

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第4476634号
(P4476634)

(45) 発行日 平成22年6月9日 (2010.6.9)

(24) 登録日 平成22年3月19日 (2010.3.19)

(51) Int. Cl.

F I

C 2 2 C 9/00 (2006.01)

C 2 2 C 32/00 (2006.01)

C 2 2 C 1/05 (2006.01)

C 2 2 C 9/00

C 2 2 C 32/00 B

C 2 2 C 1/05 E

請求項の数 5 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2004-8205 (P2004-8205)	(73) 特許権者	000207791
(22) 出願日	平成16年1月15日 (2004.1.15)		大豊工業株式会社
(65) 公開番号	特開2005-200703 (P2005-200703A)		愛知県豊田市緑ヶ丘3丁目65番地
(43) 公開日	平成17年7月28日 (2005.7.28)	(74) 代理人	100077528
審査請求日	平成19年1月12日 (2007.1.12)		弁理士 村井 卓雄
		(72) 発明者	横田 裕美
			愛知県豊田市緑ヶ丘3丁目65番地 大豊工業株式会社内
		(72) 発明者	吉留 大輔
			愛知県豊田市緑ヶ丘3丁目65番地 大豊工業株式会社内
		(72) 発明者	小林 弘明
			愛知県豊田市緑ヶ丘3丁目65番地 大豊工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 Pbフリー銅合金摺動材料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

Bi1～30質量％及び平均粒径が10～50μmの硬質物粒子0.1～10質量％を含有し、残部がCu及び不可避免の不純物からなる組成を有し、前記硬質物粒子より平均粒径が小さいBi相がCuマトリックス中に分散していることを特徴とするPbフリー銅基焼結合金。

【請求項 2】

Bi1～30質量％と、Sn1～15質量％、Ni0.1～5質量％及びP0.5質量％以下からなる群の少なくとも1種と、平均粒径が10～50μmの硬質物粒子0.1～10質量％とを含有し、残部がCu及び不可避免の不純物からなる組成を有し、前記硬質物粒子より平均粒径が小さいBi相が銅合金マトリックス中に分散していることを特徴とするPbフリー銅基焼結合金。

【請求項 3】

Bi1～30質量％及び平均粒径が10～50μmの硬質物粒子0.1～10質量％を含有し、残部がCu及び不可避免の不純物からなる組成を有し、前記Bi相と接している硬質物粒子に関して、該硬質物粒子全周に対するBi相の接触長さ割合が50％以下である硬質物粒子の存在割合が硬質物粒子個数の全体に対して70％以上であることを特徴とするPbフリー銅基焼結合金。

【請求項 4】

Bi1～30質量％と、平均粒径が10～50μmの硬質物粒子0.1～10質量％と、Sn1～15質量％、Ni0.1～5質量％、及び0.5質量％以下のPからなる群の少なくとも1種とを含有し、残部がCu及び不可避免の不純物からなる組成を有し、前記Bi相と接している硬質物粒子に関して、

該硬質物粒子全周に対するBi相の接触長さ割合が50%以下である硬質物粒子の存在割合が硬質物粒子個数の全体に対して70%以上であることを特徴とするPbフリー銅基焼結合金。

【請求項5】

前記硬質物粒子は、 Fe_2P 、 Fe_3P 、 FeB 、 Fe_2B 、 Fe_3B の群から選ばれる少なくとも1種以上のFe化合物である請求項1から4までの何れか1項記載のPbフリー銅基焼結合金。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は銅基焼結合金に関するものであり、さらに詳しく述べるならば、Pbを含有しなくとも摺動特性が優れた銅基焼結合金に関するものである。 10

【背景技術】

【0002】

摺動用銅合金に通常添加されているPbは摺動時の温度上昇によって摺動面において膨張・展伸する結果、Pbは摺動面を冷却すると同時に、その優れた自己潤滑作用により焼付きを防止する。さらに、Pbは軟質分散相であるから、なじみ性及び異物埋収性を有している。

