世界知的所有権機関
国際事務局

PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類6		(11) 国際公開番号	WO96/33036
B22F 7/04	A1	(43) 国際公開日	1996年10月24日(24.10.96)

(21) 国際出願番号 PCT/JP96/01061
(22) 国際出願日 1996年4月19日(19.04.96)

(30) 優先権データ
特願平7/93977 1995年4月19日(19.04.95) JP

(71) 出願人（米国を除くすべての指定国について）
株式会社 小松製作所(KOMATSU LTD.)[JP/JP]
〒107 東京都港区赤坂2丁目3番6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）
高山武盛(TAKAYAMA, Takemori)[JP/JP]
堀 裕一(HORI, Yuichi)[JP/JP]
加藤寛敬(KATO, Hirotaka)[JP/JP]
〒573 大阪府枚方市上野3丁目1番1号
株式会社 小松製作所 生産技術研究所内 Osaka, (JP)
(74) 代理人
弁理士 杉浦俊貴, 外(SUGIURA, Toshiki et al.)
〒550 大阪府大阪市西区立売堀1丁目2番12号
本町平成ビル4階 Osaka, (JP)

(81) 指定国
DE, GB, US.

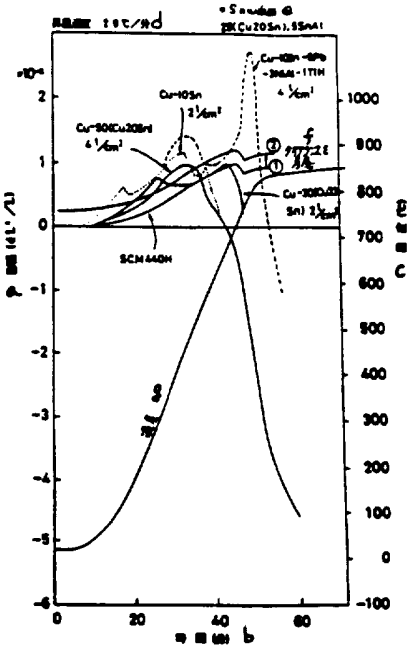
添付公開書類 国際調査報告書

(54) Title : SINTERING JOINING METHOD AND SINTERED COMPOSITE MATERIAL USING SAME

(54) 発明の名称 焼結接合方法およびその方法を用いる焼結複合部材

(57) Abstract

A sintering joining method by which a high quality of joining can be obtained at low cost; and a sintered composite material in which the method is used. The sintered composite material is obtained by press fitting a cylindrical copper base material into a cylindrical iron base material, performing sintering at 600 °C or higher to expand and join the copper base material to the iron base material under pressure, and then performing sintering at 850 °C or higher to compact the copper base material so that the same is joined to the inside of the iron base material.



（５７）要約

低コストで高い接合品質を得ることのできる焼結接合方法およびその方法を用いる焼結複合材料を提供することを目的とし、

円筒状の銅系材料を円筒状の鉄系材料に圧入し、６００℃以上の温度で焼結することによりその銅系材料を膨張させて鉄系材料に加圧接合し、次に８５０℃以上の温度で焼結することによりその銅系材料を緻密化させて、鉄系材料の内側に銅系材料が接合させてなる焼結複合材料を得る構成とする。

情報としての用途のみ
ＰＣＴに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にＰＣＴ加盟国を同定するために使用されるコード

AL	アルバニア	DE	ドイツ	IC	アイスランド	PL	ポーランド
AM	アルメニア	DK	デンマーク	IE	アイルランド	PT	ポルトガル
AT	オーストリア	EE	エストニア	IL	イスラエル	RO	ルーマニア
AU	オーストラリア	ES	スペイン	IN	インド	RU	ロシア連邦
AZ	アゼルバイジャン	FI	フィンランド	IS	アイスランド	SD	スーダン
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	FR	フランス	IT	イタリア	SE	スウェーデン
BB	バルバドス	GA	ガボン	JP	日本	SG	シンガポール
BE	ベルギー	GB	イギリス	KE	ケニア	SI	スロヴェニア
BF	ブルギナ・ファソ	GE	グルジア	KG	キルギスタン	SK	スロヴァキア
BG	ブルガリア	GH	ガーナ	KP	朝鮮民主主義人民共和国	SL	シエラレオネ
BJ	ベナン	GN	ギニア	KR	大韓民国	SN	セネガル
BR	ブラジル	GR	ギリシャ	KZ	カザフスタン	SZ	スワジランド
BY	ベラルーシ	HU	ハンガリー	LC	セントルシア	TD	チャード
CA	カナダ	IE	アイルランド	LI	リヒテンシュタイン	TG	トーゴ
CF	中央アフリカ共和国	IL	イスラエル	LK	スリランカ	TJ	タジキスタン
CG	コンゴ	IN	インド	LR	リベリア	TM	トルクメニスタン
CH	スイス	IS	アイスランド	LS	レソト	TR	トルコ
CI	コート・ジボアール	IT	イタリア	LT	リトアニア	TT	トリニダード・トバゴ
CM	カメルーン	JP	日本	LU	ルクセンブルグ	UA	ウクライナ
CN	中国	KE	ケニア	LV	ラトヴィア	UG	ウガンダ
CU	キューバ	KG	キルギスタン	MC	モナコ	US	アメリカ合衆国
CZ	チェッコ共和国	KP	朝鮮民主主義人民共和国	MD	モルドヴァ共和国	UZ	ウズベキスタン
DE	ドイツ	KR	大韓民国	MG	マダガスカル	VN	ヴィエトナム
DK	デンマーク	KZ	カザフスタン	ML	マリ	YU	ユーゴスラビア
EE	エストニア	LC	セントルシア	MN	モンゴル	ZA	南アフリカ共和国
ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	MR	モーリタニア	ZW	ジンバブエ
FI	フィンランド	LK	スリランカ	MW	マラウイ		
FR	フランス	LR	リベリア	MX	メキシコ		
GA	ガボン	LS	レソト	NE	ニジェール		
GB	イギリス	LT	リトアニア	NL	オランダ		
GE	グルジア	LU	ルクセンブルグ	NO	ノールウェー		
GH	ガーナ	LV	ラトヴィア	NZ	ニュージーランド		
GN	ギニア	MC	モナコ				
GR	ギリシャ	MD	モルドヴァ共和国				
HU	ハンガリー	MG	マダガスカル				
IE	アイルランド	ML	マリ				
IL	イスラエル	MN	モンゴル				
IN	インド	MR	モーリタニア				
IS	アイスランド	MW	マラウイ				
IT	イタリア	MX	メキシコ				
JP	日本	NE	ニジェール				
KE	ケニア	NL	オランダ				
KG	キルギスタン	NO	ノールウェー				
KP	朝鮮民主主義人民共和国	NZ	ニュージーランド				
KR	大韓民国						
KZ	カザフスタン						

明細書

焼結接合方法およびその方法を用いる焼結複合部材

技術分野

本発明は、焼結接合方法およびその方法を用いる焼結複合部材に関し、より詳しくは鉄系材料に銅系材料を焼結接合する焼結接合方法およびその方法を用いる焼結接合部材に関するものである。

背景技術

従来、例えば円筒状の鉄系材料の穴の内側に銅系材料を接合する方法として、

①穴に銅系材料を鋳込み接合する方法、

②穴に銅系パイプ材を挿入または圧入して加熱し、鉄系材料と銅系パイプ材との熱膨張差および鉄の変態収縮を利用して拡散接合する方法、

③穴に銅系パイプ材を挿入し、鉄系材料と銅系パイプ材との隙間にロウ材を加熱浸透させて接合する方法

などが挙げられる。

しかしながら、前記①の方法は、（ｉ）接合性の向上のために多量のフラックスを用いるので作業環境が極度に悪い、（ｉｉ）必要量以上の銅系材料が鋳込まれるので材料歩留りが悪く、鋳込み後の後加工量も多いためコスト高になる、という問題点がある。

また、前記②，③の方法は、（ｉ）鉄系材料の穴の内径寸法，面粗さと銅系パイプ材の外径，面粗さとを精密に管理しなければ接合面での接合率が大きくバラつき、製品不良率が高くなる、またそのような管理費用が嵩む、また（ｉｉ）銅系パイプ材に成形するための材料が限定され、成形に費用がかかる、という問題点がある。

また、円筒状の鉄系材料の穴に円筒状の銅系材料を圧入し全体を加熱することにより焼結接合する方法がある。この方法においては、銅系材料の収縮による接合不良を回避すべく銅系材料を、例えば治具により内側から拡張方向に加圧する手段が採られるが、圧力を均一に伝達することが困難であるため接合品質を確保することが困難であるという問題点がある。

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あり鉄系材料に対して銅系材料を焼結接合するに際し、特別の費用をかけることなく高い接合品質を得ることのできる焼結接合方法およびその方法を用いる焼結複合材料を提供することを目的とするものである。

発明の開示

本発明による焼結接合方法は、前述された目的を達成するために、鉄系材料に対して銅系材料を焼結接合する焼結接合方法であって、

（ａ）この鉄系材料に対してその銅系材料を接触させて６００℃以上の温度で所定時間加熱することによりその銅系材料を膨張させてその鉄系材料に接合させ、

（ｂ）さらに昇温して８００℃以上の温度で加熱することによりその接合強度をさらに高めるとともにその銅系材料を緻密化させることを特徴とするものである。

本発明によれば、銅系材料が膨張挙動を示す６００℃以上の温度で所定時間加熱することにより銅系材料が鉄系材料に対して充分に接合する。したがって、その後、８００℃以上での焼結によりその銅系材料を緻密化させても、収縮によりその銅系材料がその鉄系材料の表面においてずれる、またその鉄系材料からから分離することがなく、優れた接合品質が確保される。このように本発明による焼

結接合方法は、温度管理のみによって銅系材料の鉄系材料への接合を行うので費用がかからない。

本発明による焼結接合方法において、前記鉄系材料が円筒状鉄系部材であり、前記銅系材料がその円筒状鉄系部材の内径と略同じまたは僅かに小さい外径を有する円筒状銅系部材であり、この円筒状鉄系部材にその円筒状銅系部材を挿入した状態で前述のように６００℃以上の温度で加熱するものとすることができる。こうすることにより円筒状鉄系部材の内側に円筒状銅系部材を接合させることができる。

本発明による焼結接合方法において、前記銅系材料がＣｕ－Ｓｎ合金を含み、このＣｕ－Ｓｎ合金のβ相またはβ相と同様の相を安定化する元素が添加されてなるものとすることができる。このような元素の添加により前記銅系材料の膨張挙動が促進され、この銅系材料の前記鉄系材料に対しての接合がより強固なものになる。このようなβ相またはβ相と同様の相を安定化する元素としては、例えばＡｌ，Ｓｉ，Ｇａ，Ｂｅ，Ｉｎ，Ｓｂ，Ｚｎ，Ｔｉ，Ｚｒ，Ｆｅ，Ｎｉ，Ｍｎ，Ｃｒ，Ｃｏのうちの一種または二種以上が用いられる。

また、さらに、前記β相またはβ相と同様の相を安定化する元素のその安定化機能を阻害する元素が添加されることが好ましい。このような元素を添加するのは、銅系材料が８００℃を越える所定の温度以上に加熱されたときにその銅系材料が焼結されて膨張挙動を示す状態から収縮挙動を示す状態に転じて緻密化することを促進するためである。この安定化機能を阻害する元素としては、例えばＴｉ，Ｐｂ，Ｚｎ，Ｐ，Ｓｂ，Ａｇ，Ｉｎのうちの一種または二種以上が用いられる。

本発明は、前述のような本発明により焼結接合方法により銅系材料が鉄系材料に焼結接合されてなる焼結複合部材にも関するもので

ある。

本発明の他の目的は、後述される詳細な説明から明らかにされる。しかしながら、詳細な説明および具体的実施例は最も好ましい実施態様について説明するが、本発明の精神および範囲内の種々の変更および変形はその詳細な説明から当業者にとって明らかであることから、具体的例として述べるものである。

図面の簡単な説明

図１は、実施例の試験体を示す側断面図、

図２は、実施例の試験体の膨張収縮挙動を示すグラフ、

図３は、実施例の試験体の膨張収縮挙動を示すグラフ、

図４は、実施例の試験体の膨張収縮挙動を示すグラフ、

図５は、実施例の試験体の膨張収縮挙動を示すグラフ、

図６は、実施例の試験体の膨張収縮挙動を示すグラフ、

図７は、実施例の試験体の膨張収縮挙動を示すグラフ、

図８は、実施例の試験体の膨張収縮挙動を示すグラフ、

図９は、実施例の試験体の膨張収縮挙動を示すグラフ、

図１０は、実施例の試験体の膨張収縮挙動を示すグラフ、

図１１は、実施例の試験体の膨張収縮挙動を示すグラフ、

図１２は、実施例の試験体の膨張収縮挙動を示すグラフ、

図１３は、実施例の試験体の膨張収縮挙動を示すグラフ、

図１４は、実施例の試験体の膨張収縮挙動を示すグラフ、

図１５は、実施例の試験体の膨張収縮挙動を示すグラフ、

図１６は、実施例の試験体の膨張収縮挙動を示すグラフ、

図１７は、実施例の試験体の膨張収縮挙動を示すグラフ、

図１８は、実施例の試験体の膨張収縮挙動を示すグラフ、

図１９は、実施例の試験体の膨張収縮挙動を示すグラフ、

図２０は、実施例の試験体の膨張収縮挙動を示すグラフ、
図２１は、実施例の試験体の膨張収縮挙動を示すグラフ、
図２２は、実施例の試験体の膨張収縮挙動を示すグラフ、
図２３は、実施例の試験体の膨張収縮挙動を示すグラフ、
図２４は、実施例の試験体の膨張収縮挙動を示すグラフ、
図２５は、実施例の試験体の膨張収縮挙動を示すグラフ、
図２６は、β相の出現を説明するグラフ、
図２７は、必要膨張量を示すグラフ、
図２８は、本発明の原理を説明するグラフである。

発明を実施するための最良の形態

次に、本発明による焼結接合方法および焼結接合部材の具体的実施例につき、図面を参照しつつ説明する。

（実施例１）

電解Ｃｕ粉末（ＣＥ１５）に、表１に示す配合（ｗｔ％）でＣｕ２０Ｓｎ，Ｓｎアトマイズ粉末，ＴｉＨ，Ｐｂアトマイズ粉末，Ｃｕ８Ｐ，黒鉛，リン鉄（２７％Ｐ），SiO_2，Al_2O_3，ZrO_2，Si_3N_4，ＳｉＣの各粉末添加剤を添加混合して銅系混合粉末を調製する。これら混合粉末に４ｔ／ｃｍ^{2}の圧力をかけて、図１（ａ）に示すような外径２５．０（＋０．０，－０．０５）ｍｍ，内径２０，高さ２０ｍｍの薄肉円筒状成形体（円筒状銅系部材）を成形する。また、図１（ｂ）に示すような外径２５．０（＋０．２，－０．０）ｍｍ，深さ２５ｍｍのＳＣＭ４４０Ｈ鋼製の有底円筒体（円筒状鉄系部材）を作製する。この有底円筒体に前記薄肉円筒状成形体を圧入し、露点が－５０℃以下のアンモニア分解ガス雰囲気下で、昇温速度５℃／分で昇温し、焼結温度で１５分保持後、３０℃／分以上の速度で冷却して、焼結複合部材を得る。

表 1

	Cu20Sn	SnAt	TiH	Pb	Cu8P	C(Gr)	Fe27P	SiO_2	Al_2O_3	ZrO_2
1	0	0	6.0	0						
2	0	0	10.0	0						
3	0	0	6.0	5.0						
4	0	0	10.0	10.0						
5	10	0	6.0	5.0						
6	10	2.0	6.0	5.0						
7	25	5.0	0	5.0						
8	25	5.0	0.5	5.0						
9	25	5.0	1.0	5.0						
10	25	5.0	2.0	5.0						
11	25	5.0	3.0	5.0						
12	25	5.0	1.0	5.0	6.5					
13	25	5.0		5.0		1.0				
14	25	5.0	2.0	5.0		0.2				
15	25	5.0	0.5	5.0		0.5				
16	25	5.0	2.0	5.0		1.0				
17	25	5.0		5.0			1.0			
18	25	5.0		5.0			5.0			
19	25	5.0	0.5	5.0			1.0			
20	25	5.0		5.0				1.5		
21	25	5.0	0.5	5.0				0.5		
22	25	5.0	0.5	5.0				1.5		
23	25	5.0		5.0					1.0	
24	25	5.0	0.5	5.0					1.0	
25	25	5.0		5.0						1.0
26	25	5.0	0.5	5.0						1.0
27	25	5.0	0.5	15.0						

［ＴｉＨ単独添加による膨張・収縮作用、ＴｉＨ添加の下限値］

２５ｗｔ％のＣｕ２０Ｓｎ、５ｗｔ％のＳｎアトマイズ粉末、５ｗｔ％のＰｂアトマイズ粉末、残部の電解Ｃｕ粉末（ＣＥ１５）からなるベース組成に各添加剤を添加して得られる混合粉末から前述と同様の薄肉円筒状成形体を成形して７９０℃および７９０℃から昇温させたときの寸法変化率を測定した結果を図２および図３のグラフに示す。図２のグラフにおいて、横軸は添加剤の添加量（ｗｔ％）を、縦軸は寸法変化率（％）を示す。また、図３のグラフにおいてＧｒは黒鉛を表し、例えば２Ｔｉ－１Ｇｒという表現はＴｉを２ｗｔ％、黒鉛を１ｗｔ％添加したものを表している。

図２のグラフから、ＴｉＨを単独で添加すると、低温（例えば７９０℃）側では明確な膨張性が認められ、前記有底円筒体の穴内径面に対して自己膨張による加圧接合状態が得られることがわかる。また、図３のグラフから、高温側（例えば８２０℃以上）では焼結による顕著な収縮性が認められ、焼結体が緻密化していることが判る。

これら添加剤を添加したもののうち、ＴｉＨを０．５ｗｔ％添加したものは、薄肉円筒状成形体と有底円筒体とのクリアランスをほぼ０に組み合せることによって良好な接合状態が得られた。

［ＴｉＨ添加の上限値、Ｓｎの下限値、Ｐｂ／Ｓｎの共存効果］

薄肉円筒状成形体の原料として６ｗｔ％のＴｉ，５ｗｔ％のＰｂ，残部のＣｕに０，２または４ｗｔ％のＳｎを添加した混合粉末を用い、焼結によるその薄肉円筒状成形体の寸法変化率を測定した結果を図４のグラフに示す。

図４に示されているように４％Ｓｎの共存下で低温側において膨張、高温側において顕著な収縮挙動が示されており、コストを抑え

る観点からＴｉＨ添加量は７．０ｗｔ％程度を上限とすることが好ましいと考えられる。

薄肉円筒状成形体の原料として６ｗｔ％のＴｉ，残部のＣｕに０，５または１０ｗｔ％のＰｂを添加した混合粉末を用い、焼結によるその薄肉円筒状成形体の寸法変化率を測定した結果を図５のグラフに示す。

この図５のグラフに示されているようにＰｂが単に接合性の改善だけでなく、Ｓｎの共存がなくても１０ｗｔ％添加すれば高温側での顕著な収縮性とが認められる。しかしながら、Ｐｂの蒸発の危険性を考慮すると、前述のようにＳｎを共存させて、焼結最終温度を低く抑えることが環境問題上好ましいと考えられる。なお、Ｐｂは添加するだけで、接合性を安定化させ、１５％添加において前述の鉄系材料からなる有底円筒体の接合面における剪断強度が７ｋｇ／ｍｍ^2 以上と実用的に問題のない結果が得られる。また、前述したように焼結時の環境問題と実利性を考慮するとＰｂの添加量は最大１５ｗｔ％程度であることが好ましいと考えられる。

