(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
B22F 7/06
B22F 3/10

(45) 공고일자 1999년06월15일
(11) 등록번호 10-0200267
(24) 등록일자 1999년03월09일

(21) 출원번호 10-1996-0010157
(22) 출원일자 1996년04월04일
(65) 공개번호 특1996-0037185
(43) 공개일자 1996년11월19일

(30) 우선권주장 95-093977 1995년04월19일 일본(JP)

(73) 특허권자 고마쓰 세사쿠쇼(주) 안자키 사토루
일본 도쿄도 미나도구 아가사카 2-3-6
(72) 발명자 타카야마 타케노리
일본국 오오사카후 히라카타시 우에노 3-1-1 카부시키가이샤 코 마쯔세이사쿠쇼 세이산기쥬츠켄큐우쇼 나이
호이 유우이찌
일본국 오오사카후 히라카타시 우에노 3-1-1 카부시키가이샤 코 마쯔세이사쿠쇼 세이산기쥬츠켄큐우쇼 나이
카토오 히로타카
일본국 오오사카후 히라카타시 우에노 3-1-1 카부시키가이샤 코 마쯔세이사쿠쇼 세이산기쥬츠켄큐우쇼 나이
(74) 대리인 하상구, 하영욱

심사관 : 소현영

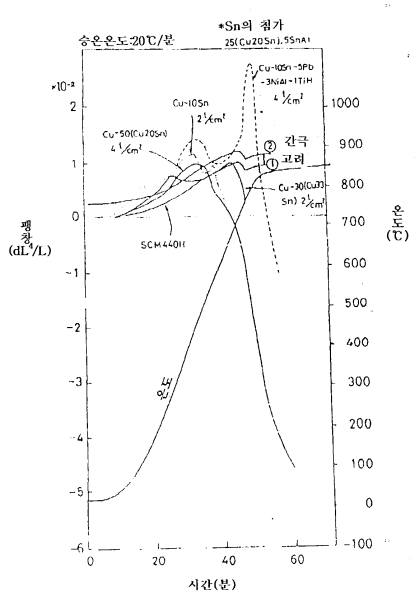
(54) 소결접합방법 및 그 방법을 사용하는 소결복합부재

요약

저비용으로 높은 접합품질을 얻을 수 있는 소결접합방법 및 그 방법을 사용하는 소결복합재료를 제공하는 것을 목적으로 한다.

원통형상의 구리계재료를 원통형상의 철계재료에 눌러 넣어, 600℃이상의 온도로 소결하는 것에 의하여, 그 구리계재료를 팽창시켜서 철계재료에 압력을 가하여 접합하고, 다음에 850℃이상의 온도로 소결하는 것에 의하여 그 구리계재료를 치밀화시켜서, 철계재료의 내측에 구리계재료를 접합시키서 이루어진 소결복합재료를 얻는 것을 구성으로 한다.

대표도



명세서

[발명의 명칭]

소결접합방법 및 그 방법을 사용하는 소결복합부재

[도면의 간단한 설명]

제1도는, 실시예의 시험체를 표시하는 측단면도.

제2도는, 실시예의 시험체의 팽창수축거동을 표시하는 그래프.

제3도는, 실시예의 시험체의 팽창수축거동을 표시하는 그래프.

제4도는, 실시예의 시험체의 팽창수축거동을 표시하는 그래프.

제5도는, 실시예의 시험체의 팽창수축거동을 표시하는 그래프.

제6도는, 실시예의 시험체의 팽창수축거동을 표시하는 그래프.

제7도는, 실시예의 시험체의 팽창수축거동을 표시하는 그래프.

제8도는, 실시예의 시험체의 팽창수축거동을 표시하는 그래프.

제9도는, 실시예의 시험체의 팽창수축거동을 표시하는 그래프.

제10도는, 실시예의 시험체의 팽창수축거동을 표시하는 그래프.

제11도는, 실시예의 시험체의 팽창수축거동을 표시하는 그래프.

제12도는, 실시예의 시험체의 팽창수축거동을 표시하는 그래프.

제13도는, 실시예의 시험체의 팽창수축거동을 표시하는 그래프.

제14도는, 실시예의 시험체의 팽창수축거동을 표시하는 그래프.

제15도는, 실시예의 시험체의 팽창수축거동을 표시하는 그래프.

제16도는, 실시예의 시험체의 팽창수축거동을 표시하는 그래프.

제17도는, 실시예의 시험체의 팽창수축거동을 표시하는 그래프.

제18도는, 실시예의 시험체의 팽창수축거동을 표시하는 그래프.

제19도는, 실시예의 시험체의 팽창수축거동을 표시하는 그래프.

제20도는, 실시예의 시험체의 팽창수축거동을 표시하는 그래프.

제21도는, 실시예의 시험체의 팽창수축거동을 표시하는 그래프.

제22도는, 실시예의 시험체의 팽창수축거동을 표시하는 그래프.

제23도는, 실시예의 시험체의 팽창수축거동을 표시하는 그래프.

제24도는, 실시예의 시험체의 팽창수축거동을 표시하는 그래프.

제25도는, 실시예의 시험체의 팽창수축거동을 표시하는 그래프.

제26도는, β상의 출현을 설명하는 그래프.

제27도는, 필요팽창량을 표시하는 그래프.

제28도는, 본 발명의 원리를 설명하는 그래프.

[발명의 상세한 설명]

본 발명은, 소결접합방법 및 그 방법을 사용하는 소결복합부재에 관하여, 보다 상세하게는 철계 재료에 구리계 재료를 소결접합하는 소결접합 방법 및 그 방법을 사용하는 소결접합부재에 관한 것이다.

종래, 예컨대 원통형상의 철계재료의 구멍의 내측에 구리계재료를 접합하는 방법으로서,

① 구멍에 구리계재료를 주입접합하는 방법.

② 구멍에 구리계 파리프재를 삽입 또는 눌러 넣어 가열하고, 철계재료와 구리계 파이프제의 열팽창차 및 철의 변태수축을 이용하여 확산 접합하는 방법.

③ 구멍에 구리계파이프재료를 삽입하고, 철계재료와 구리계파이프재의 간극(틈새)에 납재를 가열 침투시켜서 접합하는 방법 등을 들 수 있다.

그러나, 상기①의 방법은, (i)접합성의 향상을 위하여 다량의 프럭스를 사용하므로 작업환경이 극도로 나쁘고, (ii)필요량이상의 구리계재료가 주입되므로 재료의 회수율이 나쁘고, 주입후의 가공량도 많기 때문에 원가가 높아진다는 문제점이 있다.

또, 상기한 ②③의 방법은, (i)철계재료의 구멍의 내경치수, 표면 거칠기와 구리계파이프재의 외경, 표면 거칠기를 정밀하게 관리하지 않으면 접합면체에서의 접합율이 크게 균형이 잡히지 않고, 제품불량률이 높게된다. 또, 그와 같은 관리비용이 많이 든다. 또 (ii)구리계파이프재에 성형하기 위한 재료가 한정되어, 성형에 비용이 든다는 문제점이 있다.

