

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5861184号  
(P5861184)

(45) 発行日 平成28年2月16日(2016.2.16)

(24) 登録日 平成28年1月8日(2016.1.8)

(51) Int.Cl.	F 1
C25D 7/10	(2006.01)
C22C 9/01	(2006.01)
C22C 9/02	(2006.01)
C22C 9/04	(2006.01)
C22C 9/05	(2006.01)
C25D	7/10
C22C	9/01
C22C	9/02
C22C	9/04
C22C	9/05

請求項の数 28 (全 18 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2013-504060 (P2013-504060)
(86) (22) 出願日	平成23年4月14日 (2011.4.14)
(65) 公表番号	特表2013-534963 (P2013-534963A)
(43) 公表日	平成25年9月9日 (2013.9.9)
(86) 國際出願番号	PCT/AT2011/000185
(87) 國際公開番号	W02011/127513
(87) 國際公開日	平成23年10月20日 (2011.10.20)
審査請求日	平成26年4月11日 (2014.4.11)
(31) 優先権主張番号	A602/2010
(32) 優先日	平成22年4月15日 (2010.4.15)
(33) 優先権主張國	オーストリア(AT)

(73) 特許権者	315015564 ミバ・グライトラーガー・オーストリア・ ゲゼルシャフト・ミト・ペシュレンクテル ・ハフツング オーストリア国、4663 ラーキルヒエ ン、ドクトル・ミッターバウアーストラ ーゼ、3
(74) 代理人	100099759 弁理士 青木 篤
(74) 代理人	100077517 弁理士 石田 敏
(74) 代理人	100087413 弁理士 古賀 哲次
(74) 代理人	100093665 弁理士 蟹谷 厚志

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】アンチフレッティング層を有する多層ラジアル軸受

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

支持される要素に向かい合う前面(4)および前面と反対の裏面(6)を有する多層ラジアル軸受(1)であり、支持層(2)、前面(4)に配置される減摩耗層(3)および裏面(6)に配置されるアンチフレッティング層(5)からなり、アンチフレッティング層(5)は銅混合結晶粒を有する銅系合金から構成され、ここでアンチフレッティング層(5)の銅系合金は、アルミニウム、インジウム、ケイ素、ゲルマニウム、アンチモンの群からの合金元素を有する2元合金により、またはアルミニウム、亜鉛、インジウム、ケイ素、ゲルマニウム、スズ、アンチモンの群からの合金元素、およびその群および/またはニッケル、コバルト、鉄、マンガン、ビスマス、鉛、銀、リン、必要ならば製造に由来する不可避不純物からなる付加群から選ばれる少なくともさらに1つの元素、を含む少なくとも3元合金により、形成され、ここでこれらの合金元素の合計は少なくとも1wt%、最大30wt%であり、

銅系合金が鉄、ニッケル、鉛、および亜鉛の少なくとも1つを含む場合において、銅系合金における鉄の割合は、0.2wt%~5wt%であり、銅系合金における鉄の割合は、0.5wt%~5wt%であり、銅系合金における鉛の割合は、1wt%~25wt%であり、ならびに銅系合金における亜鉛の割合は、0.5wt%~25wt%である。

多層ラジアル軸受(1)。

## 【請求項 2】

10

20

銅系合金におけるスズの割合は、5 w t % ~ 2 5 w t %である請求項 1 に記載の多層ラジアル軸受(1)。

**【請求項 3】**

銅系合金におけるアルミニウムの割合は、2 w t % ~ 1 0 w t %である請求項 1 または 2 に記載の多層ラジアル軸受(1)。

**【請求項 4】**

銅系合金におけるケイ素の割合は、2 w t % ~ 1 2 w t %である請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の多層ラジアル軸受(1)。

**【請求項 5】**

銅系合金におけるゲルマニウムの割合は、3 w t % ~ 1 5 w t %である請求項 1 ~ 4 の 10 いずれか 1 項に記載の多層ラジアル軸受(1)。

**【請求項 6】**

銅系合金におけるインジウムの割合は、0 . 2 w t % ~ 2 0 w t %である請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の多層ラジアル軸受(1)。

**【請求項 7】**

銅系合金における亜鉛の割合は、1 w t % ~ 5 w t %である請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の多層ラジアル軸受(1)。

**【請求項 8】**

銅系合金におけるマンガンの割合は、0 . 2 w t % ~ 5 w t %である請求項 1 ~ 7 の 20 いずれか 1 項に記載の多層ラジアル軸受(1)。

**【請求項 9】**

銅系合金における鉄の割合は、0 . 2 w t % ~ 2 w t %である請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の多層ラジアル軸受(1)。

**【請求項 10】**

銅系合金におけるニッケルの割合は、1 w t % ~ 3 w t %である請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の多層ラジアル軸受(1)。

**【請求項 11】**

銅系合金におけるコバルトの割合は、0 . 2 w t % ~ 8 w t %である請求項 1 ~ 10 の 30 いずれか 1 項に記載の多層ラジアル軸受(1)。

**【請求項 12】**

銅系合金におけるビスマスの割合は、1 w t % ~ 2 5 w t %である請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の多層ラジアル軸受(1)。

**【請求項 13】**

銅系合金における鉛の割合は、2 w t % ~ 1 5 w t %である請求項 1 ~ 12 のいずれか 1 項に記載の多層ラジアル軸受(1)。

**【請求項 14】**

銅系合金における銀の割合は、1 w t % ~ 2 0 w t %である請求項 1 ~ 13 のいずれか 1 項に記載の多層ラジアル軸受(1)。

**【請求項 15】**

銅系合金におけるアンチモンの割合は、0 . 2 w t % ~ 1 5 w t %である請求項 1 ~ 1 4 の 40 いずれか 1 項に記載の多層ラジアル軸受(1)。

**【請求項 16】**

リンの割合は、0 . 0 5 w t % ~ 0 . 3 w t %、または Mn , Fe , Ni および Co の合計合金量がこの値 0 . 0 5 w t % ~ 0 . 3 w t % の 0 . 2 w t % を超える請求項 1 ~ 1 5 のいずれか 1 項に記載の多層ラジアル軸受(1)。