［黒鉛，セラミックス粒子の添加およびＴｉＨとの複合添加効果］

黒鉛の単独添加では、図２，３に示されているように低温側での膨張はほとんど認められず、焼結温度の上昇と共に膨張するので、接合性は得られるが、焼結後に充分に緻密化されない。この原因は液相焼結で発生するＣｕ－Ｓｎ－Ｐｂ液相との濡れ性の悪さが焼結体の膨張性に作用しているためと考えられるので、ＴｉＨ，Ｚｒとの複合添加による濡れ性の改善効果の利用が適していると考えられる。なお、ＺｒもＣｕに対する作用がＴｉと類似しているので、添加量は限定されるものの本発明に使用され得るものと考えられる。

また、図２，３に示されているように、SiO_2，Al_2O_3，

ZrO_2粒子などの添加はそれら単独では低温側での膨張性を促進するものではなく、むしろ収縮性に寄与するものと考えられる。このことは、特にAl_2O_3，Mo（後述する実施例2参照）、リン鉄などで確認される。

しかしながら、TiHを0．5wt%複合添加した結果は、セラミックス粒子の添加による低温側での収縮が抑制されて、逆にTiHの効果が増長されることになり、接合性が高まる。特にAl_2O_3の添加は顕著な例として認められる。このような現象は、前記Al_2O_3，SiO_2，ZrO_2などのセラミックスに共通に認められるので、一般のセラミックス材料にも広く認められると考えられる。

なお、黒鉛粒子の添加を除けば、TiHとの複合添加を行わない場合には焼結性収縮がむしろ加速されている場合が多く認められており、TiHの作用効果が充分に認められる。

また、Grの1wt%の添加でも認められているように、TiHを共存させない場合には高温側で充分に高密度化しないために剪断強度も3～5kg／mm² と著しく低下しており、2．0%のTiHを添加したものが15～20kg／mm² であることと比べて、顕著な強度劣化になっていることが判る。

なお、Tiの添加は黒鉛を析出する鋳鉄等に対しても、接合を阻害する黒鉛とTiC等の化合物相を形成し、安定した接合性の確保や接合強度の保証といった観点からも、添加量は0．2wt%以上が好ましい。ただし、低温側での膨張量不足は後述のAl，Si，Znなどの複合添加によって十分に調整が可能である。また0．2wt%以上のTiの添加はCu－Snのベース合金の焼結時の発泡現象を完全に止めることが出来るためである。

［Ｃｕ８ｐの添加効果］

Ｃｕ－Ｐ合金によるＰの添加は０．１ｗｔ％以上から顕著な効果を示すが、この理由は、少量発生する液相の流動性と濡れ性を著しく改善するためと考えられるが、多量に添加することは焼結材料の脆弱化を高めることにつながるので、最大量を１．０ｗｔ％程度にとどめることが好ましい。

また、Ｍｏ，Ｗも単独添加により大幅な収縮を示し、ＴｉＨとの複合添加によって顕著な膨張性を示す系に転換するので、検討の価値のある元素である。

（実施例２）

電解Ｃｕ粉末（ＣＥ１５）に、表２に示す配合（ｗｔ％）でＣｕ２０Ｓｎ，Ｓｎアトマイズ粉末，ＴｉＨ，Ｐｂアトマイズ粉末，Ｓｉスタンプ粉，Ａｌアトマイズ粉，ＮｉＡｌスタンプ粉，Ni_2Al_3スタンプ粉，Ｆｅ１０Ａｌアトマイズ粉，Ｃｕ３０Ｚｎアトマイズ粉，カーボニルＮｉ，カーボニルＣｏ，Ｍｏ，Ｗ，ＴｉＳｉスタンプ粉，Ｍｎスタンプ粉，Ｃｒスタンプ粉の各粉末添加剤を添加混合して銅系混合粉末を調製する。これら混合粉末から実施例１と同様に薄肉円筒状成形体（円筒状銅系部材）と有底円筒体（円筒状鉄系部材）とを得、実施例１と同様に焼結を行って焼結複合部材を得る。

表 2

	Cu20Sn	SnAt	TiH	Pb	Si	Al	Ni	Co	Mo	W	NiAl	Ni_2Al_3	Fe10Al
1	25	5.0	0.5	5.0									
2	25	5.0	1.0	5.0									
3	25	5.0	2.0	5.0									
4	25	5.0	3.0	5.0									
5	25	5.0		5.0	1.0								
6	25	5.0		5.0		0.5							
7	25	5.0		5.0			2.0						
8	25	5.0		5.0				2.0					
9	25	5.0		5.0					2.0				
10	25	5.0		5.0						2.0			
11	25	5.0		5.0							1.0		
12	25	5.0		5.0							3.0		
13	25	5.0		5.0								3.0	
14	25	5.0		5.0									3.0

前記各粉末添加剤の添加の影響を調べるために、各肉薄円筒状成形体の８２０℃での寸法変化率を測定した結果が図６，７のグラフに示されている。このように、Ｓｉ，Ａｌ，ＴｉＨまたはそれらＳｉ，Ａｌ，ＴｉＨ元素を含有する金属間化合物の添加によって低温側では膨張挙動が示されている。またＭｏ，Ｗは実施例１におけるセラミックス粒子の影響と同様に焼結性を高めるために収縮性を高め、またＮｉ，Ｃｏはほとんど寸法変化率に影響を与えないことが示されている。

図７に示されているように、高温側でもＴｉＨを除いてＳｉ，Ａｌまたは Ｓｉ，Ａｌ元素を含む金属間化合物の単独添加では、焼結の進行による顕著な収縮性が認められていないために、Ｓｉ，Ａｌまたは Ｓｉ，Ａｌ元素を含む金属間化合物の単独添加では充分な特性が得られない。但し、ＴｉＨについては低温側の膨張と高温側の収縮とが達成されており、本発明の目的に合致した特性が示されている。また、添加量の制御やＡｌ，Ｓｉの添加方法を化合物添加または母合金添加にすることによってそれぞれ膨張量や収縮量が制御されることがわかる（図６，７参照）。

なお、Ｓｉ，Ａｌが膨張性を示す基本はＣｕ－Ｓｎ系のβ相をより安定化するためであると考えられ、状態図的にもＣｕ－Ｓｉ，Ｃｕ－Ａｌ系ではより高温側に包晶温度があることと符号している。また、ＴｉＨも低温側でＣｕ－Ｓｎ系のβ相をより安定化するためとも考えられる。

［ＴｉＨ－Ａｌ，Ｓｉの複合添加の影響］

Ａｌ，ＳｉとＴｉＨとを表３に示される配合で複合添加して前述と同様に寸法変化率を測定した結果が図８，９，１０のグラフに示されている。

表 3

	Cu20Sn	SnAt	TiH	Al	NiAl	Ni_3Al_3	Fe10Al	Si	TiSi	Mn	Ni	Pb
1	25	5.0	1.0	0.5								5.0
2	25	5.0	2.0	0.5								5.0
3	25	5.0	1.0		3.0							5.0
4	25	5.0	1.0			3.0						5.0
5	25	5.0	1.0				3.0					5.0
6	25	5.0	2.0					0.3				5.0
7	25	5.0	2.0					0.3			0.5	5.0
8	10	0	6.0	2.0								5.0
9	10	0	6.0		3.0							5.0
10	10	0	6.0		6.0							5.0
11	10	0	6.0					1.0				5.0
12	10	0	6.0						1.0			5.0
13	10	0	6.0							1.0		5.0
14	10	0	6.0								1.0	5.0

特に、Ａｌ添加の例からわかるように（図８参照）、金属間化合物の形で添加した場合には、低温側での膨張性がＴｉＨとの複合添加によってより顕著になり、例えば有底円筒体の穴の内径と肉薄円筒状成形体の外径とのクリアランスを大きくとることができ、生産上の工程管理，穴の内径の加工公差が緩くなりコスト低減効果と共に接合品質が向上するなどの利点が得られるようになる。

Ｔｉの添加量の下限値を０．２ｗｔ程度とすることが好ましい。この理由は、微量のＳｉ，Ａｌまたはそれらの元素を含有する金属間化合物のコントロールによりＴｉの効果が増長できるためである。特に、Ｆｅ１０Ａｌ合金を３ｗｔ％添加し、０．５ｗｔ％のＴｉＨを複合添加した例でも明らかなように低温側の膨張から高温側の顕著な収縮作用に添加していることがわかる。

また、Ｓｉ，Ａｌの添加量の下限値は０．１ｗｔ％とすることが好ましい。この理由は、Ｓｉ，ＡｌまたはＳｉ，Ａｌ元素を含む金属間化合物の添加効果が顕著なもので、作用性が充分に確認されるためである。また、上限値は３．０ｗｔ％が好ましい。この理由は、必要量以上の膨張量の発生は高温側での必要以上の収縮を必要とし、緻密化が困難になりすぎるからである。

［純Ａｌ添加の影響，化合物添加の主旨］

Ａｌの添加を純金属粉末で実施した場合、焼結雰囲気の影響（酸化性）を受けやすく、低温側で過剰に膨張し、高温側での高密度化が達せられなくなる危険性から、ＮｉＡｌ，ＦｅＡｌなどの熱的に安定な金属間化合物によるＡｌの供給方法が考えられる。この考えによれば、Ｎｉ－Ａｌ，Ｆｅ－Ａｌ間の高融点金属間化合物だけでなく、Ｎｉ，Ｆｅ族に近いＣｕ－Ａｌ，Ｍｎ－Ａｌ，Ｃｏ－Ａｌ，Ｃｒ－Ａｌ間の金属間化合物についても同様の効果が期待できると

考えられる。したがって、これら金属間化合物の添加も本発明の主旨に合致するものである。　なお、Ａｌ量は金属間化合物のＡｌ含有率で換算され、同時に含有されるＮｉ，Ｆｅ，Ｃｏ，Ｃｒ，Ｍｎの含有率は本発明の範囲に含まれるものである。

また、Ａｌ，ＳｉとＴｉＨとの複合添加方法としてＴｉ－Ａｌ，Ｔｉ－Ｓｉを含む母合金の合金粉末による添加も効果的である。

［Ｓｎの下限値，Ｐｂの作用］

前記図７，８は、Ｃｕ－６Ｔｉに対するＳｎ，Ｐｂ添加の影響を示している。これら影響からＳｎの添加量の下限値は２ｗｔ％程度であろうと考えられる。なお、Ｐｂを１０ｗｔ％添加すれば高温側での収縮性が確保できることがわかるが、鉄との接合性（ＳｉとＡｌの膨張性の発現）を考慮するとＳｎの添加量は２ｗｔ％程度必要であると考えられる。また、Ｓｎ量の下限値とＴｉのほぼ上限値とでの組成系での各種合金元素の添加の提供を図９に示しているが、Ｓｉ，ＡｌおよびそれらＳｉ，Ａｌを含む金属間化合物の添加作用は本発明の主旨に合致するものである。

［Ｎｉの影響］

Ｎｉの添加量を変えて前述のように寸法収縮率を測定した結果が、図１１のグラフに示されている。この図１１および図６のグラフからＮｉ，Ｃｏの単独添加だけでは膨張性にほとんど影響を及ぼさないことがわかる。

また、別の態様で添加剤を添加して前述のように寸法収縮率を測定した結果が図１２，１３，１４，１５のグラフに示されている。これらグラフから、例えばＳｉとの複合添加を行えば低温側ではＳｉの膨張性を示すようになると共に、高温側では高密度化を顕著に

示すようになることがわかる。

また、別の態様で添加剤を添加して寸法収縮率を測定した結果が図１６のグラフに示されている。これら図１２，１３，１４，１５，１６のグラフから、ＮｉとＴｉとの共存効果ではＴｉＨ添加量が少ない場合には余り顕著な効果とは言えない（図１６参照）、低温側での収縮抑制効果を発揮しており接合の安定化に寄与しており、また高温側ので緻密化に対しても加速していることがわかる。また、Ｎｉ，Ｔｉの共存効果は有底円筒体の鋼の界面における接合強度を顕著に高め、例えば表４のＣ２の例では剪断強度で２０～２５ｋｇ／ｍｍ^{2}と顕著な効果が発揮されることがわかる。さらに、ＮｉとＴｉＨとの添加量を高めると好ましい結果が得られる（図１３，１４）。これらの効果は、Ｃｏについても同様に認められている。

表 4

	Cu20Sn	SnAt	TiH	Ni	Si	Al	NiAl	$NiAl_3$	Mo	Mn	Cr	Co	Pb
1	50	0	0.2	5.0									0
2	50	0	0.2	5.0									5.0
3	50	0	0.2	5.0									10.0
4	50	0	0.2	10.0									5.0
5	50	0	0.2	10.0	1.0								5.0
6	50	0	2.0	10.0									5.0
7	50	0	0.2	10.0		1.0							5.0
8	50	0	0.2	10.0			3.0						5.0
9	50	0	0.2	10.0					1.0				5.0
10	50	0	0.2	10.0						1.0			5.0
11	50	0	0.2		1.0							5.0	5.0
12	25	0	0.2	10.0									5.0
13	25	0	0.2	5.0									5.0
14	25	0	0.2	5.0	1.0								5.0
15	25	0	2.0	5.0									5.0
16	25	0	0.2	5.0			3.0						5.0
17	25	0	0.2	5.0							1.0		5.0
18	25	5	1.0	2.0									5.0
19	25	5	1.0	3.0									5.0
20	25	5	1.0	2.0	0.5								5.0
21	25	5	1.0	3.0	0.5								5.0
22	25	5	0.7	2.4	0.2								5.0
23	25	5	0.7	2.4	0.7								5.0
24	25	5	0	2.0	1.0					1.0			5.0
25	25	5	0	3.0	1.0					1.0			5.0

表 5

*(Cu20Sn:24%+Cu33Sn:3.6%) **(Sn:5%+Cu33Sn:3%)

	Cu20Sn *	Cu30Zn	Sn **	TiH	NiAl	Si	Al	Ni	Ti_5Si_3	Pb	C(Gr)	Mg
C 1		50.0	6.0	0.2						5.0		
C 2		50.0	6.0	0.2	3.0					5.0		
C 3		50.0	6.0	0.2		0.3				5.0		
C 4		50.0	6.0	0.2			0.5			5.0		
C 5		50.0	6.0	0.2				2.0		5.0		
C 6		50.0	6.0	0.2					2.0	5.0		
C 6'		50.0	6.0	0.2						5.0	0.2	
C 7		50.0	6.0	1.0						5.0		
C 8		50.0	6.0	1.0	3.0					5.0		
C 9		50.0	6.0	1.0		0.3				5.0		
C10		50.0	6.0	1.0			1.0			5.0		
C11		50.0	6.0	1.0				2.0		5.0		
C12		50.0	6.0	1.0					2.0	5.0		
C13		50.0	6.0	2.0						5.0		
C14		50.0	6.0	2.0	3.0					5.0		
C15		50.0	6.0	2.0		0.3				5.0		
C16		50.0	6.0	2.0			0.5			5.0		
C17		50.0	6.0	2.0				2.0		5.0		
C18		50.0	6.0	2.0					2.0	5.0		
C18'		50.0	6.0	2.0						5.0		0.5
C19	24+3.6	33.0	—	0.2						5.0		
C20	24+3.6	33.0		0.2	3.0					5.0		
C21	24+3.6	33.0		0.2		0.3				5.0		
C22	24+3.6	33.0		0.2			0.5			5.0		
C23	24+3.6			0.2				2.0		5.0		
C24	24+3.6			0.2					2.0	5.0		
C24'	24+3.6			0.2	Mn:1				2.0	5.0		
C25	24+3.6			1.0						5.0		
C26	24+3.6			1.0	3.0					5.0		
C27	24+3.6			1.0		0.3				5.0		
C28	24+3.6			1.0			2.0			5.0		
C29	24+3.6			1.0				2.0		5.0		
C30	24+3.6			1.0					2.0	5.0		
C30'	24+3.6			1.0	N2A3:6							

また、１０ｗｔ％という高濃度でＮｉを添加した場合にはＴｉＨ添加量は２ｗｔ％でも前述のような膨張・収縮効果が得られるので、ＴｉＨの添加量は３ｗｔ％程度に上限を設けてもよい。

［Ｎｉ添加効果の機構説明］

Ｎｉの添加効果について調べた結果、Ｎｉ単独での添加は膨張・収縮作用にはほとんど影響しないが、ＳｉまたはＡｌと共存する場合には低温側ではＳｉ，Ａｌの膨張性を発現させ、高温側ではＮｉがＳｉ，Ａｌと化合物を形成してＳｉ，Ａｌの膨張性を著しく弱めることによって焼結収縮を示して高密度化するようになっている。この現象は、ＴｉＨの添加効果とほぼ同じものと考えられる。また、全く同様の効果はＣｏの添加でも確認されており、Ｍｎ，Ｍｏ，Ｗなどをはじめとするｓｉ，Ａｌとの化合物形成能の大きな元素の添加によってもほぼ同じことが予想される。なお、添加量は、Ｓｉ，Ａｌの添加量に対して５倍の添加で効果が認められると考えられるので０．５ｗｔ％の程度の下限値を設けてもよい。また、コスト的な観点から２０ｗｔ％程度の上限値を設けることが考えられる。なお、充分な安定した効果を得るために２～５ｗｔ％程度が好ましいと考えられる。

［その他の合金元素の機能］

前記図１３，１４，１５およびさらに別の態様で添加剤を添加したときの寸法変化率の測定結果を示している図１７のグラフから、Ｃｒ，Ｍｎが本発明の主旨に合致する元素として使用できることがわかる。特に、ＣｒはＳｉ，ＴｉＨとかわらない低温側での膨張と高温側での収縮性とを発揮している。したがって、Ｃｒについても Ｓｉ，Ａｌ，ＴｉＨと同様の作用を奏することがわかる。

［Ｚｎ添加の効果］

さらに、別の態様で添加剤を添加して寸法収縮率を測定した結果が図１８，１９，２０，２１，２２のグラフに示されている。

これらのグラフから、Ｚｎ単独の添加によってもＺｎ自身が低温側での膨張性を示した後に高温側で顕著に収縮する作用を示すことがわかる。この理由は、Ｃｕ－Ｚｎ系でのβ相の安定化の観点から、前述のようにＳｉ，Ａｌと同様の作用を有するためと考えられる（図１８）。

また、Ｚｎの共存によってＳｉ，Ａｌの添加により低温側の膨張性がより加速され、かつＺｎ添加量の増大と共により加速されることと高温側ではＴｉ，Ｎｉなどの複合添加による収縮性の確保を必要としなくてもよいＡｌ添加範囲が存在していることなどが他のものと効果と異なる点である（図１８，１９，２０，２１，２２）が、合金組成範囲の自由度を広げる意味からは、効果の程度に違いはあっても、積極的な複合添加は必要かつ有効な手段と考えられる。
また、その他のＮｉ，黒鉛，Ｍｇなどはｚｎを含まない例と略同様の挙動を示し、基本的にはＺｎとの顕著な相互作用がないことがわかる。

なお、Ｚｎ添加量の下限値については、図１８に示されているように、例えば０．５ｗｔ％Ａｌ共存効果を見た場合に、低温膨張がＺｎの添加量に比例しながら顕著になるために０ｗｔ％とすることができると考えられる。

また、Ｚｎ添加量の上限値については、Ｚｎを母合金として添加した場合の成形性の困難性の観点から３０ｗｔ％程度に設定され得るが、Ｚｎの添加量の影響は前述のように添加量によって膨張温度を調整することにもつながるので、Ｓｎ，Ｐｂ，ＴｉＨ等の添加元

