

(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

(43) 国際公開日
2022年1月27日(27.01.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/019059 A1

(51) 国際特許分類:

B22F 7/04 (2006.01) *C25D 5/50* (2006.01)
C22C 12/00 (2006.01) *C25D 7/00* (2006.01)
C23C 28/00 (2006.01) *F16C 33/12* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2021/024335

(22) 国際出願日: 2021年6月28日(28.06.2021)

(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 2020-125470 2020年7月22日(22.07.2020) JP

(71) 出願人: 大豊工業株式会社(TAIHO KOGYO CO., LTD.) [JP/JP]; 〒4718502 愛知県豊田市緑ヶ丘3丁目6番地 Aichi (JP).

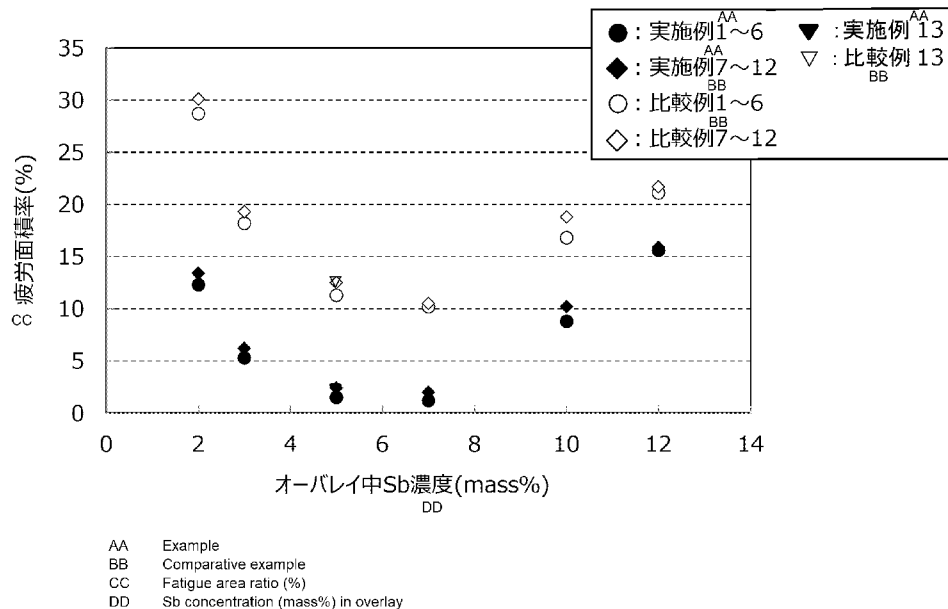
(72) 発明者: 須賀 茂幸(SUGA Shigeyuki); 〒4718502 愛知県豊田市緑ヶ丘3丁目6番地 大豊工業株式会社内 Aichi (JP). 杉谷 浩規(SUGITANI Hironori); 〒4718502 愛知県豊田市緑ヶ丘3丁目6番地 大豊工業株式会社内 Aichi (JP).

(74) 代理人: Knowledge Partners 特許業務法人(KNOWLEDGE PARTNERS PPC); 〒4600003 愛知県名古屋市中区錦2丁目18番5号 白川第六ビル5階 Aichi (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,

(54) Title: SLIDING MEMBER

(54) 発明の名称: 摺動部材



(57) Abstract: [Problem] To provide a sliding member comprising an overlay capable of realizing good fatigue resistance while preventing peeling between layers. [Solution] A sliding member comprising an overlay formed by a Bi-Sb alloy plating film, wherein a Bi-Sb oxide is formed on the surface of the overlay.

(57) 要約: 【課題】層間の剥離を防止しつつ良好な耐疲労性を実現可能なオーバーレイを備えた摺動部材を提供する。【解決手段】BiとSbの合金めっき皮膜によって形成されたオーバーレイを備えた摺動部材であって、前記オーバーレイの表面に、Bi-Sb酸化物が形成されている。

[続葉有]

BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 一 国際調査報告(条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称： 摺動部材

技術分野

[0001] 本発明は、B i と S b の合金めっき皮膜のオーバーレイを備えた摺動部材に関する。

背景技術

[0002] 従来、B i からなるオーバーレイを備えた摺動部材が知られている。例えば、特許文献 1 においては、オーバーレイの表面に酸化ビスマスを形成することによって、耐焼付性を向上させる技術が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特許第 6 0 8 7 6 8 4 号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、特許文献 1 の摺動部材をエンジンオイル中で使用すると、酸化が進行し、酸化ビスマスの厚さが厚くなる。酸化ビスマスは硬質で脆いため、オーバーレイに酸化ビスマスが多く存在すると、使用中に酸化ビスマスがオーバーレイから脱落するなどして、耐疲労性が低下する。

[0005] 本発明は、前記課題にかんがみてなされたもので、耐疲労性を向上させることを目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 前記の目的を達成するため、摺動部材は、B i と S b の合金めっき皮膜によって形成されたオーバーレイを備えた摺動部材であって、前記オーバーレイの表面に、B i - S b 酸化物が形成されている。

[0007] B i - S b 酸化物は、酸化ビスマスよりも脆性破壊に強い。また、オーバーレイの表面に B i - S b 酸化物が存在することにより、酸化ビスマスの生成および成長が防止される。このため、オーバーレイの表面に形成された B

i - S b 酸化物は、酸化ビスマスの脱落等が発生することを防止し、摺動部材の耐疲労性を向上させることができる。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]本発明の実施形態にかかる摺動部材の斜視図である。

[図2]疲労試験の説明図である。

[図3]疲労面積率のグラフである。

発明を実施するための形態

[0009] ここでは、下記の順序に従って本発明の実施の形態について説明する。

(1 - 1) 摺動部材の構成：

(1 - 2) 摺動部材の製造方法：

(2) 実験結果：

(3) 他の実施形態：

[0010] (1 - 1) 摺動部材の構成：

図1は、本発明の一実施形態にかかる摺動部材1の斜視図である。摺動部材1は、裏金10とライニング11とオーバーレイ12とを含む。摺動部材1は、中空状の円筒を直径方向に2等分した半割形状の金属部材であり、断面が半円弧状となっている。2個の摺動部材1を円筒状になるように組み合わせることにより、すべり軸受Aが形成される。すべり軸受Aは内部に形成される中空部分にて円柱状の相手軸2（エンジンのクランクシャフト）を軸受けする。相手軸2の外径はすべり軸受Aの内径よりもわずかに小さく形成されている。相手軸2の外周面と、すべり軸受Aの内周面との間に形成される隙間に潤滑油（エンジンオイル）が供給される。その際に、すべり軸受Aの内周面上を相手軸2の外周面が摺動する。

