗粒大; 而且, 下述硬颗粒的存在比几乎是 100%。另外, 专利文献 5 的图 1 示出了下述的高“硬物质接触比”。这种 Bi 相是 Cu-Bi 基烧结合金的抗疲劳性和抗腐蚀性下降的原因。

如上所述, 在传统 Cu-Bi 基合金中, 适应性、抗疲劳性和抗腐蚀性不能高水平兼容。考虑上述观点而提出的本发明的第一方面涉及无 Pb 铜基烧结合金, 特征在于其组成包含 1-30 质量%的 Bi、0.1-10 质量%的平均颗粒直径为 10-50 μm 的硬物质颗粒, 以及由 Cu 和不可避免的杂质组成的余量, 而且, 平均颗粒直径比硬物质颗粒小的 Bi 相分散在 Cu 基质中。考虑上述观点而提出的本发明的第二方面涉及无 Pb 铜基烧结合金, 特征在于其组成包含 1-30 质量%的 Bi 和 0.1-10 质量%的平均颗粒直径为 10-50 μm 的硬物质颗粒, 以及由 Cu 和不可避免的杂质组成的余量, 而且, 基于所述硬物质颗粒的总数, 与 Bi 相的接触长度比为 50%或以下(基于该硬颗粒与所述 Bi 相接触的总圆周长度)的硬颗粒以 70%或以上的比例存在。

附图简述

[图 1]示出了本发明某实施例的烧结铜合金的微观结构(200 倍)的照片。

[图 2]示出了本发明该实施例的烧结铜合金的微观结构(500 倍)的照片。

[图 3]示出了本发明某对比实施例的烧结铜合金的微观结构(200 倍)的照片。

[图 4]示出了本发明该对比实施例的烧结铜合金的微观结构(500 倍)的照片。

在图 1 和图 2 中分别给出了本发明实施例 No.4 在 200 倍和 500 倍的微观照片。同样, 在图 3 和图 4 中分别给出了本发明对比实施例 No.3

在 200 倍和 500 倍的微观照片。显而易见，在前面的图 1 和图 2 中，硬物质和 Bi 相的接触比小，而在后面的图 3 和 4 中硬物质和 Bi 相的接触比大。

下面将详细描述本发明。

(1) 合金组成

当根据本发明的 Cu-Bi 基烧结合金的 Bi 含量小于 1 质量%时，抗咬粘性差。另一方面，当 Bi 含量高于 30 质量%时，强度低，抗疲劳性差。所以，Bi 含量为 1-30 质量%，优选 1-15 质量%。

在本发明中，硬物质颗粒可以是在专利文献 2 中提出的那些，但优选是这种 Fe 基化合物，比如 Fe_2P 、 Fe_3P 、 FeB 、 Fe_2B 和 Fe_3B ，其在铜合金中烧结良好。由于 Fe 基化合物对 Bi 的润湿性低而相对 Cu 的润湿性高，所以 Bi 相和硬颗粒的接触比低得使硬颗粒容易被 Cu 基质固定。这样使得硬颗粒难以分离，进而使硬颗粒难以断裂。所以，上述由于硬颗粒的分离和断裂导致的耐磨性和抗咬粘性的下降可以得到抑制。当硬物质的含量小于 0.1 质量%时，抗咬粘性和耐磨性差。另一方面，当硬物质的含量超过 10 质量%，强度低，而且不仅抗疲劳性差，相对材料也被硬物质磨损，烧结性质也下降。硬物质的优选含量是 1-5 质量%。

上述组成的余量是不可避免的杂质和 Cu。杂质是常见杂质。其中，Pb 也处于杂质水平。

需要时，可以在铜合金中加入添加剂元素。例如，可以加入 0.5 质量%或以下的 P，以降低 Cu 熔点和增强烧结性质。当 P 含量超过 0.5 质量%，铜合金变脆。可以加入 1-15 质量%的 Sn 来增强强度和抗疲劳性。当 Sn 含量低于 1 质量%时，对强化而言仅仅略微有效。另一方面，当 Sn 含量超过 15 质量%时，容易形成金属间化合物，合金变脆。另外，可以加入 0.1-5 质量%的 Ni 来提高强度和抗疲劳性。当 Ni 含量低于 0.1 质量%时，Ni 在强化上仅仅略微有效。另一方面，当 Ni 含量超过 5 质量%时，容易形成金属间化合物，合金变脆。这些元素在 Cu 中合金化，构成铜合金的基质。