또, 원통형상의 철계재료의 구멍에 원통형상의 구리계재료를 눌러 넣어 전체를 가열함으로서 소경접합하는 방법이 있다.

이 방법에 있어서는, 구리계재료의 수축에 의한 접합불량을 회피하도록 구리계재료를 예를 들면 치수에

의하여 내측으로부터 확장방향으로 압력을 가하는 방법이 채용되나, 압력을 균일하게 전달하는 일이 곤란하기 때문에 접합품질을 확보하는 일이 곤란하다고 하는 문제점이 있다.

본 발명은, 이와 같은 문제점을 해소하기 위하여 이루어진 것이며, 철계재료에 대하여 구리계재료를 소결접합함에 있어, 특별한 비용을 드리는 일없이 높은 접합품질을 얻을 수 있는 소결접합방법 및 그 방법을 사용하는 소결복합재료를 제공하는 것을 목적으로 하는 것이다.

본 발명에 의한 소결접합방법은, 앞에서 진술한 목적을 달성하기 위하여, 철계재료에 대하여 구리계재료를 소결접합하는 소결접합방법으로서,

(a)이 철계재료에 대하여 그 구리계재료를 접촉시키는 600℃이상의 온도로 필요 시간 가열하는 것에 의하여 그 구리계재료를 팽창시켜서 철계재료에 접합시키고,

(b) 또한 승온하여 800℃이상의 온도로 가열하는 것에 의하여 그 접합강도를 더욱 높임과 아울러 그 구리계재료를 치밀화시키는 것을 특징으로 하는 것이다.

본 발명에 의하면, 구리계재료가 팽창거동을 표시하는 600℃이상의 온도에서 필요 시간 가열하는 것에 의하여 구리계재료가 철계재료에 대하여 충분히 접합된다. 따라서, 그후, 800℃이상에서의 소결에 의하여 그 구리계재료를 치밀화시켜도, 수축에 의해서 그 구리계재료가 그 철계재료의 표면에 있어서 밀린다.

또, 그 철계재료로부터 분리되는 일이 없고, 뛰어난 접합품질이 확보된다. 이와 같이 본 발명에 의한 소결접합방법은, 온도관리만에 의해서 구리계재료의 철계재료에 접합을 행하므로 비용이 들지 않는다.

본 발명에 의한 소결접합방법에 있어서, 상기한 철계재료가 원통형상 철계부재이고, 상기한 구리계재료가 그 원통형상 철계재료의 내경과 대략 같거나 또는 약간 작은 외경을 가지는 원통형상 구리계재료이고, 이 원통형상 철계부재에 그 원통형상 구리계부재를 삽입한 상태에서 앞에서 진술한 바와 같이 600℃이상의 온도로 가열할 수 있다. 이렇게 하는 것에 의해 원통형상 철계부재의 내측에 원통형상 구리계부재를 접합시킬 수가 있다.

본 발명에 의한 소결접합방법에 있어서, 상기한 구리계재료가 Cu-Sn합금을 함유하고, 아 Cu-Sn합금의 β상 또는 β상과 동일한 상을 안정화하는 원소가 첨가되어서 이루어진 것으로 할 수가 있다. 이와 같은 원소의 첨가에 의하여 상기한 구리계재료의 팽창거동이 촉진되고, 이 구리계재료의 상기한 철계재료에 대한 접합이 보다 강고한 것으로 된다.

이와 같은 β상 또는 β상과 동일한 상을 안정화하는 원소로서는, 예를 들면, Al, Si, Ga, Be, In, Sb, Zn, Ti, Zr, Fe, Ni, Mn, Cr, Co중의 2종 또는 2종 이상이 사용된다.

또한, 상기한 β상 또는 β상과 동일한 상을 안정화하는 원소의 그 안정화기능을 저해하는 원소가 첨가되는 것이 바람직하다. 이와 같은 원소를 첨가하는 것은, 구리계재료가 800℃를 넘는 필요한 온도이상으로 가열되 때에 그 구리계재료가 소결되어서 팽창거동을 표시하는 상태로부터 수축거동을 표시하는 상태로 바뀌어서 치밀화되는 것을 촉진하기 위함이다.

이 안정화기능을 저해하는 원소로서는, 예를 들면, Ti, Pb, Zn, P, Sb, Ag, In중의 1종 또는 2종 이상이 사용된다.

본 발명은, 앞에서 전술한 바와 같은 본 발명에 의하여 소결접합방법에 의하여 구리계재료가 철계 재료에 소결접합되어서 이루어지는 소결복합부재에 관한 것이다.

본 발명의 목적은, 뒤에서 진술되는 상세한 설명에서 명백해진다. 그러나, 상세한 설명 및 구체적 실시예는 가장 바람직한 실시형태에 대하여 설명하나, 본 발명의 정신 및 범위내에 여러 가지의 변경 및 변형은 그 상세한 설명에서 당업자에게 명백하기 때문에, 구체적 예로서 설명하는 것이다.

[실시예]

다음에, 본 발명에 의한 소결접합방법 및 소결접합부재의 구체적 실시예에 대하여, 도면을 참조하면서 실행한다.

[실시예 1]

전해 Cu분말(CE15)에, 표1에 표시하는 배합(wt%)으로 Cu2OSn, Sn분말, TiH, Pb분말, Cu8P, 흑연, 인철(27%P), Sio_2, Al_2O_3, ZrO_2, Si_3N_4, Sic의 각 분말 첨가제를 첨가 혼합하여 구리계 혼합분말을 조제한다.

이들 혼합분말에 4t/㎠의 압력을 걸어서, 제1도(a)에 표시하는 것 같은 외경 25.0(+0.0 -0.05)㎜, 높이 20㎜의 얇은 두께의 원통형상 성형체(원통형상 구리계부재)를 성형한다.

또, 제1(b)도에 표시하는 것 같은 외경 25.0(+0.0-0.05㎜), 깊이25㎜의 SCM440H강제의 바닥이 있는 원통체(원통형상 철계부재)를 제작한다. 이 바닥이 있는 원통체에 상기한 얇은 두께의 원통형상 성형체를 눌러 넣고, 노점이 -50℃이하의 암모니아 분해가스 분위기 하에서, 승온속도 5℃/분으로 승온하고, 소결온도에서 15분유지 후 30℃/분 이상의 속도로 냉각하여, 소결복합부재를 얻는다.

[표 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	2.9	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						

〔TiH단독첨가에 의한 팽창, 수축작용, TiH첨가의 하한치〕.

25wt%의 Cu20Sn, 5Wt%의 Sn분말, 5wt%의 Pb분말, 남은 부분의 전해 Cu분말(CE15)로 이루어지는 베이스조성에 각 첨가제를 첨가하여 얻어지는 혼합분말로부터 앞에서 진술한 것과 동일한 얇은 두께의 원통형상 성형체를 성형하여 790℃ 및 790℃에서 승온시킬 때의 치수변화율을 측정한 결과를 제2도 및 제3도의 그래프에 표시한다. 제2도의 그래프에 있어서, 횡축은 분산제의 첨가량(wt), 세로축은 치수변화율(%)을 표시한다. 또, 제3도의 그래프에 있어서, Gr은 흑연을 나타내고, 예를 들면 2Ti-1Gr라고 하는 표현은 Ti을 2wt%, 흑연을 1Wt%첨가한 것을 나타내고 있다.