[0011] 摺動部材1は、曲率中心から遠い順に、裏金10とライニング11と中間層13とオーバーレイ12とが順に積層された構造を有する。従って、裏金10が摺動部材1の最外層を構成し、オーバーレイ12が摺動部材1の最内層を構成する。裏金10とライニング11と中間層13とオーバーレイ12とは、それぞれ円周方向において一定の厚みを有している。裏金10の厚み

は、例えば1.5 mmであり、ライニング11の厚みは、例えば0.2 mm～0.3 mmであり、中間層13の厚みは、例えば1.0～7.0 μ mであり、オーバーレイ12の厚みは、例えば、3～20 μ mである。オーバーレイ12の曲率中心側の表面の半径の2倍（摺動部材1の内径）は、例えば55 mmである。すべり軸受Aの幅は、例えば19 mmである。以下、内側とは摺動部材1の曲率中心側を意味し、外側とは摺動部材1の曲率中心と反対側を意味することとする。オーバーレイ12の内側の表面は、相手軸2の摺動面を構成する。

[0012] 本実施形態において裏金10は、例えば、Cを0.15質量%含有し、Mnを0.06質量%含有し、残部がFeからなる鋼で形成されている。なお、裏金10は、ライニング11とオーバーレイ12とを介して相手軸2からの荷重を支持できる材料で形成されればよく、必ずしも鋼で形成されなくてもよい。

[0013] ライニング11は、裏金10の内側に積層された層であり、基層を構成する。本実施形態において、ライニング11は、Cu合金によって構成されている。ライニング11に含有される元素は限定されないが、例えば、Cu-Bi合金によってライニング11を構成する例が挙げられる。むろん、Cu、Bi以外の元素が添加されていてもよく、例えば、Bi、Sn、Niのそれぞれが5質量%、5質量%、5質量%含有し、残部がCuであるCu合金によってライニング11を構成可能である。また、Bi、Inのそれぞれが3質量%、3質量%含有し、残部がCuであるCu合金によってライニング11を構成可能である。

[0014] さらに、ライニング11は、Cu合金以外の合金、例えば、Al合金であっても良い。Al合金に添加される元素も種々の元素が想定され、例えば、Sn、Si、Mg等が挙げられる。より具体的には、例えば、Sn、Siのそれぞれが7質量%、3質量%含有し、残部がAlであるAl合金によってライニング11を構成可能である。また、Mgが3質量%含有し、残部がAlであるAl合金によってライニング11を構成可能である。

- [0015] むろん、これらの元素の有無や濃度は一例であり、不可避不純物が含まれていてもよい。ライニング１１の不可避不純物はMg, Ti, B, Pb, Cr等であり、精錬もしくはスクラップにおいて混入する不純物等が想定される。ライニング１１における不可避不純物の含有量は、例えば、全体で0.5質量%以下である。
- [0016] 中間層１３は、省略されても良いし、各種の機能を利用するために設けられても良い。例えば、ライニング１１がCu合金である構成において、オーバーレイ１２とライニング１１との間にAgを主成分とする中間層１３が形成されると、ライニング１１からオーバーレイ１２に拡散するCuの量を低減させることができ、耐疲労性が低下する可能性を低減することができる。なお、Agを主成分とする中間層は、例えば、純Agであっても良いし、Ag-Sn等であっても良い。後者の場合、Snの濃度は、例えば、20質量%である構成が挙げられる。
- [0017] 中間層１３は、複数の層によって構成されていても良い。例えば、ライニングがAl合金である構成において、ライニング１１上にCuを主成分とした第１中間層が形成され、第１中間層とオーバーレイ１２との間にAgを主成分とした第２中間層が形成される構成等が挙げられる。これらの構成において、第１中間層は、例えば、純Cuである構成が挙げられる。第２中間層は、例えば、純Agであっても良いし、Ag-Sn等であっても良い。後者の場合、Snの濃度は、例えば、20質量%である構成が挙げられる。むろん、中間層の構成は、これらの例に限定されず、例えば、各種のライニング上にAgを主成分とした第１中間層が形成され、第１中間層とオーバーレイ１２との間にAg-Snを主成分とした第２中間層が形成される構成等であっても良い。
- [0018] 以上の構成によれば、Agを主成分とする第２中間層によって第１中間層のCuからオーバーレイ１２に拡散するCuの量を低減させることができ、耐疲労性が低下する可能性を低減することができる。また、Cuによって第１中間層が形成されていることにより、第２中間層とライニング１１との間

の層間の剥離が発生する可能性を低減できる。なお、中間層 13 に不可避不純物が含まれていても良い。中間層 13 における不可避不純物の含有量は、例えば、全体で 0.5 質量%以下である。

[0019] オーバーレイ 12 は、ライニング 11 の内側の表面上に積層された層である。オーバーレイ 12 は、Bi と Sb の合金めっき皮膜であり、表面に Bi-Sb 酸化物が形成されている。なお、オーバーレイ 12 に不可避不純物が含まれていても良い。オーバーレイ 12 における不可避不純物の含有量は、例えば、全体で 0.5 質量%以下である。

[0020] 以上の構成により、例えば、厚さが 8~20 μm のオーバーレイ 12，厚さが 2 μm の Ag-Sn からなる中間層 13，厚さが 0.2 mm の Cu 合金からなるライニング 11，厚さが 1.5 mm の裏金 10 によって摺動部材を形成可能である。また、例えば、厚さが 3~10 μm のオーバーレイ 12，厚さが 3~6 μm の第 2 中間層，厚さが 1 μm の第 1 中間層，厚さが 0.3 mm の Al 合金からなるライニング 11，厚さが 1.5 mm の裏金 10 によって摺動部材を形成可能である。

[0021] (1-2) 摺動部材の製造方法：

本実施形態にかかるオーバーレイ 12 の表面には Bi-Sb 酸化物が形成されている。オーバーレイ 12 は、Bi と Sb の合金めっき皮膜を酸化させることによって形成される。ここでは、ライニング 11 が Sn, Ni, Bi を含有する Cu 合金であり、中間層 13 が Ag-Sn である構成を例にして摺動部材の製造方法の例を説明する。摺動部材の製造方法の位置例においては、まず、裏金 10 と同じ厚みを有する低炭素鋼の平板が用意される。

[0022] 次に、低炭素鋼で形成された平板上に、ライニング 11 を構成する材料の粉末を散布する。具体的に、上述したライニング 11 における各成分の質量比となるように、例えば、Cu, Sn, Ni, Bi の粉末が低炭素鋼の平板上に散布される。ライニング 11 においては、各成分の質量比を満たしていればよく、Cu-Sn, Cu-Ni, Cu-Bi 等の合金粉末が低炭素鋼の平板上に散布されてもよい。粉末の粒径は、試験用ふるい (JIS