另外，固体润滑剂比如 MoS_2 和石墨可以以 5 质量%或以下的量加入，作为铜合金的络合组分。

合金的微观结构

在所述本发明的第一和第二方面中，硬物质颗粒的平均颗粒直径是 $10\text{-}50\mu\text{m}$ 。当平均颗粒直径小于 $10\mu\text{m}$ 时，硬物质对于耐磨性仅仅略微有效。另一方面，当平均颗粒直径超过 $50\mu\text{m}$ 时，烧结铜合金的强度下降。硬物质颗粒的优选平均颗粒直径为 $15\text{-}30\mu\text{m}$ 。

本发明合金的微观结构使得在铜合金的烧结过程中，将 Bi 相的流动压制到尽可能低的程度，这种流动导致在硬物质颗粒和 Bi 相之间发生接触。

上述结论在本发明的第一方面中具体化为 $D_{\text{Bi}} < D_{\text{H}}$ ，其中 D_{Bi} 是 Bi 相的平均颗粒直径，与 Bi 相的圆周等效，而 D_{H} 是添加的硬物质的平均颗粒直径。

在所述本发明的第二方面中，与硬物质颗粒接触的 Bi 相具体如下所述。基于与所述 Bi 相接触的硬物质颗粒的总圆周长度，所述硬物质颗粒与 Bi 相的接触长度比是 70% 或以下。接触长度为 50% 或以下的硬物质颗粒占总硬物质颗粒的比值是 70% 或以上。“基于与所述 Bi 相接触的硬物质颗粒的总圆周长度，所述硬物质颗粒与 Bi 相的接触长度比”称作“硬物质接触比”。当硬物质接触比为 100% 时，一个或多个硬物质颗粒在该一个或多个硬颗粒的全部外周处与具体的一个 Bi 相接触。这很容易表明所述硬物质颗粒被所述 Bi 相包围。另一方面，当硬物质接触比小于 100% 但不是 0 时，硬物质颗粒必需有突出到 Bi 相以外的部分，而且该部分和 Cu 合金接触。在本发明中，硬物质接触比是 50% 或以下，从而将硬颗粒和 Bi 相之间的接触降到尽可能的小，因而充分显示硬颗粒和 Bi 相的各自性质。

接下来，硬物质接触比为 50% 或以下的硬颗粒相对于硬颗粒总数的数量比称作“硬物质的存在比”。当硬物质的存在比为 100% 时，所有硬物质颗粒的硬物质接触比为 50% 或以下。另一方面，当硬物质的存在比为 0% 时，所有的硬颗粒的硬物质接触比大于 50%。在本发明中，硬物质的存在比限定为 70% 或以上，因为互相之间略微接触的硬颗粒和 Bi 相相对增加了，从而充分显示其各自性质。

为了实现上述烧结方法，Cu-Bi 预合金雾化粉末或者 Cu（合金）雾化物与 Cu-Bi 合金粉末的混合物优选通过在该烧结温度保持 2 分钟或以下进行短时间烧结。这种短时间烧结可以通过本申请人在专利文

献 6 (日本未审专利公开 (kokai) No.2002-12902) 中提出的高频烧结实现。

(3) 合金性质

一般而言, 在本发明的铜基烧结合金中, Bi 相显示出适应性。硬物质颗粒被 Cu 基质牢固固定, 难以和 Cu 基质分离。因此, 耐磨性和抗咬粘性提高, 强度和抗疲劳性增加。