제2도의 그래프에서, TiH를 단독으로 첨가하면, 저온(예를 들면 790℃)측에서는 명확한 팽창성이 인정되고, 상기한 바닥이 있는 원통체의 구멍 내경면에 대하여 자기 팽창에 의한 가압접합상태가 얻어지는 것을 알수 수있다. 또, 제3도의 그래프에서, 고온(예를 들면 820℃이상)측에서는 소결에 의한 현저한 구축성이 인장되어, 소결체가 치밀화하고 있는 것을 알 수 있다.

이들 분산제를 첨가한 것 중, TiH를 0.5wt%첨가한 것은, 얇은 두께의 원통형상 성형체와 바닥이 있는 원통체의 간극을 대략 제로(0)로 조합시키는 것에 의해 양호한 접합상태가 얻어졌다.

〔TiH첨가의 상한치, Sn의 하한치, Pb/Sn의 공존효과〕

얇은 두께의 원통형상 성형체의 원료로서, 6Wt%의 Ti, 5wt%의 Pb, 남은 부분의 Cu에 0.2 또는 4wt%의 Sn을 첨가한 혼합분말을 사용하고, 소결에 의한 그 얇은 두께의 원통형상 성형체의 지수변화율을 측정한 결과를 제4도의 그래프에 표시한다.

제4도에 표시되고 있는 바와 같이, 4%Sn의 공존하면서 저온 측에 있어서, 팽창, 고온 측에 있어서 현저한 수축거동이 표시되어 있고, 비용을 억제하는 관점에서 TiH첨가량은 7.0wt%정도를 상한으로 하는 것이 바람직하다.

얇은 두께의 원통형상 성형체의 원료로서, 6wt%의 Ti, 남은 부분의 Cu에 0.5 또는 10wt%의 Pb를 첨가한 혼합분말을 사용하고, 소결에 의한 그얇은 두께의 원통형상 성형체의 치수변화율을 축정한 결과를 제5도의그래프에 표시한다.

이 제5도의 그래프에 표시되고 있는 바와 같이 Pb가 단순히 접합성의 개선만이 아니고, Sn의 공존이 아니

더라도 10wt%첨가하면 고온 측에서의 현저한 수축성이 인정된다.

그러나, Pb의 증발의 위험성을 고려하면, 앞에서 진술한 바와 같이, Sn을 공존시켜서 소결최종온도를 낮게 억제하는 것이 환경문제 상 바람직하다고 생각된다.

그리고, Pb는 첨가하는 것만으로, 접합성을 안정화시켜서, 15%첨가에 있어서 앞에서 진술한 철계재료로 이루어지는 바닥이 있는 원통체의 혼합면에 있어서의 전단강도가 7kg/㎟이상으로, 실용적으로 문제가 없는 결과가 얻어진다.

또, 앞에서 진술한 바와 같이, 소결시의 환경문제와 실용성을 고려하면 Pb의 첨가량은 최대 15wt%정도인 것이 바람직한 것으로 생각된다.

〔흑연, 세라믹 입자의 첨가 및 TiH의 복합첨가효과〕

흑연의 단독첨가에서는, 제2도에, 제3도에 표시되고 있는 바와 같이, 저온 측에서의 팽창은 거의 인정되지 아니하고, 소결온도의 상승과 함께 팽창하므로, 접합성은 얻어지나, 소결 후에 충분히 치밀화되지 아니한다. 이 원인은 액상소결에서 발생하는 Cu-Sn-Pb액상의 유성의 나쁨도가 소결체의 팽창성에 작용하고 있기 때문이라고 생각되므로, TiH, Zr와의 복합첨가에 의한 유성(젖음성)의 개선효과의 이용이 적합하다고 생각된다. 그리고, Zr도, Cu에 대한 작용이 Ti와 유사하고 있으므로, 첨가량은 한정되나 본 발명에 사용할 수 있는 것으로 생각된다.

또, 제2도, 제3도에 표시되고 있는 바와 같이, SiO, AlO, ZrO입자 등의 첨가는 그들 단독으로는 저온 측에서의 팽창성을 촉진하는 것은 아니고, 오히려 수축성에 기여하는 것으로 생각된다. 이것은, 특히 AlO, Mo(뒤에서 진술하는 실시예 2참조), 인철 등으로 확인된다.

그러나, TiH를 0.5wt%혼합 첨가한 결과는, 세라믹 입자의 첨가에 의한 저온 측에서의 수축이 억제되어서, 거꾸로 TiH의 효과가 늘어나는 것으로 되고, 접합성이 높아진다. 특히 AlO의 첨가는 현저한 예로서 인정된다. 이와 같은 현상은, 상기한 AlO, SiO, ZrO등의 세라믹에 공통으로 인정되므로, 일반적인 세라믹재료에도 널리 인정되는 것으로 생각된다.

그리고 흑연입자의 첨가를 제외하면, TiH의 복합첨가를 행하지 않는 경우에는 소결성 수축이 오히려 가속되고 있는 경우가 많이 인정되고 있고, TiH의 작용효과도 충분히 인정된다.

또, Gr의 1wt%의 첨가에서도 인정되고 있는 바와 같이, TiH를 공존시키지 않는 경우에는 고온 측에서 충분히 고밀도화하지 않기 때문에 전달강도도 3~5kg/㎟로 현저하게 저하하고 있고, 20%의 TiH를 첨가한 것이 15~20kg/㎟인 것과 비교하여, 현저한 강도열화로 되어 있는 것을 알 수 있다.

그리고, Ti의 첨가는 흑연을 석출하는 주철 등에 대하여도, 접합을 저해하는 흑연과 TiC 등의 화합물상을 형성하여, 안정한 접합성의 확보나 접합강도의 보증이라고 하는 관점에서도, 첨가량은 0.2wt%이상이 바람직하다. 다만, 저온 측에서 팽창량부족은 후술하는 Al, Si, Zn등의 복합첨가에 의해서 충분히 조정이 가능하다. 또, 0.2wt%이상의 Ti의 첨가는 Cu-Sn의 베이스 합금의 소결시의 발포현상은 완전히 그칠 수 있기 때문이다.

〔Cu8P의 첨가효과〕

Cu-P합금에 의한 P의첨가는 0.1wt%이상에서 현저한 효과를 나타내나, 그 이유는, 소량 발생하는 액상의 유동성과 유성(젖음성)을 현저하게 개선하기 때문이라고 생각되나, 다량으로 첨가하는 것은 소결재료의 취약화를 높이는 것에 관계되므로, 최대량을 1.0wt%정도로 그치는 것이 바람직하다.

또, Mo, W도 단독첨가에 의하여 대폭적인 수축을 나타내고, TiH의 복합첨가에 의해서 현저한 팽창성을 나타내는 계로 전환하므로, 검토의 가치가 있는 원소이다.