Z 8 8 0 1) によって、例えば $150\ \mu\text{m}$ 以下に調整されてもよい。

[0023] 次に、低炭素鋼の平面板と、当該平面板上に散布した粉末とが焼結される。焼結温度は $700\sim1000^{\circ}\text{C}$ に制御され、不活性雰囲気中で焼結される。焼結後、冷却される。なお、ライニング 11 は必ずしも焼結によって形成されなくてもよく、鋳造等によって形成されてもよい。冷却が完了すると、低炭素鋼の平面板上に Cu 合金層が形成される。

[0024] 次に、中空状の円筒を直径方向に 2 等分した形状となるように、Cu 合金層が形成された低炭素鋼がプレス加工される。このとき、低炭素鋼の外径が摺動部材 1 の外径と一致するようにプレス加工される。

[0025] 次に、裏金 10 上に形成された Cu 合金層の表面が切削加工される。このとき、裏金 10 上に形成された Cu 合金層の厚みがライニング 11 と同一となるように、切削量が制御される。これにより、切削加工後の Cu 合金層によってライニング 11 が形成される。切削加工は、例えば焼結ダイヤモンドで形成された切削工具材をセットした旋盤によって行われる。

[0026] 次に、ライニング 11 の表面上において、Ag および Sn が電気めっきによって、例えば $2\ \mu\text{m}$ の厚みだけ積層され、中間層 13 が形成される。なお、ここでは、めっき浴中の金属イオン濃度を調整することによって中間層 13 として形成される Ag, Sn の濃度を調整することができる。

[0027] 次に、中間層 13 の表面上に Bi および Sb が電気めっきによって、例えば $8\sim20\ \mu\text{m}$ の厚みだけ積層される。電気めっきの手順は、例えば以下のとおりである。まず、中間層 13 の表面が水洗される。さらに、中間層 13 の表面を酸洗され、中間層 13 の表面から不要な酸化物が除去される。その後、中間層 13 の表面が、再度、水洗される。

[0028] 以上の前処理が完了すると、めっき浴に浸漬させたライニング 11 に電流が供給され、電気めっきが行われる。浴組成は、例えば、メタンスルホン酸： $150\ \text{g/L}$ とメタンスルホン酸 Bi： $20\ \text{g/L}$ と有機系界面活性剤： $25\ \text{g/L}$ とを含むめっき浴の浴組成とした。以上のめっき浴において、電気分解によって純 Sb を、例えば $1.0\ \text{g/L}$ だけ溶解させた。めっき浴の

浴温度を、 30°C とした。さらに、ライニング11に供給する電流を直流電流とし、その電流密度を 2.0 A/dm^2 とした。

[0029] なお、めっき浴において、例えば、メタンスルホン酸は $50\sim 250\text{ g/L}$ の間で調整可能であり、メタンスルホン酸B iは $5\sim 40\text{ g/L}$ の間で調整可能であり、溶解されるS bの量は $0.3\sim 1.5\text{ g/L}$ の間で調整可能であり、有機系界面活性剤は $0.5\sim 50\text{ g/L}$ の間で調整可能である。また、めっき浴の浴温度は $20\sim 50^{\circ}\text{C}$ で調整可能であり、ライニング11に供給する電流の電流密度は $0.5\sim 7.5\text{ A/dm}^2$ で調整可能である。オーバーレイ12におけるS bの濃度は、めっき浴におけるS bのイオン濃度を大きくすることによって高くすることができる。

[0030] 以上のようにして、電気めっきが行われた後に、水洗と乾燥が行われる。次に、オーバーレイ12の表面に酸化膜が形成される。酸化膜の形成法としては、種々の手法が挙げられる。例えば、電気めっき、水洗および乾燥の後に、有機過酸化物（メチルエチルケトンペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド等）を 1000 ppm 含むパラフィン油中に製品を浸漬し、 150°C で50時間加熱する酸化処理によって実現可能である。また、大気雰囲気において電気めっき、水洗、乾燥後の製品を 200°C で50時間加熱する処理等によって酸化処理が行われてもよい。

[0031] なお、ライニング11がAl合金である場合、例えば、ライニング11の溶融材料が鋳型に注入され、当該鋳型の開口からライニング11の溶融材料が鋳造方向に引き抜かれることによって、ライニング11の連続鋳造板が形成される。さらに、ライニング11の連続鋳造板が、ライニング11の厚さとなるまで冷間圧延される。さらに、裏金10の低炭素鋼板も合わせて冷間圧延されることにより、ライニング11の連続鋳造板と裏金10の低炭素鋼板とが圧着された圧延板が形成される。

[0032] さらに、中間層13は、電気めっき等によって形成される。中間層13が第1中間層、第2中間層によって構成される場合、例えば、ライニング11の表面上にCuが電気めっきによって $1\text{ }\mu\text{m}$ 等の厚みだけ積層されることに

より、第1中間層が形成される。また、第1中間層の表面上にAg等が電気めっきによって例えば3～6μmの厚みだけ積層されることにより、第2中間層が形成される。

[0033] (2) 実験結果：

以上のように、オーバーレイ12の表面に酸化膜が形成されると、摺動部材1が完成する。さらに、2個の摺動部材1を円筒状に組み合わせると、すべり軸受が形成される。以上の摺動部材1において、オーバーレイ12はBi, Sbの双方が存在すればよく（双方とも0質量%より多い）、Sb濃度は任意である。

[表1]

