

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(10) 国際公開番号

WO 2009/136457 A1

PCT

(43) 国際公開日

2009年11月12日(12.11.2009)

- (51) 国際特許分類:
C22C 9/02 (2006.01) C22C 9/06 (2006.01)
C22C 9/00 (2006.01) C22C 9/08 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2008/070755
- (22) 国際出願日: 2008年11月14日(14.11.2008)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2008-123887 2008年5月9日(09.05.2008) JP
特願 2008-171776 2008年6月30日(30.06.2008) JP
特願 2008-268822 2008年10月17日(17.10.2008) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 石川県 (ISHIKAWA PREFECTURE) [JP/JP]; 〒9208580 石川県金沢市鞍月1丁目1番地 Ishikawa (JP). 株式会社明石合銅 (Akashi Gohdoh Inc.) [JP/JP]; 〒9240011 石川県白山市横江町1484番地 Ishikawa (JP). 株式会社カイバラ (KAIBARA Corporation) [JP/JP]; 〒6391037 奈良県大和郡山市額田部北町1216-3 Nara (JP). 中越合金鑄工株式会社 (Chuetsu Metal Co., Ltd.)

[JP/JP]; 〒9300298 富山県中新川郡立山町西芦原新1番地の1 Toyama (JP). 株式会社戸畑製作所 (Tobata manufacturing co., Ltd.) [JP/JP]; 〒8000211 福岡県北九州市小倉南区新曽根8番21号 Fukuoka (JP). 株式会社マツバヤシ (Mathubayashi Corporation) [JP/JP]; 〒5220057 滋賀県彦根市八坂町1083番地 Shiga (JP). 株式会社リコーキハラ (RikoKihara Corporation) [JP/JP]; 〒9498202 新潟県中魚沼郡津南町芦ヶ崎乙887番地 Niigata (JP). 社団法人日本非鉄金属鑄物協会 (Japan Non-Ferrous Alloy Casting Association) [JP/JP]; 〒1040045 東京都中央区築地1丁目12番22号 Tokyo (JP).

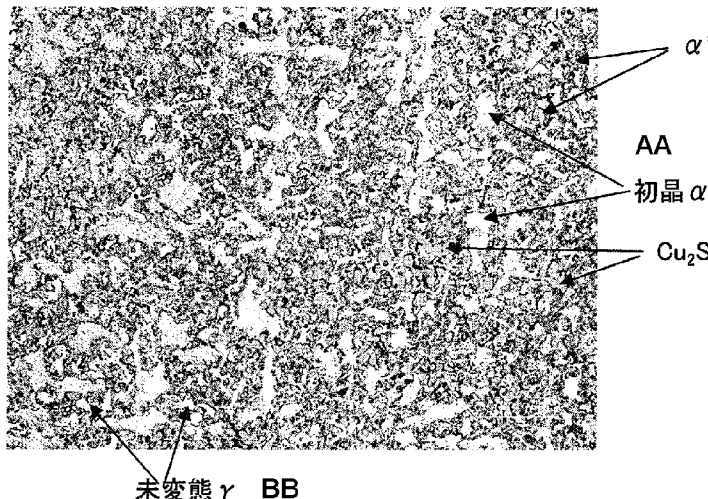
- (72) 発明者: および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 舟木 克之 (FUNAKI, Katsuyuki) [JP/JP]; 〒9208203 石川県金沢市鞍月2丁目1番地 石川県工業試験場内 Ishikawa (JP). 小林 武 (KOBAYASHI, Takeshi) [JP/JP]; 〒5600082 大阪府豊中市新千里東町2-5-4-505 Osaka (JP). 丸山 徹 (MARUYAMA, Toru) [JP/JP]; 〒5650853 大阪府吹田市春日4-11-2-112 Osaka (JP). 岡根 利光 (OKANE, Toshimitsu) [JP/JP]; 〒1110036 東京都台

[続葉有]

(54) Title: BRONZE ALLOY, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME, AND SLIDING MEMBER COMPRISING BRONZE ALLOY

(54) 発明の名称: 青銅合金及びその製造方法、青銅合金を用いた摺動部材

[図1]



AA PRIMARY CRYSTAL OF α
BB UNTRANSFORMED γ

(57) Abstract: A bronze alloy having a metallographic structure which has a fine multilayer structure constituted of a layer of α -form copper and a layer of a copper-tin intermetallic compound and includes an eutectoid phase comprising, dispersedly precipitated therein, fine metal grains containing at least bismuth (fine bismuth grains, etc.). The proportion of the lamellar eutectoid phase is 10-70% by area. From the standpoint of composition, the bronze alloy comprises copper and tin as main components and contains nickel, bismuth, and sulfur as additive elements, the nickel content being 0.5-5.0 mass%, the bismuth content being 0.5-7.0 mass%, and the sulfur content being 0.08-1.2 mass%. The tin content preferably is 8-15 mass%. The alloy may further contain lead in a proportion of 4 mass% or lower. The bronze alloy is used as a sliding surface of a sliding member (e.g., a hydraulic cylinder block).

(57) 要約: 本発明の青銅合金では、金属組織中に α 銅と銅スズ系金属間化合物が積層された微細積層構造を有するとともに少なくともビスマスを含む金属微粒子(微細ビスマス粒等)が

分散析出した共析相が出現している。層状共析相の割合は10面積%~70面積%である。また、組成の観点からは、銅とスズを主成分とする青銅合金であって、ニッケル、ビスマス、及び硫黄を添加元素として含有し、ニッケルの含有量は0.5質量%~5.0質量%、ビスマスの含有量は0.5質量%~7.0質量%、硫黄の含有量は0.08質量%~1.2質量%である。スズの含有量は8質量%~15質量%であることが好ましい。さらに鉛を4質量%以下の割合で含有していてもよい。本発明の青銅合金は、摺動部材(例えば油圧シリンダブロック)の摺動面に使用される。



東区松が谷 4-15-3-706 Tokyo (JP).
明石 巖(AKASHI, Iwao) [JP/JP]; 〒1040045 東京都
中央区築地 1 丁目 1 2 番 2 2 号 社団法人日本
非鉄金属鋳物協会内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 木森 有平(KIMORI, Yuhei); 〒9200024 石
川県金沢市西念 4 丁目 4 番 2 5 号 西村ビル 2
0 5 号 木森国際特許事務所 Ishikawa (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,
GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE,
KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT,
LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY,
MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO,

RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ,
TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA,
ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ,
NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ
(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO,
PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

青銅合金及びその製造方法、青銅合金を用いた摺動部材

技術分野

[0001] 本発明は、低鉛あるいは鉛フリーでありながら優れた摩擦摩耗特性を発揮する新規な青銅合金及びその製造方法に関するものであり、さらには、係る青銅合金を用いた摺動部材に関するものである。

背景技術

[0002] 油圧機器においては、小型化や高圧化、高速化等が進められており、油圧ポンプやモータのシリンダブロック、足廻り、変速機軸受け等は、過酷な条件下で使用される傾向にある。例えば、パワーショベル等の建設機械分野で使用されるアキシアルピストン型油圧ポンプやモータでは、年々厳しくなる排ガス規制に対処するため触媒等の付帯設備が動力室に占める体積が増加している。したがって、油圧ポンプを小型化せざるを得ないが、小型化した油圧ポンプにこれまでと同等の吐出量を求めようとすると、圧力450bar、回転数3000rpmを越える高圧・高速下での使用が求められる。

[0003] このような状況から、油圧ポンプのシリンダブロック等のように高面圧が加わる摺動部材には、前述のような過酷な条件下でも安定した摺動特性を発揮することが求められている。そして、過酷な条件下で安定した摺動特性を得るには、鋼のピストンと銅合金を摺動材料として用いたシリンダブロックという組み合わせが不可欠であり、摺動部材として、鋼に銅合金層を強固に溶着させた複合材料も開発されている。

[0004] ただし、前述の油圧ポンプのシリンダブロック等のような高面圧が加わる摺動部材では、高い耐焼付性も要求されるため、前記銅合金として主に鉛を10質量%程度含有する鉛青銅が使用されている。銅合金中に含まれる鉛は、鋼材及び銅合金の両方に対して親和力が小さく、高い耐焼付性と耐摩耗性を付与する不可欠な元素である。前記鉛青銅においては、鉛の含有量を抑えようと、耐焼付性が低くなり、過酷な条件下で使用されることの多い油圧機器摺動部材に使用することは難しい。

[0005] 一方で、環境保全の観点から、銅合金中に含まれる鉛の含有量を低減する低鉛化

や鉛フリー化が検討されている。近年、各種工業製品に含まれる鉛やカドミウムに代表される環境負荷物質の含有を禁止あるいは減少させる動きがあり、例えば、欧州の環境規制を考えると、銅合金中に含まれる鉛の含有量を4質量%以下に低減しなければならない。

[0006] このような状況から、摺動用銅合金の低鉛化や鉛フリー化について各方面で検討されており、鉛の含有量を抑えながら摺動特性を向上した種々の摺動材料が提案されている。例えば、特開平11-293305号公報には、銅系あるいは鉄系の摺動材料であって、1種類以上のBi系金属間化合物を分散・析出させてなる摺動材料が開示されている。当該摺動材料においては、Pbレス化を達成するとともに、Bi系金属間化合物の固体潤滑作用により焼き付き性を改善することができる、とされている。