[실시예 2]

전해 Cu분말(Ce15)에, 표2에 표시하는 배합(wt%)에서, Cu2OSn, Sn분말, TiH, Pb분말, Si분말, Al분말, NiAl분말, Ni2Al3분말, Fe1OAl분말, Cu3OZn분말, 카보닐Ni, 카보닐Co, Mo, W, TiSi분말 Mn분말, Cr분말의 각 분말첨가제를 첨가 혼합하여 구리계 혼합문말을 조제한다. 이들 혼합분말로부터 실시예1과 동일한 얇은 두께의 원통형상 성형체(원통형상 구리계부재)와 바닥이 있는 원통체(원통체철계부재)를 얻고, 실시예1과 동일하게 소결을 행해서 소결복합부재를 얻는다.

상기한 각 분말첨가제의 첨가의 영향을 조사하기 위하여 각 얇은 두께의 원통형상 성형체의 820℃에서의 치수변화율을 측정한 결과가 제6. 7도에 표시되어 있다. 이와 같이, Si, Al, TiH 또는 그들 Si, Al, TiH 원소를 함유하는 금속간 화합물의 첨가에 의해서 저온 측에서는 팽창거동이 표시되어 있다. 또, Mo, W는 실시예1에 있어서의 세라믹 입자의 영향과 마찬가지로 소결성을 높이기 위해 수축성을 높이고, 또, Ni, Co는 거의 치수변화에 영향을 주이 않는 것이 표시되고 있다.

[표 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

제7도에 표시되어 있는 바와 같이, 고온 측에서는 TiH를 제외하고 Si, Al또는 Si, Al원소를 함유하는 금속간 화합물의 단독첨가에서는, 소결의 진행에 의한 현저한 수축성이 인정되고 있지 않기 때문에, Si, Al 또는 Si, Al원소를 함유하는 금속간 화합물의 단독첨가에서는 충분한 특성이 얻어지지 않는다. 다만, TiH에 대하여는 저온측의 팽창과 고온 측의 수축이 달성되어 있고, 본 발명의 목적에 합치한 특성이 나타나고 있다. 또, 첨가량의 제어나 Al, Si의 첨가방법을 화합물첨가 또는 모합금첨가로 하는 것에 의해서 각각 팽창량이나 수축량이 억제되는 것을 알 수 있다.(제6, 7도 참조).

그리고, Si, Al이 팽창성을 표시하는 베이스는 Cu-Sn계의 β상을 보다 안정화하기 위함이라고 생각되고, 상태도에서도 Cu-Si, Cu-Al계에서는 보다 고온 측에 포정(包晶)온도가 있는 것으로 부호하고 있다. 또, TiH도 저온 측에서 Cu-Sn계의 β상을 보다 안정화하기 때문이라고 생각된다.

〔TiH-Al, Si의 복합첨가의 영향〕

Al, Si와 TiH를 표3에 표시되는 배합에서 복합 첨가하여 앞에서 진술한 것과 마찬가지로 치수변화율을 측정한 결과가 제8, 9, 10도의 그래프에 표시되고 있다.

[표 3]

	Cu20Sn	SnAt	TiH	Al	NiAl	Ni_2Al_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

특히, Al첨가의 예에서 알 수 있듯이(제8도 참조), 금속간 화합물의 형태로 첨가한 경우에는, 저온 측에서의 팽창성이 TiH의 복합첨가에 의하여 현저하게 되고, 예를 들면 바닥이 있는 원통체의 구멍의 내경과 얇은 두께의 원통형상 성형체의 외경의 간극을 크게 취할 수가 있고, 생산상의 공정관리, 구멍의 내경의 가공 공차가 완화되어 비용절감효과와 아울러 접합품질이 향상하는 등의 이점을 얻을 수 있게 된다.

Ti의 첨가량의 하한치를 0.2wt%정도로 하는 것이 바람직하다. 그 이유는, 미량의 Si, Al 또는 그들 Si, Al원소를 함유하는 금속간 화합물의 제어에 의해 Ti의 효과가 점차 증가하기 때문이다. 특히, Fe10Al합금을 3wt%첨가하고, 0.5wt%의 TiH를 복합 첨가한 예에서도 명백한 바와 같이 저온 측의 팽창에서 고온 측의 현저한 수축작용에 첨가하고 있는 것을 알 수 있다.

또, Si, Al의 첨가량의 하한치는 0.1wt%로 하는 것이 바람직하다. 이 이유는, Si, Al또는 Si, Al원소를 포함한 금속간 화합물의 첨가효과가 현저한 것으로, 작용성이 충분히 확인되기 때문이다. 또, 상한치는 3.0wt%가 바람직하다. 그 이유는, 필요이상의 팽창량의 발생은 고온 측에서의 필요이상의 수축을 필요로 하고, 치밀화가 너무 곤란하게 되기 때문이다.

〔순Al첨가의 영향, 화합물첨가의 요지〕

Al의 첨가를 순금속 분말에서 실시한 경우, 소결분위기의 영향(산화성)을 받기 쉽고, 저온 측에서 과잉으로 팽창하고, 고온 측에서의 고밀도화가 달성되지 않게 되는 위험성에서, NiAl, Co-Al, FeAl 등의 열적으로 안정한 금속간 화합물에 의한 Al의 공급방법을 생각할 수 있다. 이 생각에 의하면, Ni-Al, Fe-Al간의 고융점 금속간 화합물만이 아니고, Ni, Fe족에 가까운 Cu-Al, Mn-Al, Cr-Al간의 금속간 화합물에 대하여도 동일한 효과가 기대되는 것으로 생각된다. 따라서, 이들 금속간 화합물의 첨가도 본 발명의 요지에 합치하는 것이다. 그리고, Al량은 금속간 화합물의 Al함유율로 환산되고, 동시에 함유되는 Ni, Fe, Co, Cr, Mn의 함유율은 본 발명의 범위에 포함되는 것이다. 또, Al, Si와 TiH의 복합첨가방법으로서 Ti-Al, Ti-Si을 포함하는 모합금의 합금분말에 의한 첨가도 효과적이다.

〔Sn의 하한치, Pb의 작용〕

상기한 제7, 8도는, Cu-6Ti에 대한 Sn, Pb첨가의 영향을 표시하고있다. 이들 영향에서 Sn의 첨가량의 하한치는 2wt%정도인 것으로 생각된다. 그리고, Pb을 10wt%첨가하면 고온 측에서의 수축성이 확보되는 것을 알 수 있으나, 철과의 접합성(Si와 Al의 팽창성의 발현)을 고려하면 Sn의 첨가량은 2wt%정도 필요할 것이라고 생각된다. 또, Sn량의 하한치와 Ti의 대략 상한치의 조성계에서의 각종 합금원소의 첨가의 제공을 제9도에 표시하고 있으나, Si, Al 및 그들 Si, Al을 함유하는 금속간 화합물의 첨가작용은 본 발명의 요지에 합치하는 것이다.

〔Ni의 영향〕

Ni의 첨가량을 변화시켜서 앞에서 진술한 바와 같이 치수수축률을 측정한 결과가 제11도의 그래프에 표시되어 있다. 이 제11도 및 제6도의 그래프로부터 Ni, Co의 단독첨가만으로는 팽창에 거의 영향을 미치지 않는 것을 알 수 있다.