	オーバーレイ中 Sb濃度 (mass%)	中間層	ライニング	酸化処理 (酸化法)	最表面からの各深さ位置での主要組成(試験前)						疲労面積率 (%)
					0μm (最表面)	0.01μm	0.05μm	0.1μm	1μm	3μm	
実施例1	2.0	Ag-Sn	Cu合金	あり(油中)	Bi-Sb-O	Bi Sb	Bi Sb	Bi Sb	Bi Sb	Bi Sb	12.3
実施例2	3.0	Ag-Sn	Cu合金	あり(油中)	Bi-Sb-O	Bi-Sb-O	Bi-Sb-O	Sb2O3 Bi-Sb-O	Bi Sb	Bi Sb	5.3
実施例3	5.0	Ag-Sn	Cu合金	あり(油中)	Bi-Sb-O	Bi-Sb-O	Bi-Sb-O	Sb2O3 Bi-Sb-O	Bi Sb	Bi Sb	1.5
実施例4	7.0	Ag-Sn	Cu合金	あり(油中)	Bi-Sb-O	Bi-Sb-O	Bi-Sb-O	Sb2O3 Bi-Sb-O	Bi Sb	Bi Sb	1.2
実施例5	10.0	Ag-Sn	Cu合金	あり(油中)	Bi-Sb-O	Bi-Sb-O	Bi-Sb-O	Sb2O3 Bi-Sb-O	Bi Sb	Bi Sb	8.8
実施例6	12.0	Ag-Sn	Cu合金	あり(油中)	Bi-Sb-O	Bi-Sb-O	Bi-Sb-O	Sb2O3 Bi-Sb-O	Bi Sb	Bi Sb	15.6
実施例7	2.0	Ag	Al合金	あり(油中)	Bi-Sb-O	Bi Sb	Bi Sb	Bi Sb	Bi Sb	Bi Sb	13.4
実施例8	3.0	Ag	Al合金	あり(油中)	Bi-Sb-O	Bi-Sb-O	Bi-Sb-O	Sb2O3 Bi-Sb-O	Bi Sb	Bi Sb	6.2
実施例9	5.0	Ag	Al合金	あり(油中)	Bi-Sb-O	Bi-Sb-O	Bi-Sb-O	Sb2O3 Bi-Sb-O	Bi Sb	Bi Sb	2.4
実施例10	7.0	Ag	Al合金	あり(油中)	Bi-Sb-O	Bi-Sb-O	Bi-Sb-O	Sb2O3 Bi-Sb-O	Bi Sb	Bi Sb	2.0
実施例11	10.0	Ag	Al合金	あり(油中)	Bi-Sb-O	Bi-Sb-O	Bi-Sb-O	Sb2O3 Bi-Sb-O	Bi Sb	Bi Sb	10.2
実施例12	12.0	Ag	Al合金	あり(油中)	Bi-Sb-O	Bi-Sb-O	Bi-Sb-O	Sb2O3 Bi-Sb-O	Bi Sb	Bi Sb	15.9
実施例13	5.0	Cu Ag	Al合金	あり(油中)	Bi-Sb-O	Bi-Sb-O	Bi-Sb-O	Sb2O3 Bi-Sb-O	Bi Sb	Bi Sb	2.4

[表2]

	オーバーレイ中 Sb濃度 (mass%)	中間層	ライニング	酸化処理 (酸化法)	最表面からの各深さ位置での主要組成(試験前)						疲労面積率 (%)
					0μm (最表面)	0.01μm	0.05μm	0.1μm	1μm	3μm	
比較例1	2.0	Ag-Sn	Cu合金	なし	Bi Sb	Bi Sb	Bi Sb	Bi Sb	Bi Sb	Bi Sb	28.7
比較例2	3.0	Ag-Sn	Cu合金	なし	Bi Sb	Bi Sb	Bi Sb	Bi Sb	Bi Sb	Bi Sb	18.2
比較例3	5.0	Ag-Sn	Cu合金	なし	Bi Sb	Bi Sb	Bi Sb	Bi Sb	Bi Sb	Bi Sb	11.3
比較例4	7.0	Ag-Sn	Cu合金	なし	Bi Sb	Bi Sb	Bi Sb	Bi Sb	Bi Sb	Bi Sb	10.2
比較例5	10.0	Ag-Sn	Cu合金	なし	Bi Sb	Bi Sb	Bi Sb	Bi Sb	Bi Sb	Bi Sb	16.8
比較例6	12.0	Ag-Sn	Cu合金	なし	Bi Sb	Bi Sb	Bi Sb	Bi Sb	Bi Sb	Bi Sb	21.1
比較例7	2.0	Ag	Al合金	なし	Bi Sb	Bi Sb	Bi Sb	Bi Sb	Bi Sb	Bi Sb	30.1
比較例8	3.0	Ag	Al合金	なし	Bi Sb	Bi Sb	Bi Sb	Bi Sb	Bi Sb	Bi Sb	19.3
比較例9	5.0	Ag	Al合金	なし	Bi Sb	Bi Sb	Bi Sb	Bi Sb	Bi Sb	Bi Sb	12.5
比較例10	7.0	Ag	Al合金	なし	Bi Sb	Bi Sb	Bi Sb	Bi Sb	Bi Sb	Bi Sb	10.5
比較例11	10.0	Ag	Al合金	なし	Bi Sb	Bi Sb	Bi Sb	Bi Sb	Bi Sb	Bi Sb	18.8
比較例12	12.0	Ag	Al合金	なし	Bi Sb	Bi Sb	Bi Sb	Bi Sb	Bi Sb	Bi Sb	21.7
比較例13	5.0	Cu Ag	Al合金	なし	Bi Sb	Bi Sb	Bi Sb	Bi Sb	Bi Sb	Bi Sb	12.5

[0034] 表1, 表2は、Sb濃度(質量濃度)が異なる複数の実施例と比較例につ

いて、オーバーレイ 12 の深さ毎の主要組成を示した図である。なお、表 1 の実施例 1 ～実施例 6 および比較例 1 ～比較例 6 は、ライニング 11 が Sn, Ni, Bi を含有する 200 μm の Cu 合金であり、中間層 13 が Ag-Sn である 2 μm の層であり、オーバーレイ 12 が 15 μm の層である。実施例 7 ～12 および比較例 7 ～12 は、ライニング 11 が Sn, Si を含有する 300 μm の Al 合金であり、中間層 13 が Ag である 4 μm の層であり、オーバーレイ 12 が 15 μm の層である。実施例 13 および比較例 13 は、ライニング 11 が Sn, Si を含有する 300 μm の Al 合金であり、中間層 13 が 1 μm の Cu の第 1 中間層、5 μm の Ag の第 2 中間層であり、オーバーレイ 12 が 15 μm の層である。また、実施例においてはパラフィン油中での酸化処理が行われたが、比較例において酸化処理は行われていない。

[0035] 実施例 1 ～実施例 6、実施例 7 ～実施例 12 において Sb 濃度は 2.0 質量%～12.0 質量%であり、比較例 1 ～比較例 6、比較例 7 ～比較例 12 においても Sb 濃度は 2.0 質量%～12.0 質量%である。実施例 13、比較例 13 において、Sb 濃度は 5.0 質量%である。なお、オーバーレイ 12 における Sb の濃度は、電気めっきのめっき浴における Sb 濃度の増減によって調整できる。

[0036] 表 1、表 2 においては、オーバーレイ 12 の最表面からの各深さ位置での主要組成が示されている。すなわち、各サンプルの深さ 0 μm （最表面）、0.01 μm 、0.05 μm 、0.1 μm 、1 μm 、3 μm のそれぞれにおける主要組成が示されている。