素との加減によって簡単に調整することができる。

さらには、Ｚｎ添加量が２０ｗｔ％を越える場合には、Ｚｎの蒸発性を考慮してＮ$_2$ガスのような不活性ガスまたは還元性ガスの加圧雰囲気中で焼結することが、高温側での焼結密度を高めるのに効果的であると考えられる。

［内径接合に必要な低温側での膨張量の検討］

さらに、別の態様で添加剤を添加して前述のように寸法変化率を測定した結果を図２３，２４，２５のグラフに示している。

図２３～２５に示すように、例えば粉末を添加した圧粉体は昇温と共に各種の膨張挙動を示すことがわかる。この膨張原因をハンセンの状態図に照らして検討した結果、η，ε，γ，β相と呼ばれる金属間化合物相の生成が関与していると考えられ、更に化合物の消失による液相の出現によって膨張が収縮反応に転じると考えられる。したがって、添加するＳｎソースの違いによって膨張・収縮反応の出現パターンが異なり、例えばＣｕ－３３ＳｎでＳｎを添加した場合にはγ相の出現による大きな膨張（７３０℃）とβ相の出現による非常に小さな膨張が認められ、Ｃｕ－２０Ｓｎ添加の場合にはδ相からγ，β相への遷移による膨張が認められる。

これらの結果が、図２６のグラフに要約されている。このようにいずれの場合においても接合に利用価値の高い高温側でのβ相の出現による膨張反応は非常に小さく、単なる熱膨張による膨張量（熱膨張係数；18×10^{-6}）よりも小さくなるために、Ｓｎソースを単に変えるだけでは接合に必要な大きな膨張が期待されない。また、図２６のグラフ中には太い実線で鋼（ＳＣＭ４４０Ｈ）の熱膨張・収縮曲線を示し（①）、更に前記薄肉円筒状成形体（Ｃｕ系パイプ成形素材）の外径と前記有底円筒体の内径とのクリアランス（ϕ２

５ｍｍに対して５０μｍ相当）を見込んだ場合の鋼の熱膨張・収縮曲線を別の太実線で示している（②）が、これらの実線との関係からも接合性の確保のための膨張が見られないことが明確である。しかし、ＳｎソースとしてはＣｕ－３３Ｓｎがよく、Ｃｕ－２０Ｓｎソースではｃｕ２０Ｓｎ粉末の添加量が多くなり、固相焼結反応による収縮が無視できなくなると共に、Ｃｕ－Ｓｎ系の包晶点以上での新たなβ相の出現がほとんど期待れないことから、接合に必要な膨張が期待できないことがわかる。

なお、本実施例において、焼結は各銅系粉末材料の組成に応じて充分緻密化（好ましくは相対密度で８５％以上）する温度まで加熱することにより行われている。

本発明の主旨は、接合に利用しやすい高温側での膨張を出現させることにある。言い換えれば、接合に必要な液相とβ相の新たな出現とを合金設計手法を駆使して発現させ接合に利用することである。なお、参照事例としてＳｎソースにわざとＣｕ２０Ｓｎ合金粉を用いて、ベース成分ではβ相膨張が発生しないようにして、このものに３ｗｔ％のＮｉＡｌと１ｗｔ％のＴｉＨを複合添加した合金の熱膨張・収縮曲線を示したが、明らかにβ相出現による非常に顕著な膨張が出現し、①，②で示す鋼の曲線よりも大きく膨張し、接合性が確実になることがわかる。

次に、接合に必要な膨張量について検討する。なお、検討の資料として前記図８のグラフを用い、検討結果を図２７のグラフに示す。このグラフは、Ｃｕ系焼結材料の冷却時の熱収縮から本系の熱膨張係数が１８×１０$^{-6}$であること、Ｃｕ－１０Ｓｎ－５Ｐｂ系の７９０℃での寸法変化率が－１．２％であること、および前記図２６のグラフの各種測定結果を参考にして作図したものであることとである。なお、前記薄肉円筒状成形体の穴の内径部とのクリアランスを

０とした場合には、合金元素の添加による膨張量はベース合金よりも０．５％膨張し、またクリアランスが５０μｍを見込んだ場合には（φ２５ｍｍに対して）約０．８％の膨張があれば略接合焼結が可能と考えられる。この理由は、前述の結果と良く符号しているが、接合の安定性と工程のバラツキに対する安全性を考慮すると、ベースに対して１％以上の膨張量を確保しておくことが良いが考えられる。また、前記鋼の成分、例えば炭素量が変わると鋼のα／γ変態点が変わるのでＣｕ系パイプ成形素材の膨張量の考慮も必要と考えられるがα／γ変態点での収縮量が約０．２５％程度の膨張量がカバーできるようにＣｕ系焼結材料の膨張量を合金元素で予め調整しておけば問題はなく、例えば膨張量をベースに対して０．２５％増やして、１．０５％レベルにしておけばよいと考えられる。

［膨張系合金元素の検討］

Ｃｕ－Ｓｎ合金系状態図のβ相を安定化させる元素を添加した場合には、液相の発生に伴って、新たなβ相の出現が顕著になり、この反応域での大きな膨張反応が期待される。このような膨張反応を実現させる合金元素の選定するために次の２種類の観点が利用される。

①　Ｃｕ－Ｓｎ合金と同じくＣｕとの合金系においてβ相が安定に存在する包晶、共晶反応系の合金元素をハンセンの状態図集から選出する。

前述の主旨に適合するものとしてＡｌ，Ｓｉ，Ｇａ，Ｂｅ，Ｉｎ，Ｓｂ，Ｚｎ系などが選出される。これらＡｌ，Ｓｉ，Ｇａ，Ｂｅ，Ｉｎ，Ｓｂ，Ｚｎ中ではＡｌがβ相安定化効果からすれば最も効果的であり、ＳｉおよびＺｎも実用的な観点から現実的な合金元素として都合がよい。また、Ａｌ，Ｓｉ，Ｚｎの添加方法については焼

結時に発生する液相との反応によるβ相の析出が膨張反応の基本とも考えられるので膨張系元素は例えばＮｉＡｌのような化合物や母合金添加方法であっても同じ効果が発揮することは容易に想像される。なお、Ｇａ，Ｂｅ，Ｉｎ，Ｓｂも基本的にはＡｌ，Ｓｉ，Ｚｎと同様の効果を示すものと考えられる。

② 前記①のようにＣｕとの合金系においてβ相が存在していなくとも、合金元素として添加することによってβ相を安定化する元素の条件として、合金元素の結晶構造が少なくともβ相と同じＢＣＣ構造を取り、かつＣｕをある程度に固溶できる元素であることとする。

このような主旨に適合するものとしてＴｉ，Ｚｒ，Ｆｅが選定される。但し、膨張元素としての効果は前記①の元素に比べて小さいと考えられる。

［高温側高密度化の促進元素の検討］

膨張元素を添加すると高温領域においても焼結体の密度が高まりにくく、材料特性上の不都合が多くなるので、焼結密度が所定の温度範囲内で高密度化するように調整することが必要になる。

① 高密度化を促進する元素としての機能は膨張元素、例えばＳｉ，Ａｌのβ相安定化機能を８５０℃以上で抑制するように析出物形態を変更させる。この変更として、例えばβ→Ｎｉ３Ｓｉ，ＴｉＡｌ，Ｎｉ３Ｔｉ，ＴｉＳｉ、Ｃ→ＴｉＣなどが考えられる。

この様な原理からすると、高温での高密度化促進元素としてＴｉ，Ｎｉ，Ｆｅ，Ｍｎ，Ｃｒ，Ｃｏなどの膨張元素と安定な金属間化合物を生成しやすい元素の添加が対象となる。

② 本来的に焼結体の焼結密度を高める手段として、液相焼結時における液相量の増大が考えられるので、この観点からするとＰｂ，

Ｚｎ，Ｐ，Ａｇ，Ｉｎなどその他多くの元素が考えられるが、実用的な観点からすれば前記元素が現実的と考えられる。また、前述の説明からするとＴｉ，Ｚｎは膨張機能と高温での収縮機能を同時に兼ね備えた元素として機能することがわかる。

以上のように、本発明の一つの要旨は、図２８のグラフに模式的に示されているように、銅系材料を低温側の焼結温度においては膨張させ鉄系材料に圧接させて接合し、高温側の焼結温度においては収縮させて焼結材として必要な緻密性を得るものである。なお、この方法において低温側での焼結において昇温速度を遅くするまたはその低温側の温度領域で同じ温度で所定時間加熱することにより接合性を高めることができると考えられる。また、この銅系材料をその鉄系材料に圧接させず単に接触させて焼結接合することも本発明の範囲に含まれる。この場合には、低温側での焼結により銅系材料を鉄系材料の接合させるときにその銅系材料が収縮により鉄系材料から予定外の方向にずれることがないという利益が得られる。

なお、本発明の焼結接合方法およびそれにより得られる焼結複合部材は、例えばシリンダブロックに適用される。

前述のように、本発明は、種々に変更可能なことは明らかである。このような変更は本発明の精神および範囲に反することなく、また当業者にとって明瞭な全てのそのような変形、変更は請求の範囲に含まれるものである。

請求の範囲

1．　鉄系材料に対して銅系材料を焼結接合する焼結接合方法であって、

（ａ）この鉄系材料に対してその銅系材料を接触させて６００℃以上の温度で所定時間加熱することによりその銅系材料を膨張させてその鉄系材料に接合させ、

（ｂ）さらに昇温して８００℃以上の温度で加熱することによりその銅系材料を緻密化させることを特徴とする焼結接合方法。

2．　前記鉄系材料が円筒状鉄系部材であり、前記銅系材料がその円筒状鉄系部材の内径と略同じまたは僅かに小さい外径を有する円筒状銅系部材であり、この円筒状鉄系部材にその円筒状銅系部材を挿入した状態で前述のように６００℃以上の温度で加熱することを特徴とする請求項１に記載の焼結接合方法。

3．　前記銅系材料がＣｕ－Ｓｎ合金を含み、このＣｕ－Ｓｎ合金のβ相またはβ相と同様の相を安定化する元素が添加されてなるものであることを特徴とする請求項１または２に記載の焼結接合方法。

4．　前記β相またはβ相と同様の相を安定化する元素がＡｌ，Ｓｉ，Ｇａ，Ｂｅ，Ｉｎ，Ｓｂ，Ｚｎ，Ｔｉ，Ｚｒ，Ｆｅ，Ｎｉ，Ｍｎ，Ｃｒ，Ｃｏのうちの一種または二種以上であることを特徴とする請求項３に記載の焼結接合方法。

5．　さらに、前記β相またはβ相と同様の相を安定化する元素のその安定化機能を阻害する元素が添加されることを特徴とする請求項３または４に記載の焼結接合方法。

6．　前記安定化機能を阻害する元素がＴｉ，Ｐｂ，Ｚｎ，Ｐ，Ｓｂ，Ａｇ，Ｉｎ，Ｎｉ，Ｃｏのうちの一種または二種以上であることを特徴とする請求項５に記載の焼結接合方法。

7． 請求項1乃至6のうちのいずれかに記載の方法を用いて銅系材料が鉄系材料に焼結接合されてなる焼結複合部材。

(b)

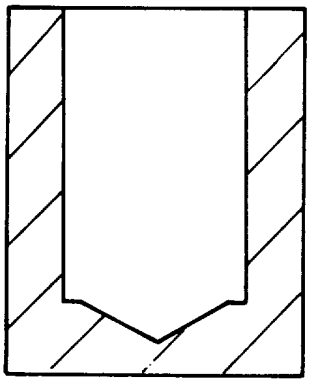


FIG. 1 (b)

(a)

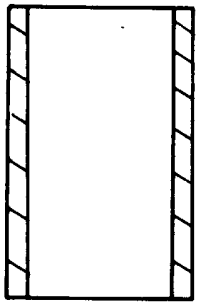


FIG. 1 (a)

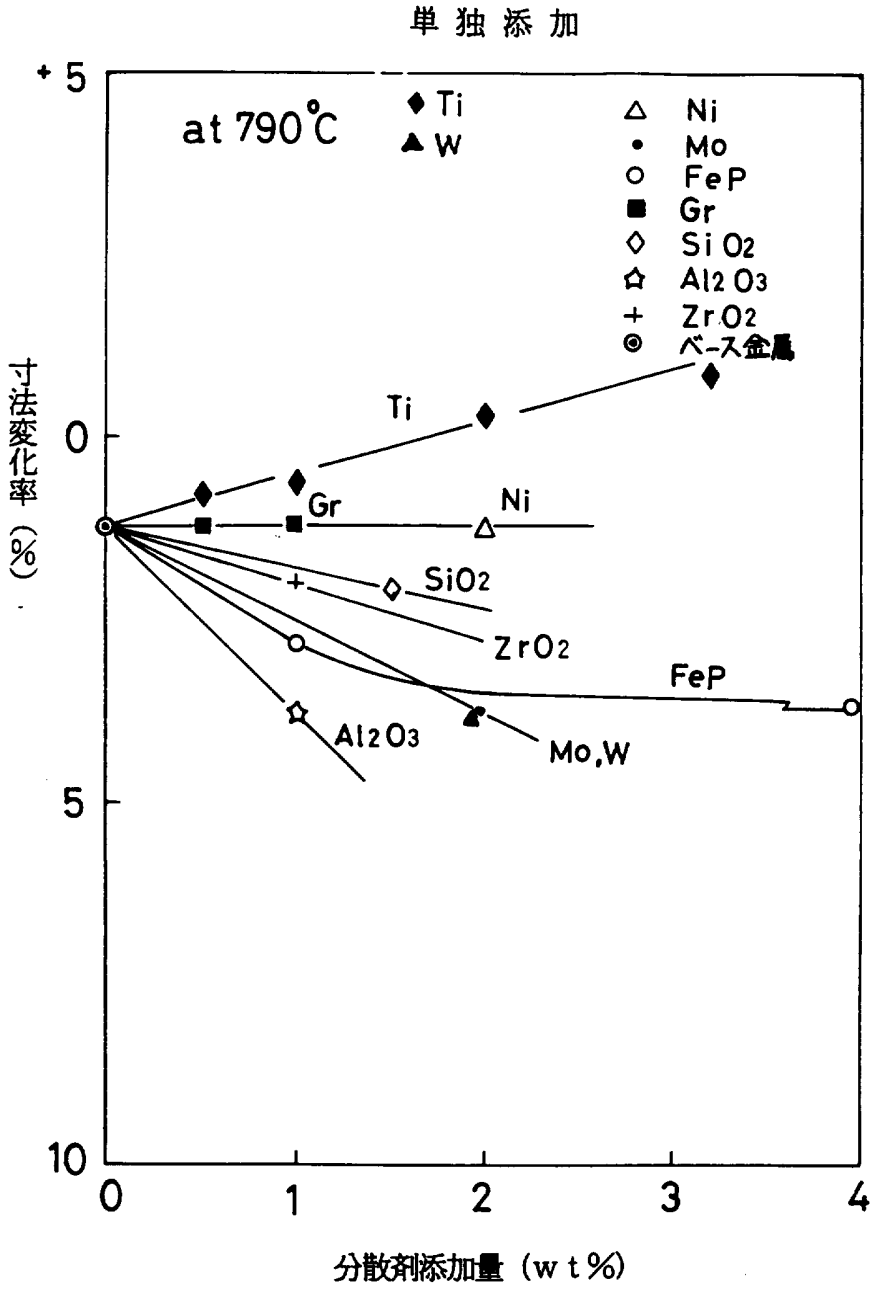

単独添加
+5
0
5
10
at 790℃
Ti
W
Ni
Mo
FeP
Gr
SiO2
Al2O3
ZrO2
ベース金属
寸法変化率（%）
Ti
Gr
Ni
SiO2
ZrO2
FeP
Al2O3
Mo,W
0
1
2
3
4
分散剤添加量（wt%）

FIG. 2

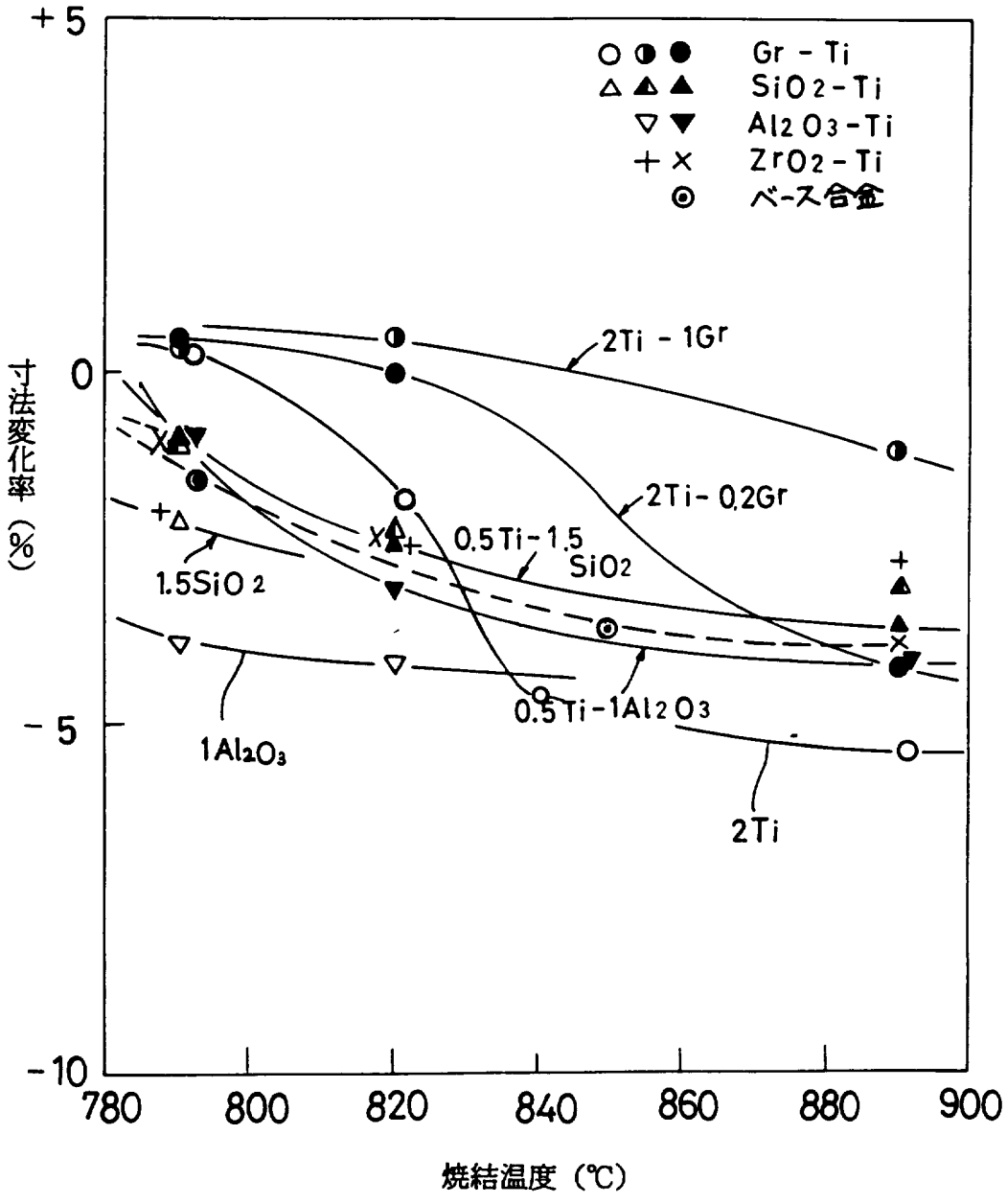

+5
0
-5
-10
寸法変化率（%）
780
800
820
840
860
880
900
焼結温度（℃）
Gr - Ti
SiO2 - Ti
Al2O3 - Ti
ZrO2 - Ti
ベース合金
2Ti - 1Gr
2Ti - 0.2Gr
0.5Ti - 1.5 SiO2
1.5SiO2
0.5Ti - 1Al2O3
1Al2O3
2Ti