[0007] 特開2002-285262号公報には、鋼板と、該鋼板に接合されている焼結銅合金とを有する銅系複層摺動材料において、前記焼結銅合金の組成が、Sn:1.5~15質量%、Bi:1.5~15質量%、固体潤滑剤:1.5~20体積%、残部Cuからなり、Biと固体潤滑剤の体積比が0.5~2.0である銅系複層摺動材料が開示されている。特開2002-285262号公報に記載される発明も、Pbを含まずに鉛青銅系の焼結合金と同等、あるいはそれ以上の優れた摺動性能を有する銅系複層摺動材料を提供するものである。

[0008] 国際公開公報 WO 2007/126006 A1には、固溶強化した銅合金、または固溶と化合物生成による強化を行った銅合金に、0.05~1.5質量%のSを含有し、 Cu_2S 化合物、または Cu_2S 化合物+ ZnS 化合物を形成させた摺動材料用銅合金が開示されており、さらには、0.1質量%以上、11.0質量%以下のPb、0.1質量%以上、5.4質量%未満のBiのうち少なくともどちらか一方(これらは銅マトリックスには固溶せず。)を含有し、これらが単独で、あるいは PbS 化合物、 Bi_2S_3 化合物として存在する摺動材料用銅合金が開示されている。当該公報に記載される銅合金では、Sを適量含有させることで、耐摩耗性と耐焼付性を高いレベルで両立させることができ、過酷な条件であっても摺動材料用部材として長期間にわたって使用できるようになる、とされている。

[0009] さらに、特開2007-297675号公報には、S、Bi、Fe(および/またはNi)を含有

し、硫化物が分散された鋳物用無鉛銅合金が開示されている。特開2007-297675号公報は、水栓金具や接水栓等の素材として使用される鋳物用無鉛銅合金に関するものであるが、快削性元素として有用なBiを含有する銅合金において、FeやNiを共存させることで、銅マトリクス中に硫化物を効果的に分散させるとともに、Biに原因する鋳巣の発生を抑え、人体に有害な鉛を含有せずとも優れた被削性、耐圧性を発揮する鋳物用無鉛銅合金を実現している。

[0010] しかしながら、特開平11-293305号公報や特開2002-285262号公報、国際公開公報 WO 2007/126006 A1に記載される技術は、いずれもビスマス等の低融点金属の化合物や硫化物を銅基地中に晶出するほど多量に添加し、これら晶出物の固体潤滑性を利用したものであり、製造コストや鋳造性の点で産業利用は困難である。例えばビスマスは、銅地金に比べて価格が5倍以上にもなり、10質量%も添加すると製造コストを大きく増大させることになり、現実的でない。また、晶出物の固体潤滑性を利用した銅合金では、鉛青銅の半分程度の耐焼付性しか実現できないという問題もある。

[0011] 一方、特開2007-297675号公報に記載される技術は、前述の通り、水栓金具や接水栓等の素材として使用される鋳物用無鉛銅合金であり、耐摩耗性と耐焼付性を高いレベルで両立させるという観点からは、必ずしも十分とは言えない。特開2007-297675号公報記載の発明では、例えば段落0018に記載されるように、生成する硫化銅の融点がBiやFe、Niの添加により銅の初晶温度(凝固開始温度)よりも低下することに着目したもので、鋳巣の発生を抑制し硫化物の形成により被削性を向上することに主眼が置かれている。そもそも、特開2007-297675号公報記載の発明は、水栓金具や接水栓等の素材として使用される鋳物用無鉛銅合金を対象とするものであり、例えばSnの含有量も3~4%程度での検討が中心であり、耐摩耗性や耐焼付性に関しては全く考慮されていない。

発明の開示

[0012] 本発明は、このような従来の実情に鑑みて提案されたものであり、鉛の低減、あるいは鉛フリー化を図りながら、優れた摩耗摩擦特性や耐焼付性を実現することが可能な青銅合金及び摺動部材を提供することを目的とし、さらには、高価な元素や鋳造

性を阻害する元素の添加も抑えることが可能で、製造コストを抑えることが可能で工業的に利用価値の高い青銅合金及びその製造方法を提供することを目的とし、さらには摺動部材を提供することを目的とする。

- [0013] 例えば球状黒鉛鑄鉄は、軸受や摺動部材として広く利用されているが、基地の金属組織により、その特性が大きく相違する。 α 鉄(フェライト)が主体の組織は延性に富み、衝撃力が加わるような構造体に利用されるが、軸受や摺動材としての使用では耐焼付性や耐摩耗性が低く不十分である。一方、 α 鉄と炭化鉄(セメンタイト: Fe_3C)が極薄に積層した共析相(パーライト)が主体の組織は、適度な耐摩耗性や耐焼付性を持つことから、軸受や摺動材として使用する鑄鉄ではパーライト基地となるように、その製造プロセスにおいて組織制御されている。ここで重要なことは、鑄鉄は優れた固体潤滑性を持つ黒鉛を多量に含み、フェライト基地でもパーライト基地でも黒鉛晶出量はほとんど変わらず、両者の摩擦摺動特性上の差異はパーライトの微視的形態(モフォロジー)に起因するところが大きいことである。
- [0014] パーライトのモフォロジーは、フェライトとセメンタイトという硬さが極端に異なる2つの組織が数百nm $\sim$ 1 μ mの間隔で変化していることであり、硬さが異なる組織では焼付特性が異なるため、焼付きの初期段階での焼付領域の拡大伝播が阻害されることになる。また、柔軟なフェライトが軸受部材として重要な軸とのなじみ性を高め、硬いセメンタイトが耐摩耗性を高めるという相乗効果により優れた摩擦摺動特性を発揮している。
- [0015] これまで高スズ青銅において、鉄鋼と同様に相変態により α 銅と銅スズ系金属間化合物である δ 銅($\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8$)または ϵ 銅(Cu_3Sn)の共析組織を生じることが知られているが、パーライトと同様のモフォロジーを持つ組織ではなく、粗大金属間化合物中に少量の粒状 α 銅が析出したレデブライトに類したモフォロジーである。このような不均一な組織を呈した材料では引張強度や伸びが極端に低下するため、工業的に使用されることはなかった。なお、工業的に使用されている青銅鑄物では、 δ 銅への変態が率先して生じるために ϵ 銅への変態が極めて起こり難く、強加工した後に350°C以下の温度で長時間焼きなましを行うことで初めて得られている。
- [0016] 本発明は、青銅の共析変態を利用して、上述したモフォロジー的に耐焼付性に優

れたパーライト状の共析相を出現させ、摩擦摩耗特性や耐焼付性に優れた銅合金を鑄放しで提供するものである。工業的に使用されている青銅では、共析変態でパーライト状の共析相が出現せず、 α 銅単相の基地に粒状 δ 銅が少量混在した金属組織となる。本発明者らは、銅とスズを主成分としデンドライト型の凝固をする青銅に、銅中でのスズの拡散を阻害するとともに α 銅の固溶限を低下させて凝固偏析を促進する元素（硫黄、ニッケル、銀等）を添加して β 銅から多量の γ 銅を出現させ、さらに少量のビスマスとニッケルの同時添加によって δ 銅の生成を抑制するとともに共析変態温度を低下させることにより、 α 銅中に片状の δ 銅または ε 銅等の銅スズ系金属間化合物が析出した共析相が容易かつ安定に出現することを見出した。また、ビスマスや鉛は銅と液相分離を生じるため、通常は銅マトリックスに固溶することはできないが、この共析相が出現する合金系ではビスマス（あるいはビスマスと鉛の合金）をスズの濃度が高い β 銅中で硫黄の添加量に応じて固溶できるようになり、固溶したビスマス（あるいはビスマスと鉛の合金）は共析変態時に平均粒径 $1\ \mu\text{m}$ 以下程度の微細なビスマス粒（あるいは微小ビスマス鉛粒）として共析相中で分散析出しうることも見出した。そして、この微細構造を持つ共析相が出現した青銅においては、摩擦摩耗特性や耐焼付性が飛躍的に向上することを見出した。

[0017] 本発明は、このような理論と知見に基づいて完成されたものであり、本発明の青銅合金は、銅及びスズを主成分とする青銅合金であって、金属組織中に、 α 銅中に銅スズ系金属間化合物が析出するとともにビスマスを含む金属微粒子が分散析出した共析相が発現していることを特徴とするものであり、さらには、前記共析相は包晶反応により生成する β 相を添加元素で部分安定化させることにより出現していること、前記共析相は α 銅中に片状の銅スズ系金属化合物が析出した微細積層構造を有すること、前記青銅合金は β 銅が出現する青銅合金であってニッケル、ビスマス、及び硫黄の3元素を含有させることで共析変態時の金属組織が前記共析相を含むように制御されていることを特徴とするものである。

[0018] また、本発明の青銅合金は、組成の観点から規定することもでき、この場合には、銅及びスズを主成分とする青銅合金であって、ニッケルの含有量が0.5質量%～5.0質量%、ビスマスの含有量が0.5質量%～5.0質量%、硫黄の含有量が0.08質

量%～1.0質量%であり、前述の共析相が発現していることを特徴とする青銅合金ということになる。

[0019] なお、硫黄の代わりに5%以上のニッケルや10%以上の銀等の添加でも前述の共析相を形成することができるが、これら貴重金属を大量に使用することは製造コストを大きく増大させることになるため現実的ではない。したがって、本発明においては、硫黄を含有することを必須の要件とする。また、パーライト状の共析相という観点から本発明の青銅合金を規定することもでき、この場合には、共析相の割合が10面積%～70面積%であることを特徴とする青銅合金ということになる。なお、共析相の出現割合は、凝固偏析によって生成する β 銅の量に支配されるため、青銅合金中のスズの含有量を加減することにより金属組織中で占める割合をコントロールできる。

