

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2007-197834
(P2007-197834A)

(43) 公開日 平成19年8月9日(2007.8.9)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
B22F 7/04 (2006.01)	B22F 7/04 H	3J011
C22C 1/04 (2006.01)	C22C 1/04 A	4K018
C22C 1/05 (2006.01)	C22C 1/05 E	4K020
C22C 9/01 (2006.01)	C22C 9/01	
C22C 9/02 (2006.01)	C22C 9/02	

審査請求 有 請求項の数 15 O L (全 27 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2007-38497 (P2007-38497)	(71) 出願人	000001236
(22) 出願日	平成19年2月19日 (2007.2.19)		株式会社小松製作所
(62) 分割の表示	特願2000-86080 (P2000-86080)		東京都港区赤坂二丁目3番6号
	の分割	(74) 代理人	100097755
原出願日	平成12年3月27日 (2000.3.27)		弁理士 井上 勉
		(72) 発明者	高山 武盛
			大阪府枚方市上野3丁目1-1 株式会社
			小松製作所生産技術開発センター内
		(72) 発明者	田中 義清
			大阪府枚方市上野3丁目1-1 株式会社
			小松製作所生産技術開発センター内
		Fターム(参考)	3J011 AA07 AA20 DA01 DA02 JA02
			KA02 LA01 MA02 QA02 SB01
			SB02 SB03 SB04 SB05 SB19

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 複合焼結摺動部材

(57) 【要約】

【課題】 Cu - Al系焼結材料の焼結性を改善して寸法精度の良い焼結材料を提供し、これによって広く高強度、耐摩耗、耐焼付性、耐食性に優れた焼結摺動部材を用いた複合焼結摺動部材を提供する。

【解決手段】 Cu - Al系焼結材料であって、1～12重量%のSnと、2～14重量%のAlとを含有する。また、この焼結材料を裏金部材に焼結接合して複合焼結摺動部材を構成する。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

1 ~ 12 重量 % の Sn と、2 ~ 14 重量 % の Al とを含有する Cu - Al - Sn 系焼結材料が裏金部材に焼結接合されて一体化されてなることを特徴とする複合焼結摺動部材。

【請求項 2】

Ti および Si のうちの 1 種以上が、それぞれ Ti ; 0.3 ~ 5 重量 %、Si ; 0.5 ~ 3 重量 % の範囲内で含有される請求項 1 に記載の複合焼結摺動部材。

【請求項 3】

少なくとも焼結組織中に相が存在する (+) 二相、相および / またはそれらの基地に金属間化合物が分散した組織である請求項 1 または 2 に記載の複合焼結摺動部材。

10

【請求項 4】

相を安定化させ、 = + の共析変態を遅らせるとともに硬化性を与える Mn, Ni, Fe 等の成分が 5 重量 % 以下の範囲で含有される請求項 3 に記載の複合焼結摺動部材。

【請求項 5】

焼結時の還元性を高める燐鉄合金粉末が P ; 2 重量 % 以下相当添加される請求項 1 ~ 4 のうちのいずれかに記載の複合焼結摺動部材。

【請求項 6】

さらに、P, Zn, Fe, Ni, Co, Mn, Be, Pb, Mo, W, Mg, Ag のうちの 1 種以上の合金元素および / または WC, 黒鉛, セラミックス等の分散成分の 1 種以上が含有される請求項 1 ~ 5 のうちのいずれかに記載の複合焼結摺動部材。

20

【請求項 7】

Cu - Al 系合金粉末または Al 粉末を用いて、Al が 2 ~ 14 重量 % になるように添加された混合粉末を、所要の円筒形状に成形して圧粉体を得、この圧粉体をその圧粉体の外径よりも僅かに大きい穴径を有する裏金部材内へ挿入し、真空、中性または還元雰囲気調整した焼結炉内で 800 以上の温度でその裏金部材の内径部に焼結接合してなる請求項 1 ~ 6 のうちのいずれかに記載の複合焼結摺動部材。

【請求項 8】

前記裏金部材の内径部への焼結接合は、前記裏金部材と圧粉体との間に第 3 の金属合金を介して行われる請求項 7 に記載の複合焼結摺動部材。

30

【請求項 9】

前記第 3 の金属合金は、少なくとも焼結接合温度において前記裏金部材と接合するに必要な液相を発生させる溶製合金および / または焼結合金である請求項 8 に記載の複合焼結摺動部材。

【請求項 10】

前記裏金部材には内径部に溝加工が施され、焼結接合した後にその溝部が潤滑油のオイル溜まりになるようにされる請求項 8 または 9 に記載の複合焼結摺動部材。

【請求項 11】

前記裏金部材が鋼である請求項 1 ~ 10 のうちのいずれかに記載の複合焼結摺動部材。

【請求項 12】

Sn を 5 ~ 12 重量 % 含有する青銅系の Cu - Sn 合金粉末または混合粉末を鋼板上に散布し、真空、中性または還元雰囲気調整した焼結炉内で 700 以上の温度で焼結接合したものを裏金部材として用い、この裏金部材上に 2 ~ 14 重量 % Al 濃度に調整された前記 Cu - Al 系合金粉末を散布した後に、700 以上での焼結・圧延、700 以上での焼結もしくは圧延および 700 以上での焼結の各工程を施してなる請求項 1 ~ 6 に記載の複合焼結摺動部材。

40

【請求項 13】

前記 700 以上での焼結・圧延、700 以上での焼結もしくは圧延および 700 以上での焼結の各工程を 2 回以上繰り返し、Cu - Al 系焼結摺動層の平均結晶粒を 5 ミクロン以下に微細化するとともに、相対密度を 90 % 以上に高密度化する請求項 12 に記

50

載の複合焼結摺動部材。

【請求項14】

硬さをHv100以上に高め、耐摩耗性を改善させてなる請求項13に記載の複合焼結摺動部材。

【請求項15】

Cu粉末にAl；8重量%以上の組織を含むCu-Al系合金粉末および/またはAl粉末を全体の混合粉末でAl；2～9重量%相当量添加した混合粉末を裏金部材上に散布し、真空、中性または還元雰囲気調整した焼結炉内で700以上の温度でAlが十分に拡散して均質化しないで相が存在するような短時間焼結と圧延とを組み合わせ、非平衡状態で相が存在するようにされる請求項12～14のうちのいずれかに記載の複合焼結摺動部材。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、複合焼結摺動部材に関し、より詳しくは高硬度、耐摩耗、耐高温酸化性、耐食性に優れた銅合金として広く使用されているAl青銅合金系の焼結性を改善し、寸法精度の良い製品を作るのに適したCu-Al系の焼結材料を用いた複合焼結摺動部材に関するものである。

【背景技術】

【0002】

Al青銅合金は、高硬度、耐摩耗、耐高温酸化性、耐食性に優れた銅合金として広く使用されている。しかし、このAl青銅合金製の部材を焼結材料により製造しようとする、焼結時に異常な膨張が発生して緻密化させることが困難である。このため、Al青銅鑄造合金が多く用いられており、とりわけCu-Al-Fe-Ni-Mn系のものが最も広く用いられていて、JISにおいてもAlBC1～4として規定されている。

20

【0003】

なお、関連先行技術として、特許文献1および特許文献2においては、0.1～10重量%のTiもしくは0.05～1.0重量%のPを添加することによって焼結を著しく進行させ、強度、靱性の優れたCu-Al系焼結材料を得るようにした技術が開示されている。

30

【0004】

ところで、銅系焼結軸受材料としては、例えばCu-Sn-Pb等の青銅系、鉛青銅系材料が多く用いられ、かつ鉄系裏金材料と一体化された複層焼結摺動部材が良く知られており、建設機械においても足回りの転輪ローラ部にごく一般的に利用されている。

【0005】

また、建設機械の作業機ブッシュのような、より高面圧、低速の条件下で使用される軸受材として、耐摩耗性を重視した浸炭もしくは高周波焼入れを施した鋼製のブッシュがグリース潤滑下で使用されている。特に、この種作業機では高面圧下で潤滑条件が厳しくなって作業時に不快な異音が発生することから、これを防止するために、高力黄銅製のブッシュや、前述の鋼製ブッシュにさらに潤滑皮膜処理を施したものが使用されている。

40

【0006】

一方、高面圧下条件で使用されるアルミ青銅系複層焼結摺動部材としては、特許文献3に開示されたものがある。この公報に記載のものは、固体潤滑成分としての黒鉛が3～8重量%、Alが5～13重量%、Feが3～6重量%、Tiが0.1～1.5重量%の範囲で分散含有されたアルミ青銅系焼結合金の粉末シートを燐青銅の接合層を介して鋼板に接合するようにし、この際、800～950の温度での焼結時に加圧力を加えながらアルミ青銅系焼結層の高密度化を図るとともに強固な接合を図るように構成されている。また、この公報に記載の複層焼結摺動部材において、焼結層はTiを水素化(TiH)して添加し、焼結時に発生する水素によってAl粉末層のAl₂O₃皮膜を還元して焼結性を高めるが、焼結層は18～25容量%以上の空隙を持ち、その空隙に潤滑油を含油させて

50

摺動部材として利用するようにされている。

【0007】

しかしながら、高強度、耐摩耗銅合金として広く使用されているAl青銅合金は、溶解中に Al_2O_3 が懸濁して湯流れが悪く、またガス吸収が大きくて凝固収縮率が大きいために、このAl青銅合金によって健全な鋳物を作ることは困難である。このことから、Al青銅系の焼結合金が容易に開発されることが望まれるところであるが、三谷等が非特許文献1に開示しているように、Cu-Al系の焼結材料では焼結時に顕著な膨張現象が現れるために、緻密で、寸法精度の良い製品を作ることは困難である。

【0008】

また、橋本等は、Al添加方法としてCu6.54重量%Al、Cu9.92重量%Alの合金粉末を用い、1000以上の高温での焼結によって緻密化させる方法を報告している（非特許文献2）。しかし、この方法では、とりわけ電解Cuと合金粉末の混合粉末を成形し、金型から取り出す際のスプリングバックが極めて大きく、実質的に圧粉成形体が破損するという問題点がある。

【0009】

さらに、前記特許文献1, 2に記載の、高濃度（6～9重量%）のAl添加焼結材料を母合金粉末に用いた混合粉末や合金粉末で実施する方法は、前述の三谷等の報告にあるように、Cu-Al状態図に示される548での共晶反応を避けたものであるが、この方法では、成形体のスプリングバックが大きいことや、合金粉末が硬いことによる成形体の密度が上がり難いこと等の問題点がある。とりわけ、成形体のスプリングバックが大きいと、金型から取り出す際に成形体の破損を招き、製品の不良率が極めて高くなるという問題点がある。

