

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4945241号
(P4945241)

(45) 発行日 平成24年6月6日(2012.6.6)

(24) 登録日 平成24年3月9日(2012.3.9)

(51) Int.Cl.	F 1
F 16 C 33/12	(2006.01)
F 16 C 9/02	(2006.01)
F 16 C 9/04	(2006.01)
C 25 D 7/10	(2006.01)
C 22 C 12/00	(2006.01)
F 16 C 33/12	A
F 16 C 9/02	9/02
F 16 C 9/04	9/04
C 25 D 7/10	7/10
C 22 C 12/00	12/00

請求項の数 14 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2006-522886 (P2006-522886)
(86) (22) 出願日	平成16年8月5日(2004.8.5)
(65) 公表番号	特表2007-501919 (P2007-501919A)
(43) 公表日	平成19年2月1日(2007.2.1)
(86) 国際出願番号	PCT/DE2004/001766
(87) 国際公開番号	W02005/015037
(87) 国際公開日	平成17年2月17日(2005.2.17)
審査請求日	平成19年6月14日(2007.6.14)
(31) 優先権主張番号	10337029.3
(32) 優先日	平成15年8月12日(2003.8.12)
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)

前置審査

(73) 特許権者	501014452 フェデラル—モーグル・ウースバーデン ・ゲゼルシヤフト・ミト・ベシユレンクテ ル・ハフツング ドイツ連邦共和国, 65201ウースバ ーデン, シュティールストラーゼ, 11
(74) 代理人	100069556 弁理士 江崎 光史
(74) 代理人	100111486 弁理士 鍛治澤 實
(74) 代理人	100139527 弁理士 上西 克礼
(74) 代理人	100164781 弁理士 虎山 一郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】軸受け用積層複合体材料、その製造および用途

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

支持層、銅合金またはアルミニウム合金よりなる軸受け金属層(3)、ニッケル中間層(2)および滑り層(1)を有する積層複合体材料において、滑り層(1)が0～20重量%の銅および/または銀および残量のビスマスよりなりそしてニッケル層の層厚が4μmより厚く、そしてこの複合体を時効処理に委ねそしてニッケル中間層(2)と滑り層(1)との間にビスマスおよびニッケルよりなる相互拡散層を有することを特徴とする、上記積層複合体材料。

【請求項 2】

滑り層(1)が少なくとも0.5重量%の銅および/または銀を含有する、請求項1に記載の積層複合体材料。 10

【請求項 3】

滑り層(1)が2～8重量%の銅および/または銀および残量のビスマスよりなる、請求項1または2に記載の積層複合体材料。

【請求項 4】

滑り層(1)の層厚が5～25μmである、請求項1～3のいずれか一つに記載の積層複合体材料。

【請求項 5】

滑り層(1)の層厚が6～14μmである、請求項1～4のいずれか一つに記載の積層複合体材料。

【請求項 6】

ニッケル層(2)の層厚が4~6μmである、請求項1~5のいずれか一つに記載の積層複合体材料。

【請求項 7】

軸受用金属層(3)が銅-アルミニウム、銅-錫、銅-錫-鉛、銅-亜鉛、銅-亜鉛-珪素、銅-亜鉛-アルミニウム、アルミニウム-亜鉛または銅-アルミニウム-鉄合金による、請求項1~6のいずれか一つに記載の積層複合体材料。

【請求項 8】

支持層、銅合金またはアルミニウム合金による軸受け金属層(3)、ニッケル中間層(2)および滑り層(1)を有する請求項1~7のいずれか一つに記載の積層複合体材料を電気メッキによって製造する方法において、以下の組成の水性ベースの電解質系から滑り層を析出させ：

メタンスルホン酸ビスマス	20~100g/L
メタンスルホン酸銅	0.1~30g/L
メタンスルホン酸銀	0.1~2g/L
メタンスルホン酸	80~250g/L
非イオン性湿潤剤	20~100g/L
粒度微細化剤	5~40g/L
レゾルシン	1~4g/L