[0020] 前述の共析相は、包晶反応により生成する β 相を添加元素で部分安定化させることにより出現させることができる。したがって、本発明の青銅合金の製造方法は、青銅合金の主成分である銅及びスズにニッケル、ビスマス、及び硫黄を添加元素として添加し、包晶反応により生成する β 相を添加元素で部分安定化させることにより、 α 銅中に銅スズ系金属間化合物が析出するとともにビスマスを含む金属微粒子が分散析出した共析相を出現させることを特徴とする。青銅合金の主成分である銅及びスズにニッケル、ビスマス、及び硫黄を添加元素として添加すると、Cuとあらゆる割合で溶け合う全固溶の関係にあるNiの働きによって、包晶反応により生成する β 相が部分安定化される。その結果、CuのSnに対する反応が抑制され、 α 銅中に銅スズ系金属間化合物が片状に析出するとともに、ビスマスを含む金属微粒子が析出する。

[0021] また、前述の青銅合金は、優れた摩耗摩擦特性や耐焼付性を有するものであり、摺動部材として用いることができる。すなわち、本発明の青銅合金は、摺動面が前述の青銅合金により形成されていることを特徴とする。あるいは、鉄系材料の摺動面に前述の青銅合金が接合されていることを特徴とする。

[0022] 以上のような構成を有する本発明の青銅合金は、鉛青銅に匹敵する耐焼付性を持ち、摩擦摩耗特性や機械的性質、被削性に優れたものであり、工業的な鉛青銅代替軸受銅合金材料として有用なものである。また、本発明で示す金属の相変態を利用すれば、生成化合物や晶出相の固体潤滑を利用する従来技術に比べて、ビスマス

等の高価な元素や硫黄のような铸造性を阻害する元素の添加量を最小限に抑えることができ、製造コストの抑制や生産性を向上することができる等、工業的に利用価値の高い青銅合金を提供することが可能である。

- [0023] また、本発明の摺動部材(例えば油圧シリンダブロック)は、摺動面に前述の銅合金を鉄鋼製ボディに拡散接合や铸造接合、圧入等の方法で貼り付けることにより形成されていることを特徴とするもの(バイメタル)である。前述の銅合金が摩擦摩耗特性や耐焼付性に優れるものであることから、これを用いた摺動部材も優れた性能を発揮し、例えば連続した高荷重、高速摺動下で優れた軸受特性を発揮する。

図面の簡単な説明

- [0024] [図1]図1は、スズ青銅に硫黄0.7質量%及びニッケル1.5質量%、ビスマス3質量%の同時添加により、層状共析相が出現した青銅合金の顕微鏡写真である。
- [図2]図2は、共析相のパーライト状積層構造を示す電子顕微鏡写真である。
- [図3]図3は、微細ビスマスが析出した共析相の反射電子組成像である。
- [図4]図4は、油圧シリンダブロックの一例を示す概略斜視図である。
- [図5]図5は、円筒摩擦試験に用いた円筒摩擦試験機の概略構成を示す図である。
- [図6]図6は、銅合金の組成と焼付限界PV値の関係を示す特性図である。
- [図7]図7は、ニッケルの添加量を一定(1.5質量%)とし、硫黄とビスマスの添加量を変えた場合の層状共析相が出現する組成範囲を示す図である。
- [図8]図8は、硫黄の添加量を一定(0.7質量%)とし、ニッケルとビスマスの添加量を変えた場合の層状共析相が出現する組成範囲を示す図である。
- [図9]図9は、スズ青銅に硫黄を1質量%添加した場合の金属組織を示す顕微鏡写真である。
- [図10]図10は、スズ青銅に硫黄1質量%及びビスマス3質量%を添加した場合の金属組織を示す顕微鏡写真である。
- [図11]図11は、スズ青銅に硫黄0.7質量%及びニッケル1.5質量%を添加した場合の金属組織を示す顕微鏡写真である。
- [図12]図12は、3質量%のビスマスと1.5質量%のニッケル、0.4質量%の硫黄を含有したスズ青銅において、スズ濃度と金属組織中の共析相の面積率の関係を示

す図である。

[図13]図13は、12質量%のスズと3質量%のビスマス、2質量%の鉛、1.5質量%のニッケルを含有するスズ青銅において、硫黄濃度と金属組織中の共析相の面積率の関係を示す図である。

発明を実施するための最良の形態

[0025] 以下、本発明を適用した青銅合金及び摺動部材の実施形態について、図面を参照しながら詳細に説明する。

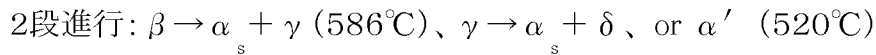
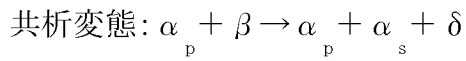
[0026] 例えば、鋳鉄においては、基地組織が摩擦摺動特性に影響することが古くから知られており、球状黒鉛鋳鉄のフェライト基地とパーライト基地とを比べると、パーライト基地の方が摩擦摩耗特性に優れている。パーライトの場合、フェライト(α 鉄)とセメンタイト(炭化鉄: Fe_3C)による数百ナノメートルレベルの積層構造を有しているが、硬い相と柔らかい相が繰り返される形態的特徴が焼き付き難くしている。また、適度な強度と硬さのため、軸受に求められるなじみ性も良い。パーライトは、高温で炭素を高濃度に含むオーステナイトが共析変態して生成し、数百ナノメートルレベルの積層構造は、合金の組織形態として熱力学的に安定であるという特徴を有する。

[0027] 本発明者らは、青銅においても同様の組織を出現させることができれば、前記利点を発現させることができるのではないかと考え、本発明の銅合金を開発するに至った。すなわち、本発明の銅合金においては、金属組織のモフォロジー(形態)的特徴を利用し、摩擦摩耗特性を改善するというのが基本的な考えである。

[0028] 銅合金としては、摺動部材に多く使用されている高力黄銅系やアルミ青銅系の合金が知られているが、これらは被削性が悪く、耐焼付性も低い。そこで、本発明では、銅にスズ(Sn)を4質量%~20質量%加えた青銅系の銅合金をベースとし、鉛の少なくとも一部をビスマス置換することで低鉛化あるいは鉛フリー化を図るとともに、低融点硫化物を材料中に分散させる等の手法により、耐焼付性や機械的性質の改善を図り、鉛青銅代替材を実現することとする。

[0029] 本発明では、スズ青銅が586°C~520°Cで起こす共析変態を利用するが、スズ青銅の共析変態は、下記の通り2段階で進行しており、 β 銅または γ 銅の共析変態を添加元素により制御することでパーライト状の共析相(α 銅中に片状の銅スズ系金属

間化合物が析出した微細構造を有する中間相)を得ている。通常的青銅では、中間相が準安定なために常温では出現しないが、本発明の青銅合金では、添加元素によって安定化しているために前記中間相が常温でも出現する。



α_p : 初晶

α_s : 変態生成 (Sn: 2質量% ~ 4質量%)

α' : 微細構造を有する共析相 (α 銅中に片状の δ または ε が析出)

β : Snを高濃度に含んだ高温で安定な相 (Sn: 8質量% ~ 18質量%)

γ : Snを高濃度に含んだ586°C以下で安定な相 (Sn: 16質量% ~ 25質量%)

δ : $\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8$ で表される金属間化合物 (Sn 32.5質量%)

ε : Cu_3Sn で表される金属間化合物

[0030] 前記共析変態において、工業的に使用されている青銅 (CAC406、603等) では、凝固温度範囲が広いために、凝固開始時にSnの固容量の少ない α 銅を生成し、余剰となった低融点のSnが未凝固の融液中に排出・濃化されるため、凝固直後には、包晶反応により出現するSn固容量の多い β 銅 (Sn: 8質量% ~ 25質量%) と混在した $\alpha + \beta$ 組織になる。その後、 β 銅は586°Cで $\alpha + \gamma$ に共析変態し、さらに γ 銅は520°Cで $\alpha + \delta$ へ再び共析変態する。なお、 β 銅と γ 銅は同じ結晶構造を持ち、光学顕微鏡下で区別することは難しい。 δ 銅は、 $\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8$ なる組成 (Sn 32.5質量%) を有し、硬く脆い組織である。このようにスズ青銅の共析変態は2段階で進行しているが、常温での青銅組織として観察されるのは $\alpha + \delta$ である。

[0031] 本発明においては、銅中でのSnの拡散を阻害するとともに α 銅の固溶限を低下させて凝固偏析を促進する硫黄 (S) を添加して β 銅から多量の γ 銅に変態させ、さらに少量のビスマス (Bi) とニッケル (Ni) の同時添加によって δ 銅の成長を抑制するとともに組成的過冷によって共析変態温度を低下させ、 α 銅と銅スズ系金属間化合物がパーライト状に積層した共析相を容易かつ安定に出現させている。すなわち、Sを添加して α 銅中のSn固溶限を狭め、Sn濃度の高い β 銅を生成させる。また、Niの添加は β 銅の共析変態開始時間を遅らせ (安定化させ)、粗大 δ 塊の生成を抑制す