**【請求項 17】**

合金がセレンを含み、セレンの割合が最大 0 . 1 w t %である請求項 1 ~ 1 6 のいずれか 1 項に記載の多層ラジアル軸受(1)。

**【請求項 18】**

マンガン、ニッケルおよびコバルトの合計量が最大 1 0 w t %である請求項 1 ~ 1 7 の 50

いずれか1項に記載の多層ラジアル軸受(1)。

【請求項19】

銅系合金が、希土金属、クロム、ジルコニウム、チタンおよびベリリウムからなる第3群からの、さらにもう1つの元素を合計量0.001wt%~0.5wt%で含む請求項1~18のいずれか1項に記載の多層ラジアル軸受(1)。

【請求項20】

銅系合金において、ケイ素、ゲルマニウム、インジウム、亜鉛、ニッケル、コバルト、ビスマス、鉛およびアンチモンの1つまたはそれより多い元素の合計含有量は、0.2wt%~20wt%である請求項1~19のいずれか1項に記載の多層ラジアル軸受(1)。

10

【請求項21】

アンチフレッチング層5は2μm~100μmの層厚さを有する請求項1~20のいずれか1項に記載の多層ラジアル軸受(1)。

【請求項22】

アンチフレッチング層5は、3ポンド(約1.35kg)の試験荷重について、HV200~HV500のビックース微小硬さを有する請求項1~21のいずれか1項に記載の多層ラジアル軸受(1)。

【請求項23】

銅混合結晶粒は、5nmより大きい粒径を有する請求項1~22のいずれか1項に記載の多層ラジアル軸受(1)。

20

【請求項24】

アンチフレッチング層5は、実質的に金属間相を有しないで、XRD測定において銅結晶格子を有する混合結晶にみえる請求項1~23のいずれか1項に記載の多層ラジアル軸受(1)。

【請求項25】

アンチフレッチング層5は、0.3630nm~0.3750nmの格子定数有する銅混合結晶で製造される請求項24に記載の多層ラジアル軸受(1)。

【請求項26】

アンチフレッチング層5は、支持層2の、または支持層2とアンチフレッチング層5の間に配置され得る中間層の粗さRzの少なくとも50%、そして最大1000%、の層厚さを有する請求項1~25のいずれか1項に記載の多層ラジアル軸受(1)。

30

【請求項27】

アンチフレッチング層5は、アンチフレッチング層5より軟らかいコーティングを有する請求項1~26のいずれか1項に記載の多層ラジアル軸受(1)。

【請求項28】

コーティングは、スズ、鉛、ビスマス、ポリマー系減摩塗料を含む群から選ばれる材料で製造される請求項27に記載の多層ラジアル軸受(1)。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

40

本発明は、支持される要素に向かい合う前面および前面と反対の裏面を有する多層ラジアル軸受に関し、支持層、前面に配置される減摩耗層および裏面に配置されるアンチフレッチング層からなり、アンチフレッチング層は銅混合結晶粒を有する銅系合金から構成される。

【背景技術】

【0002】

アンチフレッチング層を有するラジアル軸受の裏面コーティングは、従来技術によりすでに知られている。このコーティングにより摩擦溶接または摩擦腐食ならびにそれによるラジアル軸受の焼け付き(seizing)が、元素の望ましくない相対運動の結果として軸受ハウジングにおいて避けられる。摩擦腐食は、摩擦疲労破壊を導くことが多い。摩擦腐

50

食は、材料の組み合わせ (pairing) によっても決定される。硬表面層を有する硬材料または成分は、もっと焼き付きを生じやすい軟材料よりも摩擦腐食により摩耗する傾向が大きい。後者の場合において、相対運動は妨げられ、損傷も生じる。

#### 【0003】

この課題に取り掛かるために、多くの異なる材料が、アンチフレッティング層の製造のために、すでに従来技術において記述されてきた。本出願人のA T 5 0 6 6 4 1 A 1は、この用途のために銀合金を記述する。同一出願人のA T 3 9 9 5 4 4 Bにより、S n 合金から製造された腐食支持層が知られている。アンチフレッティング層のためのN i , C r またはC o 合金がG B 2 3 1 5 3 0 1 A 1で知られている。W O 0 2 / 4 8 5 6 3 A 1によれば、スズ青銅がアンチフレッティング層として使用される。スズ10%~15%の割合で鋼鉄上にアンチフレッティング層として電流により堆積された銅 - スズ合金がG B 5 5 6 , 2 4 8 A およびG B 5 5 4 , 3 5 5 A で知られている。10

#### 【発明の概要】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0004】

本発明における課題は、改良された多層ラジアル軸受、特に銅に基づく、改良されたアンチフレッティング層を提供することである。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0005】

本発明は、前述の多層ラジアル軸受により達成され、そこではアンチフレッティング層の銅系金属は、アルミニウム、亜鉛、インジウム、ケイ素、ゲルマニウム、アンチモン、からなる群から選ばれる合金元素；またはアルミニウム、亜鉛、インジウム、ケイ素、ゲルマニウム、スズ、アンチモンからなる群から選ばれる合金元素にこの群および/またはニッケル、コバルト、鉄、マンガン、ビスマス、鉛、銀、リン、および製造に由来する不可避不純物からなる第2群から選ばれる少なくともさらに1つの元素、を含み、ここでこれらの合金元素の合計は少なくとも1wt%、最大30wt%である。20

#### 【0006】

改良された特性を有するアンチフレッティング層の探索において、出願人は、既述の銀合金層に加えて、たとえばスズのような、少なくとも1つの合金元素を含む銅系合金を試験し、そしてこれらの銅系合金の多くがもっと良好な摩耗特性および/またはもっと大きな疲労強度を有し、各場合において腐食による損傷からの保護を他よりも改良したことを驚くべきことに確証し、それにより軸受は、特に高応力軸受に使用され得る。この理由は、二元合金を形成するためにアルミニウム、亜鉛、インジウム、ケイ素、ゲルマニウム、セレン、アンチモンからなる群からの合金元素；または少なくとも3元合金系を形成するためにアルミニウム、亜鉛、インジウム、ケイ素、ゲルマニウム、スズ、アンチモンからなる群から選ばれる合金元素およびこの群および/またはニッケル、コバルト、鉄、マンガン、ビスマス、鉛、銀、リン、らなる第2群から選ばれる少なくともさらに1つの元素、を添加することである。30