FIG. 3

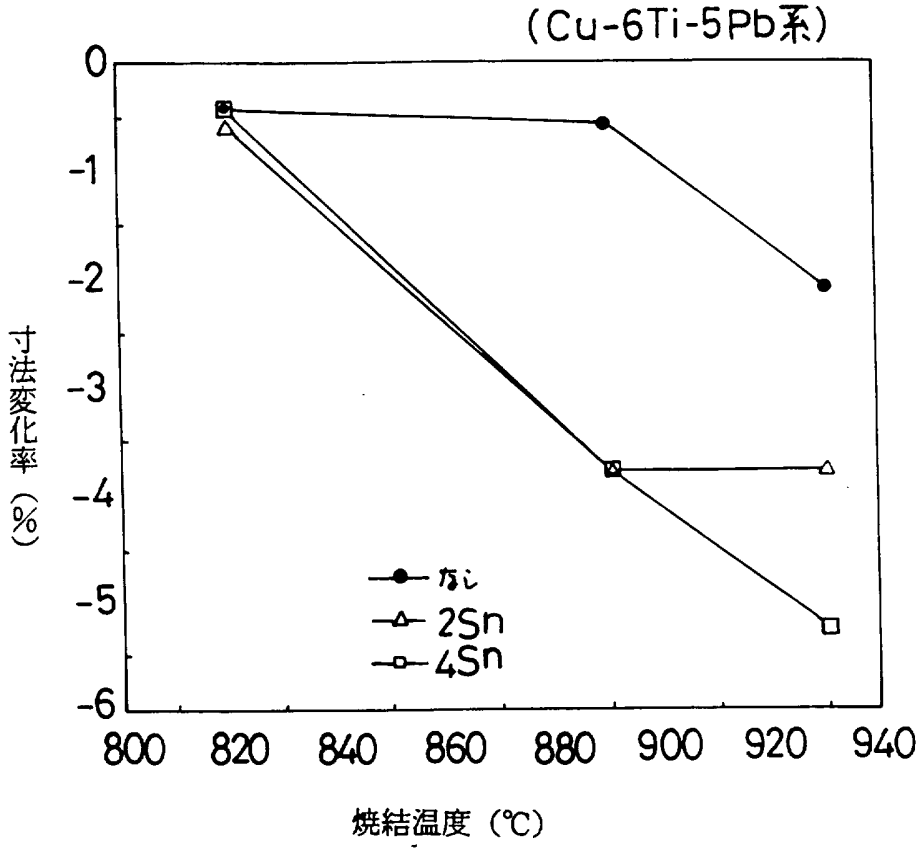

(Cu-6Ti-5Pb系)
0
-1
-2
-3
-4
-5
-6
寸法変化率（%）
なし
2Sn
4Sn
800
820
840
860
880
900
920
940
焼結温度（℃）

FIG. 4

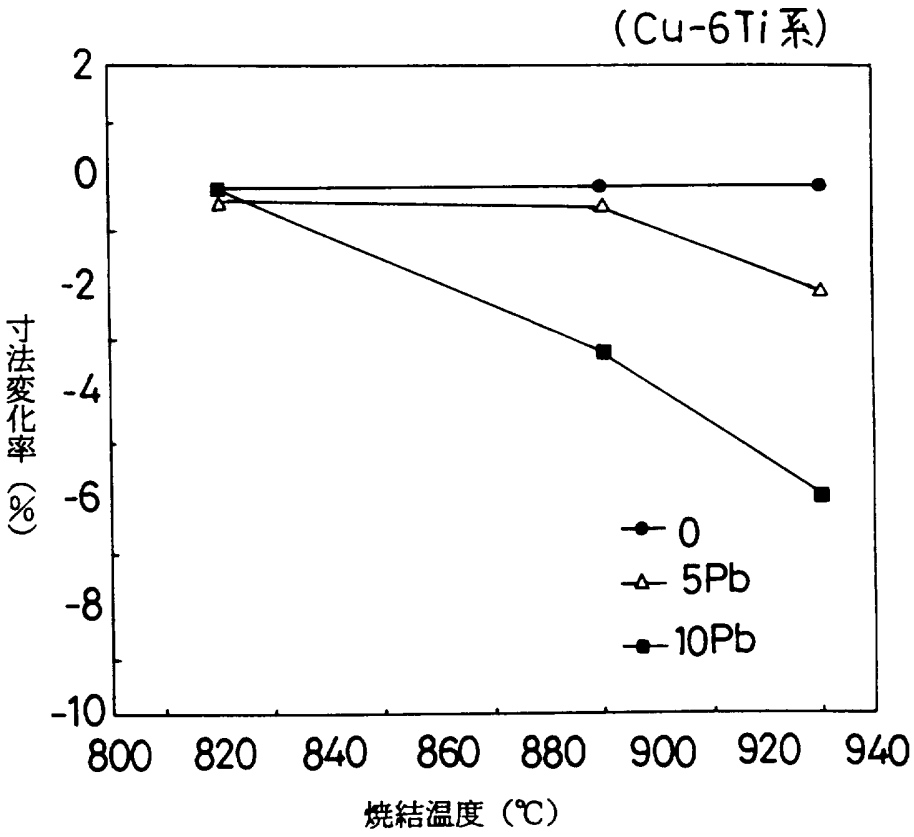

(Cu-6Ti系)
2
0
-2
-4
-6
-8
-10
寸法変化率 (%)
800
820
840
860
880
900
920
940
焼結温度 (℃)
0
5Pb
10Pb

FIG. 5

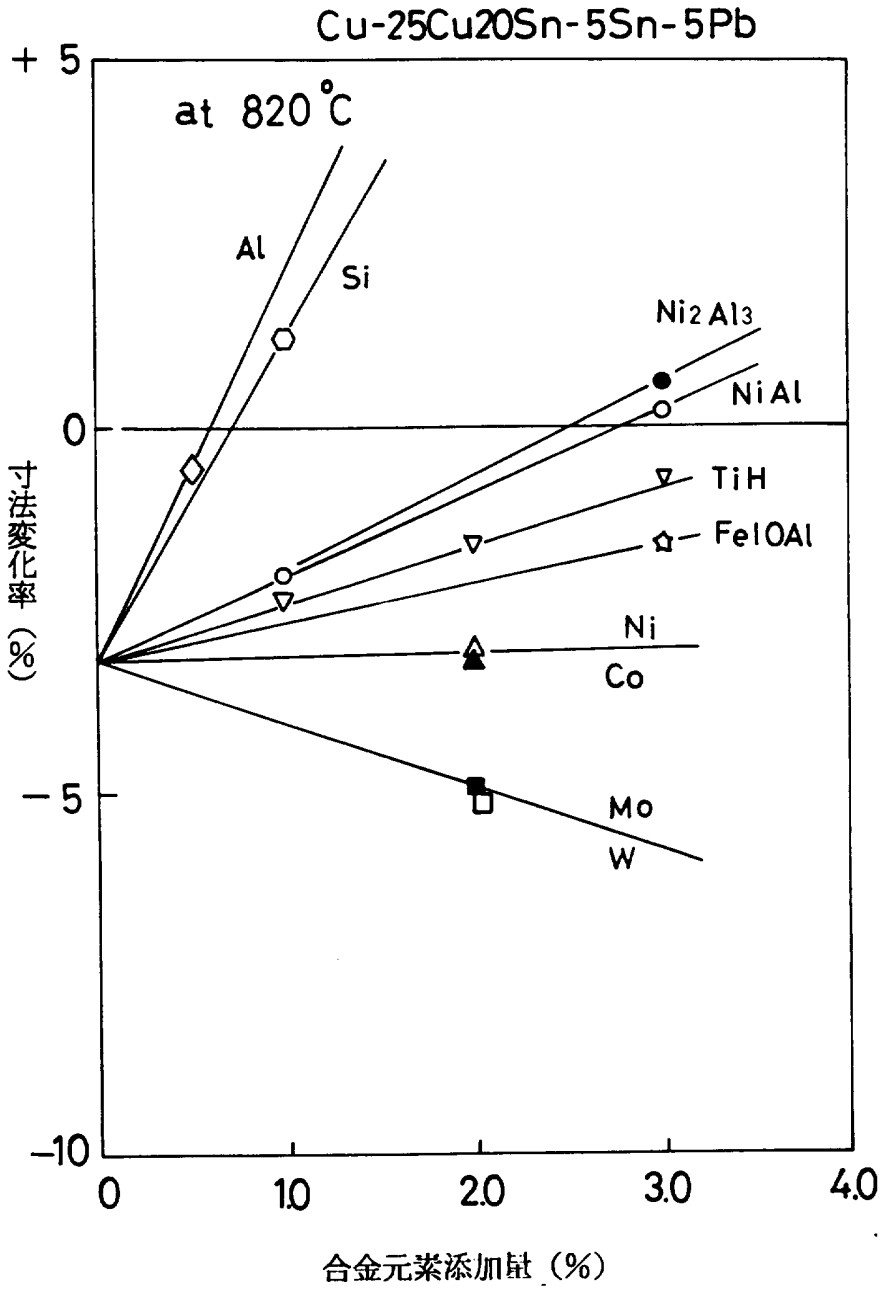

Cu-25Cu20Sn-5Sn-5Pb
at 820°C
+5
0
−5
−10
寸法変化率（%）
Al
Si
Ni2Al3
NiAl
TiH
Fe10Al
Ni
Co
Mo
W
0
1.0
2.0
3.0
4.0
合金元素添加量（%）

FIG. 6

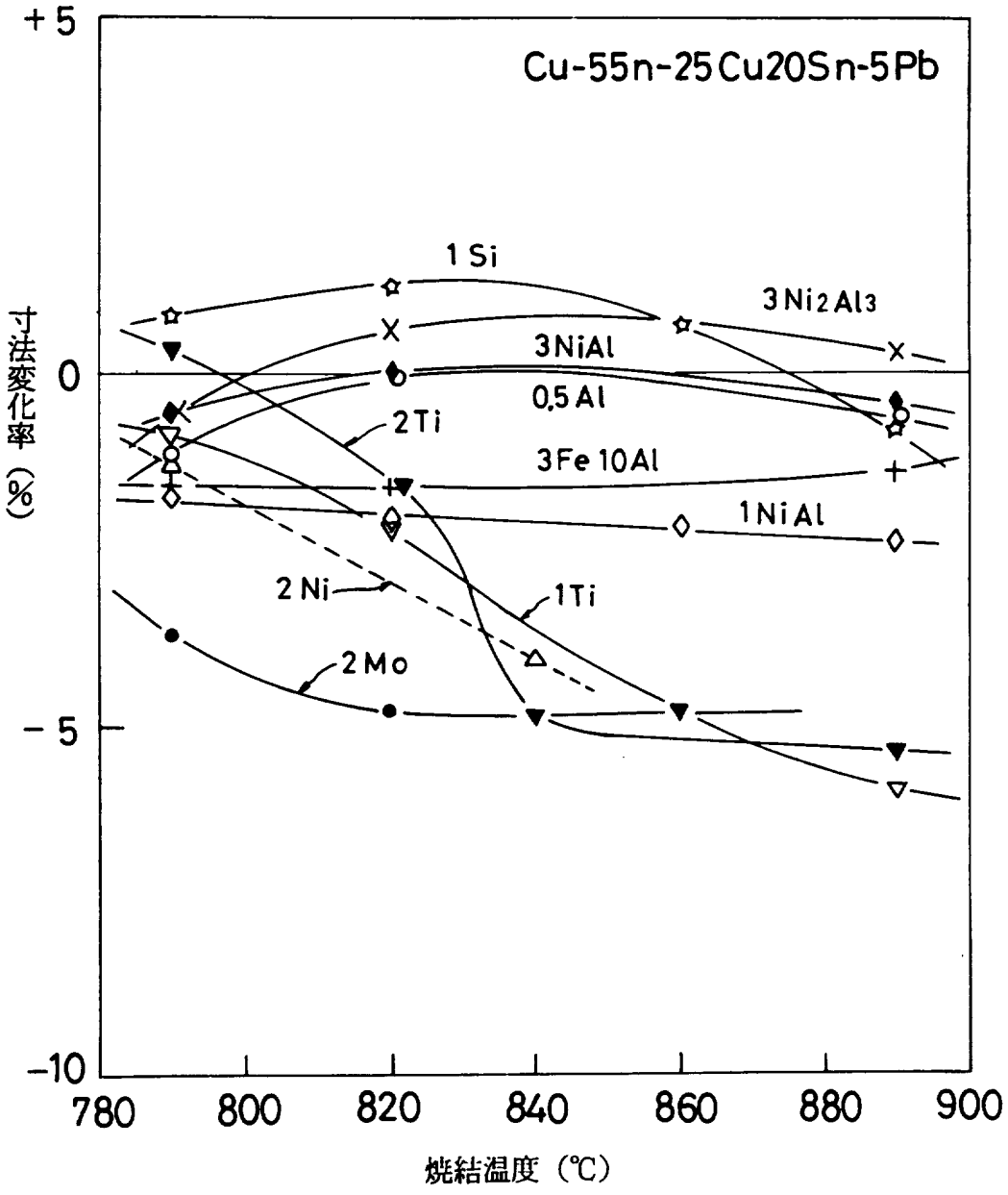

+5
0
-5
-10
寸法変化率（%）
Cu-55n-25Cu20Sn-5Pb
1Si
3Ni2Al3
3NiAl
0.5Al
2Ti
3Fe 10Al
1NiAl
2Ni
1Ti
2Mo
780
800
820
840
860
880
900
焼結温度（℃）

FIG. 7

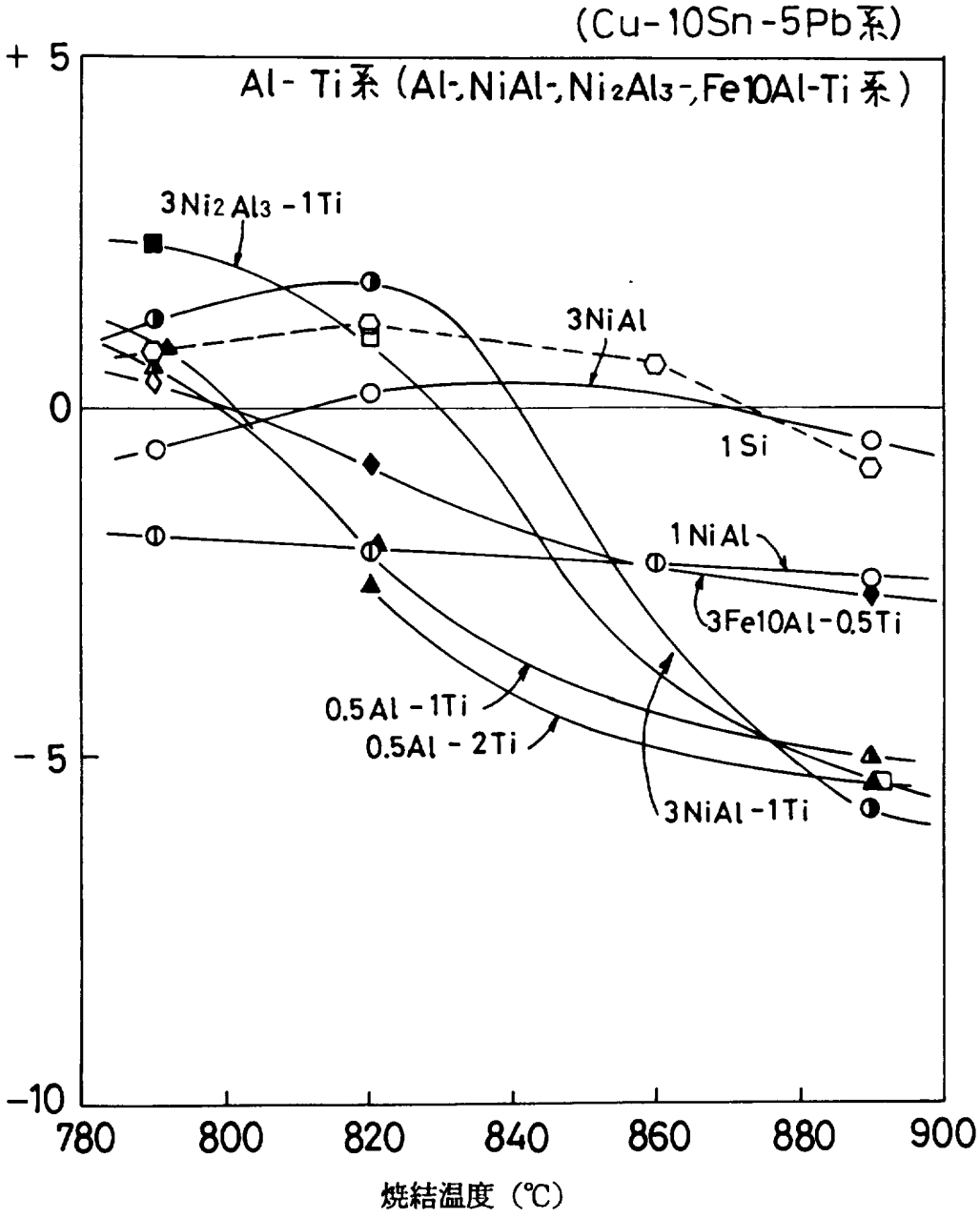

(Cu-10Sn-5Pb系)
Al-Ti系 (Al-, NiAl-, Ni2Al3-, Fe10Al-Ti系)
+5
0
-5
-10
3Ni2Al3-1Ti
3NiAl
1Si
1NiAl
3Fe10Al-0.5Ti
0.5Al-1Ti
0.5Al-2Ti
3NiAl-1Ti
780
800
820
840
860
880
900
焼結温度 (℃)