【0010】

また、スプリングバックを小さくするために、前記Cu-Al合金粉末を用いて焼結材料組織が単相領域になるように調整した成形体を焼結し、この焼結時のTi、Pの焼結促進作用を利用することも考えられるが、AlもしくはAl合金粉末を調整した成形体を焼結する場合には焼結時に前記共晶反応が関与し、またTi、Pの添加による焼結促進作用をそのまま適用することができず、第3合金元素の作用を再検討することが必要になる。

【0011】

このことは、前記特許文献3に開示されているように、純Al粉末を使った混合粉末に0.1～1.5重量%のTiHを添加して焼結性の改善を図ったCu-Al系の焼結摺動材料が、 5 kg/cm^2 以下の加圧焼結によっても、18～25容量%以上の空隙を持ち、十分な緻密化が達成できないことから明らかである。当然のことながら、ホットプレス法のように加圧力をより増大させれば焼結体の緻密化は可能であるが、生産性やコストの観点から極めて不利になるとともに、より複雑な形状の焼結製品を製造するのが困難になるという問題点がある。

【0012】

また、前記特許文献3に記載の、3～8重量%の黒鉛を含有するAl青銅系焼結摺動材料を燐青銅層を介して裏金に一体化した複層焼結摺動部材においては、前述のような焼結時の異常膨張現象の出現のために、加圧しながらの焼結および/または焼結接合工程においてコスト高が避けられないという問題点がある。また、黒鉛等の固体潤滑剤を多量に含有する金属焼結体では焼結性がさらに悪くなり、焼結材料の高密度化と高硬度化が図れない場合には、例えば極めて高い面圧条件や潤滑切れが起こり易い条件下で使用される建設機械用作業機ブッシュ等に適用した場合に急速な摩耗を引き起こすことは明らかである。

【0013】

一方、建設機械の足回り装置の転輪ローラ部でごく一般に利用されているCu-Sn-Pb鉛青銅系焼結摺動材料においては、多量のPbが含有されていることから、環境問題に対応するためPbレス化を実現する代替材料の開発が望まれている。

【0014】

10

20

30

40

50

Pbの代替材料として、3～8重量%の黒鉛を含有する前記Al青銅系焼結摺動材料を用いた場合には、黒鉛の分散によって摩擦係数が大きくなって摺動時に発熱し易くなるという問題点がある。

【0015】

以上の観点から、潤滑剤が切れた時でも焼付き難い点で高力黄銅鑄造合金を用いることが注目されており、建設機械用作業機ブッシュに一部適用されているが、未だ十分な機能を得るまでには至っていない。

【0016】

なお、高力黄銅鑄造合金の焼結材料化による摺動機能の改善に関しては、蒸気圧が極めて高いZnを多量に含有する高力黄銅合金を高密度に焼結化するのは極めて困難であり、また焼結材料中のZnの濃度変動が起こり易く、僅かのZnの濃度変動によって高力黄銅の基調組織である(+)二相組織が大きく変動するために、潤滑剤が切れた時でも焼付き難い摺動性や耐摩耗性に大きく影響する相が調整できないという問題点がある。

10

【0017】

【特許文献1】特開昭56-152901号公報

【特許文献2】特開昭56-152902号公報

【特許文献3】特開平5-156388号公報

【非特許文献1】「改訂増補粉末冶金学」P79～P82、P258～P260、コロナ社、昭和60年9月10日発行

【非特許文献2】「粉末および粉末冶金」29巻、No.6、P211、1982年

20

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0018】

本発明は、このような問題点を解消するためになされたもので、Cu-Al系焼結材料の焼結性を改善して寸法精度の良い焼結材料を提供し、これによって広く高強度、耐摩耗、耐焼付性、耐食性に優れた複合焼結摺動部材を提供することを目的とするものである。

また、本発明は、より高面圧下での軸受の耐摩耗性の向上、異音の発生防止などを狙いとして、Cu-Al状態図におけるより硬質な相を出現させた(+)二相、相およびそれらの基地に金属間化合物を分散させた焼結組織を利用した焼結材料を裏金に焼結接合して一体化した複合焼結摺動部材を提供することを目的とするものである。

30

なお、本発明中で相との記載は焼結温度において相状態にあることを示したもので、焼結後の室温に冷却した状態では、Cu-Zn, Cu-Al状態図にも記載されているように相の多くは'相にマルテンサイト変態することが知られているので、以下の説明においては、'相も含めて相と記載することとする。

【課題を解決するための手段】

【0019】

前記目的を達成するために、本発明による複合焼結焼結部材は、

1～12重量%のSnと、2～14重量%のAlとを含有するCu-Al-Sn系焼結材料が裏金部材に焼結接合されて一体化されてなることを特徴とするものである。

【0020】

本発明においては、TiおよびSiのうちの1種以上が、それぞれTi; 0.3～5重量%、Si; 0.5～3重量%の範囲内で含有されるのが好ましい。また、少なくとも焼結組織中に相が存在する(+)二相、相および/またはそれらの基地に金属間化合物が分散した組織であるのが好ましい。さらに、相を安定化させ、=+の共析変態を遅らせるとともに硬化性を与えるMn, Ni, Fe等の成分が5重量%以下の範囲で含有されるのが好ましい。また、焼結時の還元性を高める燐鉄合金粉末がP; 2重量%以下相当添加されるのが好ましい。さらに、P, Zn, Fe, Ni, Co, Mn, Be, Pb, Mo, W, Mg, Agのうちの1種以上の合金元素および/またはWC, 黒鉛, セラミックス等の分散成分の1種以上が含有されるのが好ましい。

40

【0021】

50

また、前記各発明に係る焼結材料は摺動部に用いるのが好適である。

【0022】

本発明は、成形後のスプリングバックが極めて少ないAlもしくはAl合金粉末をAl源とした場合においても、Cu-Al系焼結材料の膨張を防止するか、もしくは収縮させるSnおよび/またはSiを合金元素として利用し、さらにTi, Ni, Mn, 燐鉄等の他の合金元素との併用によって焼結性に優れたCu-Al系焼結材料を得ることを可能にしたものである。以下に、その詳細について述べることにする。

【0023】

(1) Al添加方法による成形・焼結挙動の差異

1) 、 単相母合金粉末およびAl粉末をAl源とした時の成形時のスプリングバックを調査した結果、例えば 単相母合金(13.9重量%Al)を利用し、Cu-8重量%Al焼結材の混合粉末を4ton/cm²で成形したとすると、スプリングバックは0.57%であり、金型からの取り出し時に成形品の破損が危惧されることがわかった。これに対して、Al粉末を利用した場合には、スプリングバックによる成形体破損の心配は全くなく、焼結後の異常膨張が抑制できればAl粉末を添加源として利用することが好ましいことがわかったので、本発明では、AlもしくはAl合金粉末をAl源としたCu-Al系焼結材料を開発した。

10

【0024】

また、成形体の焼結性については、図1に示されるように、

2) および 単相母合金を用いて 単相領域組成の焼結材料の焼結性を1000で調べた結果、 単相母合金を用いると僅かではあるが収縮性を示すのに対して、 単相母合金を用いた場合には顕著な膨張性が認められた。

20

3) さらに、 単相のCu14重量%Al母合金を使って、焼結組織が(+)二相組織になる8重量%Al-Cu-1重量%TiHでは、前述のものよりも大きな膨張性を示し、(+)二相組織合金の焼結性がより難しいことがわかった。

【0025】

4) Al粉末を使った焼結材の焼結性挙動

Cu-Al二元系焼結材料において、1000以下の焼結ではAl濃度にほぼ比例して膨張するが、焼結温度がCu-Al二元系の共晶温度(1037)に近い1020では、共晶組成(8.5重量%Al)に近いものの焼結性がより促進されることがわかった。

30

以上のことから、高Al濃度のCu-Al合金粉末をAl源とした場合においても、焼結時の膨張を抑制することは困難であるが、共晶組成、温度近傍での焼結性は遷移的な液相の発生であっても焼結性が促進されることがわかったので、本発明では、より低温度側において安定した液相を発生させるSn, Si等の合金元素を添加することによって焼結性を高めた。

【0026】

(2) 焼結性に及ぼすTi添加の影響

Cu-Alに3重量%までのTi添加の影響を調べた結果、1000以下の焼結条件では、Tiが焼結性を促進して、焼結体の緻密化に寄与する効果は確認されないが、Cu-Al系の共晶温度1038に近い1020の焼結では緻密化する。これは前述のようにTi添加による共晶温度の低下に起因するものであり、Tiの単独添加による作用はAlの共晶温度直下温度での非常に限られた温度範囲でのものであり、Tiの単独添加だけではCu-Al系の焼結性を十分に改善できないことがわかった。

40

【0027】

(3) 焼結性に及ぼすSn添加の影響

Alの酸化膜を積極的に還元するTiHの添加によっても、前述のTiH添加の効果で確認されたように十分な焼結促進効果が得られなかったが、Alの共晶温度直下温度での非常に限られた温度範囲のものであっても、液相が焼結に十分に関与すれば、焼結促進効果が十分に得られることがわかった。したがって、本発明では、

50

1) Al 粒子表面の酸化皮膜が焼結阻害の機能を発揮していても、焼結状態で液相焼結を促進する状態に第3元素で調整できれば、拡散性が極めて大きくなり、焼結性が促進され、高密度化(収縮)作用が現れる。

2) 第3元素は、Cuの融点を顕著に低下させるとともに、(+ 液相) の二相共存範囲が広く、かつ 相に対する固溶範囲が広いことが好ましい。

3) 第3元素は、共存するAl元素との金属間化合物を形成し難いこと。

4) 第3元素と共存するAl元素が金属間化合物を形成しても、金属間化合物の融点が焼結温度よりも低いこと。

等の考え方に基づいて、Cu - Al系の焼結性を促進する第3の合金元素としてのSnを見出した。

10

【0028】

とりわけ、1000 での焼結では約5重量% Sn以上、900 での焼結では約11重量% Sn添加で焼結促進効果が確認されるが、Tiの添加によってSnの焼結促進効果はより顕著に現れるようになる。例えばCu - 10Al - 3Sn - 1Tiでは、1000 で、またTiを3重量%に増量すると960 で顕著に焼結収縮する。

【0029】

この原因は次の理由によるものである。すなわち、Snは、青銅材で知られるように多量にCu中に固溶することができ、かつCuの融点を顕著に下げて(+ 液相) の二相領域をより低温側にまで引き下げ液相側に濃化する元素であり、またAlとはハンセンの状態図(Al - Sn二元系)から予測されるように、液相においてのみ固溶し合うが、液相、固相のいずれにおいても熱力学的に強く反発し合う元素で、金属間化合物も形成しないために、焼結による緻密化が起こるにつれてSnに富んだ液相が焼結体から部分的に排出される。このため、Sn単独の添加では焼結促進作用を実現するのに多くの添加量を必要とするが、Snの富んだ液相の発汗現象をTi添加が抑制したことにより、焼結体内に焼結を促進する液相が存在するようになり、その結果として、Snの焼結促進がより顕著になったものである。