メタンスルホン酸銀を添加する場合には追加的に

チオ尿素	30~150g/L
------	-----------

そして次いでニッケル中間層(2)と滑り層(1)との間にビスマスおよびニッケルによる相互拡散層を形成するために時効処理に委ねることを特徴とする、上記方法。

【請求項 9】

粒度微細化剤がアクリル酸誘導体およびアルキルアリールポリグリコールエーテルをベースとする、請求項8に記載の方法。

【請求項 10】

非イオン性湿潤剤がアリールポリグリコールエーテルおよび/またはアルキルアリールポリグリコールエーテルをベースとする、請求項8または9に記載の方法。

【請求項 11】

以下の各段階

銅合金またはアルミニウム合金を支持層の上に軸受け金属層として適用し；

積層複合体材料を個別化しそして変形させ；

ニッケル中間層を軸受け金属層の上に適用し；

請求項8~10のいずれか一つに記載の方法に従ってニッケル中間層の上に滑り層を電気メッキする

ことによって滑り軸受けまたはブシュを製造する方法。

【請求項 12】

滑り軸受けまたはブシュを人工時効によって150~170で熱処理する、請求項11に記載の方法。

【請求項 13】

請求項1~7のいずれか一つに記載の積層複合体材料をクランク軸用主要軸受の製造に用いる方法。

【請求項 14】

請求項1~8のいずれか一つに記載の積層複合体材料を連接棒軸受の製造に用いる方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、支持層、銅合金またはアルミニウム合金による軸受金属層、ニッケル中間層および滑り層を有する積層複合体材料、特に滑り軸受またはブシュのためのそれに関する

10

20

30

40

50

る。更に本発明はその積層複合体材料の製造方法、滑り軸受けまたはブシュの製法並びに積層複合体材料の用途に関する。

【0002】

支持体層としての鋼鉄製パック、軸受け金属層としての鉛青銅および例えばGlyco-Ingenieurberichte 1/91に記載されている様な鉛-錫-銅製の滑り層という構造を有する 古典的な積層複合体材料は高い信頼性および機械的負荷能力が実証されてきた。この場合、滑り層は電気メッキされている。この場合には、異物粒子が埋め込まれていてもよい、防食層として役立ち、非常運転性を有しそして特になじみ運転に適しあるいは滑り相手手段と適合する多機能層が重要である。

【0003】

軸受け金属層も、滑り層が少なくとも所々で完全に損耗している場合に十分な非常運転性を示す。

【0004】

古典的な積層複合体材料は鉛をベースとする滑り層を有している。慣用の合金は例えばPbSn10Cu2である。この種の滑り層は12~15HV(ビッカーハード度)の低い硬度を有している。それ故にこのものは良好な埋め込み性を有しそして焼き付きし難い。作業安全性および環境保護の理由から、勿論、重金属の鉛を他の適当な材料に交換することが望ましい。

【0005】

一つの手掛けりは高い負荷が掛かった状態で固い層を滑り層として使用することである。例えばPVD-法(物理的蒸着)によって80HV程度の硬度のアルミニウム-錫層を蒸着する。これは鉛を含有していないが、勿論、製造に非常に多大な費用が掛かる。この種の軸受けは耐摩耗性が非常に高い。しかしこのものは埋め込み性が殆どなく、それ故に対シエル(Gegenschalen)としての柔らかい鉛含有層と組合されている。勿論、対シェルの場合にも鉛を他の材料に交換することが望まれている。

【0006】

純粋の錫を滑り表面として用いることが試みられている。約10HVの硬度では勿論、慣用の鉛合金よりも柔らかく、例えばクランク軸主要軸受けおよび連接棒軸受けにおいて生じる負荷を吸収することができない。