#### 【0007】

特に、アンチフレッティング層の強度はケイ素により改良される。

#### 【0008】

アンチフレッティング層の耐腐食性は、亜鉛、ニッケルおよびコバルトにより改良される。アンチフレッティング層の冷間成形能も亜鉛により改良される。

#### 【0009】

銅混合結晶相に加えてアンチフレッティング層の減摩性を改良するために、滑ることができる軟層がマトリックス内に供給され得、それは特に、鉛、ビスマス、銀、またはM o S<sub>2</sub>、グラファイト、W S<sub>2</sub>等のような、少なくとも1つの固体潤滑剤により形成される。

#### 【0010】

ゲルマニウム、インジウムおよびアンチモンは、ラジアル軸受を配置するハウジングに対するアンチフレッティング層の適応性および/または耐腐食性を改良する。50

## 【0011】

アルミニウム、亜鉛、インジウム、ケイ素、ゲルマニウム、セレンおよびアンチモンにより、鋼鉄と溶接する銅材料の傾向も低減される。コーティング材料中のハウジング材料およびその逆の相互溶解度は、材料の移動を減少させ、そして置換混合結晶を形成することにより、耐腐食性ならびに摩耗および疲労への機械的耐性を改良し、そこでは合金の相手により、薄い接着酸化物層および/または表面を互いにオイル添加剤とともに分離する反応相、の形成が促進される、と出願人は推測する。

## 【0012】

これらの元素を組み合わせることにより、コーティングの特性が各用途に特異的に調節され、適合され得る。

10

## 【0013】

特定の含有量では、効果が小さすぎ、ある値を超えると、特に合計30wt%を超えると、大量の硬く、脆い金属間相が形成され、アンチフレッティング層に負の影響を与えることが観察された。

## 【0014】

したがって、たとえば1wt%～25wt%のZn、または1wt%～20wt%のインジウムを添加されたCu-SnまたはCu-Ge合金は、特にイオウ含有オイル添加剤の腐食にかなり低い感受性を有する。

## 【0015】

Cu-Al合金は、0.2wt%～15wt%のアンチモン添加により、はるかに大きい耐摩耗性となる。合金元素の一部は、微細に分散されたAlSb硬相として堆積されるからである。

20

## 【0016】

ニッケルおよび/またはコバルトとの合金化により、コーティングの機械的強度および耐腐食性は、大いに増大され得る。特に、成形性もニッケルにより改良され得る。不都合にも、これらの元素により、ハウジングと溶接する傾向は増大する。この効果は含有量が5wt%、特に10wt%を超えると観察された。

## 【0017】

リンとの組み合わせにおいて、Me3PおよびMe2P相が形成され、ここでMeはマンガン、鉄、ニッケル、コバルトの上記群からの金属を示す。マトリックス中に微細に分布された硬い相は腐食防止性を有意に改良する。各金属は、その相に結合されるので、ハウジング材料と溶接する傾向への負の影響が減少され、硬い相の正の影響により大部分克服され、それにより強度は微細に分散された堆積物によりほとんど維持される。

30

## 【0018】

鉛、ビスマスおよび銀の群からの1つまたはそれより多い元素を合金化することにより、またはグラファイト、MoS<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub>のような固体潤滑剤を添加することにより、さらなる相が構造に添加され、特に良好な減摩特性を有する。このように、腐食損傷はさらに減少され得、または操作条件下の損傷が減少され得る（軸受金属の緊急操業と比較し得る）。

## 【0019】

鉛、ビスマスおよび固体潤滑剤は、特に軟材料であり、潜在的にコーティングの応力に対する耐性を弱くするので、その含有量は上限を有することになる。

40

## 【0020】

銀は、多くの、特にイオウを含有する、オイル添加剤により非常に影響される。この望ましくない効果は、特に含有量20wt%超で明瞭である。

## 【0021】

次の態様における好適な範囲の詳細は、上記の上方を考慮に入れて考慮されるべきである。

1つの態様において、スズ含有量は、5wt%～25wt%、好ましくは8wt%～19wt%、特に10wt%～16wt%、である。このように、アンチフレッティング層の

50

硬さは増加し、それにより、一方において「焼き付き」の傾向は低下し、他方において耐摩耗性はさらに増大する。25%を超えると、著しく、金属間相が形成されるが、非常に脆く、それにより耐摩耗性はさらに低下する。5%未満では、わずかな改良がみられるが、所望の改良をもたらすものではない。

#### 【0022】

特に、もっと良好な摩耗特性に関する上記効果は、もっと大きな疲労強度および/または腐食損傷からのもっと良好な保護が、次の条件の少なくとも1つが当たるときに生じる。

#### 【0023】

- 銅系合金中のアルミニウムの量が2wt%～12wt%、好ましくは4wt%～8wt%である。10

- 銅系合金中のケイ素の量が2wt%～10wt%、好ましくは3wt%～5wt%である、

- 銅系合金中のゲルマニウムの量が3wt%～15wt%、好ましくは4wt%～10wt%である、

- 銅系合金中のインジウムの量が0.2wt%～20wt%、好ましくは1wt%～5wt%、特に2wt%～4wt%である、

- 銅系合金中の亜鉛の量が0.5wt%～25wt%、好ましくは1wt%～5wt%である。15wt%を超えると、アンチフレッティング層は脆すぎる。0.5wt%未満では、銅合金における特性の実質的改良は観察され得ない。20

#### 【0024】

- 銅系合金中のマンガンの量が0.2wt%～5wt%、好ましくは0.2wt%～2wt%、特に0.3wt%～1wt%である、

- 銅系合金中の鉄の量が0.2wt%～5wt%、好ましくは0.2wt%～2wt%、特に0.3wt%～1wt%である、

- 銅系合金中のニッケルの量が0.2wt%～8wt%、好ましくは0.5wt%～5wt%、特に1wt%～3wt%である、

- 銅系合金中のコバルトの量が0.2wt%～8wt%、好ましくは0.5wt%～5wt%、特に1wt%～3wt%である、

- マンガン、鉄、ニッケルおよびコバルトの合計量が最大10wt%、好ましくは最大6wt%である。30

- 銅系合金中のニッケルの量が0.2wt%～8wt%、好ましくは0.5wt%～5wt%、特に1wt%～3wt%である、

- 銅系合金中のビスマスの量が1wt%～25wt%、好ましくは2wt%～15wt%、特に5wt%～10wt%である、

- 銅系合金中の鉛の量が1wt%～25wt%、好ましくは2wt%～15wt%、特に5wt%～10wt%である、

銅系合金における銀の割合が、1wt%～20wt%、好ましくは2wt%～10wt%、であり、

- 銅系合金中のアンチモンの量が0.2wt%～15wt%、好ましくは0.2wt%～10wt%、特に1wt%～5wt%である。40

- リンの量が0.01wt%～3wt%、好ましくは0.05wt%～0.3wt%、またはMn, Fe, NiおよびCoの合計合金量がこの値0.05wt%～0.3wt%の0.6wt%を超え、好ましくは2wt%～50wt%、もっと好ましくは10wt%～30wt%であり、