20

【0030】

なお、前記発汗現象を抑えるために、Sn, Alの少なくともどちらか一方と熱力学的に引き合う元素を少量添加することが好ましいので、前記Tiと同様の作用を示す元素として、Mn, Ni, 燐鉄(P含有量: 27重量%)の効果を確認したが、ハンセンの状態図を参考にすれば、これら以外にも、Fe, Mo, Co, V, Cr等の顕著なAl化合物やSn化合物を形成する元素が挙げられる。

30

【0031】

Snの添加量としては、焼結温度が1000 近傍として、焼結に液相を関与させるのに必要な最小限の濃度はハンセンの状態図を参考にすると、1重量%以上であることが好ましく、また脆弱な金属間化合物が析出することを防止することから13重量%以下に止めるのが好ましい。

【0032】

また、Snの添加によってCu - Al二元系で出現する 相がより低Al濃度側となるために、後述するように焼結摺動材料として利用する場合には少なくとも 相が存在した(+) 二相組織をベースにすることが好ましい。この場合、AlやSnの添加量は以下の関係式の範囲で調整されることが好ましい。ただし、AlやSnと金属間化合物を形成する前述のTi等元素を多量に添加する場合には、このことを考慮して管理することが必要である。

40

$$18.5 - 2.5 \times (\text{Al 重量} \%) + (\text{Sn 重量} \%)$$

【0033】

さらに、Tiは前述のように発汗現象を抑制する観点から添加されるために、その添加量は0.3重量%以上とするのが好ましい。また、添加量が10重量%を超えるときにはハンセンの状態図を参考にすると、焼結時の液相量が過剰になり過ぎる問題があるが、発汗現象を抑制することと、金属間化合物の析出による硬化が過ぎないように5重量%以下

50

に抑えることがより好ましいし、コスト的にも有利である。

【0034】

(4) 焼結性に及ぼす燐鉄合金添加の影響

Pの添加は、純元素粉末での添加が難しく、母合金粉末による添加が一般的であるが、低融点の例えばCu 8重量% Pの燐銅合金では焼結時に顕著な流出孔を形成して、焼結の緻密化に好ましくないのが好ましい。とりわけ、燐鉄によるPの添加によって前記発汗現象や燐銅合金に見られる顕著な流出孔の形成が無いだけでなく、焼結中の雰囲気による酸化が顕著に抑制され、焼結体の黒茶色の酸化着色が防止されることは、明らかに焼結品の付加価値を高めるとともに、この焼結材を焼結時に裏金に接合させる際の接合性を高めるのに有効である。さらに、本焼結材を摺動材料として利用する際、含油性を重視する場合には燐銅合金粉末を適量添加することによって形成される流出孔を利用することが有効であることは明らかであるが、燐銅合金添加量は燐として2重量%を越える場合には、流出孔が多くなり過ぎて脆弱になり過ぎて好ましくない。燐鉄合金添加量はP添加量として2重量%を越える場合には、焼結による緻密化が阻害されるので好ましくない。

10

【0035】

(5) 焼結性に及ぼすSi添加の影響

Si添加の影響は、前述のAlおよびCuに対するSnの関係とほぼ同様の関係にあるため、Snと同様の作用によって焼結性を促進するものと考えられる。例えばCu-Al-1重量% TiHにSiを添加した場合、Siによる焼結促進効果が顕著に認められている。しかし、3重量%を越えて添加したときには顕著な硬化とともに脆化が認められたので、3重量%以下に抑えて使用することが好ましい。

20

【0036】

なお、銅系摺動材料において、SiとMnを複合添加することによって、特に耐摩耗性の改善がなされることは良く知られており、本焼結摺動材料においても、それらが複合添加されるのが好ましいのは明らかである。

【0037】

(6) その他の元素の影響

Niは銅系材料においてもAl, Sn, Ti, Siと複合添加させることによって、強力な金属間化合物を形成し、硬化性を増すことはよく知られており、またMn, Fe等とともにCu-Al系の相を安定化して、 δ + ϵ の共析変態を遅らせて、例えば焼結後の冷却時に脆弱な(δ + ϵ)組織の出現を防止することは明らかであるので、本発明においても積極的に添加することが好ましい。しかし、コスト的な観点からすれば10重量%以下、好ましくは5重量%以下に止めておくことがより好ましい。

30

【0038】

Niの相を安定化する作用は、Al添加量を低減して相を出現させることにつながり、Al添加量の低減が易焼結性を得ることにつながる。ハンセンの状態図集を参考に、Cu合金において相を出現させやすい元素として、Zn, Be, Ga, In, Sb, Si, Snなどが挙げられることは明らかである。

【0039】

さらに、銅合金の硬化性に顕著な影響を与える元素としては、Co, Be, Cr, Mg, Ag, Ti, Si等が良く知られており、これらの元素も本発明の焼結材料に積極的に利用できることは明らかである。

40

【0040】

またさらに、本焼結摺動材料には、焼き付き防止のための硬質分散剤もしくは固体潤滑剤としてW, Mo, 工具鋼アトマイズ粉末, SiC, Si₃N₄, Pb, 黒鉛, MnS, PbS, TiS, 各種弗化物類等の公知の各種材料が積極的に利用できることは明らかである。

【0041】

なお、前記のTi, Sn, Mn, Ni, Si, Co, Be, Cr, Fe, Mg, Ag,

50

W, Mo, Pb, P等の元素の添加は他の合金元素やCuとの合金や化合物としての添加方式を採ることが可能であることも明らかである。

【0042】

前記Cu-Al-Sn系焼結摺動材料に含有されるSnは、前述のように発汗性があることから摺動時には摺動表面に偏析して存在しやすくなる性質があり、摺動材料として耐焼付き性に優れることが明らかである。また、前記Cu-Al-Sn系焼結摺動材料層には、Ti, Ni等前述のSnの顕著な発汗性をコントロールする成分を少量添加し、焼結時の発汗による多孔質化を防止するとともに、Ti, Si, Mn, Ni等の硬化元素を添加して、硬度を調整することによって摺動材料としての耐摩耗性を高めることが好ましい。

10

【0043】

さらに、前記Cu-Al-Sn系焼結摺動材料の組織中には、少なくとも相が存在するようにした。相はピッカース硬さでHv200以上の硬質な相であり、耐凝着性では相よりも優れており、焼結後に室温に冷却した状態では、相の多くはマルテンサイト変態した'相になっているものと考えられるが、マルテンサイト変態点(Ms点)が室温近傍にあるために、摺動面での凝着時には未変態の相から'相へのマルテンサイト変態とその逆の'相から相への逆変態による形状記憶効果が凝着の損傷拡大を防止することや馴染み性の改善効果が期待されることから、本発明での摺動材料は(+)二相や相組織をベースにして、Ti, Mn, Ni等の合金元素とAl, Sn, Si等の合金元素からなる金属間化合物を適量に分散させる焼結摺動材料とした。なお、本発明中

20

【0044】

また、(+)二相組織を持たせることによって、焼結材料の結晶粒がより小さくなるようにして、摺動面での凝着変形時の均一伸びを高めるように、また、急激な加工硬化性を低減して馴染み性と耐凝着性を高めるようにした。

【0045】

なお、この場合には、摩耗粉の摺動面からの排出性が良くなると同時に、耐摩耗性が低下することが危惧されるが、前述の適当な金属間化合物の分散によって耐摩耗性が改善できる。通常、金属間化合物の分散の耐摩耗性に対する効果は0.2体積%以上で確認できることが知られていることから、本発明においても、前記金属間化合物の析出量の下限は0.2体積%以上であることが好ましく、上限は使用目的によって、すなわち、馴染み性、耐凝着性、耐摩耗性のいずれを重要視するかによって変わるために特に定められるものではないが、35体積%を越える場合には、脆弱化する機会が多いことから35体積%以下にすることがより好ましい。なお、0.2体積%の金属間化合物を析出させる場合には、添加元素としては約0.1重量%以上で達成されることは明らかであり、硬化用の添加元素の下限値はこの値によって調整されることが好ましい。

30

【0046】

前記摺動材料として利用する場合には、前記摺動材料の混合粉末を所定の形状に成形した後に、緻密化する適正な温度で焼結して利用するのが好ましいが、混合粉末を板状に成形して、800以上の温度で1度焼結した板状焼結体に圧延加工による機械的な緻密化を施して、再焼結する工程を1回以上繰返すと、緻密で硬質な焼結摺動材料を容易に製造することができる。よって、これを丸曲げ加工した後、溶接もしくはクリンチし、最終形状に機械加工してブッシュとして利用することができる。本発明のCu-Al-Sn系の焼結材料は硬質な高力黄銅系の摺動材料に比べれば極めて溶接が簡単であるので、極めて低コストな製造方法が提供できることになる。

40

【0047】

また、本発明によれば、前記板状成形体もしくは焼結体に独立した穴を複数個設け、丸曲げ加工した後、前述のように円筒状にブッシュとし、この独立した穴を潤滑作用を与え

50

る各種潤滑剤の収納穴として利用することによって、より給脂間隔の長い焼結摺動材料として利用できるとともに、円筒体に機械加工によって穴加工を施す場合に比べると極めて低コストで製造することが可能となる。

【0048】

ところで、焼結摺動材料を裏金に焼結接合した後に、ブッシュではそれを丸曲げして溶接するか、あるいは機械的にクリンチして、内外面を機械加工するようにした複合焼結摺動部材の製造方法が知られている。本発明では、前述のようにCu-Al-Sn系焼結材料を、約900以上の焼結温度領域で各種合金元素の添加によって焼結性を促進して焼結材料を緻密化しているが、緻密化する焼結温度より低温度領域で顕著な膨張性を示すことを利用して、裏金となる鋼管の内径部に鋼管の内径と同じかそれよりわずかに小さい外径を持つ本発明の焼結材料の混合粉末による円筒成形体を配置して、緻密化温度領域以下の低温度領域で裏金内径面に接合した後に、さらに900以上の温度領域で緻密に焼結することによって、裏金内径面にCu-Al-Sn系焼結材料を接合焼結した複合焼結摺動部材を製造することができ、かつ従来の内径部からの外部加圧力を必要としない低コストな複合焼結摺動部材を製造することができる。

10

【0049】

要するに、本発明において、Cu-Al系合金粉末またはAl粉末を用いて、Alが2～14重量%になるように添加された混合粉末を、所要の円筒形状に成形して圧粉体を得、この圧粉体をその圧粉体の外径よりも僅かに大きい穴径を有する裏金部材内へ挿入し、真空、中性または還元雰囲気調整した焼結炉内で800以上の温度でその裏金部材の内径部に焼結接合してなる複合焼結摺動部材とするものである。