る。さらに、Biの添加は、組成的過冷により共析変態温度を低下させるとともに、その一部は β 銅中で固溶される。共析変態温度が低下するとSnの拡散速度が低下して δ 銅の塊状成長が抑制され、 α 銅中で過飽和となったスズは銅スズ系金属間化合物を生成するが、生成自由エネルギーの小さな形態、すなわち α 銅で片状に析出するために、硬さが極端に異なる2つの組織が数百nm～数 μ mの間隔で変化している共析相 α' （すなわち微細積層構造を有する共析相 α' ）が得られる。この時、 β 銅に固溶したBiは、共析変態時に微細ビスマス粒（金属微粒子）として共析相中で微細に分散析出する。なお、析出したビスマスは、電子線マイクロアナライザ（EPMA）によりその組成が化合物ではないことが確認されている。なお、共析相の出現割合は凝固偏析によって生成する β 銅の量に支配されるため、青銅中のスズの含有量を加減することにより金属組織中で占める割合をコントロールすることができる。また、この際に出現する銅スズ系金属間化合物には、添加元素として加えたニッケルや硫黄の少量が含まれていても良い。

[0032] 図1は、共析相 α' の出現した青銅合金の金属顕微鏡写真であり、共析相 α' は塩化第二鉄を含む塩酸アルコール溶液でエッチングすることで、図2の電子顕微鏡写真に示すような微細積層構造を確認することができる。図3は、共析相の反射電子組成像である。図1において、淡色部分が α 相（初晶）であり、濃色部分が共析相 α' である。中間色部分は Cu_2S である。図3において、白色部分が微細ビスマス粒、濃色部分が α 相、中間色で微小なものが銅スズ系金属間化合物、中間色で大きく連続した部分はスズ濃度が高い未変態 β 銅である。本発明の青銅合金では、前記共析相 α' の持つ軟質な α 銅と硬質な銅スズ系金属間化合物が数百nm毎に交互するモフォロジー的特徴に加え、微細ビスマス粒の析出分散により、特に境界潤滑下においては鉛青銅を凌ぐ優れた耐焼付性と耐摩耗性が発揮される。なお、共析相 α' を出現させるために加えたSの余剰分は、Cuと反応して低融点の硫化物（ Cu_2S ）を生成し、基地中に分散介在することで摩擦摩耗特性の向上に寄与していると思われるが、その効果は前記モフォロジー的特徴と微細ビスマス粒の析出分散による効果と比べると遙かに小さい。

[0033] 本発明の青銅合金は、前述の通り、スズ青銅において α 銅の固溶限を低下させ、

δ 銅の成長を抑制し、共析変態温度を低下させる効果のある添加元素を加えることで金属組織中に微細積層構造を持ち微細ビスマス粒が析出分散された共析相 α' を出現させたものであり、合金組成の観点から見た時には、S、Bi、Niの3元素を同時に適量添加することが必須である。したがって、本発明の青銅合金は、組成の観点から、 β 銅が出現する青銅合金であって、添加元素としてニッケル、ビスマス、及び硫黄の3元素を含有させることで共析変態時の金属組織が前記共析相を含むように制御されていること、と規定される。

[0034] ここで、各添加元素の添加量には最適範囲があり、Niの含有量が0.5質量%～5.0質量%、Biの含有量が0.5質量%～7.0質量%、硫黄の含有量が0.08質量%～1.2質量%であることが好ましい。以下、各添加元素の添加量について詳述する。

[0035] 青銅铸件において、Niは、長凝固範囲型の凝固様式を改善して微細な収縮巣を減少させて耐圧性を高めるとともに、基地組織である α 銅に固溶して機械的性質を向上させるために有効な元素として広く使用されている。また、Ni量が5質量%以上になると、銅とNiの金属間化合物(θ 相)を析出する。本発明者らは、硫黄0.3質量%とBi2.5質量%を含むリン青銅に1.5質量%のNiを加えると、層状共析相 α' が出現するとともに、耐焼き付き性や耐摩耗性が向上することを見いだした。高温で凝固した青銅は、586℃～520℃の温度域で共析変態を起こして α 銅(Sn:2質量%～4質量%)と δ 銅(32.5質量%Sn)を生じる。この際に銅中におけるSnの拡散が妨げられて δ 銅の成長が起こらなければ α 銅と銅スズ系金属間化合物が積層した形態の共析相 α' となる。Niが0.05質量%以下では、銅中におけるSnの拡散と δ 銅の成長を妨げる効果(固溶量)が不十分であり、5質量%以上になると固溶しきれずに θ 相を生じるため、Niの添加量(含有量)としては0.5質量%～5.0質量%が適当である。望ましくは1.0質量%～3.0質量%の範囲とするのが良い。

[0036] Biは、鉛と同様に銅にほとんど固溶しない低融点金属であり、スズ青銅に生じ易いデンドライト間の微細な収縮巣に凝集してこれを埋め、その結果耐圧性を良くするので、多くの鉛フリー銅合金に使用されている。ただし、過剰のBiの添加は、鉛と同様、伸びや衝撃値等の機械的性質に対して悪い影響を与える。硫黄0.5質量%とNiニ

ッセルを1.5質量%含むリン青銅において、Biを加える実験をしたところ、1.0質量%程度の添加でも層状共析相 α' の出現が認められ、7.0質量%以上の添加では余剰分が基地中で晶出するため、その添加量は0.5質量%~7.0質量%とするのが適当である。望ましくは2.0質量%~5.0質量%である。

[0037] Sは、重油炉等の硫黄分の多い燃料を使用した加熱炉で溶解した際に溶湯に吸収され、硫化銅を生成するとともに溶湯中の酸素と結合して SO_2 ガスを生成し、気泡巣の原因となるため、その許容量は0.08質量%以下とされている。しかしながら、Sは層状共析相 α' の安定化と β 銅中へのBi固溶限を著しく上昇させて共析相中での微細ビスマス粒析出量増加に最も強く影響する元素であり、Ni1.5質量%とBiビスマス2.5質量%を含むスズ青銅においては、0.1質量%の添加でも層状共析相 α' の出現が認められた。電気炉溶解の場合、銅合金中の硫黄は、市販の加硫剤を使用して容易に高めることができ、酸化溶解による除去も比較的容易である。ただし、1.2質量%以上の添加では、溶湯の粘性が著しく上昇して注湯を困難にするとともに、 SO_2 ガスに起因した気泡巣の発生が著しくなる。したがって、Sの添加量としては、0.08質量%~1.2質量%とするのが適当である。望ましくは0.15~0.5質量%である。

[0038] 一方、本発明の青銅合金は、層状共析相 α' の面積率の観点から規定することもできる。この場合には、本発明の青銅合金は、金属組織中に微細積層構造を有し微細ビスマス粒が析出分散された共析相が所定の面積率で出現していることを特徴とする青銅合金ということになる。ここで、共析相の割合(面積率)は、10面積%~70面積%であることが好ましく、20面積%~70面積%であることがより好ましい。層状共析相 α' の割合が10面積%未満であると、微細積層構造的特徴及び微細ビスマス粒の析出に起因する耐焼付性や摩擦摩耗特性を十分に得ることができない。また、層状共析相 α' の割合が多ければ多いほど摩擦摩耗特性を向上することができるが、青銅におけるSnの凝固偏析を利用しているため、初晶 α の出現と若干の変態 α 銅や β 銅の残留を避けられず、現実的には共析相 α' の割合が70面積%を越えることは難しい。さらに、例えば摺動部材において十分な耐焼付性や摩擦摩耗特性を得るには、層状共析相 α' の割合が20面積%であることが好ましく、この場合にはS

n濃度を8～15質量%とする必要があり、より好ましくは10～13質量%である。

[0039] なお、層状共析相 α' の出現は、図2に示すような微細積層構造(層状構造)を確認することで容易に判別することができる。また、層状共析相 α' の割合は、金属組織を画像解析することで容易に算出することができる。金属組織において、前記層状共析相 α' を識別可能とするためには、観察前の表面処理(エッチング)に工夫を要し、例えば、青銅合金の表面を鏡面研磨した後、塩化第二鉄を含む塩酸アルコール溶液(例えば、塩化第二鉄5g+塩酸10mL+エチルアルコール85mL)でエッチングすれば、図1に示されているように、層状共析相 α' は金属組織中において濃色部分として明瞭に観察される。したがって、金属組織において濃色部分が占める割合(面積)を求めることにより、層状共析相 α' の割合を求めることができる。

[0040] 前述の青銅合金においては、微量の鉛を添加することで、さらなる特性の改善を図ることも可能である。環境規制の観点から言えば、鉛を添加せずに鉛フリーとすることが望まれる。しかしながら、環境規制の範囲内で鉛を添加すると初晶デンドライトの形態が変化し、耐焼付性のさらなる向上、特に高速・高面圧の摺動下では、現行の鉛青銅を凌ぐ軸受性能を発揮する青銅合金となる。具体的には、ビスマスと共に数質量%の鉛を加えると、 β 銅に固溶したPbは、共析変態時に微細な鉛粒あるいはビスマスと鉛の合金粒が金属微粒子として共析相中で析出する。それと共に、 α デンドライトの成長が抑制されて層状共析相 α' が網状に出現し、焼付きPV値は10%～20%程度高くなる。また、鉛の快削効果により、切削抵抗は10%程度低くなる。前述のように鉛を添加する場合、環境規制等を考慮して、その添加量は4質量%以下とするのが適当である。望ましくは1.5質量%～3.0質量%である。

[0041] また、前述の青銅合金においては、亜鉛を添加することで湯流れ等の鋳造性の改善を図ることも可能である。亜鉛は、銅やスズよりも酸素と結合し易く、また、生成した酸化亜鉛は直ちに溶湯外に逸出するために、本青銅合金のようにスズを多量に含む溶湯では、酸化物の巻き込みや化合物ガスによる気泡欠陥の発生防止に効果的である。さらに、亜鉛は α 銅におけるスズの固溶限を狭める効果があることから、金属組織中で層状共析相 α' の出現割合を若干増加させ、機械的性質に良い影響を与える。ただし、亜鉛量が増加するにつれて青銅合金の耐食性が低下するとともに、耐焼