또, 별도의 형태로 첨가제를 첨가하여 앞에서 진술한 바와 같이 치수수축률을 측정한 결과가 제12도, 제13도, 제14도 제15도의 그래프에 표시되어 있다. 이들 그래프에서, 예를 들면 Si의 복합첨가를 행하면 저온 측에서는 Si의 팽창성을 표시되도록 함과 아울러, 고온 측에서는 고밀도화를 현저하게 표시되도록 되어 있는 것을 알 수 있다.

또, 별도의 형태에서 첨가제를 첨가하여 치수수축률을 측정한 결과가 제16도의 그래프에 표시되어 있다. 이들 제12도, 제13도, 제14도, 제15도, 제16도의 그래프에서, Ni와 Ti의 공존효과로서는 TiH첨가량이 적은 경우에는 그렇게 현저한 효과라고는 할 수 없다(제16도 참조). 저온 측에서의 수축억제효과를 발휘하고 있고, 접합의 안정화에 기여하고 있고, 또는 저온 측에서의 치밀화에 대하여도 가속하고 있는 것을 알 수 있다. 또, Ni, Ti의 공전효과는 바닥이 있는 원통체의 망의 계면에 있어서의 접합강도를 현저하게 높이고, 예를 들면 표4의 C2의 예에서는 전단강도에서 20～25kg/㎟로 현저한 효과가 발휘되고 있는 것을 알 수 있다. 또한 Ni와 TiH의 첨가량을 높이면 바람직한 결과가 얻어진다(제13, 14도), 이들의 효과는, Co에 대하여도 동일하게 인정되고 있다.

[표 4]

	Cu20Sn	SnAt	TiH	Ni	Si	Al	NiAl	Nial3	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									5.0
10	50	0	0.2	10.0					1.0				5.0
11	50	0	0.2		1.0					1.0			5.0
12	25	0	0.2	10.0								5.0	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

[표 5]

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

	Cu20Sn	Cu30Zn	Sn**	TiH	NiAl	Si	Al	Ni	Ti_2Si_3	Pb	C(Gr)	Mg
C1		50.0	6.0	0.2						5.0		
C2		50.0	5.0	0.2	3.0					5.0		
C3		50.0	6.0	0.2		0.3				5.0		
C4		50.0	6.0	0.2			0.5			5.0		
C5		50.0	6.0	0.2				2.0		5.0		
C5		50.0	5.0	0.2					2.0	5.0		
C6′		50.0	6.0	0.2						5.0	0.2	
C7		50.0	6.0	1.0						5.0		
C8		50.0	6.0	1.0	3.0					5.0		
C9		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		0.5
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		
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			2.0			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	MnAl				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		
C31′	24+3.6			1.0								

또, 10wt%라고 하는 고농도로 Ni을 첨가한 경우에는 TiH첨가량은 2wt%에서도 앞에서 진술한 바와 같은 팽창·수축효과가 얻어지므로, TiH의 첨가량은 3wt%정도로 상한을 설치하여도 좋다.

〔Ni첨가효과의 기구설명〕

Ni의 첨가효과에 대하여 조사한 결과, Ni만의 첨가는 팽창·수축작용에는 거의 영향을 미치지 못하나, Si 또는 Al과 공존하는 경우에는 저온 측에서는 Si, Al의 팽창성을 발현시키고, 고온 측에서는 Ni가 Si, Al과 화합물을 형성하여 Si, Al의 팽창성을 현저하게 약화시키는 것에 의해 소결수축을 표시하는 고밀도화하도록 되어있다. 이 현상은, TiH의첨가효과와 대략 같은 것으로 생각된다. 또, 완전히 동일한 효과는 Co의 첨가에서도 확인되고 있고, Mn, Mo, W등을 비롯한 Si, Al의 화합물형성기능의 큰 원소의 첨가에 의해서도 같은 것이 예상된다. 그리고, 첨가량은 Si, Al의 첨가량에 대하여 5배를 첨가하여야 효과가 인정되는 것으로 생각되므로, 0.5wt%정도의 하한치를 설정하여도 좋다. 또, 비용적인 관점에서 20 wt%정도의 상한치를 설치하는 것도 생각된다. 그리고, 충분히 안정된 효과를 얻기 위하여 2~5wt%정도가 바람직한 것으로 생각된다.

(기타의 합금원소의 기능)

상기한 제13, 14, 15도 및 다시 별도의 형태로 첨가제를 첨가한 때의 치수변화율의 측정결과를 표시하고 있는 제17도의 그래프에서, Cr, Mn이 본 발명의 요지에 합치하는 원소로서 사용되는 것을 알 수 있다. 특히, Cr은 Si, TiH와 변함이 없는 저온 측에서의 팽창과 고온 측에서의 수축성을 발휘하고 있다. 따라서, Cr에 대하여도 Si, Al, TiH와 동일한 작용을 거둘 수 있음을 알 수 있다.

〔Zn첨가의 효과〕

또한, 별도의 형태로 첨가제를 첨가하여 치수 변화률을 측정한 결과가 제18, 19, 20, 21, 22도의 그래프에 표시되어 있다.

이들의 그래프로부터, Zn단독의 첨가에 의해서도 Zn자신이 저온 측에서의 팽창성을 표시한 후에 고온 측에서 현저하게 수축하는 작용을 표시하고 있는 것을 알 수 있다. 그 이유는, Cu-Zn계에서의 β상의 안정화의 관점에서, 앞에서 진술한 바와 같이, Si, Al과 동일한 작용을 가지고 있기 때문인 것으로 생각된다(제18도).

또, Zn의공존에 의해서 Si, Al의 첨가에 의하여 저온 측의 팽창성이 보다 가속되고, 또한, Zn첨가량의 증대와 함께 보다 가속되는 것과, 고온 측에서는 Ti, Ni등의 복합첨가에 의한 수축성의 확보를 필요로 하지 않아도 좋은 Al첨가범위가 존재하고 있는 것 등이 다른 효과가 다른 점이나(제18, 19, 20, 21, 22도), 합금조성범위의 자유도를 넓히는 의미에서는 , 효과의 정도에 차이는 있어도, 적극적인 복합첨가는 필요하고, 또한 유효한 수단이라고 생각된다.

또, 기타의 Ni, 흑연, Mg 등은 Zn 을 함유하지 않는 예와 대략 동일한 거동을 표시하고, 베이스적으로는 Zn의 현저한 상호작용은 없음을 알 수 있다.

그리고, Zn첨가량의 하한치에 대하여는, 제18도에 표시되고 있는 바와 같이, 예를 들면, 0.5wt% Al공존효과를 본 경우에, 저온팽창이 Zn의 첨가량에 비례하면서 현저하게 되기 때문에 0wt%로 할 수가 있다고 생각된다.

또, Zn의 첨가량의 상한치에 대하여는, Zn을 모합금으로서 첨가한 경위 성형성의 곤란성의 관점에서, 30wt%정도로 설정될 수 있으나, Zn의 첨가량의 영향은 앞에서 진술한 바와 같이 첨가량에 의해서 팽창온도를 조정하는 것과도 관계되므로, Sn, Pb, TiH등의 첨가원소의 가감에 의해서 간단하게 조정할 수가 있다.