20

【0050】

ここで、前記裏金部材の内径部への焼結接合は、前記裏金部材と圧粉体との間に第3の金属合金を介して行われるのが好ましい。この場合、前記第3の金属合金は、少なくとも焼結接合温度において前記裏金部材と接合するに必要な液相を発生させる溶製合金および/または焼結合金であるのが良い。また、前記裏金部材には内径部に溝加工が施され、焼結接合した後にその溝部が潤滑油のオイル溜まりになるようにされるのが良い。さらに、前記裏金部材は鋼であるのが好ましい。

【0051】

本発明の複合焼結摺動部材によれば、前記Cu-Al-Sn系焼結材料が耐摩耗性を重要とし、耐凝着性を重要とする硬質な相を多く含有した(+)二相もしくは相をベースに、さらに、金属間化合物を分散させたブッシュを製造する場合には、前述の丸曲げ加工によって、焼結摺動材料に割れが発生することがない。

30

【0052】

また、前記混合粉末による円筒成形体の代わりに、混合粉末の板状成形体を仮焼結した後に丸曲げて前記鋼管内径部に配置して接合焼結することによっても円筒状の複合焼結摺動部材を製造することができる。

【0053】

さらに、この時の板状成形体には成型時もしくは仮焼結後に独立した穴を複数個設け、これらの穴を、円筒状複合焼結摺動部材において摺動面に潤滑作用を与える各種潤滑剤の収納穴として利用することによって、より給脂間隔の長い複合焼結摺動部材として利用できる。

40

【0054】

前述のように、800以上の温度で1度焼結した板状焼結体に圧延加工による機械的な緻密化を施して、再焼結する工程を1回以上繰り返すと、緻密で硬質な焼結摺動材料を製造することができるので、これを丸曲げた後、溶接するかクリンチのように形状的な結合を行うことによってブッシュなどの形状に容易に加工できる。なお、この方法によれば、例えばCuとの反応性に乏しく、かつ溶製材料としては入手できないような材料、例えば金属間化合物を1μm以下に細かく分散できること、W, Mo, セラミックス, 工具鋼粉末, WC, 超硬, サーメット, 固体潤滑剤等を分散できることは明らかである。

50

【0055】

また、本発明では、Pb青銅系焼結摺動材料と同等以上の摺動時の馴染みに優れ、かつ耐焼付き性や耐摩耗性に優れた摺動特性が、前述のような微細な(+)二相組織を基調にすることによって発揮されることを見出して、Cu - Al - Sn系焼結摺動材料を鋼板に接合焼結して、一体化された複合焼結摺動部材を開発した。とりわけ、本複合焼結摺動部材はPbレス焼結摺動部材として、近年の環境問題に対する重要性が増すものと考えられる。

【0056】

なお、前述のようにTi, Si, Ni, Mn, FeP等の化合物を形成する成分を増やすと摺動時の相手材へのアタック性が増すので、できるだけこれらの成分を低減した(+)二相組織を基調にしたCu - Al - Sn系焼結複合摺動部材にすることが望まれる。

10

【0057】

鋼板に接合焼結した前記Cu - Al - Sn系複合焼結摺動部材は、前記混合粉末を圧縮加工(例えば圧延)した後に、真空、中性または還元雰囲気調整した炉内で700以上の温度で焼結する工程を2度以上繰り返して、Cu - Al系焼結材料の酸化膜形成による難焼結性を圧縮成形による酸化膜破壊により低温での焼結によっても高靱性な焼結材料が得られるようにして、前述の微細な(+)二相組織を基調とし、アタック性の少ないPbレス摺動材料を得るようにした。

【0058】

具体的には、少なくとも青銅粉末、銅粉末、Sn粉末、Al粉末、TiH粉末からなる前記Cu - Al - Sn系焼結摺動材料の混合粉末を鋼板上に散布し、真空、中性または還元雰囲気調整した焼結炉内で700以上の温度で焼結接合してから、圧縮成形(例えば圧延)と、前述と同じ焼結雰囲気下で700以上での焼結工程とを2度以上繰り返してCu - Al - Sn系複合焼結摺動部材を製造することが好ましい。特に散布性を考慮する時にはできるだけアトマイズ粉末を利用することが好ましく、同時に接合性をより均一にするには青銅アトマイズ粉末を適時に利用することが必要である。また、鋼板との接合性を確保するためには、Cu - Al - Sn系焼結摺動材料中のSn添加量が3重量%以上であることが好ましいが、この時のAl添加量は相と相の量的関係を考慮して調整される。例えばCu - Al - 3重量% Sn - 1重量% Ti三元系では10重量% Alで(+)二相になるが、約12重量% Al以上では相単相になるために硬化し過ぎて馴染み性が悪くなることからそれ以下のAl添加量に止める必要がある。

20

30

【0059】

また、鋼板との安定した接合性を得るためには、Al添加量を少なくしてSn添加量が高めることが好ましいが、前記Cu - Al - Sn系焼結摺動材料の材料コストを低減するためにはSn添加量を低減することが好ましい。

【0060】

そこで、本発明は、Snを5~12重量%含有する青銅系のCu - Sn合金粉末または混合粉末を鋼板上に散布し、真空、中性または還元雰囲気調整した焼結炉内で700以上の温度で焼結接合したものを裏金部材として用い、この裏金部材上に2~13重量% Al濃度に調整された前記Cu - Al系合金粉末を散布した後に、700以上での焼結・圧延、700以上での焼結もしくは圧延および700以上での焼結の各工程を施してなる複合焼結摺動部材を得ることを特徴とするものである。

40

【0061】

ここで、前記700以上での焼結・圧延、700以上での焼結もしくは圧延および700以上での焼結の各工程を2回以上繰り返して、Cu - Al系焼結摺動層の平均結晶粒を5ミクロン以下に微細化するとともに、相対密度を90%以上に高密度化するのが好ましい。

【0062】

また、前記Cu - Al - Sn焼結材料の結晶粒の微細化は、二相組織とすることによる

50

焼結時の粒子成長の抑制と、前述のように圧縮加工と焼結を繰り返すことによる低温での焼結化と再結晶による緻細化と、前述のように化合物を形成し易いTi, Si, Ni等の元素の添加によってより微細化を図っている。なお、焼結温度が700以下の条件においては液相が発生しても、合金化反応が遅くなり、圧縮加工時に十分な変形量が確保できずに焼結体内に割れが発生するので、焼結温度は800以上であることが好ましい。

【0063】

前記発明において、Cu粉末にAl; 8重量%以上の組織を含むCu-Al系合金粉末および/またはAl粉末を全体の混合粉末でAl; 2~9重量%相当量添加した混合粉末を裏金部材上に散布し、真空、中性または還元雰囲気調整した焼結炉内で700以上の温度でAlが十分に拡散して均質化しないで相が存在するような短時間焼結と圧延とを組み合わせて、非平衡状態で相が存在するようにするのが好ましい。特に、相の周囲にAlがリッチな硬質の相が形成されるために、軟質の相域が摺動時のオイルポケットとして作用して、摩擦抵抗の小さな良好な摺動特性を発揮する。この非平衡な組織では、たとえば、Ti等の硬化元素を添加した場合においてもその非平衡状態では顕著な硬化を示さず、前述のSnの発汗性を有効に防止し、軟質で馴染み性に優れた摺動材料としての特性を発揮するが、焼結温度が高くなるにつれて、また焼結時間が長くなるにつれて平衡状態組織に近づいて相が減少する。しかし、Ti等の硬化現象が顕著に現れてより硬化し、馴染み性の重要視される高速摺動や相手材へのアタック性が重要視される場合には適さなくなることは明らかである。一般に、馴染み性が重要視される場合には、硬さはピッカーズ硬さでHv 150が好ましく、より好ましくはHv = 100前後に調整されることはよく知られている。また、作業機のように低速高面圧下での耐摩耗性を重視する場合にはHv 150とするのが好ましく、この場合には焼結組織をより平衡状態に近づけるとともに硬化性合金元素を添加することが好ましい。

10

20

【実施例】

【0064】

次に、本発明による焼結材料および複合焼結摺動部材の具体的な実施例について、図面を参照しつつ説明する。

【0065】

(実施例1; 成形性および焼結性に対するAl添加法の影響とSn添加の影響)

250メッシュ以下のアトマイズCu-6.9、10.2、13.7重量%Al合金粉末、300メッシュ以下のアトマイズAl粉末、Snアトマイズ粉末、300メッシュ以下のTiH粉末および電解銅粉末(福田金属CE15)を用いて、表1に示される組成よりなる混合粉末を、JISの引張り試験片用金型にて成形圧力4t/cm²で成形し、引張り試験片としての成形体の寸法(長さ)を測定した。その結果がスプリングバック量とともに表1に示されている。

30

【0066】

【表 1】

No	Al添加法の違いによる成形体寸法とスプリングバック量(%)および焼結体寸法(mm)										焼結体寸法			
	Cu*	Cu6.9Al	Cu10.2Al	Cu13.7Al	Al	Sn	Ti	H	成形体寸法 4ton/cm ²	スプリングバック量% **)	焼結体寸法 820°C/5分	焼結体寸法 900°C/5分	焼結体寸法 1020°C/(4ton)/hr	収縮代
CA1	Bal.	72.5					0	1	96.63	0.08	96.76	96.71	96.53	-0.10%
CA2	Bal.	72.5					3	1	96.61	0.06	97.32	97.33	95.64	-1.00%
CA3	Bal.		49				0	1	96.71	0.17	97.1	97.02	96.81	0.10%
CA4	Bal.		49				3	1	96.71	0.17	97.68	97.64	95.65	-1.10%
CA5	Bal.			36.5			0	1	96.84	0.30	97.85	97.63(5)	97.52	0.70%
CA6	Bal.			36.5			3	1	96.81	0.27	98.16	97.97(5)	95.99	-0.85%
CA7	Bal.					5	0	1	96.56	0.01	97.55	97.55(5)	97.17	0.63%
CA8	Bal.					5	3	1	96.57	0.02	98.32	98.39(6)	96.39	-0.19%
CA9	Bal.					5	3	1	96.57	0.02	98.17	98.28(5)	96.13	-0.46%
CA10	Bal.						0	1	97.1	0.57	98.33(5)	98.69	98.44	1.38%
CA11	Bal.						3	1	97.07	0.54	98.55(5)	99.01		Melt Down