【0007】

ドイツ特許出願公開第19728777-A1には、滑り層が、錫および銅を含有する鉛不含合金よりなる滑り要素用積層複合体材料が開示されており、この場合には銅の割合は3~20重量%でありそして錫の割合は70~97重量%である。この滑り層は粒度微細化添加物と一緒にメチルスルホン酸電解質によって電気メッキされる。こうして製造される滑り層は三成分の鉛ベース滑り層の性質を有している。更にドイツ特許出願公開第19728777-A1号明細書では、耐摩耗性を更に向上させるために、層中に組み入れられる、電解質浴中に分散された硬質物質微粒子を与えることが提案されている。しかしながらこれは追加的な費用および経費を伴う。軸受け金属と滑り層との間には1~3μmの厚さのニッケル層が拡散防止層としての2~10μmの厚さのニッケル-錫層と一緒に設けられている。

【0008】

ドイツ特許出願公開第19754221-A1号明細書には、3~30重量%の銅、60~97重量%の錫および0.5~10重量%のコバルトを有する滑り層を有する積層複合体材料が開示されている。これによって機械的耐負荷性の更なる向上が達成されそして滑り層とニッケル拡散防止層との間の接合層の脆弱化が防止される。コバルトの混入での合金化によって錫がニッケル中に拡散する傾向が低減される。勿論、コバルトの合金化によって電気メッキ法が複雑になる。このことは方法の確実性を低下させる。更にドイツ特許出願公開第19728777-A1号明細書における様に1~3μmの厚さのニッケル層を拡散防止層としての2~10μmの厚さのニッケル-錫層と組み合わせることも可能である。

10

20

30

40

50

【0009】

ヨーロッパ特許出願公開第1113180-A2号明細書には、39～55重量%の銅および残量の錫よりなる錫-銅粒子が入れられている錫マトリックスを滑り層として有している滑り軸受け用の積層複合体材料が開示されている。更にこの積層複合体材料の特徴は、1～4mmの厚さのニッケル中間層だけでなく該ニッケル中間層と滑り層との間に錫とニッケルよりなる2～7μmの厚さの第二の中間層が配置されていることにある。ニッケルおよび錫-ニッケルよりなるこれらの中間層によって、熱的条件次第で錫-ニッケル-層の成長によって負荷性が高められている、負荷に自体適応する系が生じる。この積層複合体材料からは近年の高負荷ディーゼルエンジンにおけるより高い負荷に対応する製品が製造される。しかしながら追加的層によってこの積層複合体材料を製造する際に更に高い方法技術的経費が掛かり、多大な費用を伴う。

10

【0010】

ドイツ特許出願公開第10032624-A1号明細書から、軸受け金属とビスマスまたはビスマス合金よりなる運転層とよりなる滑り軸受けが公知である。これは改善された相容性および耐疲労性を有するそうである。決定的なのは、結晶の統計上の配向に比べておよび単結晶体に比べて脆弱性を低下させそして適合性を改善するビスマス結晶の特別な優先配向である。可能な合金としてはビスマスと軟質材料、例えば錫、インジウム、アンチモン等との合金が言及されている。しかしながらこれらは、マトリックス中でのこれらの材料の分布が不均一な場合に、即ち濃度に偏りがある場合に、低い融点の共融混合物が生じるという危険がある。それ故にこの添加物は最大5重量%に制限されるそうである。実際には、それどころか共融混合物が5重量%の限界よりも下でも既に生じることが判っている。

20

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明の課題は、従来技術の欠点を克服することである。

【課題を解決するための手段】

【0012】

この課題は請求項1に従う積層複合体材料によって解決される。更にこの課題は請求項9および12に従う製造方法並びに請求項15および16に従う用途によって解決される。

30

【0013】

銅および/または銀よりなる別の相がビスマスマトリックス中に存在することが耐摩耗性を向上させることが判っている。滑り層が鉛を含有していないにも係わらず、鉛をベースとする慣用の層に匹敵するかまたはより良好な比負荷性および摩耗性を有している。本発明の積層複合体材料の滑り層は適応性がありそして異物粒子に対して高い埋め込み性を示す。滑り層中に低融点の共融混合物を生じないことが特に有利である。