또한, Zn첨가량이 20wt%를 넘는 경우에는, Zn의 증발성을 고려하여 N2가스와 같은 불활성가스 또는 환원성가스의 가압분위기 중에서 소결하는 것이, 고온 측에서의 소결밀도를 높이는 데에 효과적일 것이라고 생각된다.

〔내경접합에 필요한 저온 측에서의 팽창량의 검토〕

또한, 별도의 형태로 첨가제를 첨가하여 앞에서 진술한 바와 같이 치수변화율을 측정한 결과를 제23, 24, 25도의 그래프에 표시하고 있다.

제23도 내지 제25도에 표시하는 바와 같이, 예를 들면 분말을 첨가한 압분체는 승온과 함께 각종의 팽창거동을 표시하고 있음을 알 수 있다. 이 팽창원인은, 한센의 상태도에 비춰서 검토한 결과, η, ε, γ, β상이라고 불리는 금속간 화합물 서로의 생성이 관여하고 있는 것으로 생각되고, 다시 화합물의 소멸에 의한 액상의 출현에 의한 팽창이 수축반응에 전하여진다고 생각된다. 따라서, 첨가되는 Sn원의 차이에 의해서 팽창·수축반응의 출현패턴이 다르고, 예를 들면 Cu-33Sn에서 Sn을 첨가한 경우에는 γ상의 출현에 의한 큰 팽창(730℃)과 β상의 출현에 의한 대단히 작은 팽창이 인정되어, Cu-20Sn첨가의 경우에는 δ상으로부터 γ,β상으로의 천이에 의한 팽창이 인정된다.

이들의 결과가, 제26도에 그래프에 요약되어 있다.

이와 같이, 어느 경우에 있어서도, 접합에 이용가치가 높은 고온 측에서의 β상의 출현에 의한 팽창반응은 대단히 작고, 단순히 열팽창에 의한 팽창량(열팽창계수: 18×10)보다는 작아지기 때문에, Sn원을 단순히 변경하는 것만으로는 접합에 필요한 큰 팽창이 기대되지 않는다.

또, 제25도의 그래프 중에는 굵은 실선으로 강철(SCM440H)의 열팽창·수축곡선을 표시하고(①), 또한, 상기한 얇은 두께의 원통형상 성형체(Cu계 파이프성형소재)의 외경과 상기한 바닥이 있는 원통체의 내경의 간극(φ25㎜에 대하여 50㎛상당)을 예상한 경우의 강철의 열팽창·수축곡선을 별도의 굵은 실선으로 표시하고 있으나(②), 이들의 실선의 관계에서도 접합성의 확보를 위한 팽창이 보이지 않는 것이 명확하다. 그러나, Sn원으로서는 Cu-33Sn이 좋고, Cu-20Sn원에서는 Cu20Sn분말의 첨가량이 많아지고, 고상소결반응에 의한 수축이 무시할 수 없게 됨과 아울러, Cu-Sn계의 포정점 이상에서의 새로운 β상의 출현이 거의 기대되지 않기 때문에, 접합에 필요한 팽창이 기대되지 않는 것을 알 수 있다.

그리고, 본 실시예에 있어서, 결정은 각 구리계 분말재료의 조성에 따라서 충분히 치밀화(바람직하게는 상대밀도로 85%이상)하는 온도까지 가열하는 것에 의해 행하여지고 있다.

본 발명의 요지는, 접합에 이용하기 쉬운 고온 측에서의 팽창을 출현시키는 것에 있다.

환언하면, 접합에 필요한 액상과 β상의 새로운 출현을 합금설계 수법을 구사하여 출현시켜 접합에 이용하는 것이다.

그리고, 참고사례로서 Sn원에 고의로 Cu20Sn합금분말을 사용하여, 기초성분에서는 β상 팽창이 발생하지 않도록 하여, 이것에 3wt%의 NiAl과 1wt%의 TiH를 복합 첨가한 합금의 열팽창·수축곡선을 표시하였으나, 분명하게 β상 출현에 의한 대단히 현저한 팽창이 출현하고, ①②에서 표시하는 강철의 곡선보다도 크게 팽창하여, 접합성이 확실하게 되는 것을 알 수 있다.

다음에 접합에 필요한 열팽창에 대해여 검토한다.

그리고, 검토의 자료로서 상기한 제8도의 그래프를 사용하고, 검토결과를 제27도의 그래프에 표시한다. 이 그래프는, Cu계 소결재료의 냉각시의 열수축으로부터 본계의 열팽창계수가 18×10인 것, Cu-10Sn-5Pb계의 790℃에서의 치수변화율이 -1.2%인 것, 및 상기한 제26도의 그래프의 각종 측정결과를 참고로 하여 작도한 것인 것 등이다. 그리고, 상기한 얇은 두께의 원통형상 성형체와 구멍의 내경부의 간극을 제로(0)로 한 경우에는 , 합금원소의 첨가에 의한 팽창량은 베이스합금보다도 0.5%팽창하고, 또, 간극이 50㎛을 예상한 경우에는(φ25㎜에 대하여)약0.8%의 팽창이 있으면 대략 접합소결이 가능한 것으로 생각된다.

그 이유는, 앞에서 서술한 결과가 좋게 부호화하고 있으나, 접합의 안정성과 고정의 불균형에 대한 안정성을 고려하면, 베이스에 대하여 1%이상의 팽창량을 확보하여 두는 것이 좋을 것으로 생각된다. 또, 상기한 강의 성분, 예를 들면 탄소량이 변하면 강의 α/γ변태점이 변하므로 Cu계 파이프성형소재의 팽창량의 고려도 필요하다고 생각되나 α/γ변태점에서의 수축량이 약0.25%정도의 팽창량이 커버되도록 Cu계 소결재료의 팽창률을 합금원소계에서 미리 조정하여 두면 문제가 없고, 예를 들면 팽창량을 베이스에 대하여 0.25%늘려서, 1.05%레벨로 하여 두면 좋을 것으로 생각된다.

〔팽창계 합금원소의 검토〕

Cu-Sn 합금계 상태도의 β상을 안정화시키는 원소를 첨가한 경우에는 액상의 발생에 따라서, 새로운 β상의 출현이 현저하게 되어, 이 반응역에서의 큰 팽창반응이 기대된다. 이와 같은 팽창반응을 실현시키는 합금원소를 선정하기 위하여 다음의 2종류의 관점이 이용된다.

① Cu-Sn 합금과 마찬가지로 Cu계의 합금계에 있어서는 β상이 안정하게 존재하는 포정, 공정반응계의 합금원소를 한센의 상태도로부터 선출한다.

앞에서 진술한 요지에 적합한 것으로서, Al, Si, Ga, Be, In, Sb, Zn계 등이 선출된다. 이들 Al, Si, Ga, Be, In, Sb, Zn중에서는, Al이 β상 안정화효과에서는 가장 효과적이고, Si 및 Zn도 실용적인 관점에서는 현실적인 합금원소로서 적합하다.