*)CE15

**)96.55を基準にする

10

20

30

【0067】

この結果から、Cu-Alの合金粉末をAl源とする混合粉末の成形においては、スプリングバックが顕著で、特に相を含有するか、もしくは相の高Al濃度粉末を用いた場合には、成形後の成形体取り出し時に破損する危険の大きいことがわかる。とりわけ、表1の試料No. CA10は、相のCu13.7重量% Al合金粉末を使ってCu-10重量% Al焼結合金を得ようとする場合であるが、この場合のスプリングバック量は0.57%にも達している。このことから、(+)二相や相組織の高濃度のAlを含有するCu-Al焼結体を合金粉末を用いて得ようとする場合には、金型を用いたプレス成形を実質的に行えず、結果としては、表1に示されるように軟質なAlおよびAl合金粉末を利用するのが好ましいことがわかる。

40

【0068】

さらに、表1に示される混合粉末で成形した引張り試験片を真空焼結炉で、真空度約1

50

10^{-2} torr、900、1020 で焼結した後の焼結体寸法が示されているが、Al濃度を5重量%に調整した表1中の試料No. CA1, CA3, CA5, CA7を比較した結果、1020 においてもAl添加源のAl濃度が高いほど焼結体寸法が膨張していることがわかる。また、膨張を低く抑えるためには、相の低Al濃度Cu-Al合金粉末を利用し、かつ焼結体中のAl濃度を例えば5, 6%以下に低くすることが必要であることがわかる。

【0069】

また、3重量%Sn(1重量%Ti共存下での)添加の影響を表1の試料No. CA2, CA4, CA6, CA8, CA11で調べたところ、3重量%Snの添加は、Al添加法の違いに関わらず、900 の低温焼結では焼結体寸法を顕著に膨張させ、1020 10
では逆に収縮させることがわかる。したがって、Cu-Al系焼結体の焼結による膨張を抑えるためには、Snの添加が極めて有効であり、かつ前記スプリングバック量の少ないAlおよびAl合金をAl源とすることによって、従来のプレス成形技術でCu-Al系焼結品を異常膨張なく得ることができることがわかる。

【0070】

(実施例2; Al粉末をAl源としたCu-Alに対する各種合金元素の影響)

実施例1にて用いた電解銅粉末、Sn粉末、TiH粉末、Al粉末以外に、300メッシュ以下のMn粉末、Ni粉末、燐鉄(25重量%P)、Si粉末を使って、表2に示される割合で配合した混合粉末を準備し、実施例1と同じ引張り試験片金型を用いて加圧力
4ton/cm²で成形した引張り試験片を 10^{-2} torrの真空下で、800~10
20
20 の温度範囲で焼結した後、その焼結体寸法の測定と組織観察とを行った。なお、焼結体の寸法が表2に示されているが、成形体の寸法は96.56mmである。

【0071】

【表 2】

Al粉末を用いた各種混合粉末組成と焼結寸法

No	Cu (CE15)	Al	Sn	Ti	Si	Mn	Ni	Fe27P	Cu8P	1020°C 2hr (mm)	1000°C 20min 寸法	960°C 20min 寸法	930°C 20min 寸法	900°C 20min 寸法	850°C 20min 寸法	820°C 20min 寸法
1	Bal.	7	0							97.97	98.1	98.15	98.2	98.26	97.83	97.99
2	Bal.	9	0							97.51	98.54	98.7	98.75	98.83	98.2	98.56
3	Bal.	10	0							98.02	98.81	99	99	99.05	98.43	98.87
4	Bal.	11	0							98.42	98.93	99.31	99.36	99.41	98.57	99.12
5	Bal.	10	3								98.56	99.73	99.68	99.86	99.95	100.07
6	Bal.	10	6								92.46	99.38	99.77	100.36	100.77	100.76
7	Bal.	10	9								89.9	97.27	99.37	100.8	101.11	101.23
8	Bal.	4	6								94.48	98.65	99.06	99.24	99.31	98.91
9	Bal.	5	6								93.3	97.99	98.83	99.2	99.23	99.04
10	Bal.	6	6								91.27	97.14	98.68	99.2	99.32	99.21
11	Bal.	7	6								88.09	98.07	99.15	99.4	99.6	99.46
12	Bal.	8	6								89.33	98.57	99.46	99.62	99.9	99.59
13	Bal.	2	11									94.44	96.62	98.79	98.8	99.42
14	Bal.	3	11									93.36	96	98.32	98.83	99.53
15	Bal.	4	11									92.59	95.27	98.02	98.75	99.51
16	Bal.	5	11									91.73	94.97	98.58	99.85	99.8
17	Bal.	6	11									91.78	97.06	99.55	100.34	
18	Bal.	7	1							98.23	98.14			98.11		
19	Bal.	8	1							97.35	98.45			98.45		
20	Bal.	9	1							96.91	98.71			98.64		
21	Bal.	10	1							97.88	99.09			98.88		
22	Bal.	11	1							98.91	99.45			99.42		
23	Bal.	12	1							98.68	99.84			99.65		
24	Bal.	14	1							99.3	100.8			100.68		
25	Bal.	7	3							96.38	97.34			97.66		
26	Bal.	9	3							94.26	98.01			98.27		
27	Bal.	11	3							95.03	98.78			99.13		
28	Bal.	7	3	1						97.68	96.53			98.82		
29	Bal.	9	3	1						97.53	96.17			98.98		
30	Bal.	11	3	1						97.76	96.74			100		
31	Bal.	10	3	3							94.13	95.01	98.92	99.54	99.2	99.45
32	Bal.	10	6	3							92.29	93.56	99.34	100.48	100.17	100.37
33	Bal.	7	1	2						95.88	93.21			98.37		
34	Bal.	9	1	2						96.46	92.99			99.11		
35	Bal.	11	1	2						98.06	95.24			100.36		
36	Bal.	10	3	1	1						98.34	99.46	100.27	100.86	100.2	100.64
37	Bal.	10	6	1	1						98.66	97.94	98.05	100.43	101.48	101.7
38	Bal.	7	1			3				98	99.15			98.03		
39	Bal.	9	1			3				97.19	98.27			98.41		
40	Bal.	11	1			3				98.17	98.96			99.2		
41	Bal.	10	3	1		3					97.74	97.58	99.36	99.7	99.17	99.34
42	Bal.	10	6	1		3					98.06	97.8	97.53	99.08	99.97	100.22
43	Bal.	7	1				4			98.06	98.12			97.94		
44	Bal.	9	1				4			98.44	98.69			98.59		
45	Bal.	11	1				4			99.01	99.44			99.19		
46	Bal.	10	3	1			3				96.89	99.58	99.66	99.82	99.68	99.64
47	Bal.	10	6	1			3				97.37	96.5	98.94	100.22	100.43	100.37
48	Bal.	7	1					4		96.89	97.25			98.25		
49	Bal.	9	1					4		96.67	97.8			98.84		
50	Bal.	11	1					4		97.87	98.37			99.31		
51	Bal.	10	3	1				3			96.76	99.71	99.95	100.07	99.96	100.04
52	Bal.	10	6	1				3			94.34	98.16	99.31	100.44	100.99	101.2
53	Bal.	10	3	1					10		97.78					
54	Bal.	10	6	1					10		98.15					
CA7	Bal.	5	0	1						97.17				97.55		97.55
CA8	Bal.	5	3	1						96.39				98.39		98.32
CA9	Bal.	5	3	1			2			96.13				98.28		98.17

10

20

30

40

(1) Cu - Al系焼結材料に対するSn添加の影響

表2のNo. 1 ~ 17には、Cu - Alと、Cu - AlにSnを添加した場合の焼結体寸法がそれぞれ示されている。また、図2には、No. 1 ~ 4のCu - Al二元系焼結体の寸法と、後述するNo. 18 ~ 24のCu - Al - 1重量% Ti三元系焼結体の寸法との比較が示されている。

【0073】

これら表2および図2から明らかなように、1000 でいずれの焼結体寸法もAl濃度に比例して膨張しているが、Cu - Al二元系状態図にある共晶温度直下の1020での焼結体では、状態図共晶組成に近傍する材料において膨張量の低減が認められる。これは明らかに共晶点直下では遷移的な液相が発生し易い焼結現象に基づくものであると考

10

【0074】

図2に示されるCu - Alの焼結体寸法を基準にして、Sn添加の影響を見ると、表2から明らかに、3重量% Snでは収縮が観察できないが、6重量% Sn、11重量% Snでは明らかに、1000、960、930 で顕著な収縮現象を示して、Sn添加により発生する液相によって焼結性が改善されていることがわかる。しかし、Sn単独添加で収縮したものには顕著な発汗現象があり、多孔質化している場合が多い。No. 5, 6において1000での焼結収縮が小さいのは、発汗現象によって液相が焼結体外に排出され収縮のために必要な液相が不足したためであり、この液相の発汗現象を抑える他の元素の添加によって焼結性が改善されることがわかる。

20

【0075】

図3には、1000、960 および900 の各温度における真空焼結時のCu - Al - Sn三元焼結体(表2中のNo. 5 ~ No. 17の試験片)で発汗現象を示した組成領域が示されているが、この図から明らかに850 以下では発汗しないことがわかる。

【0076】

また、Snの発汗現象に対するTiの影響をより明確にするため、表2中のNo. 5 ~ No. 17に0.3重量% Tiを添加したものの1000における発汗の有無、およびNo. 13 ~ No. 17に0.3重量% Tiを添加したものの930における発汗の有無を調査した。この結果、1000でのNo. 7にわずかな発汗が認められた以外は、

30

【0077】

(2) Cu - Al系焼結材料に対するTi添加の影響

Cu - AlにTiHを添加した場合の焼結体寸法が表2のNo. 18 ~ No. 20に示され、図4には、1000、1020 で真空焼結した結果が示されている。この結果から明らかに、1000での3重量%までのTi添加では焼結性が改善されて焼結体が収縮することがないことがわかる。なお、1020での真空焼結で、3重量% Ti添加に顕著な収縮反応(試料の変形と溶損傾向)が確認されたが、これは図2に示される共晶点直下もしくは三元共晶領域での焼結の影響によるものと考えられる。現実的には、大量生産時の真空炉内温度のばらつきを考えれば、極めて限られた温度領域でしか焼結できないTi添加の作用は、焼結促進元素として十分なものではなく、前記Snなどの液相発生元素との組み合わせが必要であると考えられる。

40

【0078】

(3) Cu - Al系焼結材料に対するSn - Ti複合添加の影響

図5には、Cu - AlにSn, TiHを複合添加し、960 ~ 1000 で焼結した場合の焼結体寸法が示されているが、Cu - AlにSn, Tiを単独添加した場合よりも顕著な収縮反応が観察された。これは、例えば表2中のNo. 28 ~ 32, 36, 37, 41, 42, 46, 47, 51, 52の試料において、1000の真空焼結時にCu - Al - Sn三元系焼結体で確認された発汗現象が1 ~ 3重量% Tiの複合添加によって顕著になくなり、Sn添加により発生する液相が焼結体外に排出されることなく、焼結反応に