しかしながら、Pbは硫酸以外の酸に腐食され易く、Cu合金中に粗大粒子として存在すると、軸受の負荷能力が低下するために、特許文献1（特公平8-19945号公報）では特定の計算式で表わされる微細粒子として分散させることを提案する。その式の意味は、
 $0.1\text{mm}^2(10^5\mu\text{m}^2)$ の視野で観察される全Pb粒子の平均面積率が1個当たり0.1%以下であると解釈できる。この公報の実施例では、Cu-Pb-Snプレアロイ粉末が使用されており、焼結温度が低い方が微細Pb組織が得られると説明されているから、低温焼結によりPbの析出・成長を押さえる手法が採用されていると考えられる。 20

【0003】

焼結銅合金の耐摩耗性を高めるために、 Cr_2C_3 、 Mo_2C 、 WC 、 VC 、 NbC などの炭化物を硬質物として添加することは特許文献2（特公平7-9046号公報）より公知である。この公報によると、平均粒径が10~100 μm の銅合金粉末及び平均粒径が5~150 μm の硬質物粉末をV型混合機で混合し、次に圧粉と焼結を行なっている。Pbは銅粒子の粒界に存在するとの説明（第4欄第21~22行）は、PbはCuにほとんど固溶しないとの平衡状態図から導かれる知見と矛盾はしていない。 30

【0004】

Cu-Pb系焼結合金と同等の摺動特性を達成するPbフリー合金は特許文献3（特開平10-330868号公報）より公知であり、この公報の図から、Bi（合金）相の存在箇所は粒界3重点及びこの近傍の粒界であることが分かる。

【0005】

焼結銅合金において、硬質物がPb、Bi相中に混在すると、Pb、Biの流出を防ぎ、Pb、Bi相がクッションになって、硬質物の相手軸攻撃性を緩和する；脱落した硬質物をPb、Bi相が再度捕捉し、アブレシブ摩耗を緩和することが特許文献4（特許第3421724号）にて提案されている。この特許では、硬質物はBi相中に包み込まれたような状態で存在するので、Bi相は硬質物よりも寸法が大きくなる。 40

【0006】

特許文献5（特開2001-220630号公報）は、Cu-Bi(Pb)系焼結合金において、耐摩耗性向上のために添加された金属間化合物がBi又はPb相の周りに存在する組織とすることにより、摺動中に金属間化合物が銅合金表面から突出し、Bi、Pb相及びCuマトリックスは凹んでオイル溜まりとなり、耐焼付性及び耐疲労性に優れた摺動材料が得られることが開示されている。焼結条件の例としては、800~920℃で約15分が挙げられている。

【特許文献1】特公平8-19945号公報

【特許文献2】特公平7-9046号公報

【特許文献3】特開平10-330868号公報

【特許文献4】特許第3421724号

【特許文献5】特開2001-220630号公報

【特許文献6】特開2002-12902号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

Cu合金中のPb及びBiはCuマトリックスにほとんど固溶せず、また金属間化合物を生成しないため、Cuマトリックスとは別の相を形成する。摺動用銅合金のなじみ性はこの組織・性質を利用しているが、反面Pb、Bi相は低強度部分であるために、耐疲労性の低下を招いている。したがって、特許文献1が提案する低温焼結によるPb相の微細化はこの弊害を少なくするために有効である。しかしながら、Pbの成長を抑えるために必要な低温は、銅合金粒子どうしの結合力を低下させるという弊害もある。

10

【0008】

特許文献3,4,5で提案されているCu-Bi系合金中のBi相は高温中、あるいは劣化油中で使用した場合、Biの発汗や腐食が起きて、添加したBi量に対し、Bi量が減少してしまうため、摺動性能が低下する。また、Biは潤滑油に溶出することもある。しかし、Biが微細に分散していると、個々のBi相の体積が小さいため、発汗や腐食、流出によるBi量の減少を抑制できる。但し、Biの微細分散と銅合金の焼結性とは相反する関係にある。