또, Al, Si, Zn의 첨가방법에 대하여는 소결 시에 발생하는 액상의 반응에 의한 β상의 석출이 팽창반응의 기본이라고 생각되므로, 팽창원소는 예를 들면 NiAl과 같은 화합물이나 모합금 첨가방법이라도 같은 효과가 발휘되는 것은 용이하게 상상된다. 그리고, Ga, Be, In, Sb도 기본적으로는 Al, Si, Zn과 동일한 효과를 나타내는 것으로 생각된다.

① 상기한 ①과 같이 Cu의 합금계에 있어서 β상이 존재하고 있지 않더라도, 합금원소로서 첨가하는 것에 의해 β상을 안정화하는 원소의 조건으로서, 합금원소의 결정구조가 작더라도 β상과 같은 BCC구조를 취하고, 또한 Cu를 어느 정도 고용할 수 있는 원소인 것으로 한다.

이와 같은 요지에 적합한 것으로서, Ti, Zr, Fe가 선정된다. 다만, 팽창원소로서의 효과는 상기한 ①의 원소에 비하여 작은 것으로 생각된다.

〔고온 측 고밀화도의 촉진원소의 검토〕

팽창원소를 첨가하면 고온영역에 있어서도 소결체의 밀도가 높아지기 어렵고, 재료특성상의 불편함이 많아지므로, 소결밀도가 필요한 온도범위 내에서 고밀도화하도록 조정하는 일이 필요하게 된다.

① 고밀도화를 촉진하는 원소로서의 기능을 팽창원소, 예를 들면 Si, Al의 β상 안정화기능을 850℃이상에서 억제하도록 석출물 형태를 변경시킨다. 이 변경으로서, 예를 들면, β→Ni3Si, TiAl, Ni3Ti, TiSi, C→TiC 등이 생각된다.

이와 같은 원리로 하면, 고온에서의 고밀도화 촉진원소로서, Ti, Ni, Fe, Mn, Cr, Co 등의 팽창원소와 안정한 금속간 화합물을 생성하기 쉬운 원소의 첨가가 대상으로 된다.

② 본체 소결체의 소결밀도를 높이는 수단으로서, 액상소결 시에 있어서의 액상량의 증대를 고려할 수 있으므로, 이 관점에서 하면, Pb, Zn, P, Ag, IN 등 기타 많은 원소가 고려되나, 실용적인 관점에서도 상기한 원소가 현실적인 것으로 생각된다. 또, 앞에서 진술한 설명에서 보면, Ti, Zn은 팽창기능과 고온에서의 수축기능을 동시에 겸한 원소로서 기능하는 것을 알 수 있다.

이상과 같이, 본 발명의 하나의 요지는, 제28도의 그래프에 모식적으로 표시되고 있는 바와 같이, 구리계 재료를 저온 측의 소결온도에 있어서의 팽창시켜 철계재료에 압력을 가하여 접합하고, 고온 측의 소결온도에 있어서는 수축시켜서 소결재로서 필요한 치밀성을 얻는 것이다. 그리고, 이 방법에 있어서는 저온 측에서의 소결에 있어서 승온속도를 느리게 하는 또는 그 저온 측의 온도영역에서 같은 온도로 필요시간 가열하는 것에 의해 접합성을 높일 수 있다고 생각된다.

또, 구리계 재료를 그 철계 재료에 압력을 가하여 접합시키지 않고, 단순히 접촉시켜서 소결접합하는 것도 본 발명의 범위에 포함된다. 이 경우에는, 저온 측에서의 소결에 의하여 구리계재료를 철계재료에 접합시킬 때에 그 구리계재료가 수축에 의하여 철계재료로부터 예정 외의 방향으로 밀리는 일리 없다는 이익이 얻어진다.

그리고, 본 발명의 소결접합방법 및 그것에 의하여 얻어지는 소결복합부재는, 예를 들면 실린더블록에 적용된다.

앞에서 진술한 바와 같이, 본 발명은 여러 가지로 변경 가능한 것은 명백하다. 이와 같은 변경은 본 발명의 정신 및 범위에 반하는 일이 없이, 또, 당업자에게 명료한 모든 변형, 변경은 청구의 범위에 포함되는 것이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

철계재료에 대하여 구리계재료를 소결접합하는 소결접합방법에 있어서, (a)이 철계재료에 대하여 그 구리계재료를 접촉시켜서 600℃이상의 온도로 필요시간 가열하는 것에 의해 그 구리계재료를 팽창시켜서 그 철계재료에 접합시키고, (b) 다시 승온하여 800℃이상의 온도로 가열하는 것에 의하여 그 구리계재료를 치밀화시키는 것을 특징으로 하는 소결접합방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기한 철계재료가 원통형상철계재료이고, 상기한 구리계재료가 그 원통형상철계부재의 내경과 대략 동일 또는 약간 작은 외경을 보유하는 원통형상구리계부재이고, 이 원통형상철계부재에 그 원통형상 구리계부재를 삽입한 상태에서, 앞에서 진술한 것과 같이 600℃이상의 온도로 가열하는 것을 특징으로 하는 소결접합방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기한 구리계재료가 Cu-Sn합금을 함유하고, 이 Cu-Sn합금의 β상 또는 β상

의 동일한 상을 안정화하는 원소가 첨가되어서 이루어진 것을 특징으로 하는 소결접합방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기한 β상 또는 β상과 동일한 상을 안정화하는 원소가 Al, Si, Ga, Be, In, Sb, Zn, Ti, Zr, Fe, Ni, Mn, Cr, Co중의 2종 또는 2종 이상인 것을 특징으로 하는 소결접합방법.

청구항 5

제3항에 있어서, 또한, 상기한 β상 또는 β상과 동일한 상을 안정화하는 원소의 그 안정화 기능을 저해하는 원소가 첨가되는 것을 특징으로 하는 소결접합방법.

청구항 6

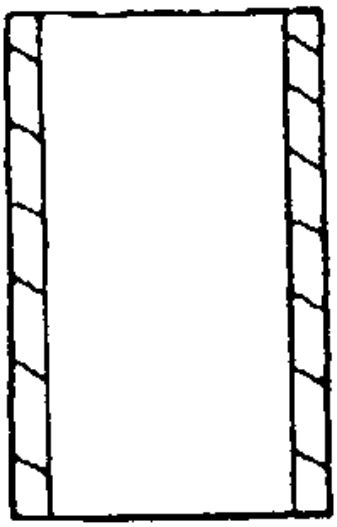
제5항에 있어서, 상기한 안정화 기능을 저해하는 원소가 Ti, Pb, Zn, P, Sb, Ag, In, Ni, Co중의 1종 또는 2종 이상인 것을 특징으로 하는 소결접합방법.