50

効率良く寄与したことによるものである。

【0079】

(4) Cu - Al系焼結材料に対するその他合金元素の添加効果

図6には、1000 で真空焼結したCu - Al - 1重量% Tiに対する他の合金元素添加の影響が示されているが、前述のようにSn添加の顕著な焼結性促進の効果が認められる。また、Siにおいても顕著な焼結性促進効果が確認された。この理由は、前述のように状態図的にAlとSnとは液相でのみ溶け合うが、固相状態ではほとんど溶け合わないこと、AlとSnとでは金属間化合物を形成しないこと、Cuに対しては融点を顕著に降下させ、液相の発生を助ける等といった特徴がSiについても認められることに起因するためである。

10

【0080】

また、Mn、燐鉄(P含有量: 25重量%)についても余り顕著なものではないが明確な焼結促進効果が観察された。とりわけ、燐鉄の添加によって焼結体の黄金色が鮮やかになり、明らかな還元作用が確認された。なお、Cu8P添加の効果は、燐鉄によるP添加の影響と比較して焼結促進効果はなく、膨張し易くなっているが、これは焼結体内に微細な空孔を多数形成しているためであると考えられる。また、Cu8Pの共晶温度が714 と低く、焼結時の低温側での液相の発生によって局所的な流出孔を形成し易いことに起因すると考えられる。

【0081】

(実施例3; Cu - Alの(+)二相組織領域の出現に対するSn添加の影響)

20

表3には、代表的な1000 での真空焼結後の、相についての組織観察と硬さ測定結果とが合わせて示され、図7には1000 ~ 820 での組織観察結果に基づくCu - Al - Snの三元状態図中の、相の各存在領域が示されている。この結果から、Cu - Al二元系における(+)二相領域が、Snの添加によってより低Al濃度側に推移し、Snが相をより安定する元素であることがわかる。また、図7中の破線で示されるように、低温度での焼結ではより低Al濃度側において相の存在が確認されている。これは焼結が十分な平衡状態に達していないことによるものである。この非平衡状態においても相が出現し始める組成 / (+)と相が消失し、相単相となる組成(+) / は、ほぼ次式で表示されることがわかった。

$$18.5 - 2.5 \times (\text{Al重量}\%) + (\text{Sn重量}\%) \leq 28.5$$

30

; (+)二相領域の組成範囲

【0082】

【表 3】

No	1000°C20min		硬さ(Hv)
	寸法	組織	
1	98.1	α +粒界 β , 混粒	47
2	98.54	α +粒界 β , 混粒	48
3	98.81	α +10 β	56
4	98.93	α +40 β	67
5	98.56	α +70 β	74
6	92.46	100 β	70
7	89.9	β +化合物	118
8	94.48	α	30
9	93.3	α +3化合物	34
10	91.27	α +5化合物	42
11	88.09	α +5 β	37
12	89.33	α +25 β	45
13			
14			
15			
16			
17			
18	98.14	α	46
19	98.45	α	48
20	98.71	α +少 β	45
21	99.09	α +少 β	60
22	99.45	α + β	72
23	99.84	β + α 少	81
24	100.8	β +化合物	92
25	97.34	α	108
26	98.01	α	130
27	98.78	α + β	195
28	96.53	α	95
29	96.17	α + β	123
30	96.74	β + α	186
31	94.13	α +60 β , Ti系化合物	185
32	92.29	β 10 α	203
33	93.21	α + β , 化合物	110
34	92.99	α + β , 化合物	170
35	95.24	β 相, 化合物	240
36	98.34	β	188
37	98.66	α +Si化合物	223
38	99.15	α +化合物	91
39	98.27	α + β	80
40	98.96	β + α	67
41	97.74	α +60 β	130
42	98.06	β	176
43	98.12		45
44	98.69		48
45	99.44		55
46	96.89	α +50 β	151
47	97.37	β +化合物	203
48	97.25	α , 鉄化合物	50
49	97.8	α +少 β , 化合物	42
50	98.37	α + β , 化合物	65
51	96.76	α +50 β +FeP化合物	125
52	94.34	β +FeP化合物	183
53	97.78	α + β , 化合物	111
54	98.15	β , 化合物	126
CA7			
CA8			
CA9			

10

20

30

40

【0083】

また、焼結後の硬さを見れば、相の出現に伴って硬くなり、さらにTi, Siなどの添加によっても顕著な硬化を発現しているが、それは多くの金属間化合物の析出に起因しているものである。

【0084】

なお、前記非平衡状態の組織は、より低温度での焼結とより短時間での焼結によって顕著になるが、このような焼結体では顕著な膨張を示すとともに十分な強度が得られないことも明らかである。後述するような圧延などの圧縮加工を併用する場合においてもそれらの加工が可能な範囲の強度を必要とするが、実質的には本実施例の最低焼結温度820

50

20分で圧延加工が可能であったことを考慮すると、Cu-Sn系の包晶温度(798)以上において本発明の不可避元素であるSnがCuの強固な接合性を実現していることを考え合わせると、800以上での焼結が必要であることは明らかである。

【0085】

(実施例4；内径接合の実施と摺動特性の確認)

表4には、本実施例に供する混合粉末の配合組成が示されている。B1は(+)二相組織、B2、B3は組織の摺動材料になる配合とした。なお、B3は内径接合に対する燐鉄の影響を比較するためのものであり、B4はCu8重量%Pの流出孔を利用した含油摺動材の効果を確認するためのものである。また、摺動試験に供する比較材として高力黄銅4種材を用いた。その組成が欄外に重量%で表示されている。

【0086】

【表4】

記号	電解銅	Al	Sn	TiH	Fe25P	Cu8P	接合率(%)	組織	硬さ(Hv)	含油量(cm ³)
B1	Bal.	10	3	3	1	-	99.3	$\alpha+\beta$	165	-
B2	Bal.	10	6	3	2	-	99.5	β	230	-
B3	Bal.	10	6	3	0	-	92.1	β	235	-
B4	Bal.	10	6	3	2	10	94.3	β	217	4.7

比較材 高力黄銅(Cu-25Zn-5Al-3Mn-2.5Fe)

【0087】

混合粉末の成形は、外径53mm、内径47mm、高さ35mmの円筒体を2ton/cm²の成形圧力にて行い、外径66mm、内径53mm、高さ40mmの鋼管(S40C)の内径部にセットして、B1では990、B2、B3、B4では960でそれぞれ20min間真空焼結した後にN₂ガス冷却した。

【0088】

図8には、焼結体を鋼管の内径部に接合するブッシュの摺動試験片形状が示されているが、B4摺動材についてはブッシュ内周面の溝加工を実施せずに試験に供した。また、図9には、B1の内径接合界面部の金属組織を示す模式図が示されているが、典型的な(+)二相組織になっていることがわかる。また、B1、B2の焼結層部のビッカース硬さはHv=165、Hv=230と極めて硬質なものになっていることがわかった。さらに、表4中には超音波検査装置にて評価した鋼管と焼結層の接合率が示されているが、燐鉄の添加によって接合率が顕著に改善されていることがわかる。なお、B4の含油量は約4~5cm³と顕著な含油性が認められた。

【0089】

図10には、摺動試験装置の概念図と試験条件が示されており、図11には、摺動試験結果が示されている。摺動試験は供試ブッシュの投影面積が800kg/cm²まで100kg/cm²ごとに10000回の往復運動を行い、面圧を段階的に昇圧し、焼付いて摩擦係数が急増したり、急進的な摩耗や異音が発生した時点で試験を中断して評価した。

【0090】

図11から明らかに、本発明材は高力黄銅材に比べて優れていることがわかる。特に(+)二相組織のB1材は初期摩耗量が少ないとともに耐焼付き性に優れたよい結果を示すのに対して、B2材は摩耗平均量が多いがB1材よりもより優れた耐摩耗性を発揮していることがわかる。

【0091】

(実施例5；Cu-Al-Sn系焼結板の製造と摺動試験)

表2に示されるNo.1~No.52とCA7,8の焼結した引張り試験片を、その試験片が割れない範囲で圧延し、同じ温度、時間で再焼結したものの硬さを調査し、さらにそれらの圧延・再焼結材(2S1R材)を定速摩擦摩耗試験法で摩擦係数が急激に大きくなる圧力と速度とから焼付き限界値(PV値)とその時点での摩耗量(W)を測定して

10

20

30

40

50

摺動特性を評価した。

【0092】

図12には、定速摩擦摩耗試験機の概念図(a)と、摺動試験ホルダーの斜視図(b)が示されている。なお、摺動試験条件は次のとおりである。

摺動試験条件：

相手材；SCM420 浸炭焼入れ

表面硬さ $H_{RC} 60 \sim 62$

面粗さ 2.5S 以下

潤滑油；EO10，油量； $250 \text{ cm}^3 / \text{分}$ ，油温；60

周速；10 m / 秒

面圧； $\text{Max } 800 \text{ kg} / \text{cm}^2$ ($50 \text{ kg} / \text{cm}^2$ 毎)

摺動試験片は板厚2mmで5mmに加工した後、摺動試験ホルダーにセットして試験に供した。摺動試験の面圧は $100 \text{ kg} / \text{cm}^2$ から開始して、5分間に摩擦係数の異常や摩耗の異常がなければ $50 \text{ kg} / \text{cm}^2$ 毎に昇圧しながら最大 $800 \text{ kg} / \text{cm}^2$ まで負荷した。

10

【0093】

各試験片のビッカース硬さHv、PV値および摩耗量の測定結果が表5にまとめて示されている。この結果、主に以下のことが明らかとなった。

1) Cu-Alに対するSn添加による硬さアップの寄与はほとんどなく、僅かにAl濃度が増すにつれて硬化するが、単一組織になると圧延し難くなり、結果として硬度が低くなる。

20

2) Cu-Al、Cu-Al-Sn系焼結体の硬さアップに対するTiの添加の影響は極めて顕著であり、その作用は焼結温度が高いほど大きくなるが、これはTiの合金化の促進によるものである。同様の作用はMn、Ni、Siにおいても観察される。

3) 定速摩擦摩耗試験による摺動特性を評価した結果、相、(+)二相、相の各組織材においてもSnの添加によって摺動特性はより改善されることがわかった。

4) 硬質な相組織材料に比べて、(+)二相および相組織材料の摺動特性は顕著に改善されていることがわかった。

5) i, Si, Mn, Niなどの添加によって耐摩耗性が改善されることも明らかとなった。

30

なお、表5中のCA7, 8には900での真空焼結時間を5分と短くして、圧延と焼結を二度繰返した(3S2R材)水準を示したが、CA8では非平衡状態での相が粒界に沿って微細に析出することが確認され、摺動特性を改善することにもその影響が現れている。