[0037] なお、各深さ位置における主要組成は、走査型 X 線光電子分光分析装置（アルバックファイ製 PHI X-t o o l）を用いて、計測された。すなわち、オーバーレイ 12 の深さ方向における深さ 0 μm 、0.01 μm 、0.05 μm 、0.1 μm 、1 μm 、3 μm の各位置において測定領域が設定され、X 線光電子分光分析が行われた。また測定領域の大きさおよび形状は一辺 2 mm の正方形であり、各深さの測定領域について得られた結合エネルギー

ギーから測定領域に存在する組成が特定され、ピーク面積比から各組成の存在比が定量化された。そして、存在比率が閾値以上の組成が主要組成として特定された。なお、主要組成は、種々の手法で定義されてよく、例えば、存在比率が大きい順にN個（Nは1以上の整数）の化合物が主要組成とされても良い。また、存在比率が閾値以上であり、かつ、存在比率の上位N個までの化合物が主要組成とされても良い。いずれにしても、最も存在比率が高い化合物は主要組成である。

[0038] 例えば、実施例1～実施例13の全てにおいて最表面の主要組成はBi-Sb酸化物（Bi-Sb-O）である。これらの実施例1～実施例13の全てにおいて、少なくとも最表面において、Bi-Sb-O化合物が他の化合物および単体金属の存在比率よりも大きい。実施例1～実施例13においては、オーバーレイ12と相手軸2との摺動面の全面に渡ってBi-Sb酸化物が主要組成として形成されている。一方、比較例1～比較例13の全てにおいて最表面の主要組成は酸化物ではない。

[0039] Bi-Sb酸化物は、非常に安定性の高い化合物である。従って、最表面にBi-Sb酸化物が存在することにより、オーバーレイ12を保護することができる。このため、最表面にBi-Sb酸化物が存在する実施例1～実施例13は、最表面にBi-Sb酸化物が存在しない比較例1～比較例13よりも耐疲労性が高い。表1においては、実施例1～実施例13および比較例1～比較例13の摺動部材に対して行った疲労試験の結果を疲労面積率（％）として示している。図3は、当該疲労面積率（％）を示すグラフである。なお、図3において横軸はオーバーレイ12中のSb濃度であり、実施例1～実施例6は黒丸、実施例7～実施例12は黒四角、実施例13は黒三角でプロットされている。比較例1～比較例6は白丸、比較例7～比較例12は白四角、比較例13は白三角でプロットされている。

[0040] 疲労面積率は、以下の手順で計測した。図2は、疲労試験の説明図である。まず、図2に示すように、長さ方向の両端に円柱状の貫通穴が形成されたコンロッドRを用意し、一端の貫通穴にて試験軸H（ハッチング）を軸受け

させた。

[0041] なお、試験軸Hを軸受けするコンロッドRの貫通穴の内周面に摺動部材1と同様のオーバーレイ12（黒色）を形成した。試験軸Hの軸方向におけるコンロッドRの両外側において試験軸Hを軸受けし、摺動速度が6.6 m/秒となるように試験軸Hを回転させた。摺動速度とは、オーバーレイ12の表面と試験軸Hとの間の相対速度である。試験軸Hとは反対側のコンロッドRの端部を、コンロッドRの長さ方向に往復移動する移動体Fに連結し、当該移動体Fの往復荷重を100 MPaとした。また、コンロッドRと試験軸Hとの間には、約140℃のエンジンオイルを給油した。

[0042] 以上の状態を100時間にわたって継続することにより、オーバーレイ12の疲労試験を行った。そして、疲労試験後において、オーバーレイ12の内側の表面（摺動面）を、当該表面に直交する直線上の位置から当該直線を主光軸とするように撮影し、当該撮影された画像である評価画像を得た。そして、評価画像に映し出されたオーバーレイ12の表面のうち損傷した部分をビノキュラー（拡大鏡）で観察して特定し、当該損傷した部分の面積である損傷部面積を、評価画像に映し出されたオーバーレイ12の表面全体の面積で除算した値の百分率を疲労面積率として計測した。

[0043] 表1、表2および図3に基づいて、同一のSb濃度のサンプル（例えば、実施例1と比較例1）を比較すると、全てのSb濃度において、最表面にBi-Sb酸化物を有する実施例1～実施例6の疲労面積率は、比較例1～比較例6の疲労面積率よりも小さい。実施例7～実施例12の疲労面積率は、比較例7～比較例12の疲労面積率よりも小さい。実施例13の疲労面積率は、比較例13の疲労面積率よりも小さい。従って、Bi-Sb酸化物を有する摺動部材1は、Bi-Sb酸化物を有していない摺動部材と比較して耐疲労性が高いと言える。

[0044] また、実施例1～実施例13のように最表面にBi-Sb酸化物が存在すると、最表面より深い部分に存在する元素が酸化する可能性を低減することができる。このため、オーバーレイ12において、酸化ビスマス（ Bi_2O_3 ）

が主要組成として生成し、また、成長することを防止することができる。

[0045] すなわち、酸化ビスマスは脆いため、オーバーレイ 12 に形成されると、摺動部材の使用過程で酸化ビスマスが脱落し得る。しかし、実施例 1 ～実施例 13 のように最表面に Bi-Sb 酸化物が存在すると、最表面より深い領域で Bi が酸化して酸化ビスマスが生成されることを防止することができる。従って、実施例 1 ～実施例 13 においては、酸化ビスマスの生成が防止されることも、耐疲労性の向上に寄与していると考えられる。実施例 1 ～実施例 13 において Sb 濃度は 2.0 質量%～12.0 質量%であるが、この濃度範囲におけるいずれの Sb 濃度においても表面に Bi-Sb 酸化物が存在すると Bi-Sb 酸化物が存在しない場合より疲労面積率が小さい。従って、オーバーレイ 12 における Sb 濃度が 0 質量%より多い任意の濃度において、Bi-Sb 酸化物が形成されていることで耐疲労性が向上すると考えられる。

[0046] なお、上述の疲労試験における耐疲労面積率が特定の値の範囲となるような摺動部材 1 を得たいのであれば、オーバーレイ 12 における Sb 濃度を制御してもよい。例えば、疲労面積率を 11%以下にしたい場合に、オーバーレイ 12 における Sb 濃度を 3.0 質量%以上、10.0 質量%以下にすると好ましい。

[0047] さらに、実施例 2 ～実施例 6、実施例 8 ～実施例 13 においては、Bi-Sb 酸化物が主要組成である層の直下においては、主要組成が Bi-Sb 酸化物および酸化アンチモン (Sb_2O_3) となる。例えば、実施例 2 においては、表層において Bi-Sb 酸化物が主要組成として存在し、その直下の 0.1 μm の深さにおいては、主要組成が Bi-Sb 酸化物および酸化アンチモン (Sb_2O_3) となる。そして、さらに深い 1 μm になると、酸化物は観測されず、Bi および Sb が主要組成として存在している。このように、実施例 2 ～実施例 6、実施例 8 ～実施例 13 において、オーバーレイ 12 の深い位置では、Bi-Sb-O 以外の酸化物も生成される。しかし、Bi と Sb とを比較すると Sb の方が酸化しやすいため、酸化アンチモンが酸化ビスマス