- 希土金属、クロム、ジルコニウム、チタンおよびベリリウムの量が、合計0.001wt%～0.5wt%、好ましくは0.01wt%～0.2wt%である。これらの元素は粒子精製または硬化のために少なくとも2つの主要元素に合金化され得る。

#### 【0025】

- セレンの量は、最大0.1wt%、好ましくは0.0001wt%～0.01wt%50

である。セレンは、シアン化物銅電解液中で光沢剤として働き、そして微小分散および微小均しが改良され得る。しかし、セレンのもっと高い含有量は層を脆くしない。

【0026】

セレンの代わりに、イオウまたはテルルも使用され得る。

【0027】

アンチフレッチング層は、ケイ素、ゲルマニウム、インジウム、亜鉛、ニッケル、コバルト、ビスマス、鉛およびアンチモンの1つまたはそれより多い元素の含有量は、合計0.2 wt % ~ 20 wt %である。このように、高応力軸受へのアンチフレッチング層のさらなる調節が可能である。

【0028】

アンチフレッチング層の1態様によれば、アンチフレッチング層は2 μm ~ 100 μm、好ましくは3 μm ~ 30 μm、特に4 μm ~ 15 μm、の層厚さを有する。層厚さの下限を2 μmに保つことにより、アンチフレッチング層は粗さピークまで摩耗した後でさえ、密着層を形成する。100 μmを超える層厚さで、界面上の張力により生じる、基板へのアンチフレッチング層の付着の悪化が、観察された。

10

【0029】

アンチフレッチング層は3ポンド(約1.35 kg)の試験荷重について、HV200 ~ HV500、好ましくはHV230 ~ HV400、特にHV250 ~ HV350、のビックース微小硬さを有し、それによりラジアル軸受の微小移動により生じる摩損は、ハウジングで減少され得、したがってアンチフレッチング層の摩擦腐食はさらに減少され得る。HV500を超えると、可逆変形能は大部分が低いので、局地的に働く力は層内の引き裂きおよび破壊形成を導く。HV200未満では、耐摩耗性は所望の程度に達成され得ない。

20

【0030】

好適には、アンチフレッチング層における銅混合結晶粒は、5 nmより大きい、好ましくは10 nmより大きい、特に50 nmより大きい粒径を有する。このようにして、銅系合金の結晶性はもっと明瞭であり、その結果、上述の配向に依存する特性は、もっと一般的である。

【0031】

1つの態様によれば、アンチフレッチング層は好適には本質的に金属間相がなく、XRD測定において銅結晶格子を有する混合結晶のように見え、それにより好適な態様において、格子は格子定数の0.3630 nm ~ 0.3750 nmを持つ銅混合結晶からなる。このようにして、銅系合金における銅混合結晶粒の好適な配列が支持され、少なくとも損なわれないので、アンチフレッチング層はもっと均質な特性プロファイルを有する。

30

【0032】

多層ラジアル軸受の1つの態様によれば、アンチフレッチング層は支持層または支持層とアンチフレッチング層の間に配置される中間層の粗さRzの、少なくとも50%、特に少なくとも150%、そして最大1000%、好ましくは最大300%、の層厚さを有する。このように、アンチフレッチング層の下の層の「ならし効果」(leveling)が達成され、そこでは同時に、存在する粗さにより、その層とアンチフレッチング層の間で達成され得る。特に、このように、摩耗はもっと有効に回避され、それはアンチフレッチング層の下の層の粗さプロファイルのプロファイルピークにより生じられ得る。

40

【0033】

多層ラジアル軸受を配置するハウジングの表面への多層ラジアル軸受の適応性を増大させるために、アンチフレッチング層がアンチフレッチング層よりも軟らかいコーティングを有し得る。好ましくは、コーティングは、スズ、鉛、ビスマス、ポリマー系腐食防止塗料を含む群から選択される材料で製造される。

【図面の簡単な説明】

【0034】

【図1】ラジアル軸受半殻の形における多層ラジアル軸受を示す側面図。

50

【発明を実施するための形態】

【0035】

第一に、記載に用いられる位置、たとえば頂部、底部、側部等、についての詳細は一般に記述され、示される図面に関するものであり、位置の変更の場合、新しい位置に調節されるべきであること留意されるべきである。さらに、示される種々の典型例から個々の特徴および組み合わせは、独立した発明解決を示し得る。

【0036】

図1は、ラジアル軸受半殻の形における多層ラジアル軸受1を示す。多層ラジアル軸受1の3層の態様が示され、支持層2、減摩耗層3（配置されるべき要素に向かい合う多層ラジアル軸受1の前面4上に配置される）ならびにアンチフレッティング層5（多層ラジアル軸受1の裏面上および支持層2の上に配置される）からなる。必要ならば、軸受金属層7は、図1に破線で示されるように、減摩耗層3と支持層2の間に配置され得る。10

【0037】

このような多層ラジアル軸受1の主要構造は、たとえば内燃機関で用いられるように、従来技術で知られているので、さらなる説明はここでは不要である。しかし、付加的層が設けられ得ることが言及されるべきであり、たとえば接着層および/または拡散バリア層が、減摩耗層3と軸受金属層7の間に、および/またはアンチフレッティング層5と支持層2の間に設けられ得、同様に接着層は軸受金属層7と支持層2の間に設けられ得る。

【0038】

本発明の範囲内で、多層ラジアル軸受1は、たとえば図1の破線で示されるような軸受ブッシュのように、異なった形状を有し得る。さらに、ランオンリング（run-on rings）、軸方向に動くスライドシューのような態様も可能である。20