付性が低下する傾向にあることから、亜鉛の添加量は5質量%以下とするのが適当である。望ましくは1.0質量%～3.0質量%である。

[0042] 本発明の青銅合金は、主成分であるCu、Snに添加元素であるBi、Ni、Sを加え、通常の青銅合金と同様の手法によって製造することができる。この際、青銅合金の主成分であるCu及びSnに、ニッケル、ビスマス、及び硫黄を添加元素として添加し、包晶反応により生成する β 相を合金元素で部分安定化させることにより、 α 銅中に銅スズ系金属間化合物が析出するとともにビスマスを含む金属微粒子が微細に分散した共析相を出現させる。製造に際して、各成分の添加の順序は任意であるが、通常は、溶け難いものから先に溶かし、低融点金属は後から加える。

[0043] 前述の青銅合金は、鑄造用の青銅合金として好適であるが、その他、展伸材や圧延材、粉末冶金材等にも適用可能である。また、前述の青銅合金は、耐焼付性や摩擦摩耗特性に優れるが延性が低いことから、例えば鋼材とのバimetall化による摺動部材への適用が好適である。摺動部材において、摺動面を前述の青銅合金により形成すればよい。例えば、鉄系材料からなるベース部材に前記青銅合金を接合し、当該青銅合金が摺動面を構成するようにする。これにより、摺動部材全体を前記青銅合金で構成するよりも、コストの削減を図ることが可能である。なお、摺動部材への青銅合金の形成方法は任意である。

[0044] 摺動部材の具体例としては、建設機械分野で使用されるアキシャルピストン型油圧ポンプやモータのシリンダブロック等を挙げることができる。図4に示すように、例えばアキシャルピストン型油圧ポンプの油圧シリンダブロック1は、鉄系材料である鋼材を円筒形状に加工したものであり、中央にドライブシャフトが挿入されるシャフト孔2が形成されるとともに、その周囲には円周上に複数のポア3が形成されている。前記ポア3は、ピストンが入る孔である。例えば斜板式アキシャルピストンポンプの場合、前記油圧シリンダブロック1の各ポア3にそれぞれピストンが挿入され、油圧シリンダブロック1の回転に伴ってこれらピストンが斜板(ヨーク)の傾斜面上を滑りながら動き、油圧シリンダブロック1のポア3内において往復運動する。

[0045] 前記油圧シリンダブロック1において、ポア3やシャフト孔2においては、ピストンやドライブシャフトが高面圧下、高速で摺動する。そこで、これらポア3やシャフト孔2の内

面を本発明の青銅合金で形成しておけば、焼付きの無い摩擦摩耗特性に優れた油圧シリンダブロックを実現することが可能になる。ポア3やシャフト孔2の内面を本発明の銅合金で形成する方法としては、例えば前記青銅合金を鋼材製の油圧シリンダブロック1のポア3やシャフト孔2の内面と鑄造接合または拡散接合する方法や、予め円筒形状に加工した青銅合金材を前記ポア3やシャフト孔2内に圧入する方法等を挙げることができる。

[0046] 以上のように構成される油圧シリンダブロック1は、耐焼付性や摩擦摩耗特性に優れたものであり、高圧、高速等のような過酷な条件下でも安定した摺動特性を発揮することが可能である。勿論、本発明の青銅合金の適用対象としては、前記アキシヤルピストン型油圧ポンプやモータのシリンダブロック等に限られるものではなく、バルブプレートやピストンシュー、クレードル等、摺動面を有するものであれば広範に適用することが可能である。

[0047] 実施例

次に、本発明の具体的な実施例について、実験結果を基に説明する。

[0048] 摩耗試験

下記の組成を有する青銅合金を作製し、鋼鉄製回転軸に対する円筒摩擦試験を行った。なお、下記の青銅合金のうち、青銅合金C及びDは実施例に相当し、微細積層構造を有し微細ビスマス粒が析出した共析相の出現が認められた。一方、青銅合金A, B, E, Fは比較例に相当するものであり、層状共析相の出現は認められなかった。

青銅合金A: Cu-12Sn-1.5Ni-0.6S

青銅合金B: Cu-12Sn-1.5Ni-0.6S-3Pb

青銅合金C: Cu-12Sn-1.5Ni-0.6S-5Bi

青銅合金D: Cu-12Sn-1.5Ni-0.6S-5Bi-2Pb

青銅合金E: Cu-13Sn-1.5Ni-10Pb

青銅合金F: Cu-10Sn-10Pb

[なお、各青銅合金において、数字は各元素の含有量(質量%)を表す。]

[0049] 円筒摩擦試験は、図5に示すように、円筒状の軸受試験片13を圧入した鋼製ハウ

ジング12に回転軸11を挿入し、矢印A方向からハウジング12に油圧シリンダーで押付荷重を加えながら行った。回転軸11の直径は40mmであり、オイル供給孔14から潤滑油(タービン油 #32)を圧力0.5MPaで供給しながら回転軸11を回転させ、試験速度を1.5m/s及び3m/s、負荷荷重を3kN～12kN(一定)とし、試験時間は2時間とした。結果を表1に示す。表1において、○印は焼付きや摩耗等の異常がない場合、×印は焼付きまたは異常摩耗した場合、－印は当該条件で試験を行わなかったことを示す。

[0050] [表1]

	試験速度	負荷荷重				
		3kN	5kN	7.5kN	10kN	12kN
青銅合金A	1.5m/s	○	○	×	－	－
	3m/s	×	－	－	－	－
青銅合金B	1.5m/s	○	○	○	×	－
	3m/s	×	－	－	－	－
青銅合金C	1.5m/s	－	○	○	○摩耗	－
	3m/s	○	○	×	－	－
青銅合金D	1.5m/s	－	－	○	○	○摩耗
	3m/s	○	○	○	×	－
青銅合金E	1.5m/s	○	○	×	－	－
	3m/s	×	－	○	－	－
青銅合金F	1.5m/s	○	○	○摩耗	○摩耗	○摩耗
	3m/s	×	×	－	－	－

[0051] 表1から明らかなように、硫黄を添加するとともにNiとBiを同時添加して微細積層構造を持ち微細ビスマス粒が析出した共析相を出現させた青銅合金C, Dにおいて、鉛青銅(青銅合金E, F)以上の摩擦摩耗特性が得られ、特に高速(試験速度3m/s)において耐摩擦摩耗性の大幅な向上が見られる。

[0052] 耐焼付性試験

前記青銅合金A～D、及び下記組成を有する青銅合金G, H(実施例に相当)、青銅合金I(比較例に相当)について、焼付限界PV値を測定した。結果を図6に示す。

青銅合金G: Cu－12Sn－1.5Ni－3Bi－1.0S

青銅合金H: Cu－12Sn－1.5Ni－3Bi－2Pb－1.0S

青銅合金I: Cu－12Sn－1.5Ni－3Bi－2Pb－1.0Si

[0053] 図6から明らかなように、本発明を適用した青銅合金C, D, G, H, Iは、優れた耐焼

付性を発揮することがわかる。 α 銅を固溶強化したスズ青銅(青銅合金A, B等)では、層状共析相が出現していないため、本発明を適用した青銅合金C, D, G, Hに比べて1/2程度の焼付限界PV値であった。

[0054] 切削試験

下記の青銅合金について切削試験を行った。切削試験における使用工具は、市販のPVDコーティング超硬チップである。切削条件は、切削速度150m/min、送り0.3mm/rev、切り込み3.0mmとした。なお、比較のため、青銅合金E(比較例に相当)についても同様の試験を行った。結果を表2に示す。

青銅合金K: Cu-12Sn-1.5Ni-0.6S-3Bi

青銅合金L: Cu-12Sn-1.5Ni-0.6S-3Bi-3Pb

[0055] [表2]

	主分力 kgf	送り分力 kgf	背分力 kgf	合力 kgf
青銅合金E	53.6	10	7.7	55.1
青銅合金K	53.4	12.6	7.9	55.4
青銅合金L	47	10.9	7.2	48.8

[0056] 本発明を適用した青銅合金K, Lは、いずれも鉛青銅である青銅合金Eと同様に切削抵抗が低く、量産時に問題となるレベルではなかった。また、BiとPbを同時添加した青銅合金Lでは、現行材である青銅合金Eに比べて切削抵抗が10%程度低くなることが判明した。

[0057] 組成についての検討

Snを12質量%含有する青銅合金において、層状共析相が出現する組成を調べた。実験に際しては、NiあるいはSの添加量を固定し、他の元素の濃度を変えて層状共析相が出現する濃度範囲を調べた。図7は、Niの添加量を一定(1.5質量%)とし、SとBiの添加量を変えた場合の層状共析相が出現する組成範囲を示すものである。図8は、Sの添加量を一定(0.7質量%)とし、NiとBiの添加量を変えた場合の層状共析相が出現する組成範囲を示すものである。いずれの図面においても、破線で囲まれた領域において層状共析相の出現が認められた。

[0058] 図7を見ると、Sについては、0.08質量%以上とすることで層状共析層が出現して

いる。また、Biについては、0.5質量%以上とすることで少量ではあるが層状共析相の出現が見られ、2.0質量%以上とすることで必要量の層状共析相が出現している。同様に、図8を見ると、Niについては、0.5質量%以上とすることで少量ではあるが層状共析相の出現が見られる。Biについては、図7の場合と同様、0.5質量%以上とすることで少量ではあるが層状共析相の出現が見られ、2.0質量%以上とすることで必要量の層状共析相が出現している。