【0014】

更に正確な実験で、これらの積層複合体材料よりなる軸受けが最初に未だ比較的に柔らかい滑り層の上に、運転開始後に運転状態での加熱によって安定化されそしてより耐性の表面を形成することが判った。これは実質的にビスマスよりなる滑り層中にニッケルが拡散することによってビスマスとニッケルを含有する層を形成することによって生じる。これから得られる滑り面は負荷性が高くそして耐摩耗性である。少なくとも約4μmの厚さのニッケル層で被覆することによって、該ニッケル層が運転開始段階の後でも完全には転化されないことを保証する。

40

【0015】

金属の銅および銀は個々にまたは組合せてビスマスマトリックス中に存在していてよい。その全体の割合は約0.5～20重量%であるべきである。銅および/または銀の総含有量は有利には約2～8重量%にあるべきである。

【0016】

50

滑り層は有利には約 5 ~ 25 μm の層厚を有しているべきである。ニッケル中間層は約 4 ~ 6 μm の層厚でありそしてビスマス滑り層は約 6 ~ 14 μm の層厚であるのが特に有利である。この程度の層厚の場合には、ニッケル層もビスマスベースの滑り層も拡散条件のもとで完全に反応しないことが保証される。このことは接合問題、あるいは滑り層中に含まれるビスマスと軸受け金属との間に思いがけない相乗効果をもたらす。例えば鉛含有および錫含有の軸受け金属の場合に非常に低い融点の共融混合物を生じる。

【0017】

軸受け金属は銅 - アルミニウム合金、銅 - 錫合金、銅 - 錫 - 鉛合金、銅 - 亜鉛合金、銅 - 亜鉛 - 硅素合金、銅 - 亜鉛 - アルミニウム合金、銅 - アルミニウム - 鉄合金または銅 - 亜鉛合金が有利である。銅またはアルミニウムをベースとする軸受け金属、即ち銅またはアルミニウムの割合が 50 ~ 95 重量 % であるものが特に有利である。

10

【0018】

積層複合体材料は本発明に従って、支持体層、軸受け金属層およびニッケル中間層となる複合体上に請求項 9 に規定されている様なメタンスルホン酸電解質から滑り層を析出させることによって製造される。その際に電解質は非イオン性湿潤剤およびカルボン酸含有の粒子微細化剤を含有している。酸化防止剤として電解質中にレゾルシンが存在している。滑り層が銀も含有するべき場合には、錯塩形成剤としてチオ尿素を混入しなければならない。チオ尿素は、銀およびビスマスと一緒に析出することができるよう析出潜在性を調整できる。

【0019】

20

粒子微細化剤としてはアクリル酸誘導体およびアルキルアリールポリグリコールエーテルをベースとする剤を使用するのが有利である。Cerolyt BMM/T (= 添加剤 L) の名称で、Enthone OMI 社からこの種の粒度微細化剤が販売されている。

【0020】

非イオン性湿潤剤は中でも銅含有滑り層の場合に中でも重要である。特に軸受けパック上への無制御な銅析出を避けるべきである。アリールポリグリコールエーテルおよび / またはアルキルアリールポリグリコールエーテルをベースとする非イオン性湿潤剤が特に有利であることが判っている。この種の非イオン性湿潤剤は Enthone OMI 社から Cerolyt BMM/T (= 添加剤 N) の名称で市販されている。

【0021】

30

本発明の軸受けまたはブシュは、運転開始した際に運転条件のもとでビスマスおよびニッケルよりなる耐摩耗性を高める相互拡散層を形成するという大きな長所を有している。相互拡散層の発生を滑り軸受けまたはブシュの人工時効によって提供することが可能である。この場合、数時間から数日に亘る約 150 ~ 170 での熱処理が特に有利であることが判っている。