【0039】

さらに、本発明の範囲内で、軸受金属層7が使用されないで、減摩耗層3が支持層2上に、直接にまたは接着および/または拡散バリア層の中間層とともに配置され得る。

【0040】

支持層2は、好適には鋼鉄製であるが、多層ラジアル軸受1に必要な構造強度を与える材料製であってもよい。このような材料は、従来技術で知られている。

【0041】

軸受金属層7または減摩耗層3および中間層について、関連する従来技術で知られる合金または材料が使用され得、参照がそこになされる。30

【0042】

本発明によれば、アンチフレッティング層5は銅系合金からなり、Cuに加えてアルミニウム、亜鉛、インジウム、ケイ素、ゲルマニウム、アンチモン、からなる群から選ばれる合金元素；またはアルミニウム、亜鉛、インジウム、ケイ素、ゲルマニウム、スズ、アンチモンからなる群から選ばれる合金元素にこの群および/またはニッケル、コバルト、鉄、マンガン、ビスマス、鉛、銀、リン、および製造に由来する不可避不純物からなる第2群から選ばれる少なくともさらに1つの元素、を含み、ここでこれらの合金元素の合計は少なくとも1wt%、最大30wt%であり、銅合金においては、銅および少なくとも1つの元素により形成される銅混合結晶粒がある。40

【0043】

銅系合金におけるアルミニウムの量は、2wt%～12wt%、好ましくは4wt%～8wt%であり得る。

【0044】

スズ含有量は、5wt%～25wt%、好ましくは8wt%～19wt%、特に10wt%～16wt%であり得る。

【0045】

亜鉛含有量は、0.5wt%～25wt%、好ましくは1wt%～5wt%であり得る。

【0046】

50

マンガンの量は、0.2wt%～5wt%、好ましくは0.2wt%～2wt%、特に0.3wt%～1wt%であり得る。

**【0047】**

鉄の量は、0.2wt%～5wt%、好ましくは0.2wt%～2wt%、特に0.3wt%～1wt%であり得る。

**【0048】**

ケイ素の量は、2wt%～10wt%、好ましくは3wt%～5wt%であり得る。

**【0049】**

ゲルマニウムの量は、3wt%～15wt%、好ましくは4wt%～10wt%であり得る。

10

**【0050】**

インジウムの量は、0.2wt%～20wt%、好ましくは1wt%～5wt%、特に2wt%～4wt%であり得る。

**【0051】**

ニッケルの量は、0.2wt%～8wt%、好ましくは0.5wt%～5wt%、特に1wt%～3wt%であり得る。

**【0052】**

コバルトの量は、0.2wt%～8wt%、好ましくは0.5wt%～5wt%、特に1wt%～3wt%であり得る。

20

**【0053】**

ビスマスの量は、1wt%～25wt%、好ましくは2wt%～15wt%、特に5wt%～10wt%であり得る。

**【0054】**

鉛の量は、1wt%～25wt%、好ましくは2wt%～15wt%、特に5wt%～10wt%であり得る。

**【0055】**

銀の量は、1wt%～20wt%、好ましくは2wt%～10wt%であり得る。

**【0056】**

アンチモンの量は、0.2wt%～15wt%、好ましくは0.2wt%～10wt%、特に1wt%～5wt%であり得る。

30

**【0057】**

リンの量は、0.01wt%～3wt%、好ましくは0.05wt%～0.3wt%、またはMn, Fe, NiおよびCoの合計合金量がこの値0.05wt%～0.3wt%の0.2wt%を超え、好ましくは10wt%～200wt%、もっと好ましくは50wt%～150wt%である。

**【0058】**

希土金属、クロム、ジルコニウム、チタンおよびベリリウムの量が、合計0.001wt%～0.5wt%、好ましくは0.01wt%～0.2wt%である。

**【0059】**

セレンの量は、最大0.1wt%、好ましくは0.0001wt%～0.01wt%である。セレンの代わりに、イオウまたはテルルも使用され得る。

40

**【0060】**

好適には、ケイ素、ゲルマニウム、インジウム、亜鉛、ニッケル、コバルト、ビスマス、鉛およびアンチモンの1つまたはそれより多い元素の含有量は、合計0.2wt%～20wt%である。

**【0061】**

銅系合金は、それぞれの基板、たとえば支持層2の裏面6に、電流で堆積されるのが好適である。このための電解液は、シアノ化物を含み得、または好ましくはシアノ化物を含まないことができる。堆積のための好適なパラメータおよび好適な浴組成は、次の例に記載される。

50

## 例 1 : Cu - Sn - Zn 合金を堆積するためのシアン化物含有電解液

銅 (I) 0 . 2 5 mol/L ~ 0 . 3 5 mol/L  
 スズ (IV) 0 . 1 0 mol/L ~ 0 . 2 0 mol/L  
 亜鉛 0 . 0 5 mol/L ~ 0 . 2 0 mol/L  
 遊離シアン 0 . 3 0 mol/L ~ 0 . 4 5 mol/L  
 遊離アルカリ度 0 . 2 0 mol/L ~ 0 . 3 0 mol/L  
 酒石酸塩 0 mol/L ~ 0 . 2 0 mol/L  
 添加剤 0 . 5 g /L ~ 5 g /L  
 温度 5 5 ~ 6 5  
 電流密度 1 A/dm<sup>2</sup> ~ 4 A/dm<sup>2</sup>

10

## 例 2 : Cu - Ge - Zn 合金を堆積するためのシアン化物含有電解液

銅 (I) 0 . 2 5 mol/L ~ 0 . 3 5 mol/L  
 ゲルマニウム 0 . 0 5 mol/L ~ 0 . 3 0 mol/L  
 亜鉛 0 . 0 5 mol/L ~ 0 . 2 0 mol/L  
 遊離シアン 0 . 3 0 mol/L ~ 0 . 4 5 mol/L  
 遊離アルカリ度 0 . 2 0 mol/L ~ 1 . 0 mol/L  
 クエン酸塩 0 mol/L ~ 0 . 2 0 mol/L  
 添加剤 0 . 5 g /L ~ 5 g /L  
 温度 5 5 ~ 6 5  
 電流密度 1 A/dm<sup>2</sup> ~ 4 A/dm<sup>2</sup>

20

## 例 3 : Cu - Sn - Bi 合金を堆積するためのメタンスルホン酸に基づく、シアン化物のない電解液

銅 (II) 0 . 2 5 mol/L ~ 0 . 3 5 mol/L  
 スズ (II) 0 . 1 0 mol/L ~ 0 . 2 0 mol/L  
 ビスマス 0 . 0 5 mol/L ~ 0 . 2 mol/L  
 遊離酸 0 . 8 mol/L ~ 2 mol/L  
 添加剤 5 g /L ~ 5 0 g /L  
 温度 2 0 ~ 3 0  
 電流密度 0 . 5 A/dm<sup>2</sup> ~ 3 A/dm<sup>2</sup>