[0059] 一方、図9～図11は、各元素の添加に伴う金属組織の変化の様子を示すものである。なお、これら金属組織は、鏡面研磨の後、塩化第二鉄・塩酸アルコール（塩化第二鉄5g＋塩酸10mL＋エチルアルコール85mL）で数秒間エッチングを行い、観察を行ったものである。図9は、スズ青銅に硫黄を1質量%添加した場合の金属組織を示し、図10は、スズ青銅に硫黄1質量%及びビスマス3質量%を添加した場合の金属組織を示し、図11は、スズ青銅に硫黄0.7質量%及びニッケル1.5質量%を添加した場合の金属組織を示す。

[0060] 硫黄のみを添加した場合、図9に示すように、初晶 α デンドライトアーム間にスズが濃化した β 相（濃色部分）が多く存在しており、凝固偏析の促進による β 相の安定化が起こっている。 β 相の中央部では包晶反応により粗大な δ 銅塊を生じている。初晶 α デンドライト中に晶出する硫化物は、初晶温度以上で形成された Cu_2S である。これにBiを添加すると、図10に示すように β 相の量が減少し、硫化物は初晶 α デンドライトアーム間に移行することから、硫化物の融点が初晶温度以下に低下するとともに共析変態が促進されて初晶 α デンドライト間隔が狭くなっている。また、 δ 銅塊は分断され、共析変態により成長することで丸みをおびている。一方、Niを添加した場合では、図11に示すように、包晶反応による δ 銅の生成が抑制されるために δ 銅の生成量が少なく、基地組織はとともに、 β 相の共析変態により α ＋銅スズ系金属間化合物となるが、一部には未変態 β の残留が認められる。これらの金属組織的变化は、スズ青銅における共析変態がSやBi、およびNiの合金化によって制御できる事実を示しており、前述の層状共析相生成の仮説を肯定するものである。

[0061] これに対して、S、Bi、Niの3元素を同時添加したスズ青銅では、図1に示すように、デンドライト間で生成する β 相は、塊状 δ 銅を生成することがなく α ＋銅スズ系金属

間化合物が層状に積層した共析相に変態している。また、アメーバ状に見える相は、Snが濃化して安定化した γ 、或いは β 相が未変態相として基地中に残留したものであり、図2において未変態相の境界部が層状に浸食されている様子、図3において共析相中には微細なビスマス粒が一樣に析出している様子がわかる。なお、図3においては、原子番号の大きい元素ほど白いコントラストとなっている。

[0062] したがって、微細なビスマス粒が一樣に析出した層状共析相が出現するメカニズムは、(1)Sの添加により α 銅におけるSn固溶限を狭め、Sn濃度の高い β 銅を生成させることでBiの固溶を可能にしたこと、(2)Niの添加により包晶反応による δ 銅の生成と δ 銅へのSnの拡散が抑制され、 α 銅中のSnが過飽和になることで β 銅の生成量が増加すること、(3)Biの添加による組成的過冷で共析変態温度が低下するためにSnの拡散速度が減少し、過飽和となったSnやBiは共析変態により銅スズ系金属間化合物として層状に析出するとともに微細ビスマス粒が析出したものと考えられる。

[0063] 層状共析相の面積率についての検討

図12は、3質量%のBiと1.5質量%のNi、0.4質量%のSを含有する青銅において、Sn濃度が共析変態で生じる層状共析相 α' と未変態相(γ)の金属組織中での面積率に及ぼす影響を調べたものである。共析変態は、初晶 α のデンドライト間に存在するSnが濃縮した β 銅でのみ生じ、図12中の $\alpha' + \gamma$ は β 銅の生成量に対応している。 β 銅生成量がSn濃度12質量%以上で一定値となるため、層状共析相 α' もこの量を超えることはない。Sn濃度が4質量%以下では、全て α 銅となるため、共析変態を起こさないが、Sn濃度4~12質量%の範囲では、Sn濃度に比例して層状共析相 α' 生成量が直線的に増加している。一方、Sn濃度の増加とともに γ 銅が安定化するために未変態相の残留量が増加し、その結果Sn濃度12質量%以上では、層状共析相 α' は減少に転じることになる。

[0064] 図13は、12質量%のSnと3質量%のBi、2質量%のPb、1.5質量%のNiを含有するスズ青銅において、S濃度が共析変態で生成する層状共析相 α' と未変態相(γ)の金属組織中での面積率に及ぼす影響を調べたものである。図13に示すように、 β 銅の量に対応する $\alpha' + \gamma$ は指数関数的挙動を示し、S濃度が1質量%では、共析変態し得る β 銅が約80%存在する。S濃度が0.05~0.6質量%の範囲では、未

変態相量が一定であるために層状共析相 α' はS濃度に比例して増加する。S濃度が0.6質量%以上では、 γ 銅の安定化によって未変態 γ は増加傾向となることから、本合金組成のスズ青銅では、層状共析相 α' が約60面積%で飽和した。なお、 γ 銅はNiの影響を大きく受けて安定化することから、Ni添加量を減じて最適化すれば、凝固の際に生じた β 銅の量に近づけることができる。

[0065] これらの実験結果より、本発明の青銅合金における層状共析相 α' の金属組織中での面積率は10面積%～70面積%が現実的な範囲ということになる。青銅合金中の各元素の割合を調整することで、層状共析相 α' の金属組織中での面積率を10面積%～70面積%とすることができ、これにより高い耐焼付性や摩擦摩耗特性を得ることができる。

[0066] また、特に、摺動部材のような高面圧下、高速で摺動する部材においては、より一層の耐焼付性や摩擦摩耗特性が要求されるが、このような用途を考えた場合には、前記層状共析相 α' の金属組織中での面積率は20面積%以上であることが望ましい。前記面積率が20面積%以上であれば、前記高面圧下、高速での摺動に耐え得る耐焼付性や摩擦摩耗特性を実現することができる。これを組成の観点から見ると、Sn濃度は8質量%～15質量%とすることが好ましく、10質量%～13質量%とすることがより好ましいと言える(図12参照)。

[0067] 例えば、組成をCu-9Sn-1Ni-2Bi-0.4Sとした青銅合金では、前記面積率は24面積%であり、焼付限界PV値は795であった。すなわち、層状共析相 α' の金属組織中での面積率を20面積%以上とすることで、従来例である青銅合金A, Bを越える焼付限界PV値が達成されている。さらに、Snの濃度を12質量%とした青銅合金C, D, G, H, K, Lでは、層状共析相 α' の金属組織中での面積率が40面積%以上に達し、先に実験結果を示したように、焼付限界PV値のより一層の上昇が確認されている。

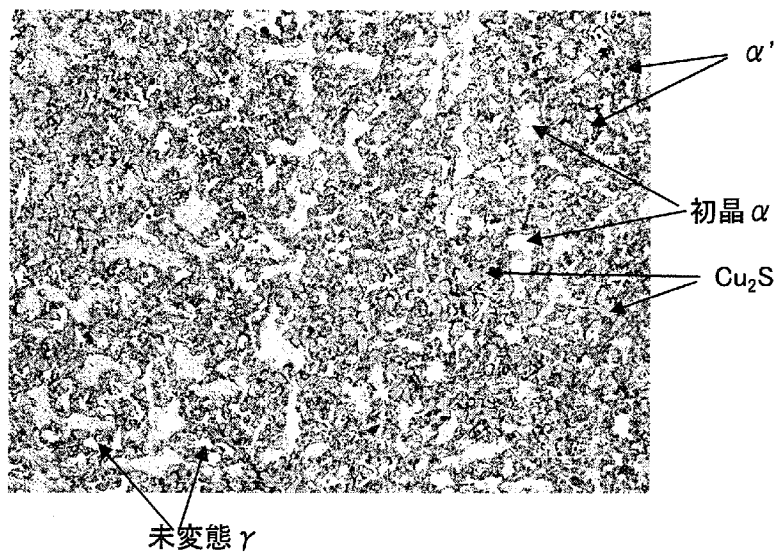
請求の範囲

- [1] 銅及びスズを主成分とする青銅合金であつて、金属組織中に、 α 銅中に銅スズ系金属間化合物が析出するとともにビスマスを含む金属微粒子が分散析出した共析相が発現していることを特徴とする青銅合金。
- [2] 前記共析相は、包晶反応により生成する β 相を添加元素で部分安定化させることにより出現していることを特徴とする請求項1記載の青銅合金。
- [3] 前記共析相は、 α 銅中に片状の銅スズ系金属化合物が析出した微細積層構造を有することを特徴とする請求項1記載の青銅合金。
- [4] β 銅が出現する青銅合金であつて、添加元素としてニッケル、ビスマス、及び硫黄の3元素を含有させることで共析変態時の金属組織が前記共析相を含むように制御されていることを特徴とする請求項1記載の青銅合金。
- [5] ニッケルの含有量が0.5質量%～5.0質量%、ビスマスの含有量が0.5質量%～7.0質量%、硫黄の含有量が0.08質量%～1.2質量%であることを特徴とする請求項4記載の青銅合金。
- [6] 前記共析相の割合が10面積%～70面積%であることを特徴とする請求項5記載の青銅合金。
- [7] スズを8～15質量%含有し、前記共析相の割合が20面積%～70面積%であることを特徴とする請求項5記載の青銅合金。
- [8] さらに鉛を4質量%以下の割合で含有することを特徴とする請求項1から7のいずれか1項記載の青銅合金。
- [9] さらに亜鉛を5質量%以下の割合で含有することを特徴とする請求項1から7のいずれか1項記載の青銅合金。
- [10] 青銅合金の主成分である銅及びスズにニッケル、ビスマス、及び硫黄を添加元素として添加し、包晶反応により生成する β 相を添加元素で部分安定化させることにより、 α 銅中に銅スズ系金属間化合物が析出するとともにビスマスを含む金属微粒子が分散析出した共析相を出現させることを特徴とする青銅合金の製造方法。
- [11] 摺動面が、銅及びスズを主成分とする青銅合金であつて、金属組織中に、 α 銅中に銅スズ系金属間化合物が析出するとともにビスマスを含む金属微粒子が分散析出