【0022】

本発明の積層複合体材料はクランク軸用主要軸受および連接棒用軸受を、特に大きい連接棒アイのために製造するのに特に適している。

【0023】

40

本発明を以下の例および図面によって更に詳細に説明する。

【0024】

図 1 は軸受け金属層、ニッケル中間層および本発明の積層複合体材料の滑り層の切断面図である。

【0025】

図 2 は本発明の積層複合体材料よりなる軸受けの運転開始後の切断面図である。

【0026】

図 3 は図 2 に従う軸受けの III - III 領域についてエネルギー分散 X 線分析により測定された元素分布を示している。

【0027】

鋼鉄と軸受け金属の CuPb22Sn とよりなる複合体から予め製造した軸受けの上に

50

、適当な予備処理の後に、ワットのニッケル電解質からニッケル拡散防止層を適用する。

【0028】

こうして製造したニッケル中間層の上にビスマスをベースとする滑り層を電気メッキする。そのために以下の水性ベースの電解質系を使用する：

メタンスルホン酸ビスマスとしての Bi ³⁺	30 ~ 40 g / L	
メタンスルホン酸銅としての Cu ²⁺	1 ~ 5 g / L	
メタンスルホン酸銀としての Ag ⁺	0.1 ~ 2 g / L	
メタンスルホン酸	150 ~ 200 g / L	
添加剤 N (Cerolyt BMM/T)	50 ~ 70 g / L	
添加剤 L (Cerolyt BMM/T)	10 ~ 20 g / L	10
レゾルシン	2 ~ 3 g / L	
チオ尿素	30 ~ 150 g / L	

メタンスルホン酸銀を省略する場合には、チオ尿素も省略するべきである。

【0029】

アノード材料としてビスマスを使用する。滑り層を析出させるための浴温度は 15 ~ 40 である。電流密度は $1.5 \sim 4 \times 10^{-2} \text{ A} / \text{m}^2$ を使用する。アノードからカソードまでの距離は最大 350 mm である。アノードとカソードとの表面積比は実質的に 1 : 1 (+/- 10 %) である。

【0030】

図 1 は、メタンスルホン酸銀およびチオ尿素を省略して上記の様にして得られた積層複合体材料の層構造を切断面図で示している。その際、1 は 10.3 μm の厚さの銅 - ビスマスよりなる滑り層を示し、2 は 4.2 μm の厚さのニッケル中間層を示しそして 3 は CuPb22Sn よりなる軸受け金属を示している。

20

【0031】

この場合、層 2 と 3 との両者の間の境界の状態は白色の線で明示されている。

【0032】

図 2 には、運転状態に調整した後の、即ち運転開始後の、図 1 で示した積層複合体材料よりなる軸受けを切断面図で示している。この目的のために軸受けを 500 時間にわたって 150 で熱処理した。拡散によって 4 で示した 8.5 μm の厚さのビスマス - ニッケル層が生じ、この層が負荷をかけることが可能で且つ耐摩耗性である滑り層をもたらす。ビスマス - ニッケル層が重要であることは、図 3 に示したエネルギー分散 X 線分析の結果によって確認される。X 軸の距離は図 2 の III - III の領域の対応する層厚に一致する。滑り層 1' およびニッケル層 2 はそれぞれ 3.6 μm および 2.4 μm の薄い厚みを有している。

30

【0033】

本発明の積層複合体材料で製造される軸受けの性能を評価するために、アンダーウッド試験(Underwood Tests)を実施した。この場合には、取り付け固定された連接棒において偏心重量を有する軸を回転させる。連接棒は試験用軸受けによって受けられている。試験用軸受けは 1.4 μm の肉厚および 50 mm の直径を有している。軸受けの横幅によって比負荷量(spezifische Belastung)を調整する。回転数は 4000 回転 / 分である。250 時間後に滑り層の疲労および摩耗量を測定した。この試験で得られた結果を表 1 に掲載してある(例番号 5 ~ 8)。比較のために、従来技術に従う材料で達成される値も掲載してある(例 1 ~ 4)。