## 例 4 : Cu - Sn - Sb - Pb 合金を堆積するためのテトラフルオロホウ酸に基づく、シアン化物のない電解液

銅 (II) 0 . 2 5 mol/L ~ 0 . 3 5 mol/L  
 スズ (II) 0 . 1 0 mol/L ~ 0 . 2 0 mol/L  
 アンチモン (II) 0 . 0 2 mol/L ~ 0 . 1 0 mol/L  
 鉛 (II) 0 . 0 5 mol/L ~ 0 . 5 mol/L  
 遊離酸 0 . 8 mol/L ~ 2 mol/L  
 添加剤 5 g /L ~ 5 0 g /L  
 温度 2 0 ~ 3 0  
 電流密度 0 . 5 A/dm<sup>2</sup> ~ 3 A/dm<sup>2</sup>

30

## 例 5 : Cu - Sn - In 合金を堆積するためのピロリン酸塩またはホスホン酸塩に基づく、シアン化物のない電解液

銅 (II) 0 . 1 0 mol/L ~ 0 . 4 0 mol/L  
 スズ (II) 0 . 0 5 mol/L ~ 0 . 5 0 mol/L  
 インジウム 0 . 0 5 mol/L ~ 0 . 5 0 mol/L  
 pH 値 8 ~ 1 0  
 添加剤 0 . 5 g /L ~ 5 0 g /L  
 温度 4 0 ~ 8 0  
 電流密度 0 . 5 A/dm<sup>2</sup> ~ 5 A/dm<sup>2</sup>

40

電解液の好適な態様において、電解液は、堆積される金属のための塩に加えて有機化合物を含む。特に、シアン化物電解液の場合に、電解液はクエン酸塩または酒石酸塩のよう

50

なポリカルボン酸塩であり、非シアン化物酸性電解液の場合には、電解液はナフトールもしくはナフトール誘導体またはチオ化合物である。このように、本発明の系列は、幅広い範囲の浴パラメータにわたって維持され得る。

#### 【0062】

次の塩は、金属を堆積するのに用いられ得る：

銅は、テトラフルオロホウ酸銅(II)、メタンスルホン酸銅(II)、硫酸銅(II)、ピロリン酸銅(II)、シアン化銅(I)、ヒドロキシおよび/またはアミノホスホン酸の銅塩の形で使用され得る。一般に、電解液中の銅濃度は0.05mol/L~1mol/Lであり得る。

#### 【0063】

スズは、テトラフルオロホウ酸スズ(II)、メタンスルホン酸スズ(II)、硫酸スズ(II)、ピロリン酸スズ(II)、スズ酸ナトリウム、スズ酸カリウム、ヒドロキシおよび/またはアミノホスホン酸のスズ(II)塩の形で使用され得る。一般に、電解液中のスズ濃度は0.5mol/Lまであり得る。

#### 【0064】

亜鉛は、テトラフルオロホウ酸亜鉛(II)、メタンスルホン酸亜鉛(II)、硫酸亜鉛(II)、ピロリン酸亜鉛(II)、酸化亜鉛、シアン化亜鉛、ヒドロキシおよび/またはアミノホスホン酸の亜鉛(II)塩の形で使用され得る。一般に、電解液中の亜鉛濃度は0.5mol/Lまであり得る。

#### 【0065】

ケイ素は、分散層を形成するために電解液に、粉末で、またはたとえば炭化ケイ素の形で添加され得る。

#### 【0066】

ゲルマニウムは、酸化ゲルマニウム、ゲルマニウム酸ナトリウムまたはカリウムの形で使用され得る。一般に、電解液中のゲルマニウム濃度は0.5mol/Lまであり得る。

#### 【0067】

インジウムは、酸化インジウム、シアン化インジウム、硫酸インジウム、フルオロホウ酸インジウム、メタンスルホン酸インジウムの形で使用され得る。一般に、電解液中のインジウム濃度は0.5mol/Lまであり得る。

#### 【0068】

ニッケルは、テトラフルオロホウ酸ニッケル(II)、メタンスルホン酸ニッケル(II)、硫酸ニッケル(II)、硫酸ニッケルアンモニウム、塩化ニッケル(II)、ピロリン酸ニッケル(II)、酸化ニッケル(II)の形で使用され得る。一般に、電解液中のニッケル濃度は1mol/Lまであり得る。

#### 【0069】

マンガン、コバルトおよび鉄はニッケルと同一の形および濃度で使用され得る。

#### 【0070】

ビスマスは、トリフッ化ビスマス、メタンスルホン酸ビスマス(III)、硫酸ビスマス(III)、ピロリン酸ビスマス(III)、酸化ビスマス、ビスマス酸ナトリウムまたはカリウムの形で使用され得る。一般に、電解液中のビスマス濃度は0.5mol/Lまであり得る。

#### 【0071】

鉛は、テトラフルオロホウ酸鉛(II)、メタンスルホン酸鉛(II)、ピロリン酸鉛(II)、酢酸鉛、酸化ニッケル(II)、鉛酸ナトリウムまたはカリウムの形で使用され得る。一般に、電解液中の鉛濃度は0.3mol/Lまであり得る。

#### 【0072】

アンチモンは、テトラフルオロホウ酸アンチモン(III)、トリフッ化アンチモン、酸化アンチモン(III)、酒石酸アンチモンカリウムの形で使用され得る。一般に、電解液中のアンチモン濃度は0.2mol/Lまであり得る。

#### 【0073】

10

20

30

40

50

銀は、シアノ化物、シアノ化銀アルカリ、メタンスルホン酸銀、硝酸銀の形で使用され得る。一般に、電解液中の銀濃度は0.5 mol/Lまでであり得る。

**【0074】**

リンは、リン酸、ホスホン酸アルカリ、チオホスホン酸アルカリの形で使用されえる。通常、その濃度は、2 mol/Lまでであり得る。

**【0075】**

セレンは、酸化セレン、セレン酸アルカリまたは亜セレン酸アルカリの形で使用され得る。通常、電解液におけるセレンの濃度は0.05mol/L ~ 5 mol/Lまでであり得る。