(a) 由于 Bi 相细分散在整个烧结合金中, 所以材料主体在抗疲劳性、耐腐蚀性和强度上的性质得到改善。

(b) 由于大多数硬物质颗粒被 Cu 或铜合金基质固定, 所以该材料在滑动表面上显示出耐磨性得到改善。

(c) 尽管没有 Pb, 但由于在滑动表面上存在着 Bi 相, 所以适应性提高。

(d) 细分散的 Bi 相提高了非粘连性和抗咬粘性。

下面参见实施例表述本发明。

具体实施方式

混合组成如表 1 所示的 Cu-Bi 预合金粉末 (颗粒直径 - 150 μ m 或以下, 雾化粉末) 和硬颗粒粉末 (平均颗粒直径示于表 1 中), 并在钢板上喷射大约 1mm 的厚度。在氢还原性保护气氛中于 750-1000 $^{\circ}$ C 初步烧结 20-1800 秒。随后, 进行轧制, 然后在和初步烧结相同的条件下进行二次烧结, 获得烧结制品。将这些制品用作测试样品。为了促进 Bi 相的扩散并因而制备本发明范围之外的对比试样, 采用了烧结时间范围内的长时间的烧结条件。

抗咬粘性的测试方法

用纸张研磨上述方法制备的铜合金表面, 得到 1.0 μ m 或以下的表面粗糙度 (10 个点的平均粗糙度)。将钢球对接在如此制备的试样材料上, 使该钢球在载荷下沿着一个方向滑动。观察滑动后的钢球, 测量粘在钢球上的 Cu 合金面积。由于容易粘连的材料的抗咬粘性差, 所以粘连表面小表明耐咬粘性得以改善。

测试机: 粘-滑测试机

载荷: 500g

轴材料: SUJ2

润滑油: 无

温度：从室温逐步上升到 200℃

耐腐蚀性

测试材料的表面精加工到 1.0μm 的粗糙度，测试材料浸入油中。
测量浸没前后的重量变化。重量变化越小，耐腐蚀性越好。

油种类：劣化的 ATF

油温度：180℃

时间：24h

抗疲劳性

疲劳强度和拉伸强度具有密切的相互关系。拉伸强度越高，抗疲劳性越高。根据 JIS 基准的拉伸测试机测量材料强度（拉伸强度），并将拉伸强度用作疲劳强度的可替换性质。

表 1 给出了硬物质存在比和上述性质的测试结果。

表1

	Bi 量 (质量%)	与Bi相圆周 等效的直径 (μm)	硬物质量 (质量%)			硬物质的 平均颗粒 直径 μm	硬特质存在比 %	抗咬粘性 粘连面积 μm^2	耐疲劳性 材料强度 MPa	耐腐蚀性 重量下降 mg/cm^2
			Fe_3P	Fe_2P	FeB					
实施例	1	3	5	2	1	15	89	12	264	0
	2	5	5	3	2	25	94	15	257	0.3
	3	5	8	4	-	25	91	11	262	0.2
	4	10	7	2	1	15	92	12	252	0.3
	5	10	12	4	-	25	86	8	230	0.2
	6	10	14	4	1	25	89	8	225	0.2
	7	10	18	-	-	24	84	6	220	0.2
	8	15	8	2	-	15	93	0	238	0.4
	9	15	17	2	3	25	91	0	214	0.3
	10	15	14	-	-	24	92	0	228	0.3
	11	15	13	-	3	25	91	0	232	0.3
	12	20	22	3	2	25	88	0	198	0.3
	13	20	28	7	3	32	86	0	176	0.5
对比实施例	1	0	0	-	-	-	-	100	348	0
	2	5	31	5	-	25	55	12	184	1.3
	3	10	52	3	-	25	32	25	175	1.6
	4	10	105	3	2	25	18	50	152	2.2
	5	15	68	2	1	25	25	50	145	3.4
	6	20	127	5	-	25	12	50	123	5.3

从表 1 可以清楚发现，本发明的实施例综合性地改善了抗咬粘性、抗疲劳性和耐腐蚀性。

产业实用性

本发明的烧结铜合金可用于各种轴承，例如 AT（自动传动装置）套筒和活塞销套筒。通过本发明实现的高水平的适应性、耐磨性、耐咬粘性和抗疲劳性对于这些应用而言可以有效使用。