より多く生成される。従って、酸化ビスマスの生成が抑制され、主要組成として（存在比率が最も多い化合物または2番目に多い化合物として）酸化ビスマスが存在せず、耐疲労性が向上する。

[0048] 従って、酸化ビスマスによって摺動部材が脆くなることを防止することができる。このように、Sb濃度が低くても、最表面にBi-Sb酸化物が形成されていれば、当該Bi-Sb酸化物が表面を保護することにより、酸化ビスマスの生成を防止し、耐疲労性を向上させることができる。一方、オーバーレイ12におけるSb濃度が0である摺動部材、例えば、オーバーレイ12がBiからなる場合やBi-Cu, Bi-Sn等からなり、他の層は実施例1～実施例13と同様である摺動部材に酸化処理を行っても、最表面を酸化物で保護することは困難である。

[0049] すなわち、Sbが含まれないオーバーレイ12に酸化処理を行うと、最表面に酸化ビスマス (Bi_2O_3) が形成される。そして、最表面に酸化ビスマスが形成されたサンプルに上述の疲労試験を行うと、20%を超えるような疲労面積率が得られる。すなわち、最表面に酸化ビスマスが形成された摺動部材は、脆い酸化ビスマスが脱落するなどの理由で、実施例と比較して耐疲労性が低下する。実施例においては、最表面にBi-Sb酸化物が形成されており、酸化ビスマスの生成や酸化ビスマスの脱落を抑制する。従って、オーバーレイ12内に長期にわたってBiが維持され、軟質であるBiによる高いなじみ性を長期にわたって自足させることができる。

[0050] 実施例1～実施例6と実施例7～実施例12と実施例13とでは、中間層13およびライニング11が異なっている。すなわち、実施例1～実施例6の中間層13は、Ag-Snからなる。実施例7～実施例12の中間層13は、Agからなる。実施例13の中間層は、第1中間層(Cu)および第2中間層(Ag)からなる。これらの実施例を比較すると、オーバーレイ12における主要組成が同一であり、疲労面積率も非常に近い。さらに、比較例1～比較例6, 比較例7～比較例12、比較例13と比較すると、耐疲労面積は実施例の方が小さい。従って、Bi, Sbからなるオーバーレイ12の

最表面にBi-Sb酸化物を形成することによる耐疲労面積の向上は、中間層13およびライニング11の組成によらず達成できると考えられる。

[0051] なお、表1に示された、最表面からの各深さ位置での主要組成は、疲労試験前の摺動部材について測定した結果である。一方、疲労試験後においても主要組成は測定された。この結果、実施例1～実施例13、比較例1～13の双方において、各深さ位置での主要組成に変化は見られなかった。すなわち、比較例1～13の最表面においては、疲労試験後であっても、酸化物が主要組成として形成されなかった。従って、比較例1～比較例13のように積極的に酸化処理を行わない状態で、摺動部材1の通常の使用過程において、最表面の全面に渡って一様にBi-Sb酸化物を形成させることは困難である。一方、実施例1～実施例13のように積極的に酸化処理を行うと、最表面の全面に渡って一様にBi-Sb酸化物が形成される。

[0052] 比較例1～比較例13において、通常の使用過程において最表面にBi-Sb酸化物が形成されにくくても、これらの比較例1～比較例13においては最表面にBi-Sb酸化物が形成されていないため、局所的にBiが酸化して酸化ビスマスが生成されることはあり得る。酸化ビスマスが生成されると、当該酸化ビスマスは脆いため、当該酸化ビスマスの脱落等に起因して耐疲労性が低下する。従って、実施例1～実施例13のように、予め酸化処理を行うことによって最表面の全面に渡ってBi-Sb酸化物を形成させることにより、確実に耐疲労性を向上させることができる。

[0053] (3) 他の実施形態：

前記実施形態においては、エンジンのクランクシャフトを軸受けするすべり軸受Aを構成する摺動部材1を例示したが、本発明の摺動部材1によって他の用途のすべり軸受Aを形成してもよい。例えば、本発明の摺動部材1によってトランスミッション用のギャブシュやピストンピンブシュ・ボスブシュ等のラジアル軸受を形成してもよい。さらに、本発明の摺動部材は、スラスト軸受であってもよく、各種ワッシャであってもよいし、カーエアコンコンプレッサ用の斜板であってもよい。

[0054] また、ライニング 1 1 のマトリクスは C u 合金や A l 合金に限られず、相手軸 2 の硬さに応じてマトリクスの材料が選択されればよい。また、裏金 1 0 は、必須ではなく省略されてもよい。