**【0076】**

可能な安定剤または支持電解液、導電性塩は：シアノ化アルカリ、水酸化アルカリ、テトラフルオロホウ酸、フッ化水素酸、メタンスルホン酸、酒石酸およびそのアルカリもしくはアンモニウム塩、クエン酸およびそのアルカリもしくはアンモニウム塩、2,2-エチレンジチオジエタノール、ヒダントインおよびその誘導体、コハク酸イミドおよびその誘導体、フェノールおよびクレゾールスルホン酸であり、合計濃度は0.1 mol/L ~ 2 mol/Lである。10

**【0077】**

シアノ化物のない電解液における可能な酸化防止剤は：レゾルシン、ハイドロキノン、ピロカテロール、ピロガロール、ホルムアルデヒド、メタノール、であり、合計濃度が0.03 mol/L ~ 0.3 mol/Lである。

**【0078】**

可能な添加剤は：フェノールフタレン、チオ化合物およびその誘導体、チオ尿素およびその誘導体、またはナフトールおよびそのエトキシレート、またはナフトールスルホン酸およびそのエトキシレート、o-トルイジン、ヒドロキシキノリン、リグノスルホン酸塩、ブチンジオールであり、合計量は0.0005 mol/L ~ 0.05 mol/L、好ましくは0.002 mol/L ~ 0.02 mol/Lであり、そしてゼラチン、にかわ、ノニオンおよびカチオン界面活性剤、アミノ化合物、たとえばC8 ~ C20のアミドプロピルアミンおよびその官能誘導体、ポリエチレングリコールおよびその誘導体、ペプトン、グリシンであり、合計濃度は0 g/L ~ 50 g/Lである。20

**【0079】**

さらに、電解液の前述の成分の混合物も使用され得、たとえば、それぞれの金属の少なくとも2つの塩、および/または少なくとも2つの安定剤、および/または少なくとも2つの酸化防止剤、および/または少なくとも2つの添加剤である。30

**【0080】**

安全の理由から、シアノ化物含有電解液は、アルカリ塩または予備混合物から製造され得るのみであることが留意されるべきである。

**【0081】**

合金成分は、対応する電解液に前述の溶解性化合物または錯体の形で添加され得、電解液から一緒に堆積される。同様に、電解液に、懸濁された、層または共堆積粒子内に元素を拡散させることによって合金を形成し得る。

**【0082】**

電流による堆積に加えて、他の銅系合金または腐食防止層の製法も可能である。たとえば、銅系合金は鋳造され、そのストリップは基板上に圧延される。しかし、基板上への直接鋳造も可能であり、それによりストリップを形成する追加段階が省略され得る。このような方法は、主に従来技術で知られており、参照がなされる。40

**【0083】**

しかし、スパッタ、蒸着のようなPVD法、CVD法、イオン注入法、火炎スプレー、およびプラズマスプレー法、鋳造法、焼成法またはめっき法も腐食防止層の製造、およびたとえばイオン注入法による変更のために使用され得る。

**【0084】**

各アンチフレッティング層5の堆積は、予備形成された多層ラジアル軸受1上で、たとえ50

ばラジアル軸受半殻上で実施され得る。同様に、本発明の範囲内で、腐食防止層5が平面基板ストリップ、たとえば鋼鉄ストリップ、上に堆積され、そして最終多層ラジアル軸受1への機械的成形は次の製造段階でのみ、プレス等により実施される。

【実施例】

【0085】

表1に示される組成を有するアンチフレッティング層5が製造された。組成についての詳細はwt%で示される。10wt%への残りは、各場合において銅により形成される。

【0086】

【表1】

表1：アンチフレッティング層5の組成

	Al	Si	Ge	Sn	In	Zn	Mn	Fe	Ni	Co	Bi	Pb	Ag	Sb	P	他
1	2		10					0.3							0.2	
2	4						1		1							Cr:0.1
3	6											8				
4	8											5				
5	12					2										
6	5												2			10
7	7	1.5												0.1		
8		2							2							
9		5			2											
10			4			5										
11			10										1			
12			15		1				5						La:0.1	
13				10	3		1									
14				15	2											
15				20		3										20
16				10		5				0.5						
17				13		1									Zr:0.05	
18				10		1						10				
19				10							15					
20				5		5						15				
21				5										2		
22			2	10												
23				17		2					10					
24				12								9				
25		1	2	5		5										
26				11	3											
27				24						5						
28	3					15	2	2	1							
29							2	2					1.2	0.8		
30		10			10											
31					15		5									
32					20			4								
33						25				5					MoS <sub>2</sub> :2	
34						8					20					
35						2						25		1		
36						1							20			40

## 【0087】

比較のため、GB2315301A1によるCuSn合金が製造され(例37~40)、WO02/48563A1によりTi接続ロッド上、に製造された(例41)。表2における組成についての詳細はwt%で示される。

## 【0088】

## 【表2】

表2：従来技術によるCuSn合金

No.	Sn	Cu
37	11	残り
38	8.4	残り
39	15	残り
40	13	残り
41	6	残り

10

## 【0089】

試験において、本発明による少なくとも3元系のCuSn合金は、従来技術によるCuSn合金よりもはるかに良好な特性を有していた。ここで、円筒状スタンプ（ハウジングボアを示す）は、対応する材料（軸受背部を示す）で被覆されたプレート上に10 MPaの圧力で押圧された。接触領域はオイルを付与された。スタンプおよびプレートは、周波数10 Hzで0.1 mmの振幅の相対運動に曝された。すべての試験は、120°で、1,000,000相対運動にわたって実施された。試験の終了後に、プレートとスタンプの接触点が試験された。すべての試料において、オイルカーボンが接触表面で形成した。損傷の程度は、「1 - 損傷なし～10 - 重大な腐食」の間で等級付けされた。その結果は表3に示される。

20

## 【0090】

## 【表3】

表3：例1～35についての試験結果

No.	結果	No.	結果	No.	結果
1	3	2	5	3	4
4	2	5	3	6	5
7	3	8	6	9	4
10	4	11	4	12	5
13	3	14	3	15	5
16	3	17	4	18	3
19	3	20	3	21	4
22	5	23	2	24	2
25	4	26	4	27	4
28	3	29	3	30	2
31	5	32	5	33	4
34	3	35	3	36	2
37	10	38	8	39	9
40	7	41	6		