FIG. 8

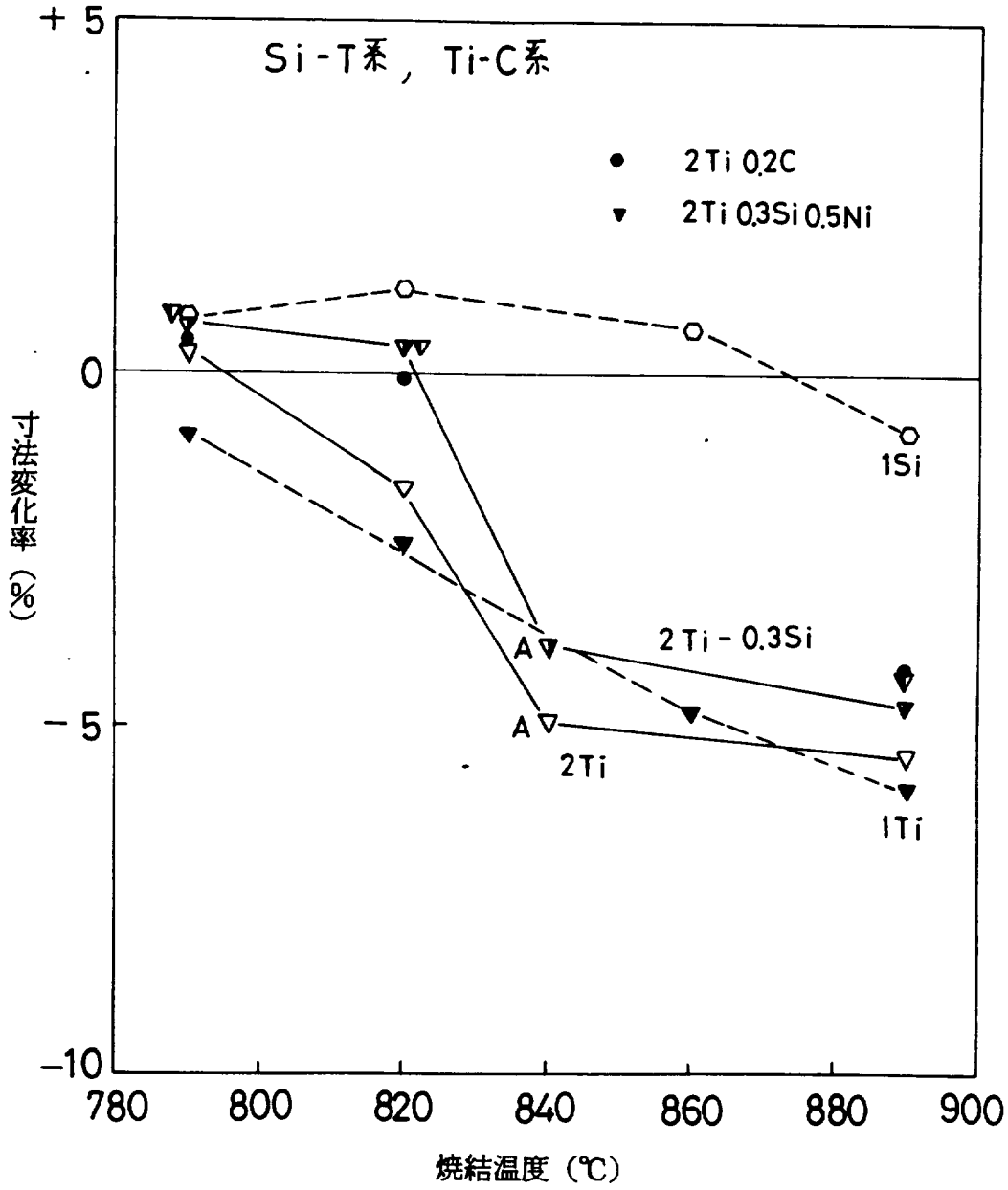

+5
0
−5
−10
Si-T系, Ti-C系
2Ti 0.2C
2Ti 0.3Si 0.5Ni
1Si
2Ti - 0.3Si
A
A
2Ti
1Ti
寸法変化率 (%)
780
800
820
840
860
880
900
焼結温度 (℃)

FIG. 9

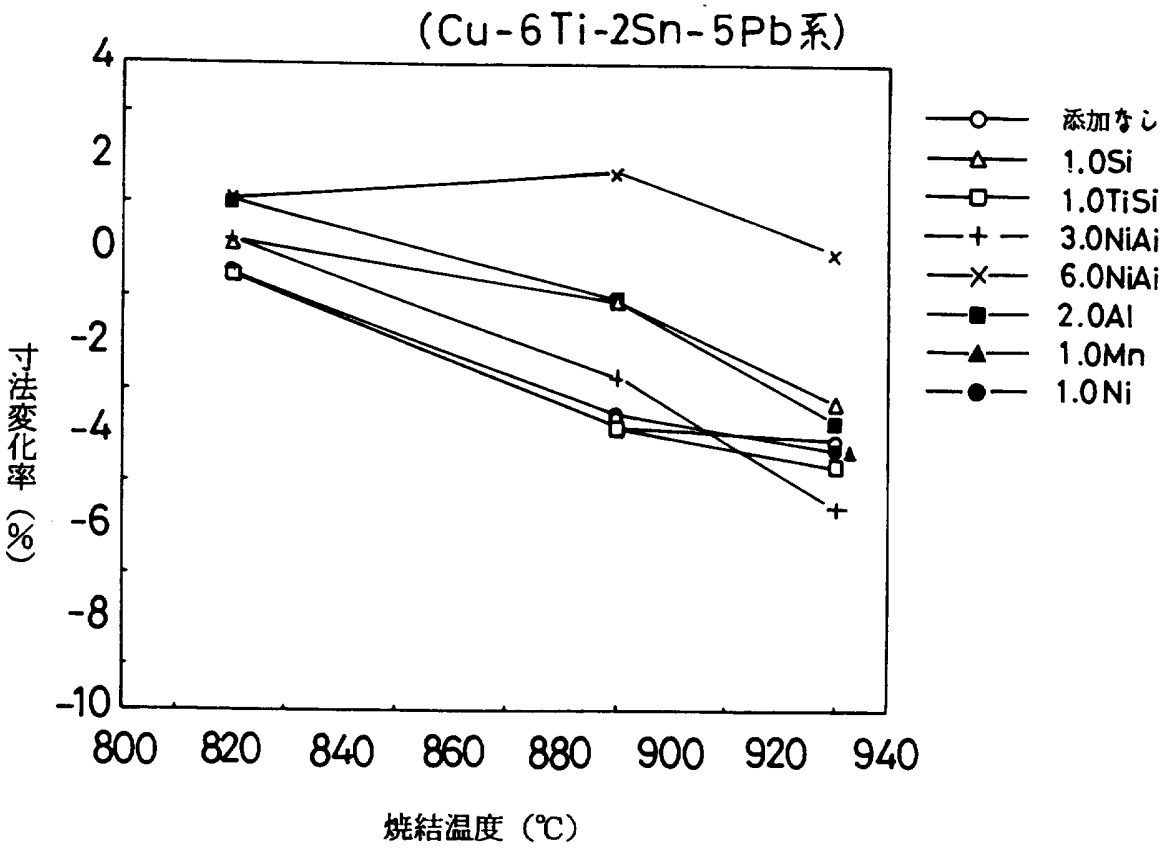

(Cu-6Ti-2Sn-5Pb系)
4
2
0
-2
-4
-6
-8
-10
800
820
840
860
880
900
920
940
寸法変化率（%）
焼結温度（℃）
添加なし
1.0Si
1.0TiSi
3.0NiAi
6.0NiAi
2.0Al
1.0Mn
1.0Ni

FIG. 10

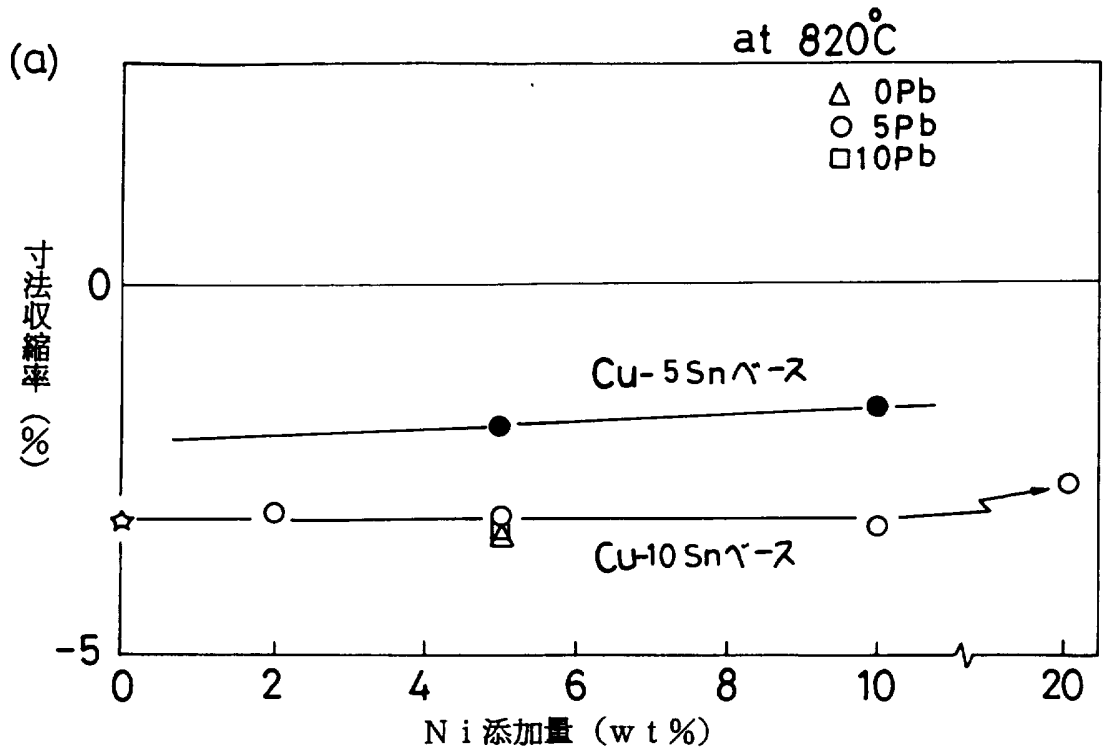


FIG. 11 (a)

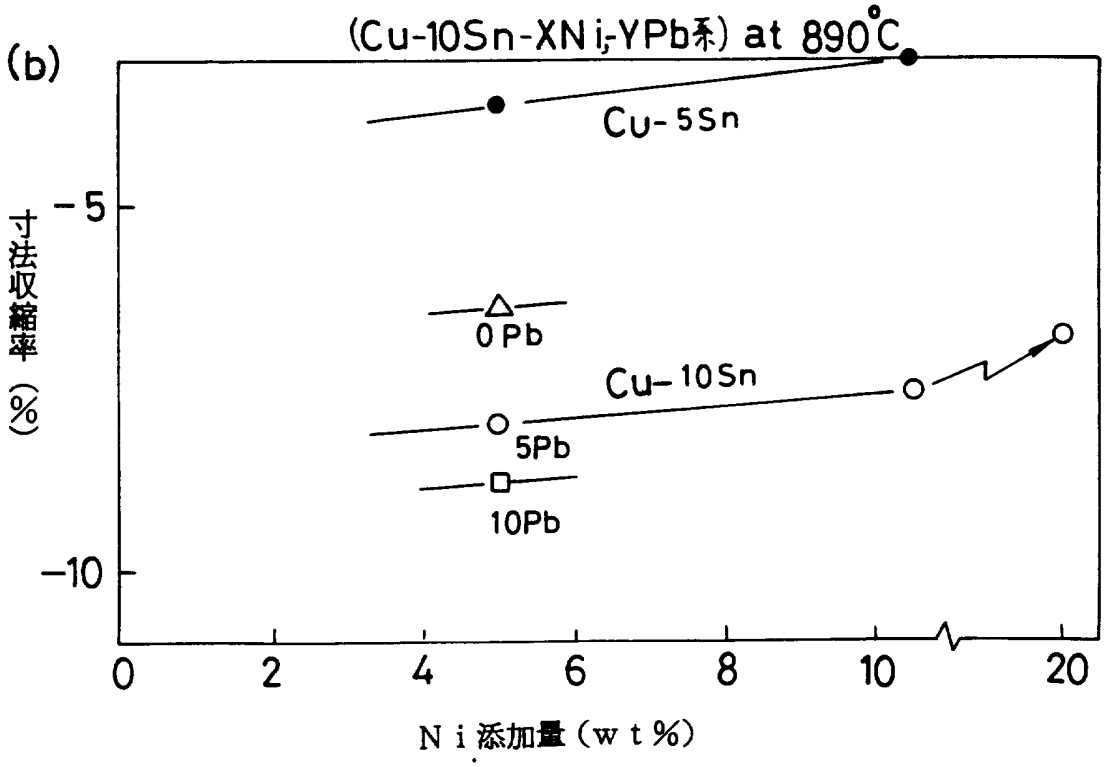


FIG. 11 (b)

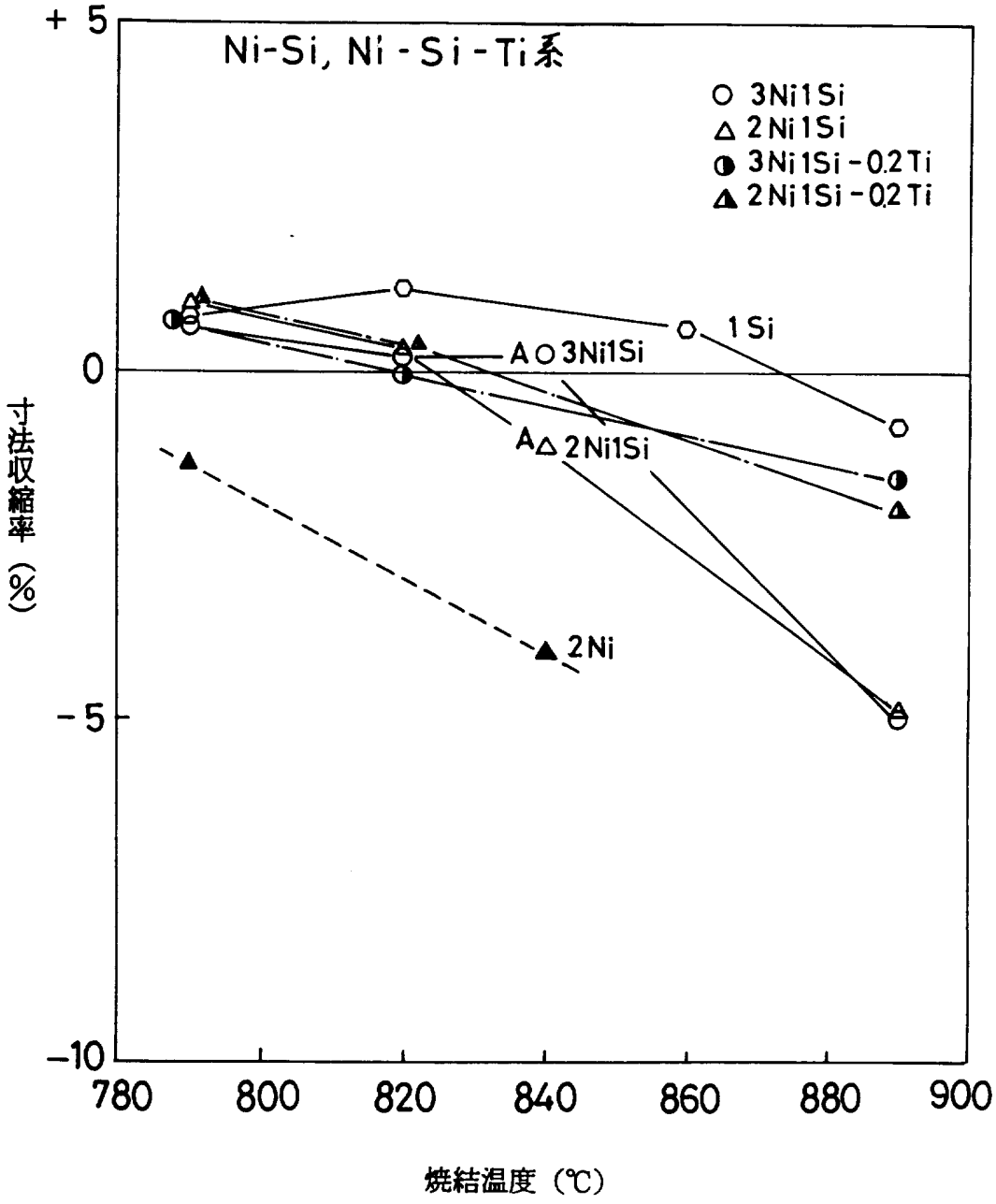

+ 5
0
-5
-10
Ni-Si, Ni - Si - Ti系
○ 3Ni1Si
△ 2Ni1Si
◑ 3Ni1Si - 0.2Ti
◭ 2Ni1Si - 0.2Ti
1Si
A○3Ni1Si
A△2Ni1Si
2Ni
寸法収縮率 (%)
780
800
820
840
860
880
900
焼結温度 (℃)

FIG. 12

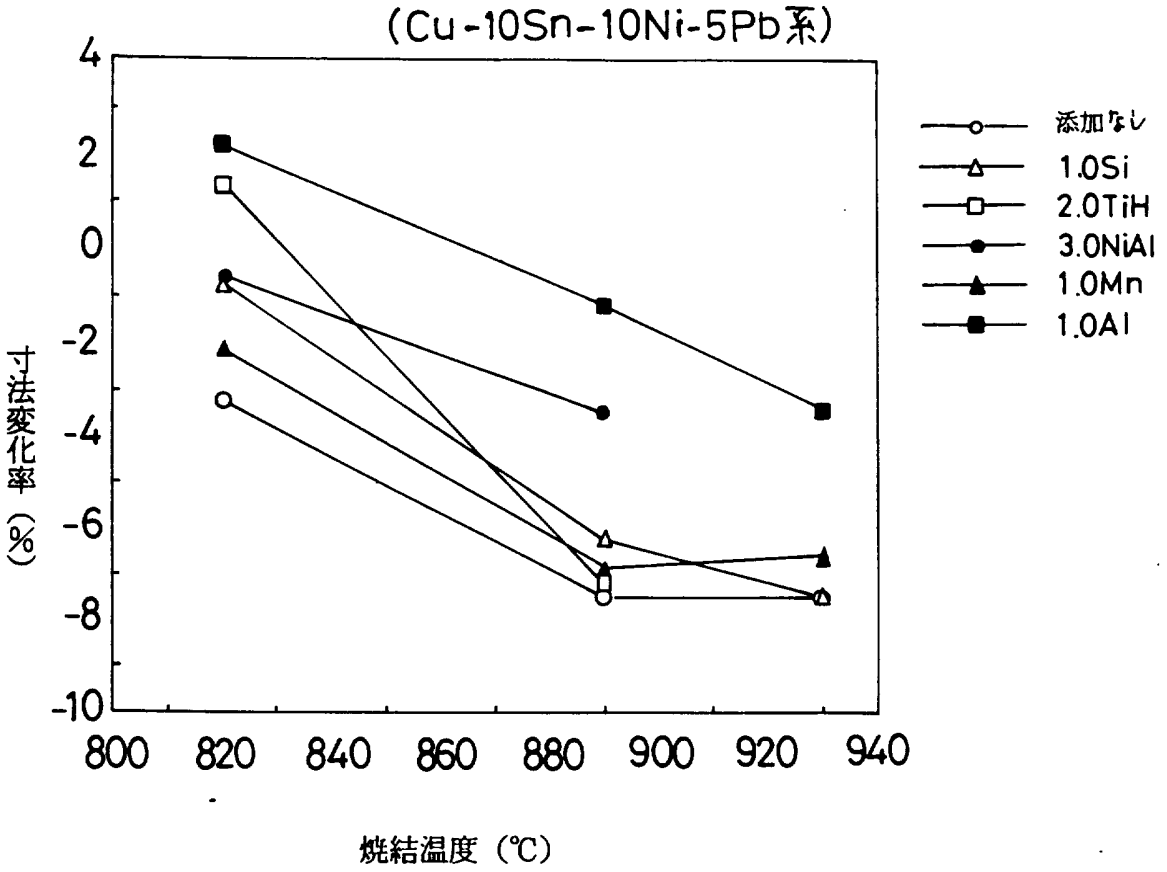

(Cu-10Sn-10Ni-5Pb系)
4
2
0
-2
-4
-6
-8
-10
寸法変化率（%）
800
820
840
860
880
900
920
940
焼結温度（℃）
添加なし
1.0Si
2.0TiH
3.0NiAl
1.0Mn
1.0Al