【0009】

また、特許文献4及び特許文献5のBi含有Cu基合金では、焼結中にBi相が液相になるためCuマトリックス中の成分がBi相に拡散し易くなり、金属間化合物がそこで生成する。したがって、金属間化合物は常にBi相とCuマトリックスの境界に存在することになるために、Cuマトリックスによる金属間化合物の保持効果が少なくなる。特許文献5で提案された焼結銅合金では、通常の焼結では所望の組織状態が得られないので、所望組織を得るための長時間焼結を行っている。この結果、特許文献4の図2に示されているようにBi相が硬質粒子よりも寸法が大きくなり、かつ後述する硬質物存在率がほぼ100%となっていると考えられる。また、特許文献5の図1においては、後述する硬質物接触率が高くなる。このようなBi相はCu-Bi系焼結合金の耐疲労性や耐食性を低下させる原因となる。

20

【課題を解決するための手段】

【0010】

上述したように、従来のCu-Bi系合金はなじみ性、耐疲労性及び耐食性を高いレベルで両立させることができなかったため、本発明の第一は、Bi1~30質量%及び平均粒径が10~50μmの硬質物粒子0.1~10質量%を含有し、残部がCu及び不可避的不純物からなる組成を有し、前記硬質物粒子より平均粒径が小さいBi相がCuマトリックス中に分散されていることを特徴とするPbフリー銅基焼結合金を提供し、本発明の第二は、Bi1~30質量%及び平均粒径が10~50μmの硬質物粒子0.1~10質量%を含有し、残部がCu及び不可避的不純物からなる組成を有し、前記Bi相と接している硬質物粒子に関して、該硬質物粒子全周に対するBi相の接触長さ割合が50%以下である硬質物粒子の存在割合が硬質物粒子個数の全体に対して70%以上であることを特徴とするPbフリー銅基焼結合金を提供する。

30

【0011】

(1)合金組成

本発明のCu-Bi系焼結合金において、Bi含有量が、1質量%未満であると耐焼付性が劣り、一方、30質量%を超えると強度が低下し、耐疲労性が劣るために、Bi含有量は1~30質量%である。好ましいBi含有量は1~15質量%である。

本発明において硬質物粒子とは、特許文献2で提案されたものであってもよいが、銅合金における焼結性が優れたFe₂P、Fe₃P、FeB、Fe₂B、Fe₃BなどのFe系化合物が好ましい。さらに、Fe系化合物はBiとの濡れ性が低く、逆にCuとは濡れ性が高いので、Bi相と硬質粒子が接する割合が小さく、Cuマトリックスに保持され易くなる。これにより、硬質物の脱落や欠けが生じにくくなり、耐摩耗性、耐焼付き性が低下するのを抑えることができる。硬質物の含有量が0.1質量%未満であると耐焼付性、耐摩耗性が劣り、一方、10質量%を

40

50

超えると強度が低下し、耐疲労性が劣るとともに、相手材を傷つけたり、焼結性を低下させる。好ましい硬質物粒子の含有量は1～5質量%である。

上記組成の残部は不可避的不純物とCuである。不純物は通常のものであるが、その中でもPbも不純物レベルとなっている。

必要により、銅合金への添加元素を添加してもよい。例えば、Cuの融点を下げ、焼結性を高めるPを0.5質量%以下添加することができる。P含有量が0.5質量%を超えると銅合金が脆くなる。また、強度及び耐疲労性を高めるSnを1～15質量%添加することができる。Sn含有量が1質量%未満であると、強度向上の効果が少なく、一方15質量%を超えると金属間化合物が生成し易くなり、合金が脆くなる。また、強度及び耐食性を高めるために、0.1～5%のNiを添加することもできる。Ni含有量が0.1%未満であると、強度向上の効果が少なく、一方5質量%を超えると金属間化合物が生成し易くなり、合金が脆くなる。これら元素はCuに合金化されて銅合金マトリックスを構成する。

さらに、銅合金に対する複合成分として、MoS₂、黒鉛などの固体潤滑剤を5質量%以下添加することができる。

【0012】

(2) 合金組織

本発明の第一及び第二において、硬質物粒子の平均粒径は10～50μmである。平均粒径が10μm未満であると、耐摩耗性に対する硬質物の効果が小さく、50μmを超えると焼結合金の強度が低下する。好ましい硬質物粒子の平均粒径は15～30μmである。