40

【0034】

表 1 に掲載した結果から判る通り、本発明の積層複合体材料よりなる軸受けは鉛をベースとする滑り層を有する慣用の軸受けよりも滑り層の疲労、摩耗および全て摩耗するまでの最大負荷量に関して明らかに優れている。本発明の厚いニッケル中間層を持つ軸受けは同じ被覆層の場合にはより薄いニッケル中間層を持つものに比較して明らかに高い負荷限界を有する(例 4 および 5 参照)。銀および銅添加物を追加的に用いることによって、純粋なビスマス滑り層(例 5 ~ 8)に比べてを耐摩耗性が著しく改善される。

50

表 1 :

例	従来技術				本発明			
	1	2	3	4	5	6	7	8
組成	PbSn5 Cu2	PbSn10 Cu5	PbSn14C u8	Bi	Bi	BiCu 3	BiAg 5	BiCu2A g2
Ni層の厚さ (μ m)	1	2	1.5	1.5	5	4.5	6	5
滑り層疲労 なしでの最 大負荷量 (MPa)	52.5	60	65	50	75	77.5	80	80
60MPaでの 摩耗量(μ m)	15	11	9	8	3	2	2	3
滑り層が全 て摩耗する までの最大 負荷量 (MPa)	60	67.5	80	75	82.5	92.5	95	95

10

20

【図面の簡単な説明】

【0035】

【図1】は軸受け金属層、ニッケル中間層および本発明の積層複合体材料の滑り層の切断面図である。

【図2】は本発明の積層複合体材料よりなる軸受けの運転開始段階後の切断面図である。

【図3】は図2に従う軸受けのIII - III領域についてエネルギー分散X線分析により測定された元素分布を示している。

【符号の説明】

【0036】

1、1' . . . 滑り層

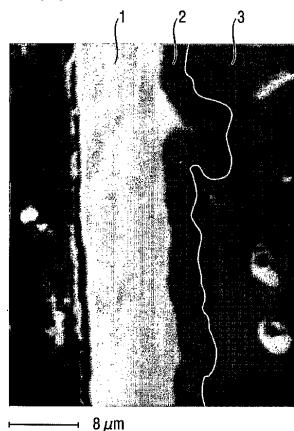
30

2 . . . ニッケル中間層

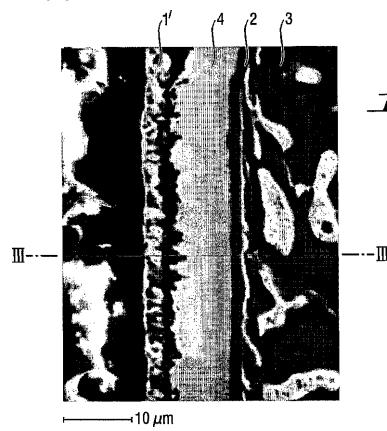
3 . . . 軸受金属

4 . . . ビスマス - ニッケル層

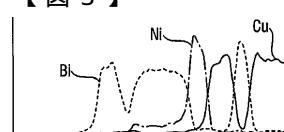
【図1】

Fig. 1

【図2】

Fig. 2

【図3】

Fig. 3

フロントページの続き

(72)発明者 アダム・アーヒム

ドイツ連邦共和国、64569 ナウハイム、アルテ・マインツァー・ストラーセ、3

(72)発明者 シュタシュコ・クラウス

ドイツ連邦共和国、65232 タウヌスシュタイン - ザイツェンハーン、タールストラーセ、2

6 ア-

審査官 西堀 宏之

(56)参考文献 特開2003-156045 (JP, A)

特開昭62-085133 (JP, A)

特開平10-001763 (JP, A)

特開2001-247995 (JP, A)

特開2003-105553 (JP, A)

特表平11-510859 (JP, A)

特表平10-510321 (JP, A)

特開平11-050296 (JP, A)

特開平11-257355 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

F16C 17/00-17/26

F16C 33/00-33/28

F16C 9/00- 9/04

C22C 12/00

C25D 7/10