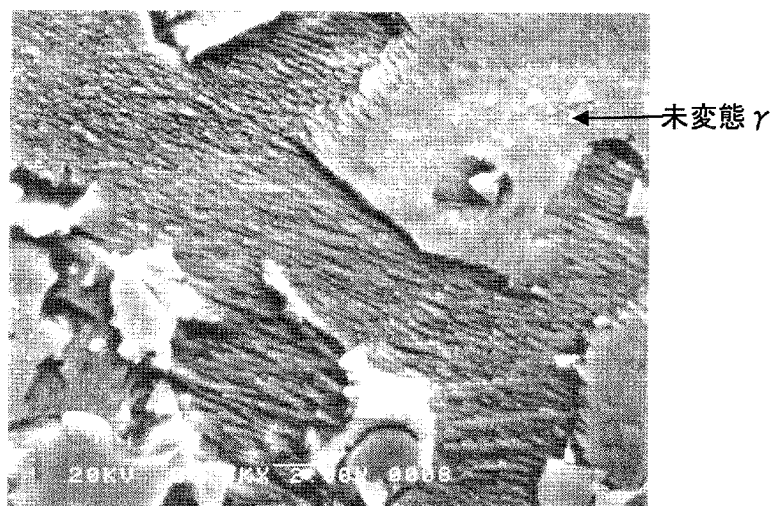
した共析相が発現している青銅合金により形成されていることを特徴とする摺動部材。
。

- [12] 鉄系材料の摺動面に前記青銅合金が接合されていることを特徴とする請求項11記載の摺動部材。

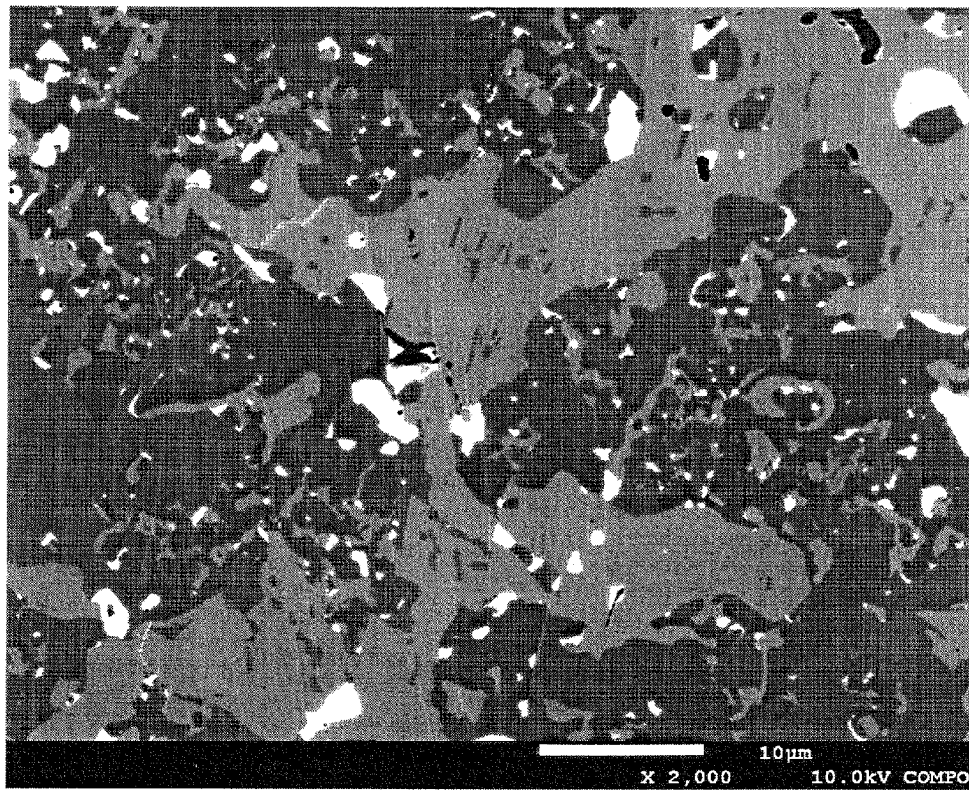
[図1]



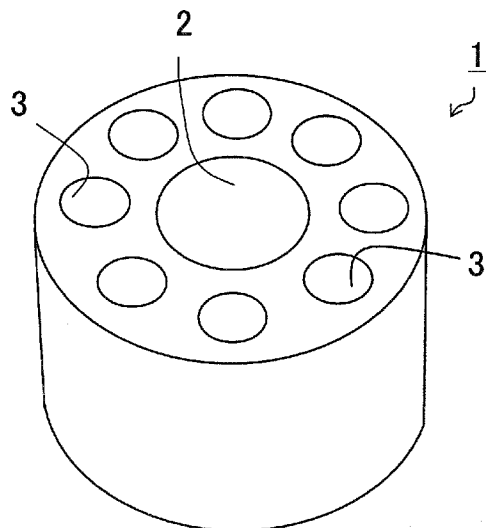
[図2]



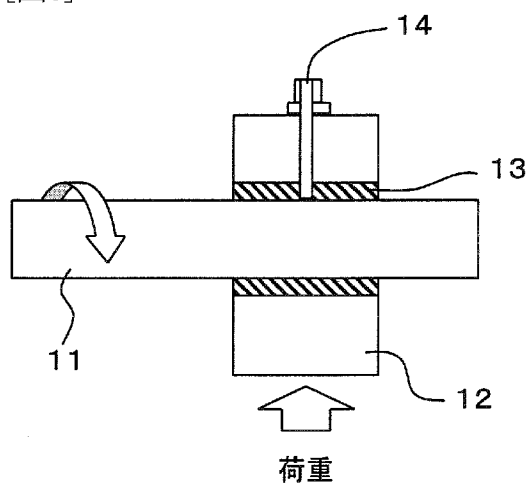
[図3]



[図4]



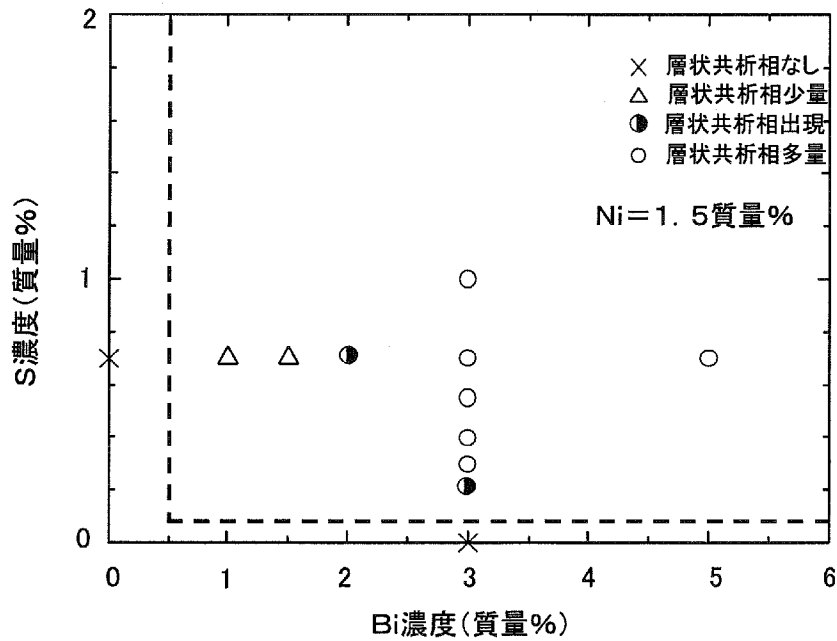
[図5]



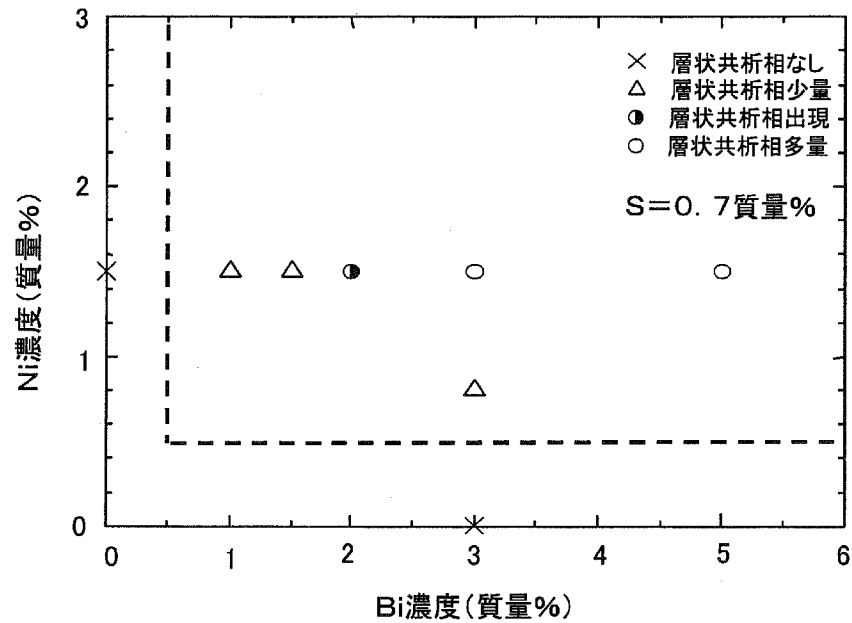
[図6]