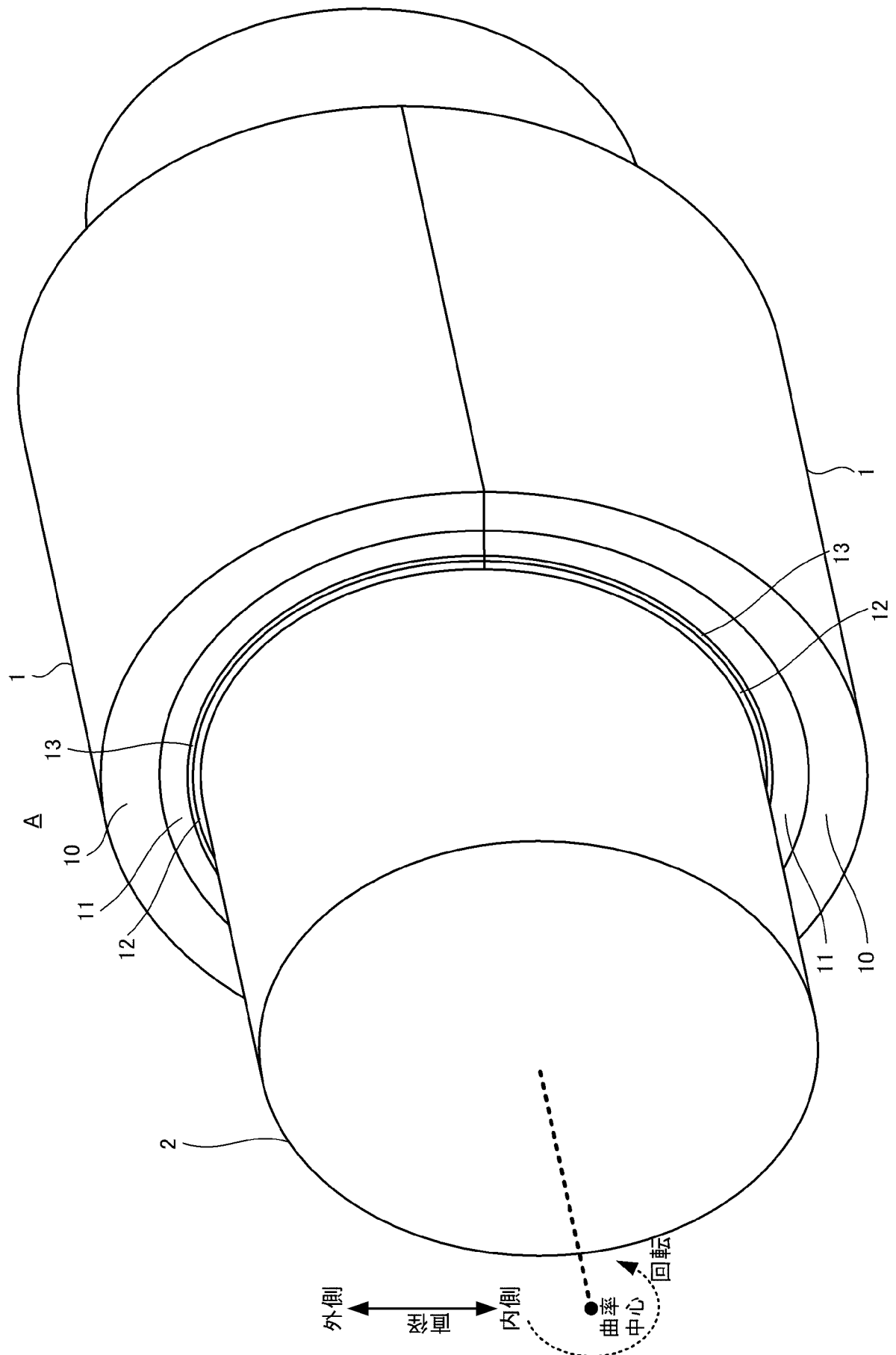
符号の説明

[0055] 1 …摺動部材、2 …相手軸、1 0 …裏金、1 1 …ライニング、1 2 …オーバーレイ、1 3 …中間層、A …軸受、F …移動体、H …試験軸、R …コンロッド

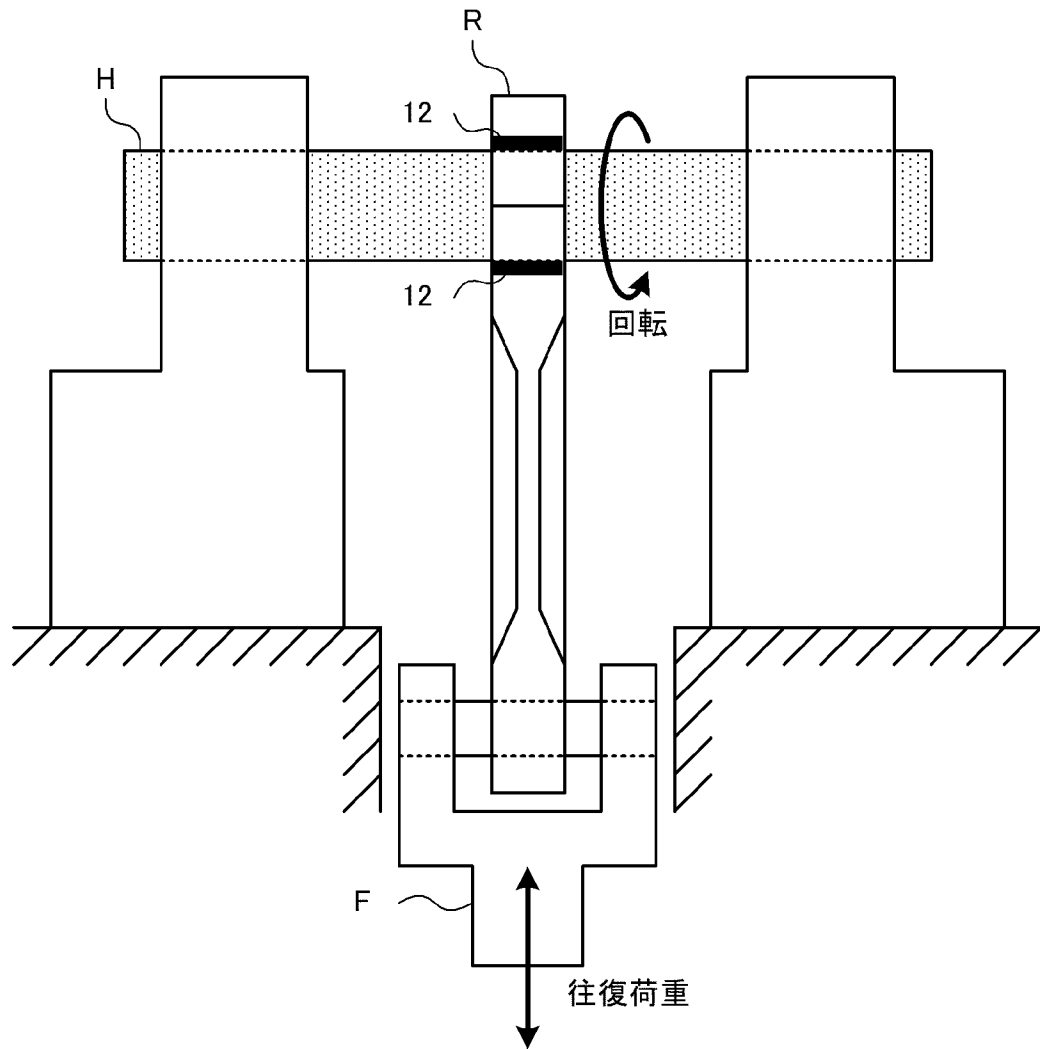
請求の範囲

- [請求項1] BiとSbの合金めっき皮膜によって形成されたオーバーレイを備えた摺動部材であって、
- 前記オーバーレイの表面に、Bi－Sb酸化物が形成されている、摺動部材。
- [請求項2] 前記オーバーレイにおけるSbの濃度が2.0質量%以上かつ12.0質量%以下である、
- 請求項1に記載の摺動部材。
- [請求項3] 前記オーバーレイにおけるSbの濃度が3.0質量%以上かつ10.0質量%以下である、
- 請求項1に記載の摺動部材。
- [請求項4] 前記オーバーレイの深さ方向において、前記Bi－Sb酸化物の直下には酸化アンチモンが形成されている、
- 請求項1～請求項3のいずれか一項に記載の摺動部材。