FIG. 13

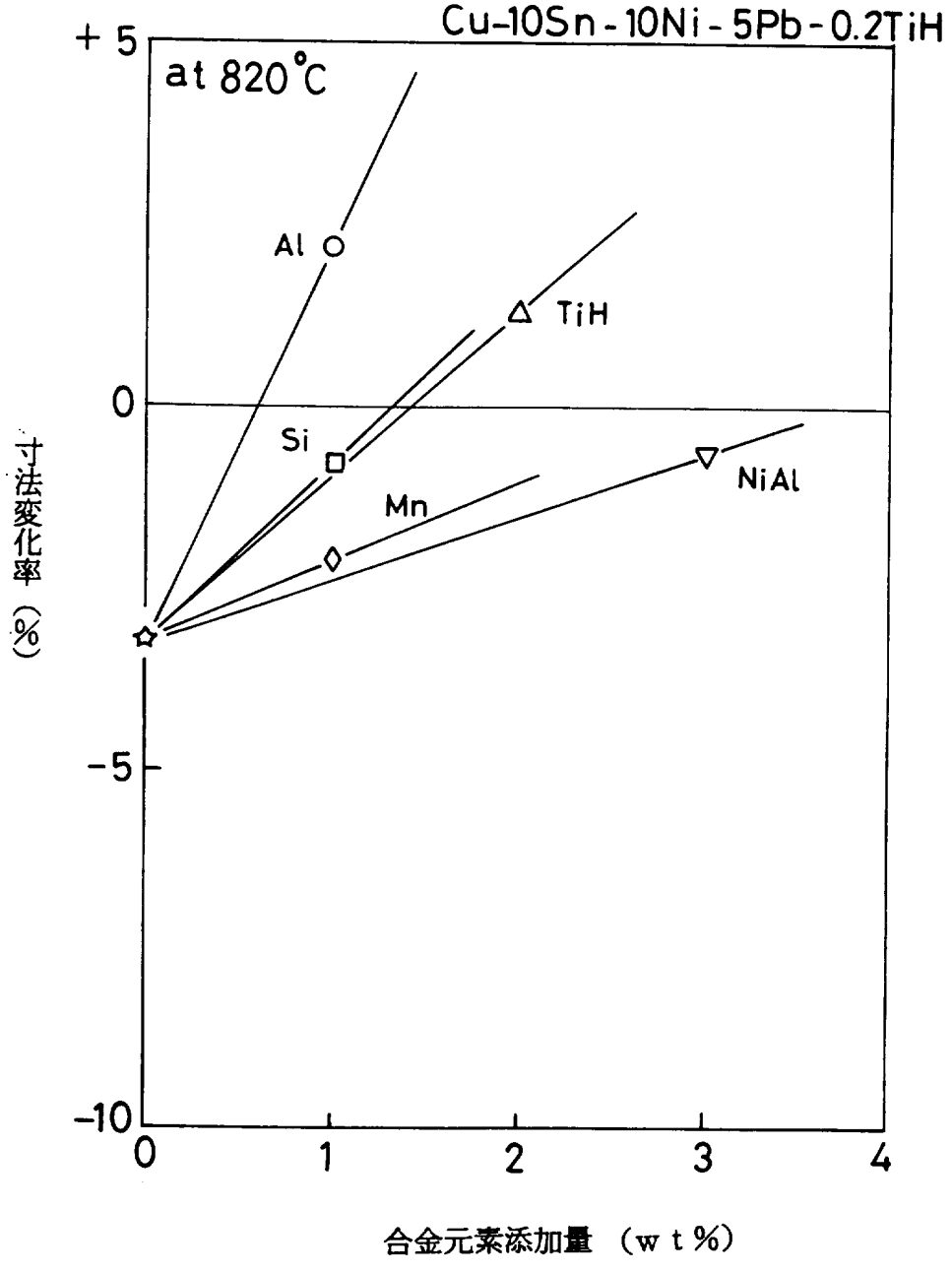

Cu-10Sn-10Ni-5Pb-0.2TiH
at 820°C
+5
0
-5
-10
0
1
2
3
4
Al
TiH
Si
Mn
NiAl
寸法変化率 (%)
合金元素添加量 (wt%)

FIG. 14

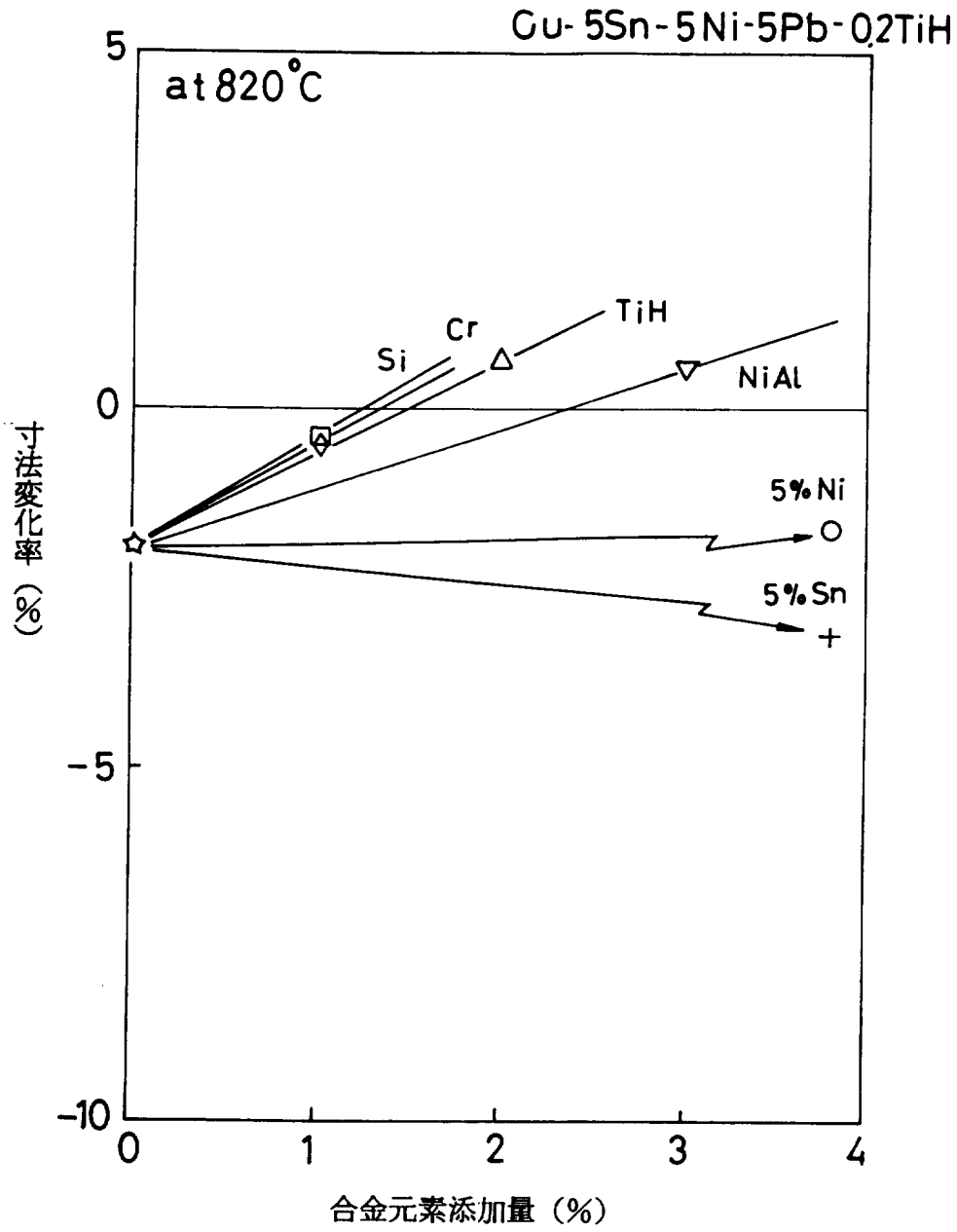

Cu-5Sn-5Ni-5Pb-0.2TiH
at 820°C
5
0
-5
-10
0
1
2
3
4
寸法変化率 (%)
合金元素添加量 (%)
Si
Cr
TiH
NiAl
5%Ni
5%Sn

FIG. 15

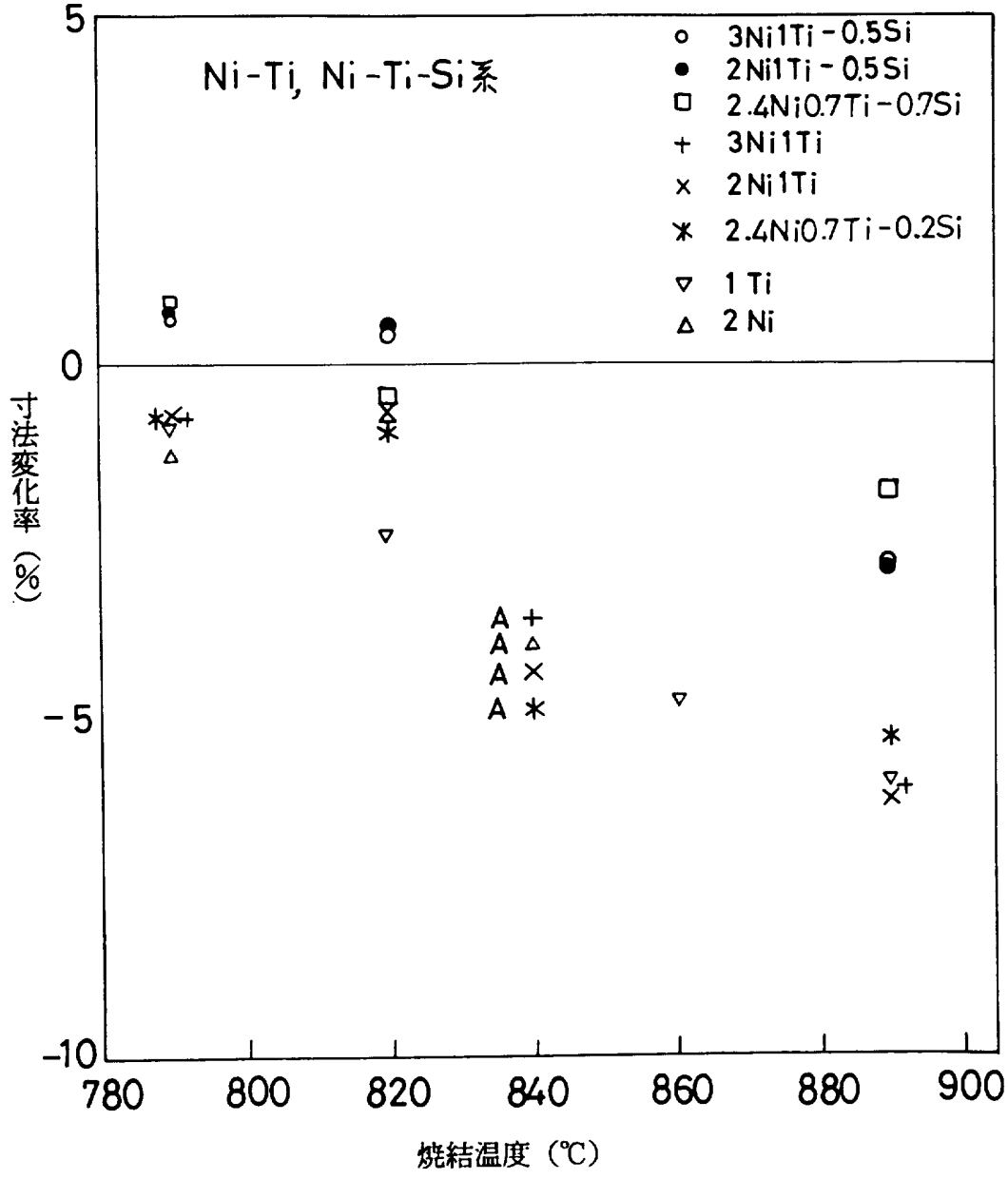

Ni-Ti, Ni-Ti-Si系
3Ni1Ti-0.5Si
2Ni1Ti-0.5Si
2.4Ni0.7Ti-0.7Si
3Ni1Ti
2Ni1Ti
2.4Ni0.7Ti-0.2Si
1Ti
2Ni
寸法変化率（%）
5
0
-5
-10
780
800
820
840
860
880
900
焼結温度（℃）

FIG. 16

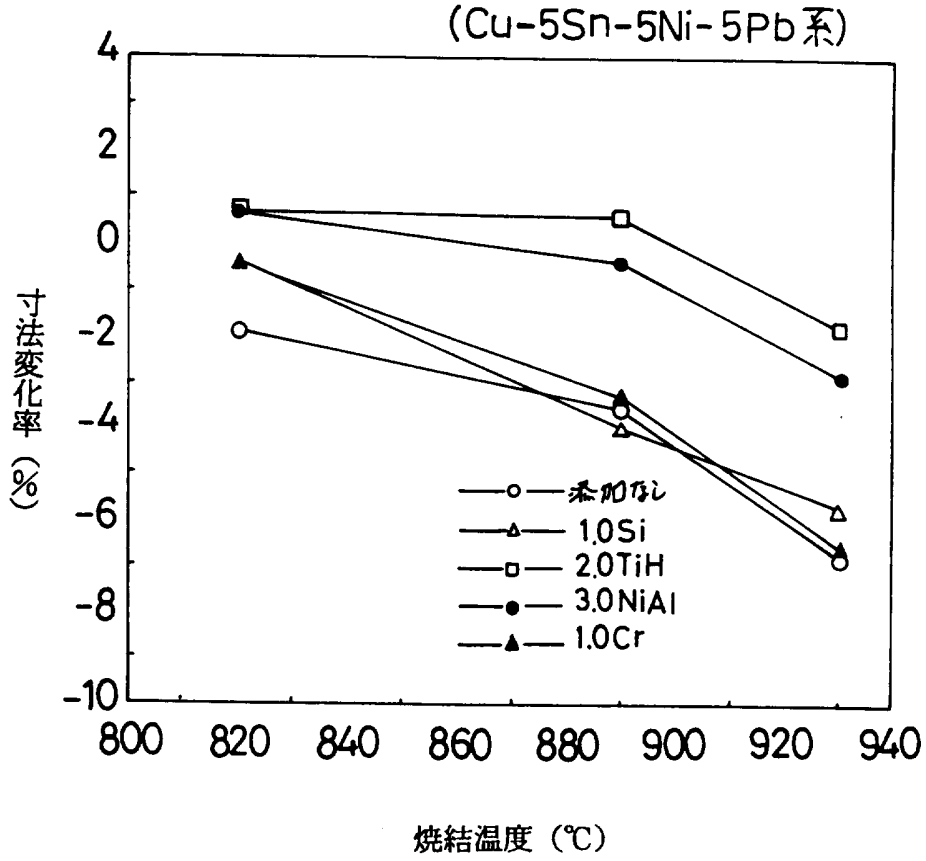

(Cu-5Sn-5Ni-5Pb系)
4
2
0
-2
-4
-6
-8
-10
寸法変化率（%）
800
820
840
860
880
900
920
940
焼結温度（℃）
添加なし
1.0Si
2.0TiH
3.0NiAl
1.0Cr

FIG. 17

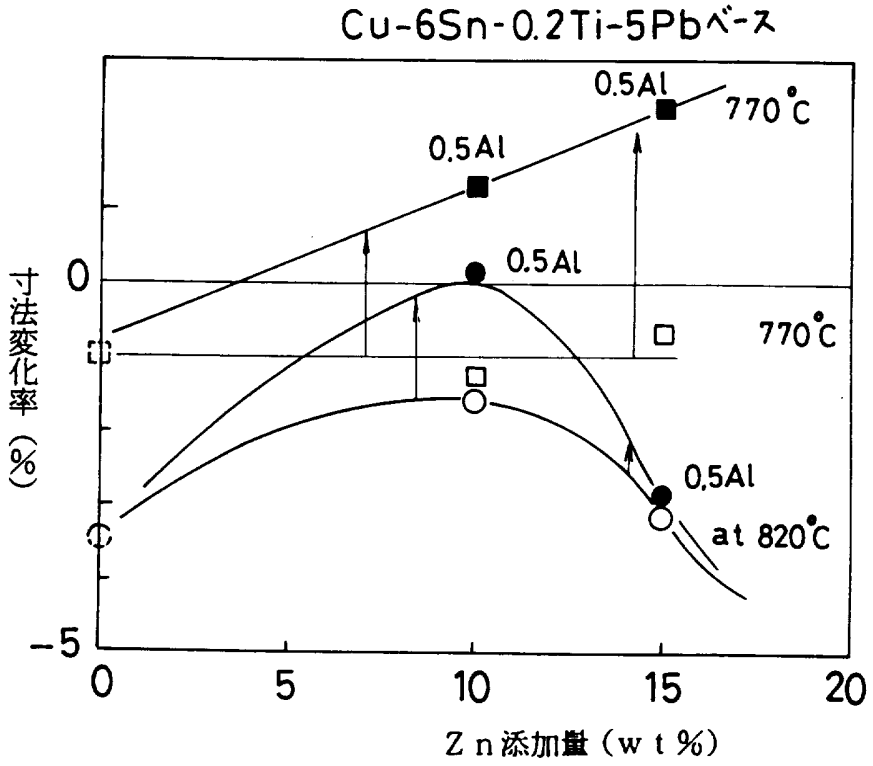

Cu-6Sn-0.2Ti-5Pbベース
0.5Al
770°C
0.5Al
0.5Al
770°C
0.5Al
at 820°C
寸法変化率（%）
0
-5
0
5
10
15
20
Zn添加量（wt%）

FIG. 18

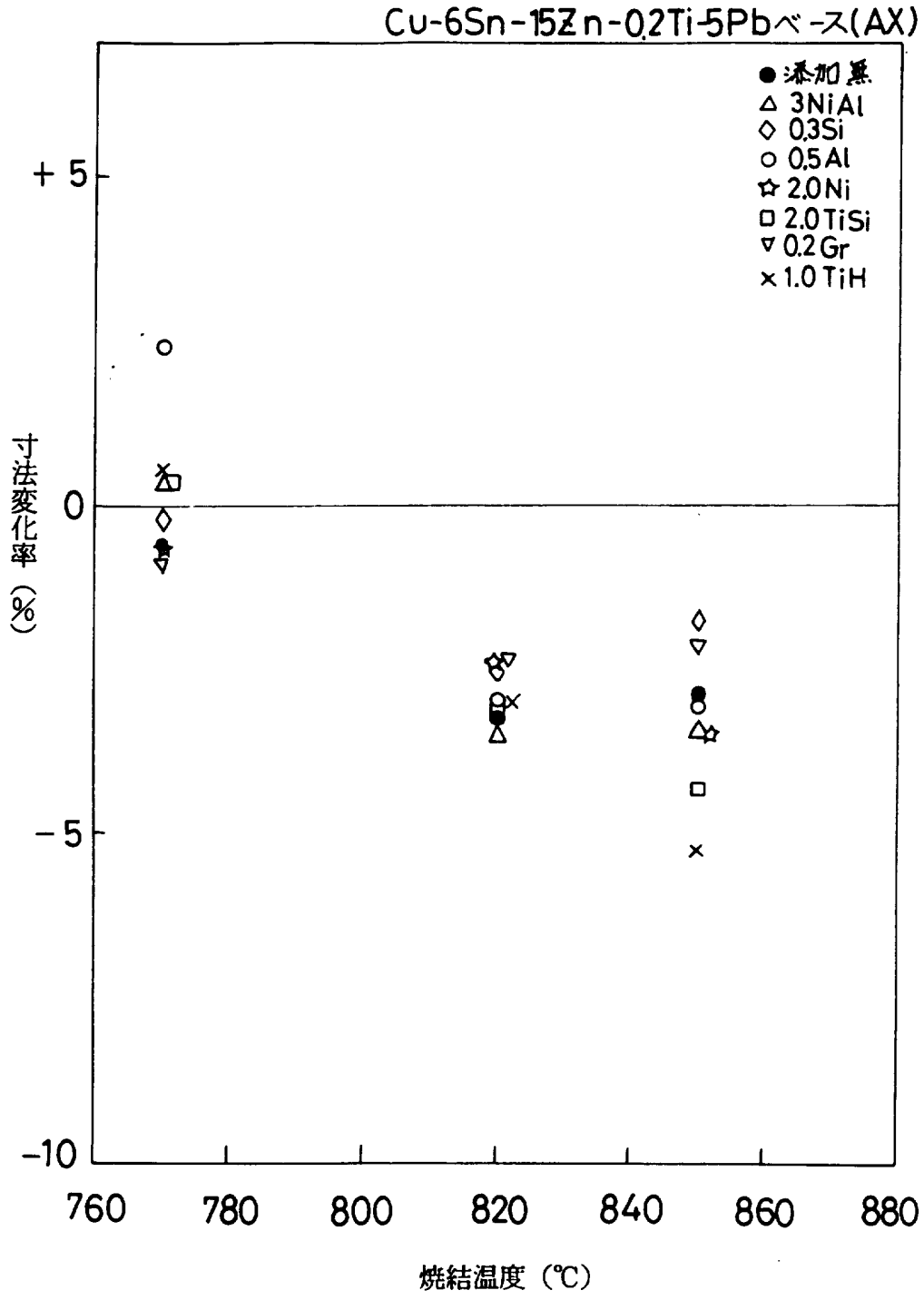

Cu-6Sn-15Zn-0.2Ti-5Pbベース(AX)
● 添加無
△ 3NiAl
◇ 0.3Si
○ 0.5Al
☆ 2.0Ni
□ 2.0TiSi
▽ 0.2Gr
× 1.0TiH
+5
0
-5
-10
寸法変化率 (%)
760
780
800
820
840
860
880
焼結温度 (℃)