30

## 【0091】

試験は、異なるスタンプ材料（たとえば鍛鉄鋼、アルミニウム、チタン）および表面条件（研磨、ショットかしめ（shot-peened）等）、ならびにコーティングなしのパネルおよび異なる表面条件で実施され、それにより上述の結果が確認された。さらに、プレス、振幅、温度および潤滑油のような試験パラメータが変えられた。その結果は、機関試験からの結果および現場からの試験結果に、に相間していた。

40

## 【0092】

本発明によるすべての腐食防止剤および従来技術によるすべての試験層は、非被覆材料

50

に比べて、この結果は驚くことではなく、この個々の結果はここでは詳細には示さない。評価尺度は、良好およびあまり良好でないコーティングの間でもっと有効に区別することができるよう設定される。これにより、評価 9 または 10 (重大な腐食) を伴う被覆試験部分が、非被覆試験ペア、たとえば鋼鉄プレート対鋼鉄プレート、またはチタンプレート対鋼鉄スタンプよりもはるかに少なく損傷されていることが強調されるべきである。

#### 【0093】

従来技術の層に比較して、本発明のアンチフレッチング層 5 では、腐食からの腐食損傷の明らかな減少が達成され得ることはもっと驚くべきことである。

#### 【0094】

上述の量の層 5 のための 2 元合金は 4 ~ 6 の評価を有する。

10

#### 【0095】

アンチフレッチング層 5 の好適な態様によれば、アンチフレッチング層 5 は上述のように、 $2 \mu\text{m} \sim 100 \mu\text{m}$ 、好ましくは $3 \mu\text{m} \sim 30 \mu\text{m}$ 、特に $4 \mu\text{m} \sim 15 \mu\text{m}$ の層厚さを有する。

#### 【0096】

上述のように、アンチフレッチング層 5 は支持層、または支持層とアンチフレッチング層の間に配置され得る中間層の粗さ  $R_z$  の少なくとも 50 %、特に少なくとも 150 %、そして最大 1000 %、好ましくは最大 300 % の層厚さを有する。

#### 【0097】

試験がこのために実施された。その結果は、表 4 に要約される。

20

#### 【0098】

#### 【表 4】

表 4 : アンチフレッチング層 5 の品質への層厚さの影響試験 (研磨表面、 $R_z = 5 \mu\text{m}$ )

	層厚さ [ $\mu\text{m}$ ]	評価
CuSn13Zn3	1	10
CuSn13Zn3	4	5
CuSn13Zn3	12	3
CuSn13Zn3	25	4
CuSn13Zn3	100	5
CuSn13Zn3	500	9

30

#### 【0099】

好適には、前述の理由のために、アンチフレッチング層 5 は、3 ポンド (約 1.35 kg) の試験荷重について、HV 200 ~ HV 500, 好ましくは HV 230 ~ HV 400, 特に HV 250 ~ HV 350, のビッカース微小硬さを有する。

#### 【0100】

もし、銅混合結晶粒が 5 nm 超、好ましくは 10 nm 超、特に 50 nm 超、の粒径を有するならば、X 線回折試験の評価は、アンチフレッチング層 5 の特性において改良があることを示した。

40

#### 【0101】

アンチフレッチング層 5 の XRD 測定も、銅系合金がさらに良好な特性を有することを示した。もし銅系合金が本質的に金属間相を有しないで、銅結晶格子を有する混合結晶にみえるならば、それにより銅系合金が 0.3630 nm ~ 0.3750 nm の格子定数有すると特に好ましい。

#### 【0102】

上述の理由のために、アンチフレッチング層 5 はアンチフレッチング層 5 よりも軟らかいコーティングを有し得、そこではコーティングは、スズ、鉛、銀、ビスマス、ポリマー系減摩塗料を含む群から選ばれる材料で製造されるのが好ましい。主として、すべての減

50

摩塗料が使用され得、ラジアル軸受の分野で知られている。しかし、好ましくは、減摩塗料は、乾状態で  $MoS_2$  40 wt % ~ 45 wt %、グラファイト 20 wt % ~ 25 wt %、およびポリアミドイミド 30 wt % ~ 40 wt %、からなり、それにより、必要ならば、たとえば酸化物、窒化物または炭化物のような硬い粒子が合計で最大 20 wt % の割合で減摩塗料中に含まれ得、固体潤滑剤の割合を置換する。

#### 【0103】

形式事項としては、多層ラジアル軸受 1 の構造をもっとよく理解するために、多層ラジアル軸受 1 またはその要素は部分的に真の大きさで表されておらず、および/または拡大および縮小されている。

#### 【符号の説明】

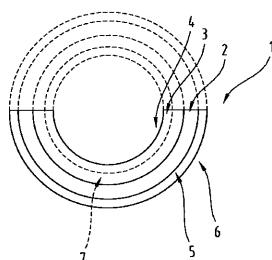
10

#### 【0104】

- 1 多層ラジアル軸受
- 2 支持層
- 3 減摩耗層
- 4 前面
- 5 アンチフレッチング層
- 6 裏面
- 7 軸受金属層

#### 【図1】

**Fig.1**



---

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I
C 22 C	9/06 (2006.01)	C 22 C 9/06
C 22 C	9/08 (2006.01)	C 22 C 9/08
C 22 C	9/10 (2006.01)	C 22 C 9/10
C 22 C	9/00 (2006.01)	C 22 C 9/00
C 25 D	3/58 (2006.01)	C 25 D 3/58
F 16 C	17/02 (2006.01)	F 16 C 17/02 Z
F 16 C	33/12 (2006.01)	F 16 C 33/12 A
F 16 C	33/14 (2006.01)	F 16 C 33/14 Z

(74)代理人 100102990

弁理士 小林 良博

(74)代理人 100080919

弁理士 田崎 豪治

(74)代理人 100128495

弁理士 出野 知

(72)発明者 ヤコブ ツィダル

オーストリア国, ア - - 4 8 1 3 アルトミュンスター, マキシミリアンシュトラーセ 1 9 / 1

審査官 國方 康伸

(56)参考文献 特開2001-132754(JP, A)

特開2006-153193(JP, A)

特表2008-513695(JP, A)

米国特許出願公開第2004/0048094(US, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 25 D 1 / 00 - 7 / 12

F 16 C 17 / 00 - 17 / 26

F 16 C 33 / 00 - 33 / 28

C 22 C 9 / 00