【0094】

【表 5】

No	Cu (CE)	Al	Sn	Ti	Si	Mn	Ni	Fe27P	Cu8P	2S1R (900)			2S1R (960)			2S1R (850)			摺動特性			組織
										Hv			Hv			Hv			PV値	摩耗量 (mm)	焼結温度 (°C)	
1	Bal.	7	0								72			79			2500	0.24	900	α		
2	Bal.	9	0								84		103	89								
3	Bal.	10	0								85		93	94			4000	0.16	900	$\alpha + \beta$		
4	Bal.	11	0								82		99	105								
5	Bal.	10	3								67		80	77			7000	0.11	900	$\alpha + \beta$		
6	Bal.	10	6								76		72	75			8000	0.08	900	β		
7	Bal.	10	9								63			70								
8	Bal.	4	6								73			72			4500	0.12	900	α		
9	Bal.	5	6								57			73								
10	Bal.	6	6								73			69			5500	0.09	900	$\alpha + \beta$		
11	Bal.	7	6								65		80	75								
12	Bal.	8	6								78		82	79			8000	0.07	900	$\alpha + \beta$		
13	Bal.	2	11								52			80								
14	Bal.	3	11											81								
15	Bal.	4	11											58			4500	0.21	850	α		
16	Bal.	5	11											62			8000	0.09	850	$\alpha + \beta$		
17	Bal.	6	11								77			64			7500	0.06	850	$\alpha + \beta$		
18	Bal.	7		1							147						3500	0.19	900	α		
19	Bal.	8		1							151											
20	Bal.	9		1							161											
21	Bal.	10		1							168						4000	0.07	900	$\alpha + \beta$		
22	Bal.	11		1							162											
23	Bal.	12		1							136											
24	Bal.	14		1							108											
25	Bal.	7		3							136											
26	Bal.	9		3							147											
27	Bal.	11		3							165											
28	Bal.	7	3	1							162											
29	Bal.	9	3	1							155						6500	0.04	900	$\alpha + \beta$		
30	Bal.	11	3	1							134											
31	Bal.	10	3	3							138		193	146			7500	0.02	900	$\alpha + \beta$		
32	Bal.	10	6	3							89		188	96			6500	0.03	900	β		
33	Bal.	7		12							110											
34	Bal.	9		12							117											
35	Bal.	11		12							103											
36	Bal.	10	3	11							82		124	106			8000	0.03	900	$\alpha + \beta$		
37	Bal.	10	6	11							103		192	67			7000	0.04	900	β		
38	Bal.	7		1		3					155											
39	Bal.	9		1		3					157											
40	Bal.	11		1		3					158											
41	Bal.	10	3	1		3					136		159	132			7500	0.02	960	$\alpha + \beta$		
42	Bal.	10	6	1		3					121		162	103			6500	0.02	960	β		
43	Bal.	7		1			4				147											
44	Bal.	9		1			4				135											
45	Bal.	11		1			4				138											
46	Bal.	10	3	1			3				115		155	136			8000	0.01	960	$\alpha + \beta$		
47	Bal.	10	6	1			3				88		164	88			7000	0.03	960	β		
48	Bal.	7		1				4			80										α	
49	Bal.	9		1				4			73											
50	Bal.	11		1				4			73											
51	Bal.	10	3	1				3			79		79	69			7000	0.02	960	$\alpha + \beta$		
52	Bal.	10	6	1				3			82		113	61			6500	0.04	960	β		
CA7	Bal.	5	0	1							150						4500	0.08	900.5min	α		
CA8	Bal.	5	3	1							169		3S2R				6500	0.02	900.5min	$\alpha + \beta$		

10

20

30

40

【 0 0 9 5 】

(実施例 6 ; 鋼板に接合焼結する複合部材の製造法と摺動試験)

本実施例では、250メッシュ以下の青銅アトマイズ粉末 (Cu 20 重量% Sn)、銅アトマイズ粉末、Cu 20 . 2 重量% Al、Cu 50 . 5 重量% Alアトマイズ粉末および実施例 1 で使用した粉末を使って、表 6 に示される混合粉末を調整し、400番の研磨紙で表面を荒らし、アセトンで良く洗浄した軟鋼板 (SS 400、厚さ 3 . 5 mm、幅 9

50

0 mm、長さ300 mm)への接合焼結実験を実施した。

【0096】

【表6】

記号	アトマイズ [*] ℃	電解銅	Cu20Sn	Sn	Al	Au20Al	Cu50Al	TiH	圧延	丸曲げ	組織	焼結温度(℃)
PB1	Bal.		35	3	5			0.3	剥離			900
PB2	Bal.		35	3		25		0.3	○	○	$\alpha+\beta$	900
PB3	Bal.		35	3			10	0.3	剥離			900
PB4	Bal.		35	3		15			○	○	$\alpha+\beta$	900
PB5	Bal.		35	3		20			○	○	$\alpha+\beta$	900
PB6	Bal.		35	3		40			クラック	剥離	β	900
PB7		Bal.	12	3	6			0.5	○	○	$\alpha+\beta$	980
PB8		Bal.	12	3	8			0.5	○	○	$\alpha+\beta$	980
PB9		Bal.	12	3		30		0.5	○	○	$\alpha+\beta$	980
PB10		Bal.	12	3		40		0.5	○	○	$\alpha+\beta$	980

10

【0097】

(1) 鋼板への直接散布・接合焼結の実験

20

表6中のPB1からPB6の混合粉末を前記鋼板上に3mmの高さに散布して、3mm厚さの黒鉛板を被せ、露点-38のアンモニア分解ガス雰囲気炉で、900、10分間加熱されるように接合焼結し、この後に圧延機で焼結層が1.7mmになるように圧延した。この結果、Al源を純Al, Cu50Al合金とした場合には、圧延に耐える十分な強度が得られなかった。さらに、圧延したPB2, PB4~6の散布材を再度前述と同じ条件で焼結した後に、焼結層を内側にして直径95mmの円筒上に丸曲げ加工し、その時の鋼板からの焼結層の剥離状況を観察したが、PB6は相となっているために圧延時に導入された微細な割れが進展して剥離することがわかった。

【0098】

(2) 第3焼結層を介在させて接合焼結する実験

30

250メッシュ以下のCu10重量%Sn合金アトマイズ粉末に3重量%のSnアトマイズ粉末を配合した混合粉末を前述の鋼板に約1mm高さに散布し、同じ露点のアンモニア分解雰囲気炉で900で加熱したものに、表6中のPB7~10の混合粉末を更に2mm散布して圧延機で焼結層全体厚さが2.0mmになるように圧下した後、前記と同様に900、10分間の焼結を行い、さらに圧延機で焼結層全体厚さが2.0mmになるように圧下した。この後に、圧延の加工歪みを取るために、再度900で焼結し、丸曲げ加工を施して、焼結層の剥離状況を調査した結果、第3の焼結層を介在させて接合焼結する方法はいずれも問題なく製造できることがわかった。なお、本実施例では、第3の焼結層として青銅焼結材を用いたが、例えばFe-30Cu-5Sn等の鉄系焼結材料を利用することができるのは明らかである。

40

【0099】

(3) 摺動特性の評価

定速摩擦摩耗試験機を用いて摺動特性を評価した。用いる装置、試験条件は実施例5と同じである。図13に摺動試験片の形状が示されている。また、比較材として、鋼板に接合焼結されたCu-10重量%Sn-10重量%Pbの鉛青銅焼結材料(LBC)を用いた。

【0100】

馴染み性を確認するために、PB2, PB10をN=5のPV値の再現性で評価した結果、図14に示されるように、比較材に近い再現性を示し、かつ平均のPV値として鉛青銅焼結材料より優れた特性を発揮するとともに、耐摩耗性が極めて顕著に改善されること

50

がわかった。

【図面の簡単な説明】

【0101】

【図1】図1は、焼結性に及ぼすAl添加方法の違いを示すグラフである。

【図2】図2は、Cu-Al二元系焼結体寸法とCu-Al-Ti三元系焼結体寸法を示すグラフである。

【図3】図3は、Cu-Al-Sn三元系焼結体の焼結温度と発汗組成領域を示すグラフである。

【図4】図4は、Cu-Al焼結体寸法に対するTiの影響を示すグラフである。

【図5】図5は、Cu-Al焼結体寸法に対するSnとTiの複合添加の影響を示すグラフである。

【図6】図6は、Cu-Al-Ti焼結体寸法に対する各種合金元素の影響を示すグラフである。

【図7】図7は、Cu-Al-Sn焼結合金系の相の存在領域を示すグラフである。

【図8】図8は、摺動テストに供した試験片形状を示す断面図である。

【図9】図9は、B1焼結材を内径接合した鋼管界面部近傍の組織を示す模式図である。

【図10】図10は、試験装置の概念図(a)と試験条件(b)を示す図である。

【図11】図11は、内径接合焼結ブッシュ材の摺動試験結果を示すグラフである。

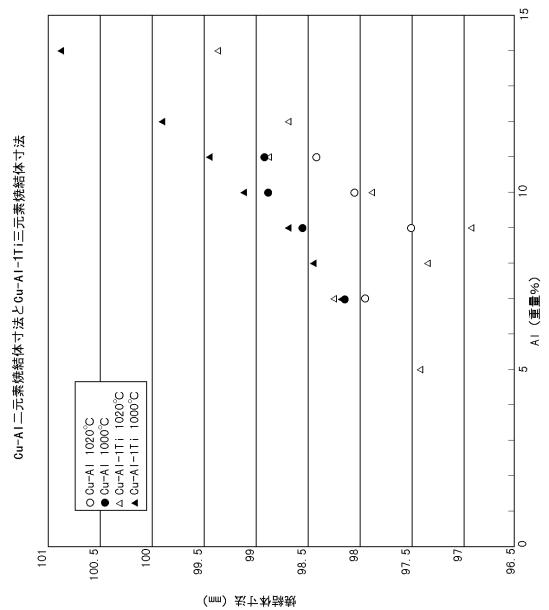
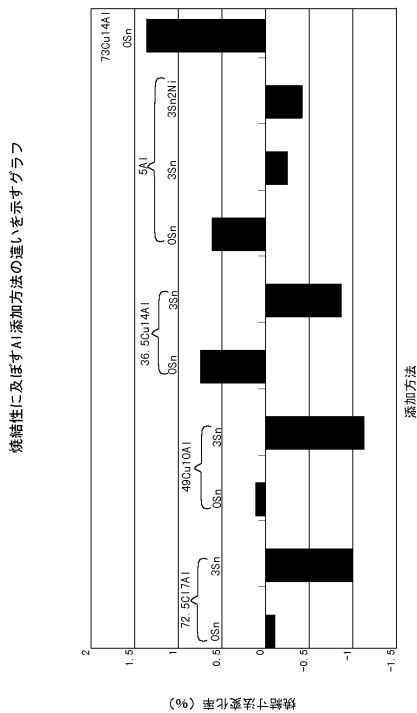
【図12】図12は、定速摩擦摩耗試験装置の概念図(a)と摺動試験ホルダー(b)を示す図である。