FIG. 19

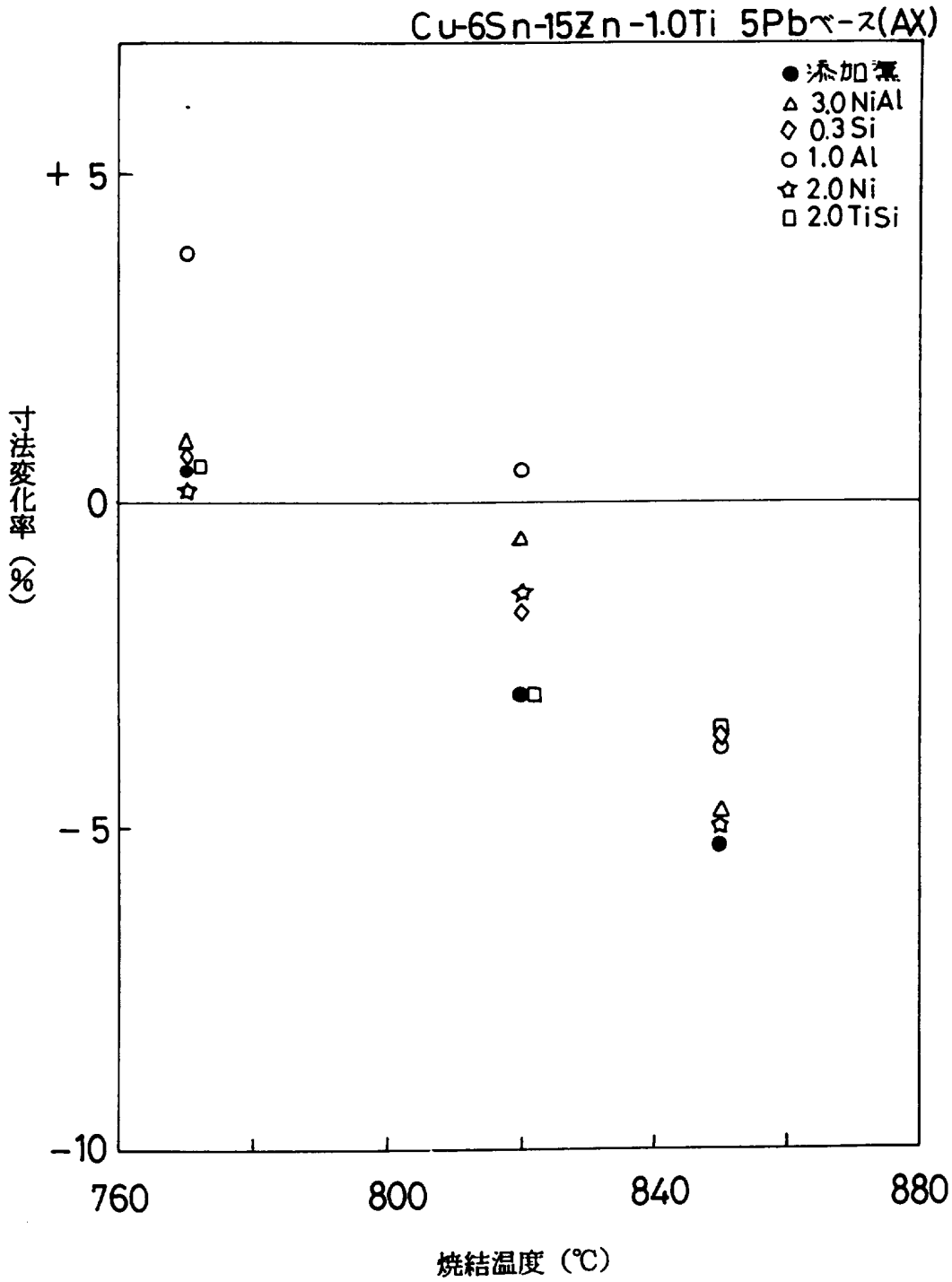

Cu-6Sn-15Zn-1.0Ti 5Pbベース(AX)
● 添加無
△ 3.0NiAl
◇ 0.3Si
○ 1.0Al
☆ 2.0Ni
□ 2.0TiSi
+5
0
−5
−10
760
800
840
880
寸法変化率(%)
焼結温度(℃)

FIG. 20

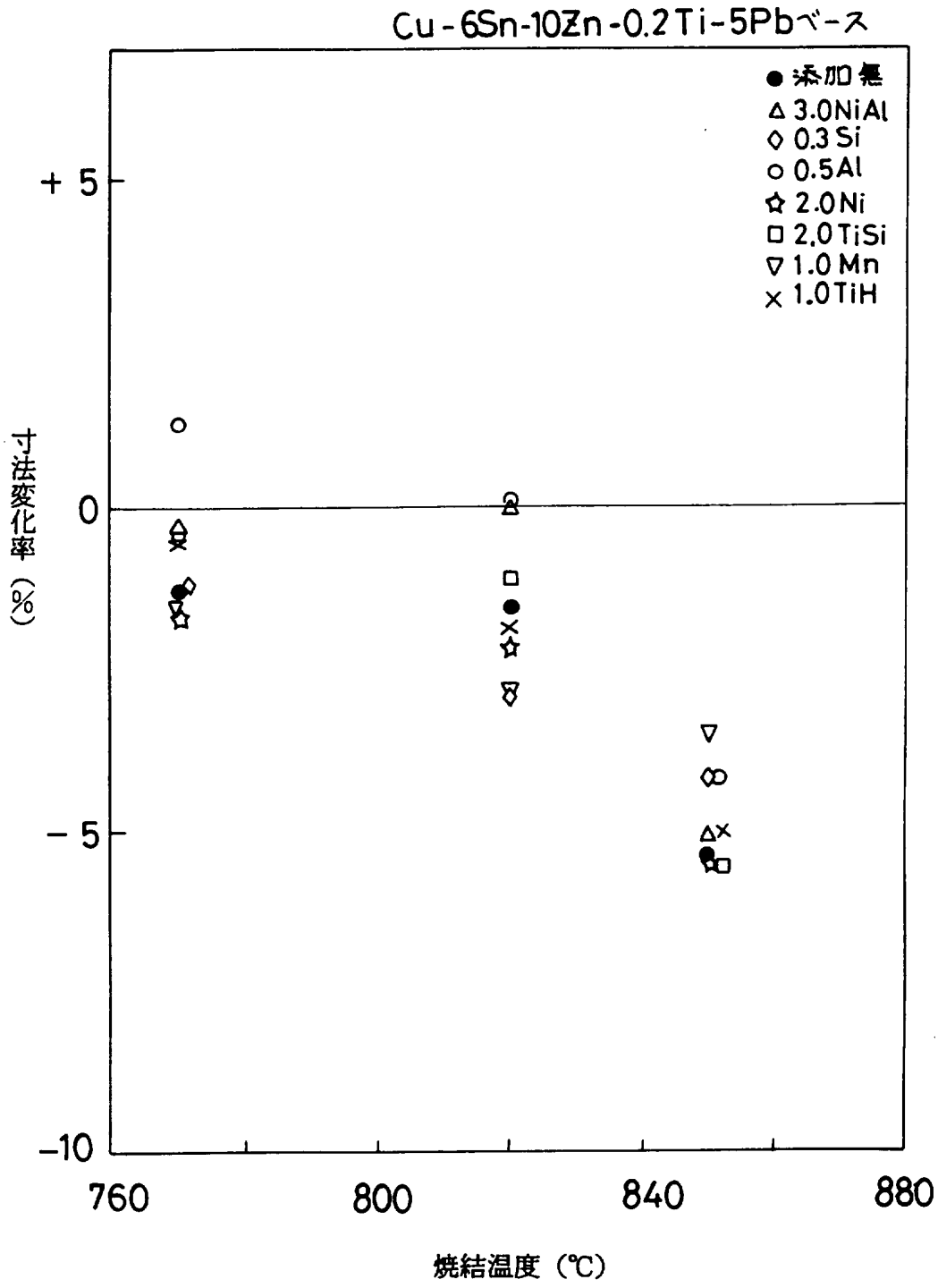

Cu-6Sn-10Zn-0.2Ti-5Pbベース
● 添加無
△ 3.0NiAl
◇ 0.3Si
○ 0.5Al
☆ 2.0Ni
□ 2.0TiSi
▽ 1.0Mn
× 1.0TiH
+5
0
−5
−10
寸法変化率（%）
760
800
840
880
焼結温度（℃）

FIG. 21

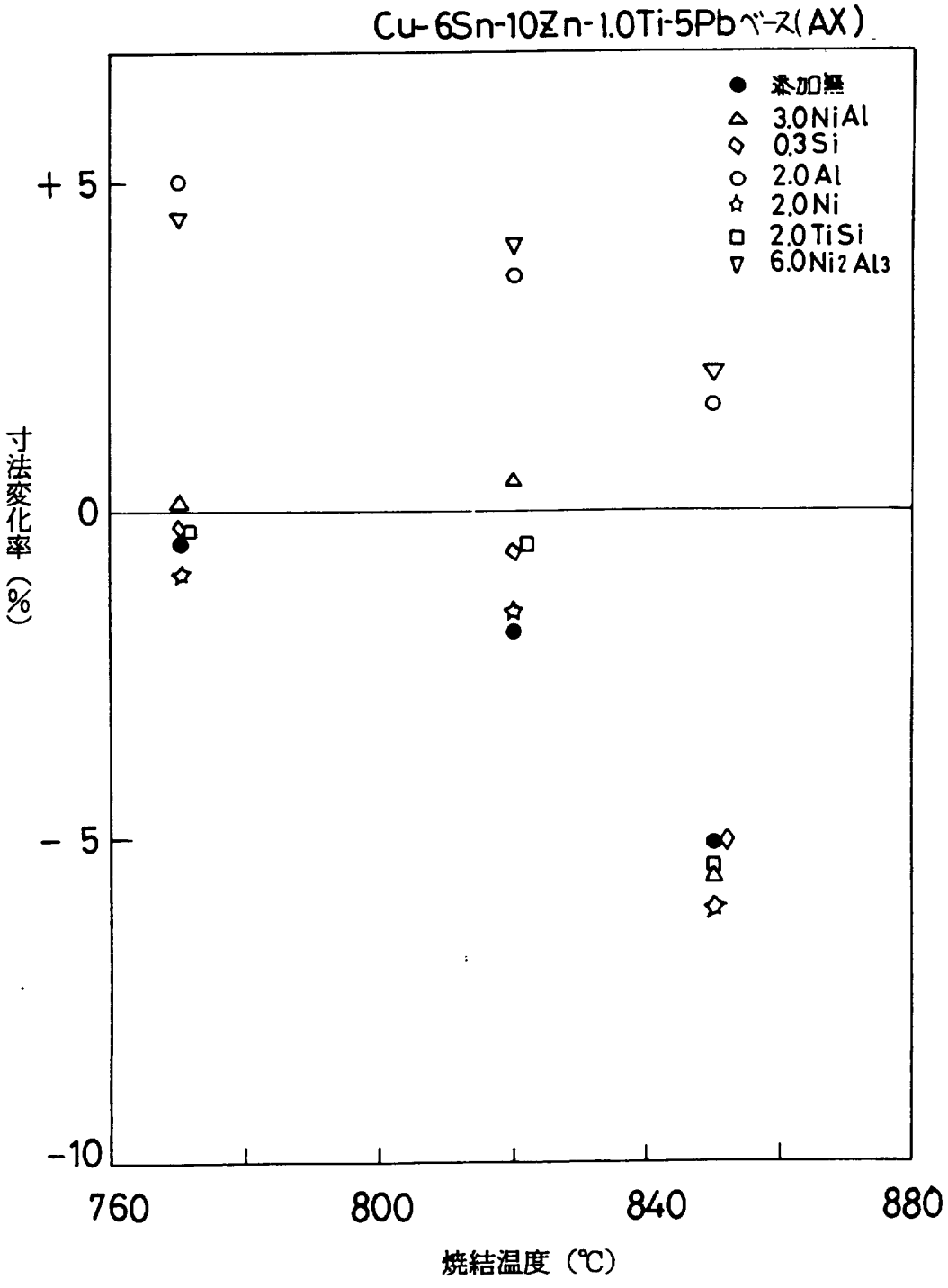

Cu-6Sn-10Zn-1.0Ti-5Pbベース(AX)
● 添加無
△ 3.0NiAl
◇ 0.3Si
○ 2.0Al
☆ 2.0Ni
□ 2.0TiSi
▽ 6.0Ni2Al3
+5
0
-5
-10
寸法変化率(%)
760
800
840
880
焼結温度(℃)

FIG. 22

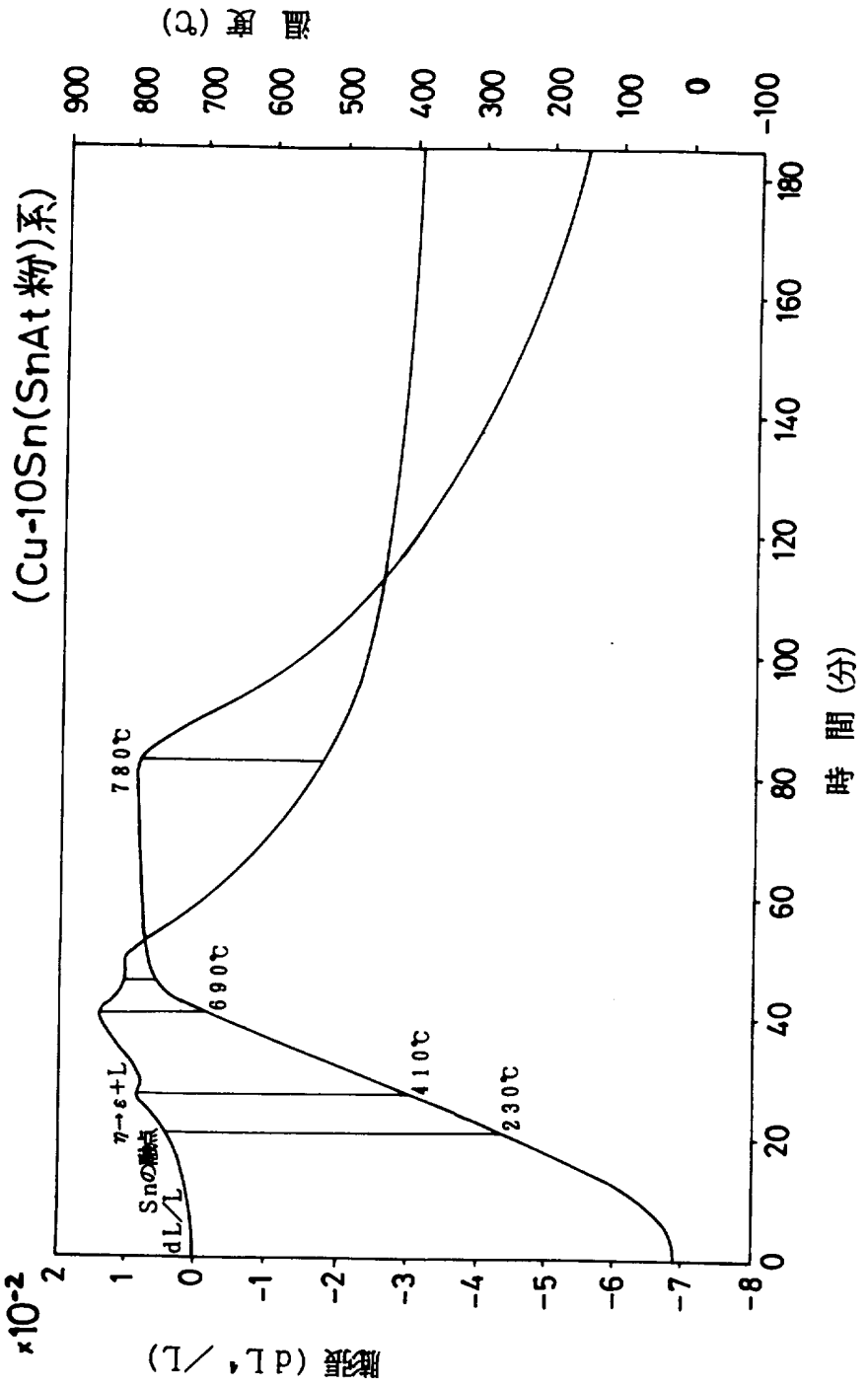

(Cu-10Sn(SnAt粉)系)
温度 (℃)
900
800
700
600
500
400
300
200
100
0
-100
時間 (分)
0
20
40
60
80
100
120
140
160
180
780℃
690℃
410℃
230℃
η→ε+L
Snの融点
dL/L
×10⁻²
2
1
0
-1
-2
-3
-4
-5
-6
-7
-8
膨張 (dL/L)