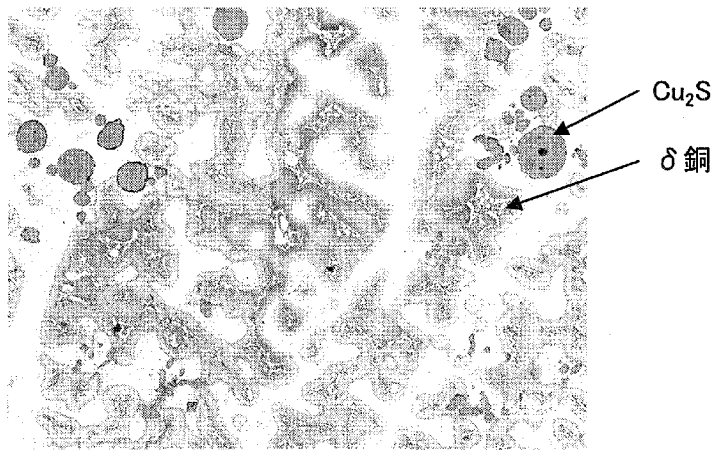
[図7]



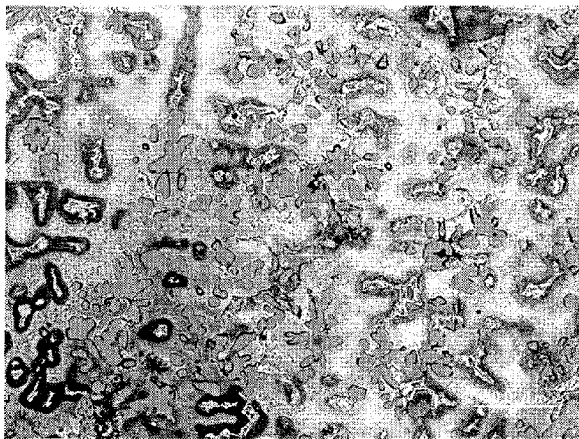
[図8]



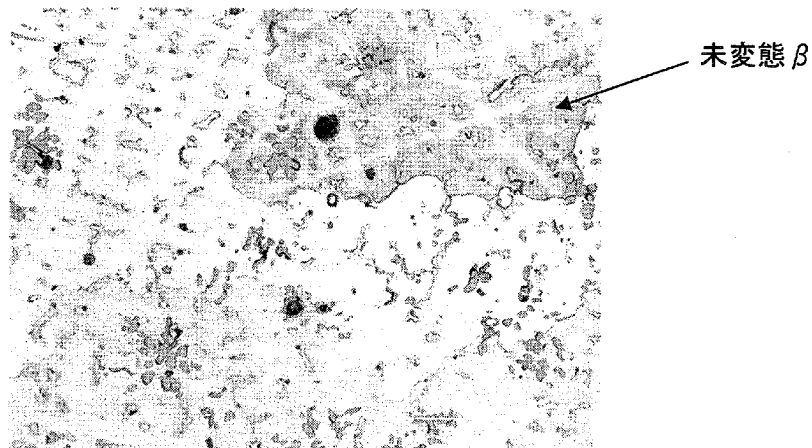
[[図9]]



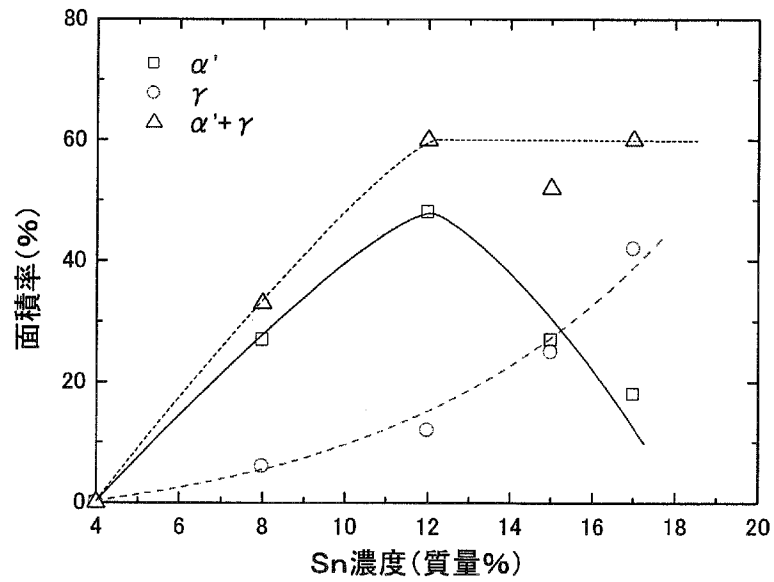
[[図10]]



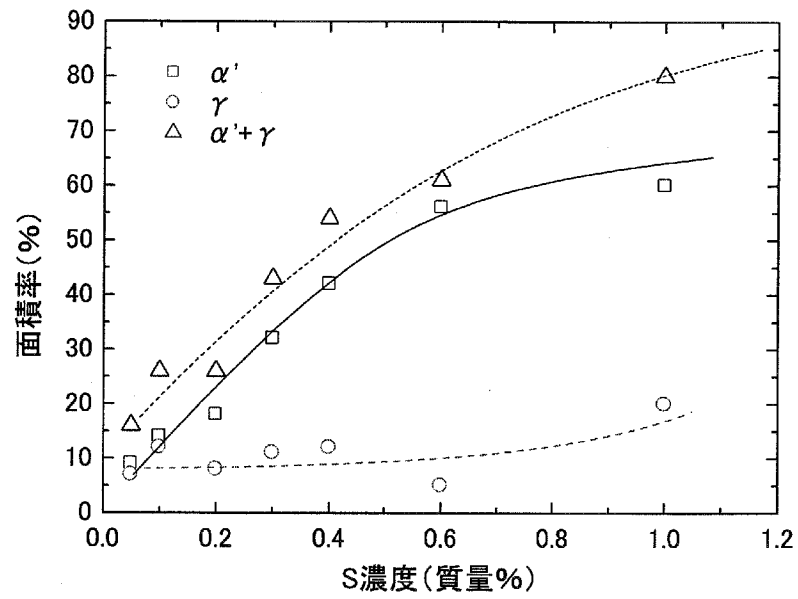
[[図11]]



[図12]



[図13]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/070755

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22C9/02(2006.01)i, C22C9/00(2006.01)i, C22C9/06(2006.01)i, C22C9/08(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C22C1/00-49/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2009	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2009

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2007/126006 A1 (Kaibara Corp.), 08 November, 2007 (08.11.07), Claims; Par. Nos. [0007] to [0008], [0019] to [0023], [0029] to [0031], [0066] (Family: none)	1-12
X	JP 2007-297675 A (Shiga Valve Kyodo Kumiai), 15 November, 2007 (15.11.07), Claims; Par. No. [0002]; table 3 (Family: none)	1-7, 9-12
X	JP 2008-50688 A (Senju Metal Industry Co., Ltd.), 06 March, 2008 (06.03.08), Claims & US 2008/0020215 A1	1-7, 9-12

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
30 January, 2009 (30.01.09)

Date of mailing of the international search report
10 February, 2009 (10.02.09)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/070755

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 11-293305 A (Komatsu Ltd.), 26 October, 1999 (26.10.99), Claims; table 1 (Family: none)	1-3, 8, 9, 11, 12
X	JP 2001-220630 A (Daido Metal Co., Ltd.), 14 August, 2001 (14.08.01), Claims; table 1 & US 2001/0019779 A1	1-3, 8, 9, 11, 12
X	JP 2005-60808 A (Kaibara Corp.), 10 March, 2005 (10.03.05), Claims; table 1 (Family: none)	1-3, 11, 12

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C22C9/02(2006.01)i, C22C9/00(2006.01)i, C22C9/06(2006.01)i, C22C9/08(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C22C1/00-49/14

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 9 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 9 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 9 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	WO 2007/126006 A1（株式会社カイバラ）2007.11.08, 請求の範囲、[0007] - [0008]、[0019] - [0023]、 [0029] - [0031]、[0066]（ファミリーなし）	1-12
X	JP 2007-297675 A（滋賀バルブ協同組合）2007.11.15, 特許請求の範囲、【0002】、【表3】（ファミリーなし）	1-7, 9-12
X	JP 2008-50688 A（千住金属工業株式会社）2008.03.06, 特許請求の範囲 & US 2008/0020215 A1	1-7, 9-12

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

3 0 . 0 1 . 2 0 0 9

国際調査報告の発送日

1 0 . 0 2 . 2 0 0 9

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

河野 一夫

4 K

9 8 3 3

電話番号 03-3581-1101 内線 3435

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 11-293305 A (株式会社小松製作所) 1999. 10. 26, 特許請求の範囲、【表 1】 (ファミリーなし)	1-3, 8, 9, 11, 12
X	JP 2001-220630 A (大同メタル工業株式会社) 2001. 08. 14, 特許請求の範囲、【表 1】 & US 2001/0019779 A1	1-3, 8, 9, 11, 12
X	JP 2005-60808 A (株式会社カイバラ) 2005. 03. 10, 特許請求の範囲、【表 1】 (ファミリーなし)	1-3, 11, 12