本発明の合金組織は、銅合金の焼結中に硬質物粒子とBi相が接するような後者の流動をできるだけ阻止することである。

【0013】

この結果を本発明の第一においては、Bi相の平均粒径(Bi相の円相当径)(D_{Bi})は添加した硬質物の平均粒径(D_H)より小さい($D_{Bi} < D_H$)ことである規定している。

【0014】

また、本発明の第二においては、Bi相と接している硬質物粒子に関して、該硬質物粒子の全周に対するBi相の接触長さ割合が50%以下である硬質物粒子の存在割合が硬質物粒子個数の全体に対して70%以上であると規定している。ここで、「硬質物粒子の全周に対するBi相の接触長さ割合」を「硬質物接触比率」ということにする。硬質物接触比率が100%であると、特定の1個のBi相と接している1又は2以上の硬質物粒子のそれぞれが、全周でBi相と接していることであり、これは、とりもなおさず、硬質物粒子がBi相中に埋め込まれている状態である。一方硬質物接触比率が100%未満であり、0でないとする、硬質物粒子はBi相外にはみ出した部分を必ず有しており、この部分は銅合金と接していることになる。本発明において、硬質物接触比率を50%以下としたのは、硬質物粒子とBi相との接触をできるだけ少なくすることにより、それぞれの特性を十分に発揮させるためである。次に、50%以下の硬質物接触比率の硬質粒子が硬質物全体に対して存在する個数割合を『硬質物存在率』ということにする。硬質物存在率が100%であると、すべての硬質物接触比率が50%以下である。一方、硬質物存在率が0%であると、すべての硬質物粒子に関して硬質物接触比率が50%を超えることになる。

本発明においては硬質物存在比率を70%以上に限定したのは、接触が少ないBi相と硬質粒子を相対的に多くすることにより、それぞれの特性を十分に発揮させるためである。

【0015】

このような焼結過程をもたらすためには、Cu-Biブレアロイアトマイズ粉末あるいはCu(合金)アトマイズ粉末とCu-Bi合金粉末との混合粉末を焼結温度での保持時間が2分以下の短時間焼結を行なうことが好ましい。このような短時間焼結は特許文献6(特開2002-12902号公報)で本出願人が提案した高周波焼結により行なうことができる。

【0016】

(3) 合金の性質

本発明の銅基焼結合金は、一般的にいうと、Bi相はなじみ性を発揮し、硬質物粒子がCuマトリックスに強固に保持され、その脱落が起こりがたく、耐摩耗性及び耐焼付き性が向上するとともに、強度や耐疲労性が良好になる。

(イ) Bi相は焼結合金全体において微細に分散しているために、材料自体のバルク性質が耐疲労性、耐食性及び強度の点で優れている。

(ロ) 硬質物粒子は殆どがCuもしくは銅合金マトリックスに保持されているので、摺動面における材料は耐摩耗性に優れている。

(ハ) 摺動面に存在するBi相によりPbフリーでも優れたなじみ性が達成される。

(ニ) 微細に分散されたBi相が優れた非凝着性と耐焼付き性をもたらす。

以下、実施例により本発明をより詳しく説明する。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

表1に組成を示すCu-Biブレアロイ合金粉末（粒径150 μm以下、アトマイズ粉末）と硬質物粉末（平均粒径 表1に示す）を混合し、鋼板上に約1mmの厚さになるように散布した後、750～1000℃、焼結時間20～1800秒、水素還元雰囲気中で1次焼結を行った。その後圧延を行い、同じ条件で二次焼結を行って得られた焼結材を供試材とした。焼結時間範囲内の長時間焼結はBi相の拡散を促進して本発明外の比較例を調製するための条件である。

【0018】

耐焼付き試験方法

20

上記方法により調製された銅合金表面をペーパーでラップして表面粗さ（十点平均粗さ）を1.0 μm以下にした供試材に鋼球をあて、荷重をかけて一方向に滑らせる。滑らせた後の鋼球を観察し、鋼球に凝着しているCu合金の面積を測定する。凝着しやすい材料は耐焼付き性に劣るため、凝着面積が小さいものが耐焼付き性に優れる。