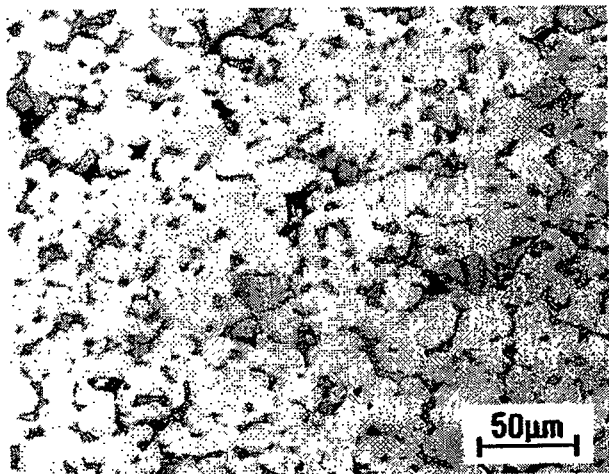
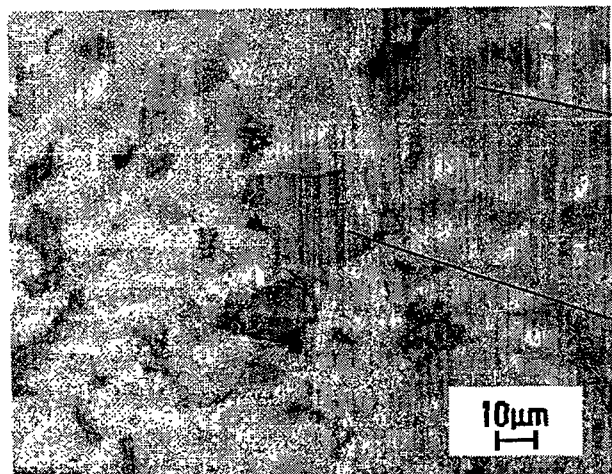


图 1



Bi
硬物质(Fe3P)

图 2

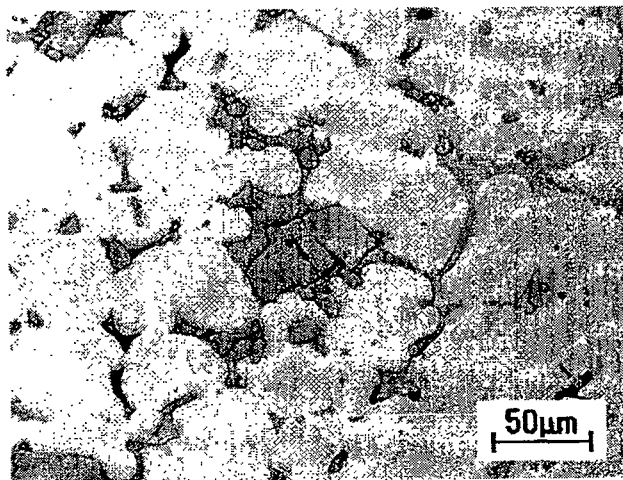


图 3

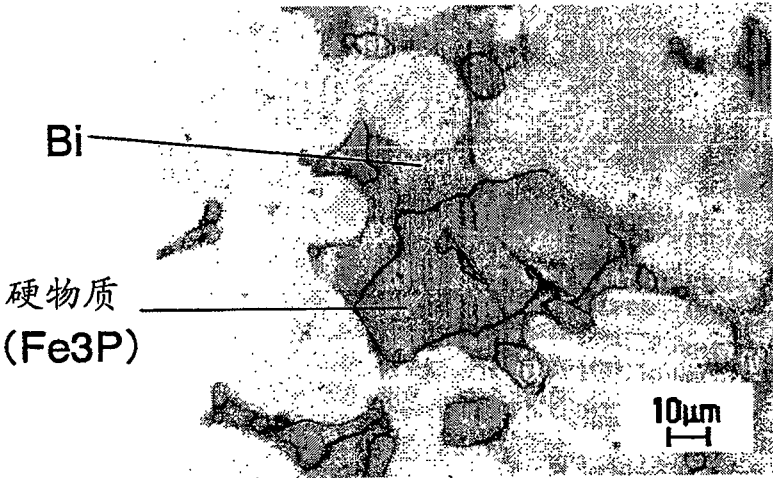


图 4