FIG. 23

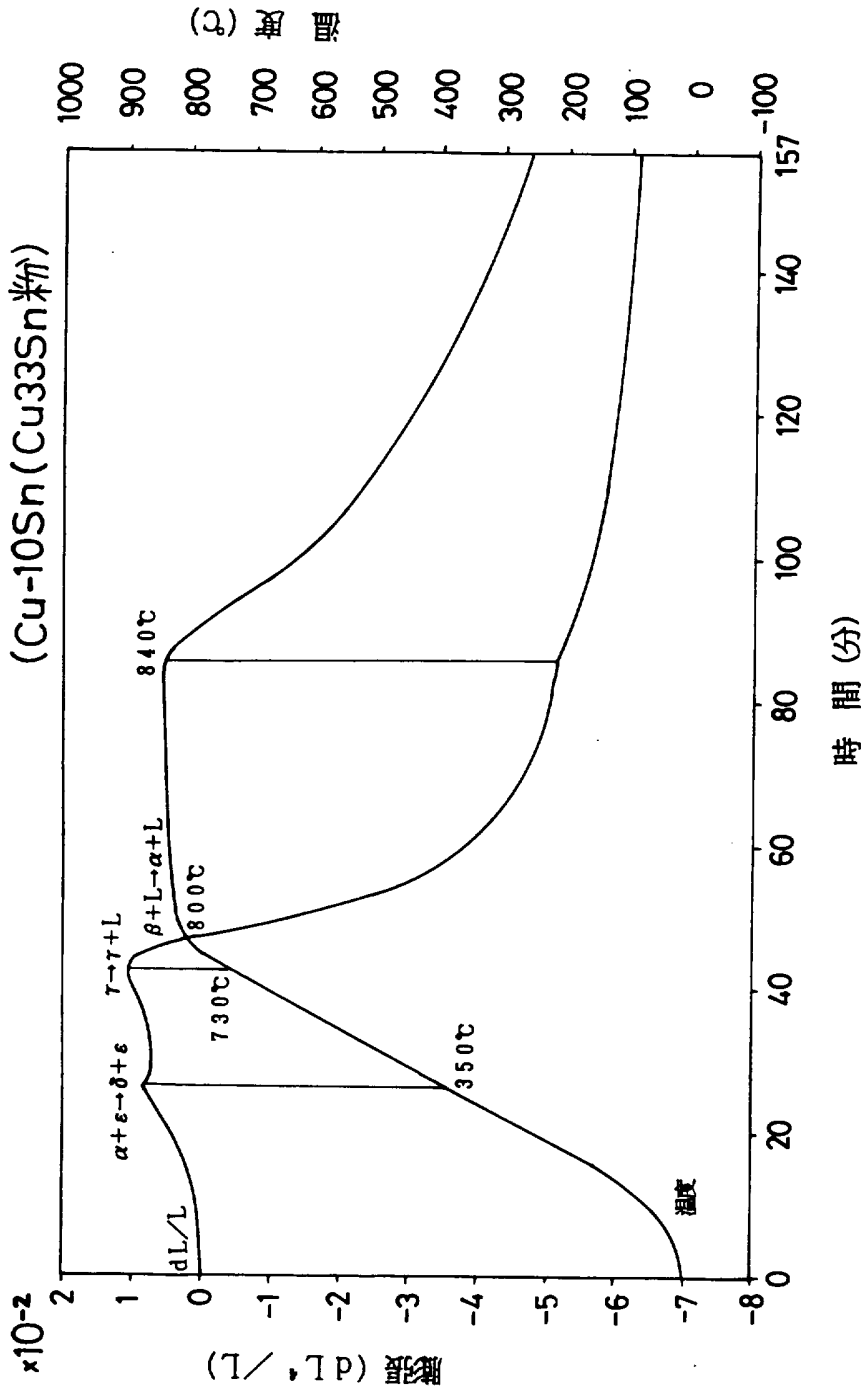

(Cu-10Sn(Cu33Sn粉)
×10⁻²
膨張 (dL'/L)
温度 (℃)
時間 (分)
dL/L
α+ε→δ+ε
γ→γ+L
β+L→α+L
730℃
800℃
840℃
350℃
温度

FIG. 24

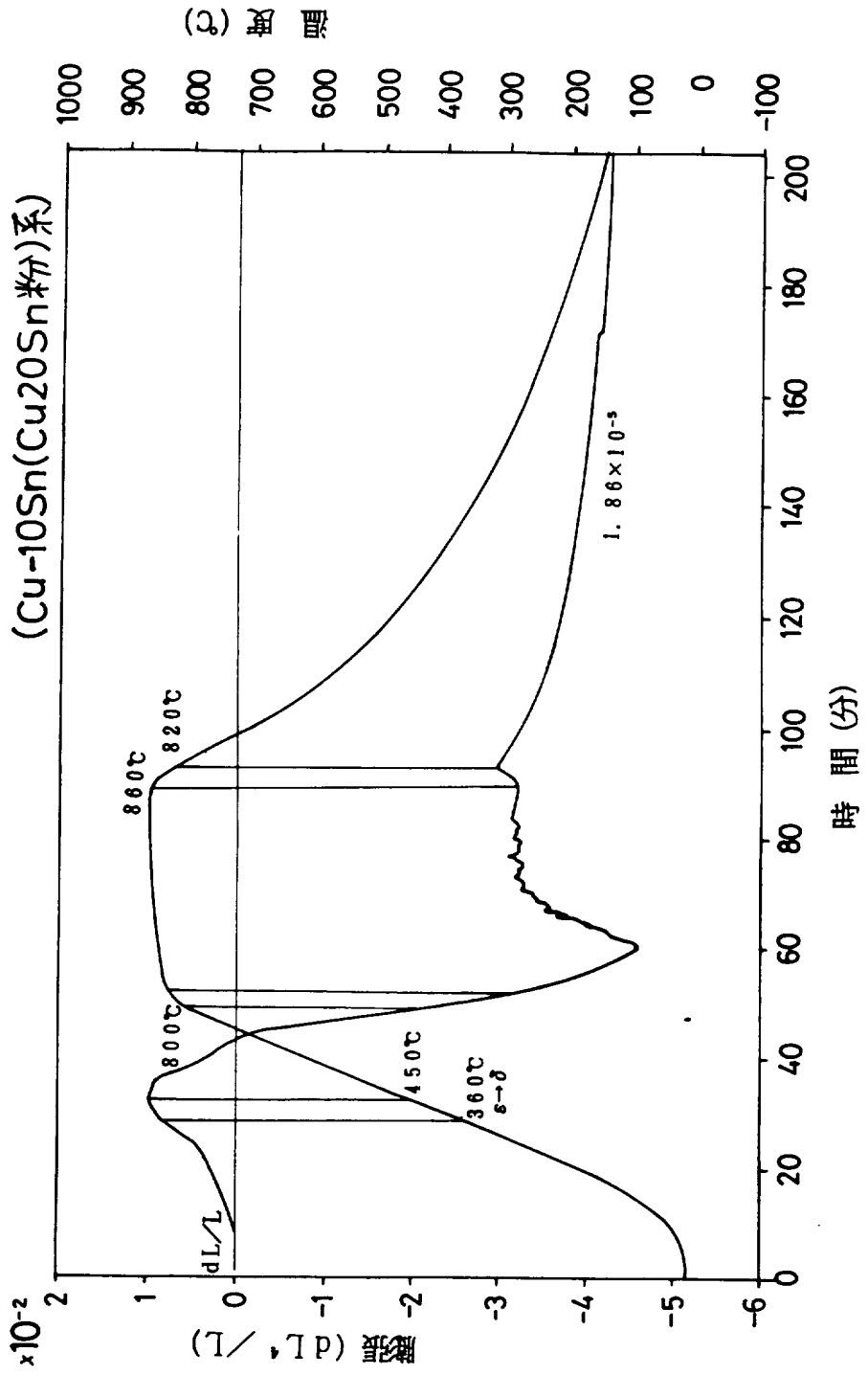

(Cu-10Sn(Cu20Sn粉)系)
温度 (℃)
1000
900
800
700
600
500
400
300
200
100
0
-100
収縮 (dL'/L)
×10⁻²
2
1
0
-1
-2
-3
-4
-5
-6
dL/Lp
820℃
860℃
800℃
450℃
360℃
α→δ
1.86×10⁻⁵
時間 (分)
0
20
40
60
80
100
120
140
160
180
200

FIG. 25

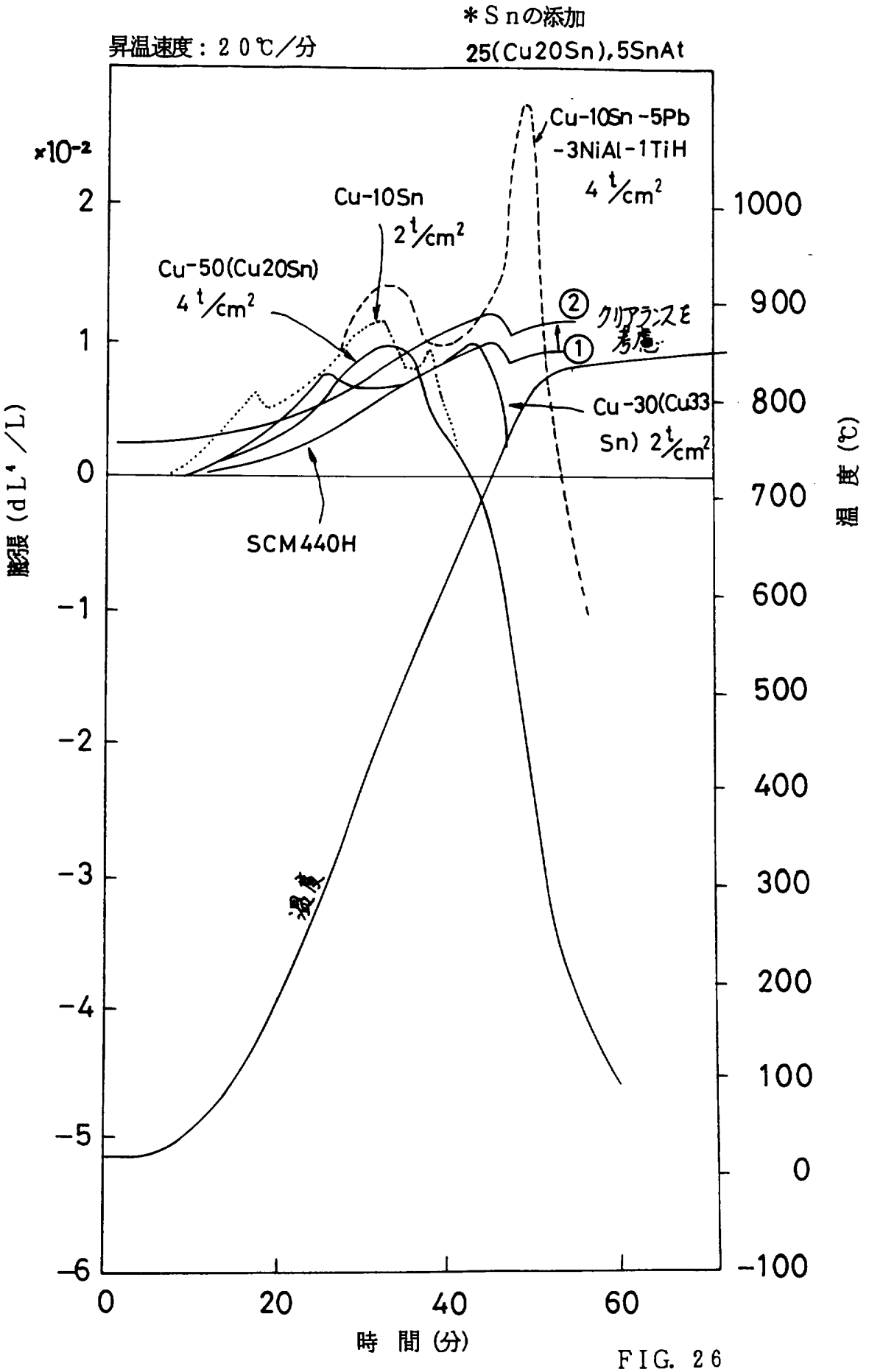

＊Snの添加
昇温速度：20℃／分
25(Cu20Sn),5SnAt
Cu-10Sn-5Pb
-3NiAl-1TiH
4 t/cm²
Cu-10Sn
2 t/cm²
Cu-50(Cu20Sn)
4 t/cm²
② クリアランスを考慮
①
Cu-30(Cu33
Sn) 2 t/cm²
SCM440H
凝固
×10⁻²
2
1
0
−1
−2
−3
−4
−5
−6
膨張 (dL'/L)
1000
900
800
700
600
500
400
300
200
100
0
−100
温度 (℃)
0
20
40
60
時間 (分)

FIG. 26

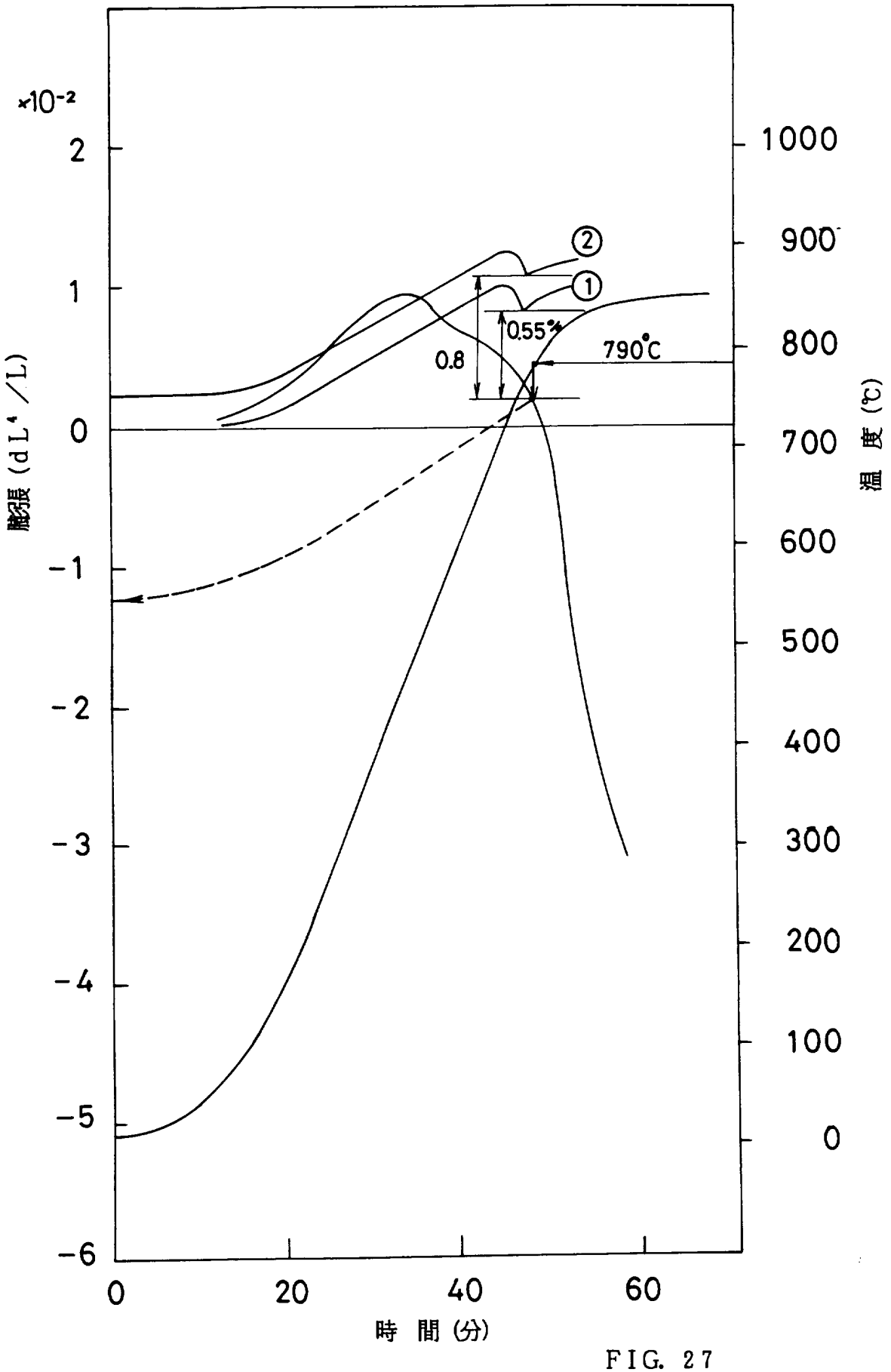

×10⁻²
2
1
0
−1
−2
−3
−4
−5
−6
膨張 (dL⁴/L)
1000
900
800
700
600
500
400
300
200
100
0
温度(℃)
0
20
40
60
時間(分)
②
①
0.8
0.55%
790°C

FIG. 27

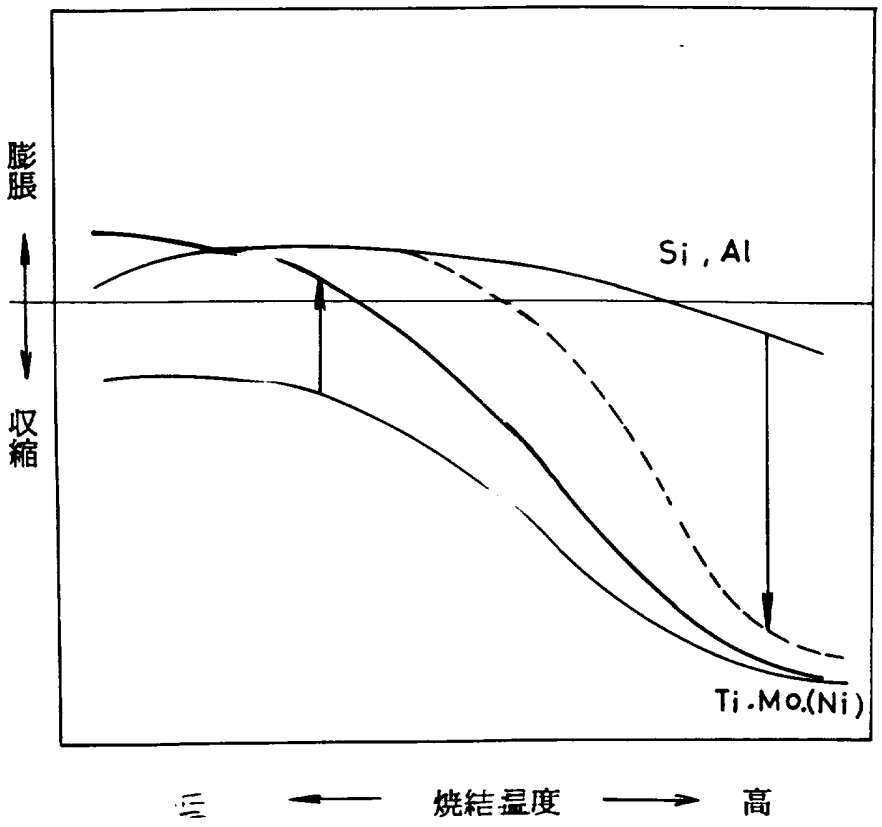


FIG. 28

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP96/01061

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int. Cl^6 B22F7/04

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^6 B22F7/00-7/08

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

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	JP, 57-101603, A (Oiles Corp. and another), June 24, 1982 (24. 06. 82) & US, 4505987, A	1 - 7
Y	JP, 61-179804, A (Mitsubishi Materials Corp.), August 12, 1986 (12. 08. 86)	1 - 7
Y	JP, 1-198407, A (Oiles Corp.), August 10, 1989 (10. 08. 89)	1 - 7

☐ 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 document 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	Date of mailing of the international search report
July 10, 1996 (10. 07. 96)	July 23, 1996 (23. 07. 96)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号　PCT／JP96／01061

A.　発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int. Cl⁶　B22F7／04

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））

Int. Cl⁶　B22F7／00－7／08

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

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
Y	JP，57－101603，A，（オイレス工業株式会社，外1名），24．6月．1982（24．06．82）& US，4505987，A	1－7
Y	JP，61－179804，A，（三菱金属株式会社），12．8月．1986（12．08．86）	1－7
Y	JP，1－198407，A，（オイレス工業株式会社），10．8月．1989（10．08．89）	1－7

☐ 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」先行文献ではあるが、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	国際調査報告の発送日
10．07．96	23.07.96

国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官（権限のある職員）
日本国特許庁（ISA／JP） 郵便番号100 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	岡田萬里　印　4K　7412 電話番号　03－3581－1101　内線　3435

様式PCT／ISA／210（第2ページ）（1992年7月）