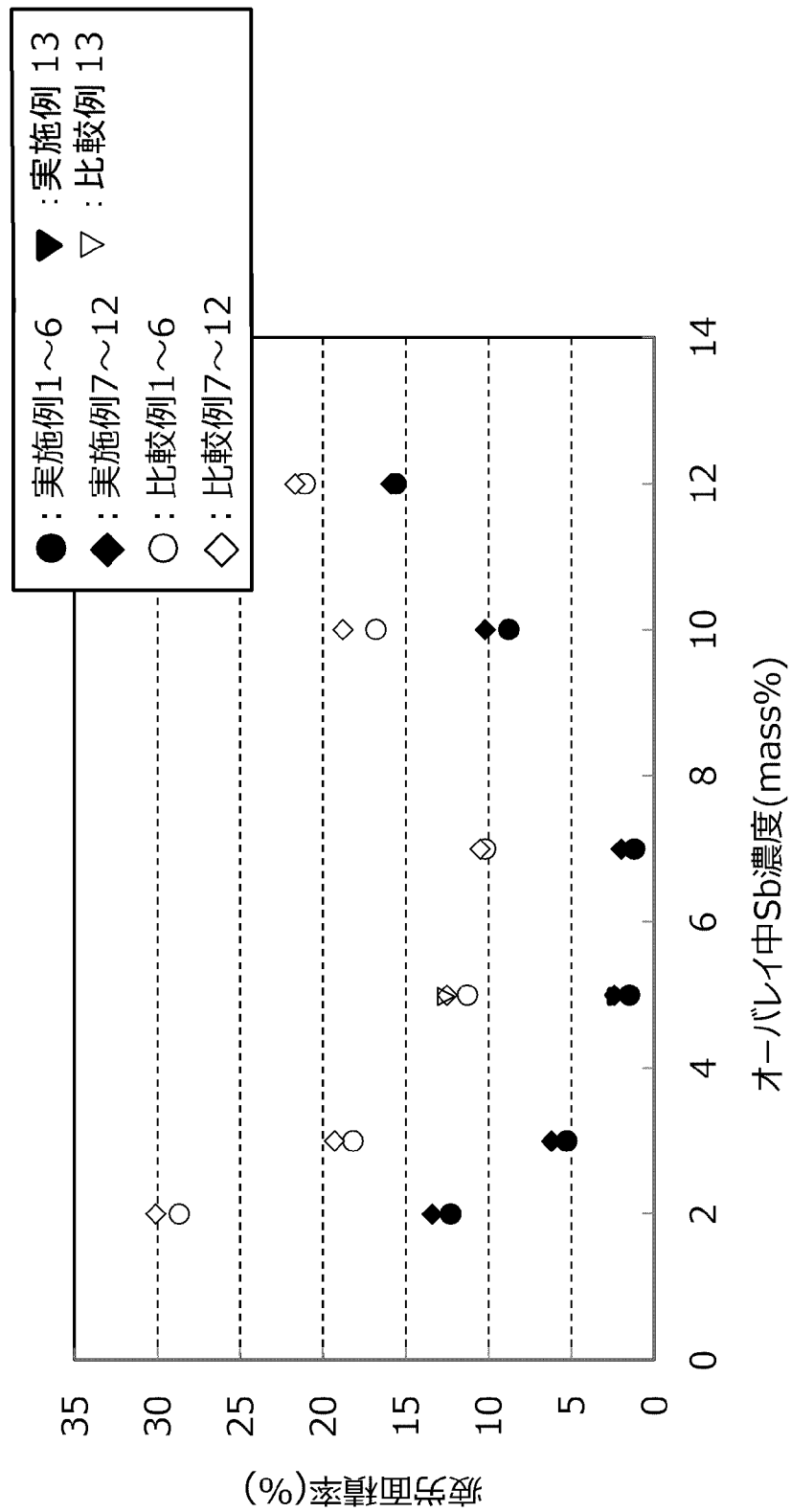
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/024335

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. B22F7/04(2006.01)i, C22C12/00(2006.01)i, C23C28/00(2006.01)i, C25D5/50(2006.01)i, C25D7/00(2006.01)i, F16C33/12(2006.01)i

FI: F16C33/12A, C22C12/00, C25D5/50, C25D7/00C, C23C28/00B, B22F7/04H

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)

Int.Cl. B22F7/04, C22C12/00, C23C28/00, C25D5/50, C25D7/00, F16C33/12

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2021

Registered utility model specifications of Japan 1996-2021

Published registered utility model applications of Japan 1994-2021

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.
Y	WO 2019/198369 A1 (TAIHO KOGYO CO., LTD.) 17 October 2019 (2019-10-17), paragraphs [0005]-[0007], fig. 1	1-4
Y	JP 2014-185378 A (DAIDO METAL CO., LTD.) 02 October 2014 (2014-10-02), paragraphs [0007]-[0013]	1-4



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

18 August 2021

Date of mailing of the international search report

31 August 2021

Name and mailing address of the ISA/

Japan Patent Office

3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,

Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/024335

WO 2019/198369 A1 17 October 2019

(Family: none)

JP 2014-185378 A 02 October 2014

US 2014/0287253 A1

paragraphs [0006]-[0013]

GB 2514889 A

DE 102014103844 A1

FR 3003616 A1

KR 10-2014-0116791 A

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B22F 7/04(2006.01)i; C22C 12/00(2006.01)i; C23C 28/00(2006.01)i; C25D 5/50(2006.01)i; C25D 7/00(2006.01)i; F16C 33/12(2006.01)i FI: F16C33/12 A; C22C12/00; C25D5/50; C25D7/00 C; C23C28/00 B; B22F7/04 H		
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（IPC）） B22F7/04; C22C12/00; C23C28/00; C25D5/50; C25D7/00; F16C33/12 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 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2021年 日本国実用新案登録公報 1996-2021年 日本国登録実用新案公報 1994-2021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 請求項の番号
Y	WO 2019/198369 A1（大豊工業株式会社）17.10.2019（2019-10-17） 段落 [0005] - [0007]、図1	1-4
Y	JP 2014-185378 A（大同メタル工業株式会社）02.10.2014（2014-10-02） 段落 [0007] - [0013]	1-4
☐ 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抵触するものではなく、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 18.08.2021		国際調査報告の発送日 31.08.2021
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 倉田 和博 3J 9627 電話番号 03-3581-1101 内線 3328

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2021/024335

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	2019/198369	A1	17.10.2019	(ファミリーなし)	
JP	2014-185378	A	02.10.2014	US 2014/0287253 A1	
				段落[0006]-[0013]	
				GB 2514889 A	
				DE 102014103844 A1	
				FR 3003616 A1	
				KR 10-2014-0116791 A	