試験機：スティックスリップ試験機

荷重：500g

軸材質：SUJ2

潤滑油：なし

温度：室温～200℃ 漸増

【0019】

30

耐食性

供試材の表面を粗さ1.0 μmに仕上げ、油中に浸漬し、前後の重量変化を測定する。重量減少量が少ないものが耐腐食性に優れる。

油種：劣化ATF

油温：180℃

時間：24h

【0020】

耐疲労性

疲労強度と引張強度はよい相関にあり、引張強度が高いものが耐疲労性に優れているため、Cu-Bi合金の材料強度（引張強度）をJISに準拠した引張試験により行ない、これを疲労強度の代替特性とした。

40

【0021】

硬質物存在率並びに上記特性の試験の結果を表1に示す。

【0022】

【表 1】

		Bi 量 (質量%)	Bi 相 門相当径 (μm)	硬質物量(質量%)			硬質物 平均 粒径 μm	硬質物 存在 割合 %	耐焼付き性 凝着面積 μm^2	耐疲労性 材料強度 MPa	耐腐食性 重量 減少量 mg/cm^2
				Fe ₃ P	Fe ₂ P	FeB					
実 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	—	—	5	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	—	—	4	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
比 較 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

10

20

【 0 0 2 3 】

表 1 より本発明実施例は耐焼付き性、耐疲労性及び耐食性を兼備していることが明らかである。

【 0 0 2 4 】

図1及び2に本発明実施例No. 4の200倍及び500倍の顕微鏡組織写真を示し、同様に図3及び4に比較例No. 3の200倍及び500倍の顕微鏡組織写真を示す。前者の図1, 2は硬質物とBi相の接触割合が少なく、後者の図3, 4は硬質物とBi相の接触割合が大きいことが分かる。

【産業上の利用可能性】

30

【 0 0 2 5 】

本発明に係る焼結銅合金は、各種軸受、例えばAT(Automatic Transmission)用ブシュ、ピストンピンブシュなどに使用することができる。これらの用途に対して本発明が達成した高レベルのなじみ性、耐摩耗性、耐焼付き性及び耐疲労性は有効に作用する。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 2 6 】

【図 1】本発明の一実施例に係る焼結銅合金の顕微鏡組織を示す写真である(200倍)

。

【図 2】本発明の一実施例に係る焼結銅合金の顕微鏡組織を示す写真である(500倍)

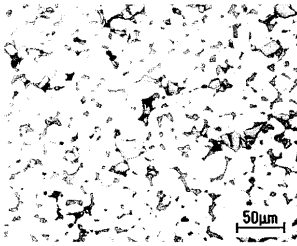
。

【図 3】比較例に係る焼結銅合金の顕微鏡組織を示す写真である(200倍)。

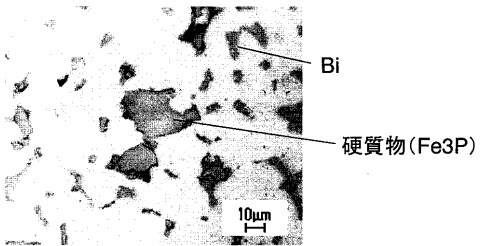
【図 4】比較例に係る焼結銅合金の顕微鏡組織を示す写真である(500倍)。

40

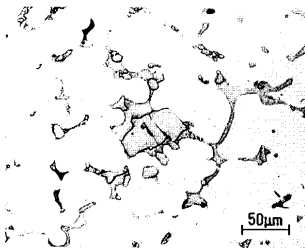
【図 1】



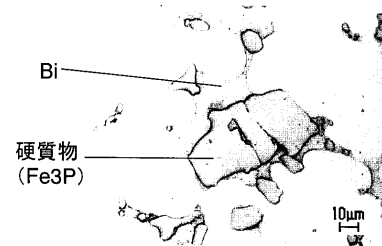
【図 2】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

(72)発明者 河口 弘之
愛知県豊田市緑ヶ丘3丁目6番地 大豊工業株式会社内

審査官 井上 猛

(56)参考文献 特開2001-240925(JP,A)
特開2002-285262(JP,A)
特開2005-163074(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C22C 9/00
C22C 32/00
B22F 1/00-8/00
C22C 1/04-1/05