【図13】図13は、定速摩擦摩耗試験用摺動試験片の形状を示す斜視図である。

【図14】図14は、馴染み性評価のための摩耗量(a)とPV値(b)の再現性試験結果を示すグラフである。

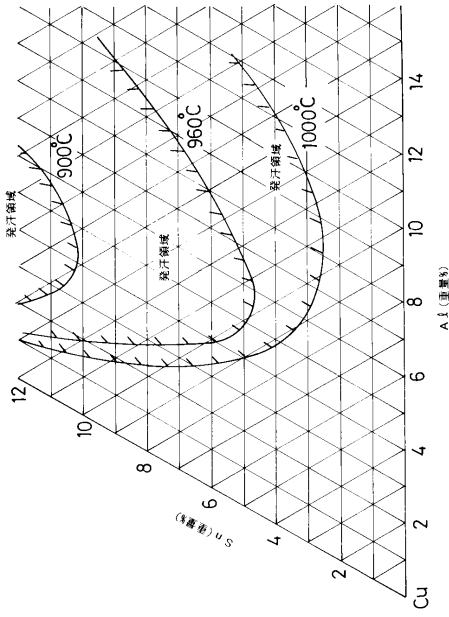
【図1】

【図2】



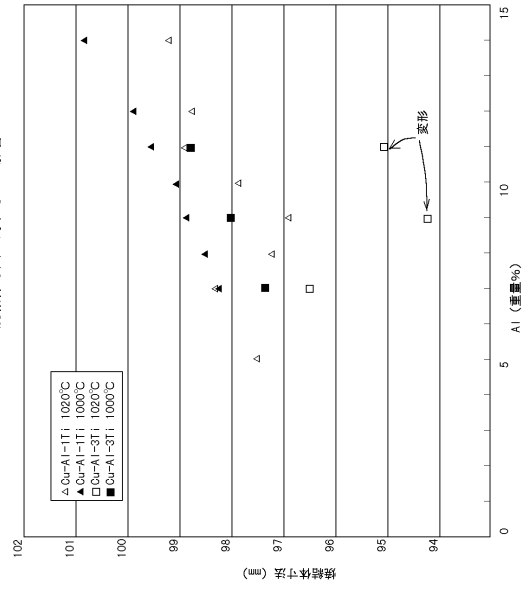
【 図 3 】

Cu-Al-Sn三元焼系結体の焼結温度と発汗組成領域



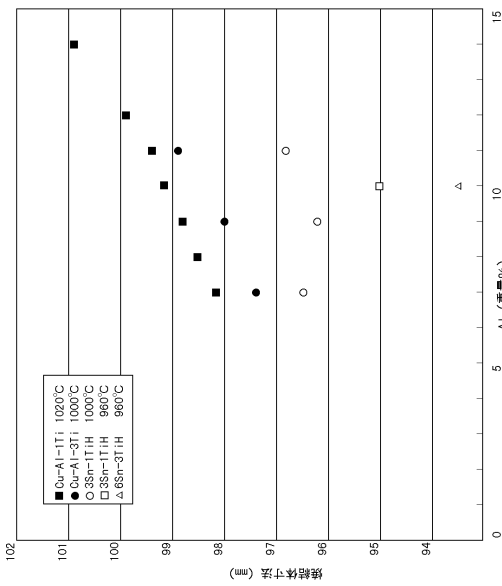
【 図 4 】

Cu-Al焼結体寸法に対するTiの影響



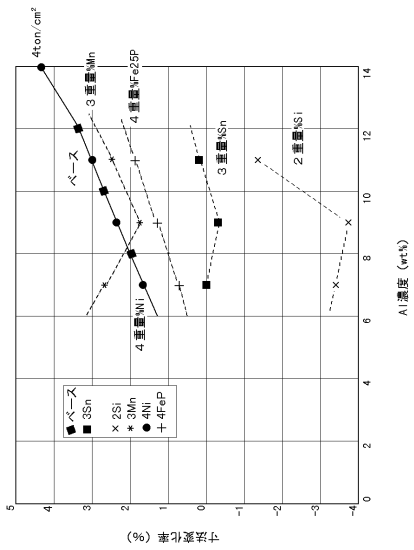
【 図 5 】

Cu-Al焼結体寸法に対するSnとTiの複合添加の影響

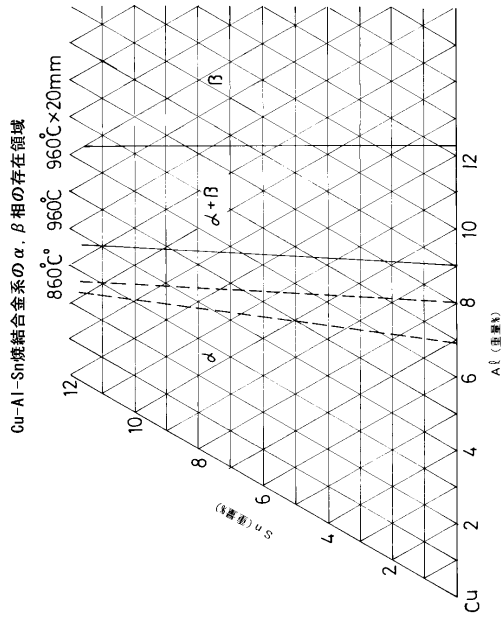


【 図 6 】

Cu-Al-Ti焼結体寸法に対する各種合金元素の影響 (1000°C2hr)

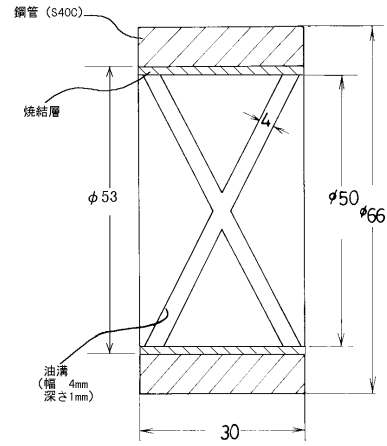


【 図 7 】



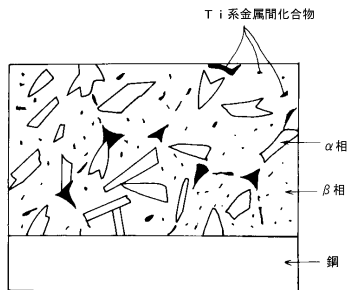
【 図 8 】

揺動テストに供した試験片形状を示す断面図



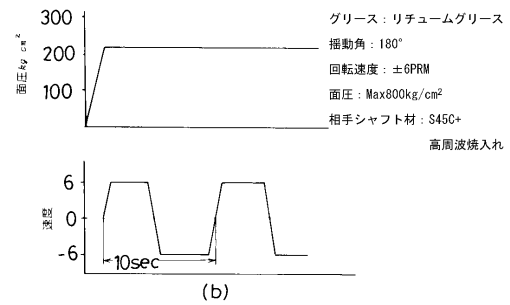
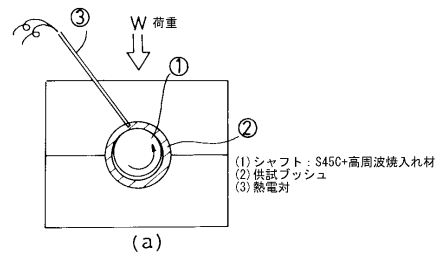
【 図 9 】

B1焼結材を内径接合した鋼管界面部近傍の組成を示す模式図

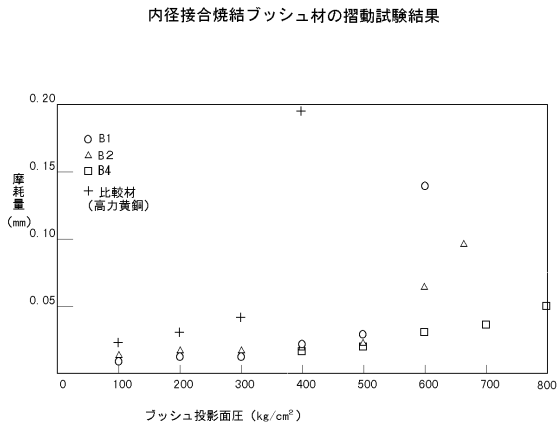


【 図 10 】

試験装置の概念図 (a) と試験条件 (b)

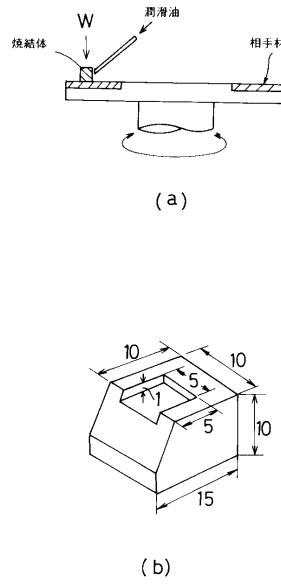


【 図 1 1 】



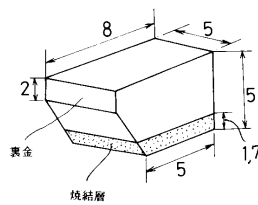
【 図 1 2 】

定速摩擦磨耗試験装置の概念図 (a) と摺動試験片ホルダー



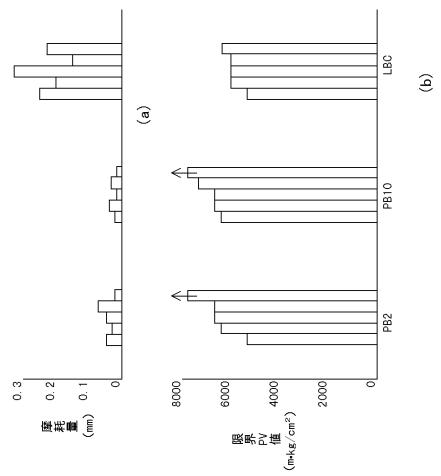
【 図 1 3 】

定速摩擦磨耗試験用摺動試験片の形状



【 図 1 4 】

馴染み性評価のための磨耗量とPV値の再現性試験結果



フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I			テーマコード(参考)
C 2 2 C	1/10	(2006.01)	C 2 2 C	1/10	J
F 1 6 C	33/12	(2006.01)	C 2 2 C	1/10	E
			F 1 6 C	33/12	B

Fターム(参考) 4K018 AA05 AB02 AC01 BA02 BA09 BB04 CA02 CA11 DA18 DA21
DA32 EA51 EA52 JA29 JA38 KA02 KA03
4K020 AA22 AA24 AC04 BB29