청구항 7

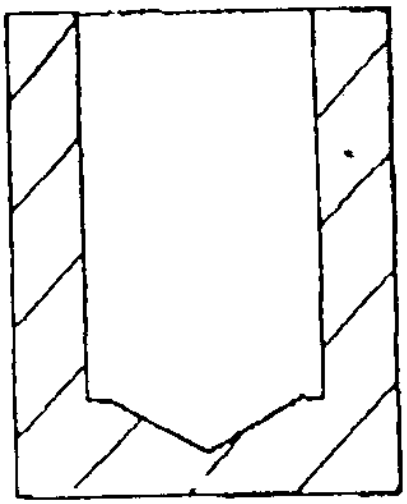
청구항 제1항 내지 제6항에 중의 어느 한 항에 기재된 방법을 사용하여, 즉 구리계재료가 철계재료에 소결접합되어서 이루어진 소결복합부재.

도면

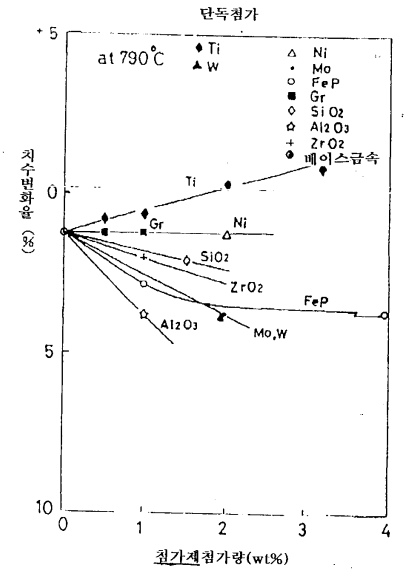
도면1a



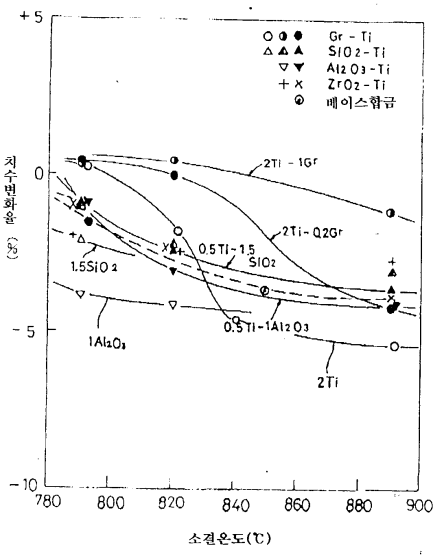
도면1b



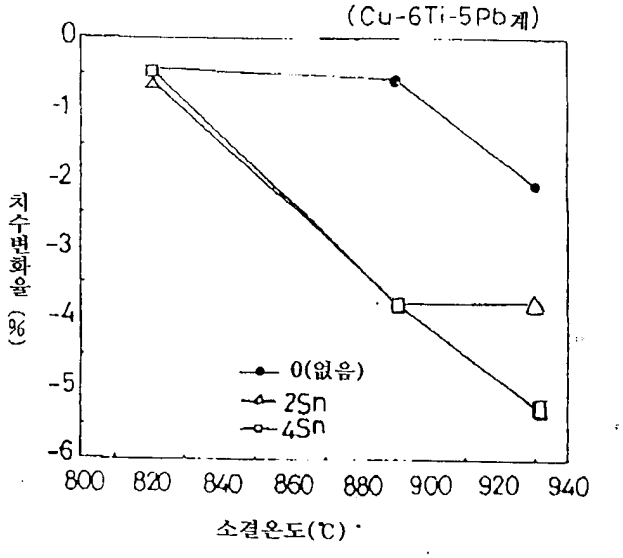
도면2


단독첨가
at 790°C
Ti
W
Ni
Mo
FeP
Gr
SiO2
Al2O3
ZrO2
베이스금속
치수변화율 (%)
+5
0
5
10
Ti
Gr
Ni
SiO2
ZrO2
FeP
Al2O3
Mo,W
0
1
2
3
4
최가계첨가량(wt%)

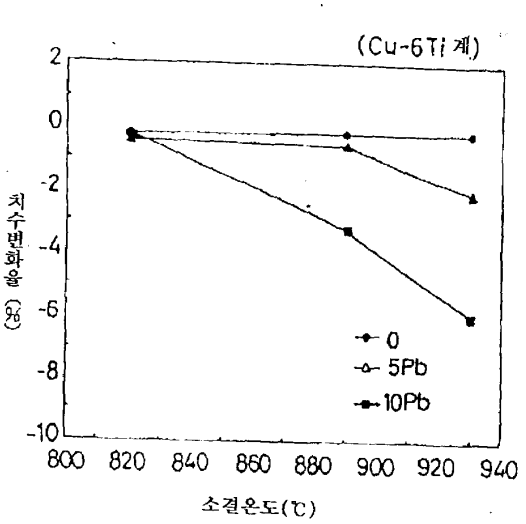
도면3


+5
0
-5
-10
780
800
820
840
860
880
900
소결온도(℃)
치수변화율(%)
Gr - Ti
SiO2 - Ti
Al2O3 - Ti
ZrO2 - Ti
베이스합금
2Ti - 1Gr
2Ti - Q2Gr
0.5Ti - 1.5 SiO2
1.5SiO2
1Al2O3
0.5Ti - 1Al2O3
2Ti

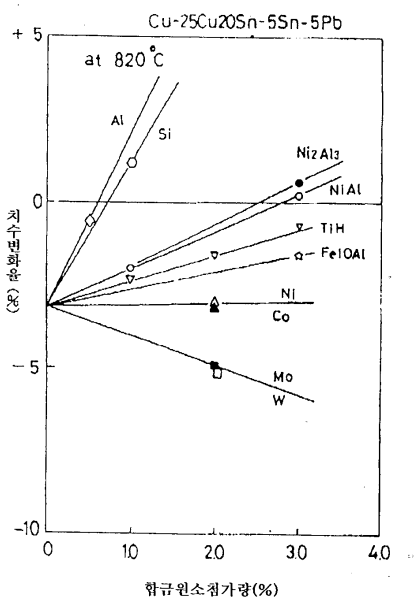
도면4


(Cu-6Ti-5Pb계)
0
-1
-2
-3
-4
-5
-6
800
820
840
860
880
900
920
940
소결온도(℃)
치수변화율(%)
0(없음)
2Sn
4Sn

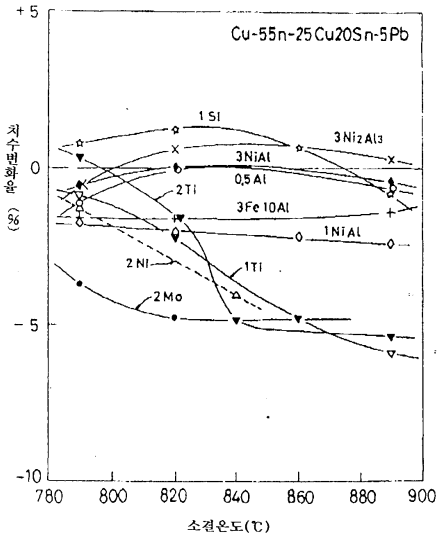
도면5


(Cu-6Ti 계)
2
0
-2
-4
-6
-8
-10
800
820
840
860
880
900
920
940
치수변화율(%)
소결온도(℃)
0
5Pb
10Pb

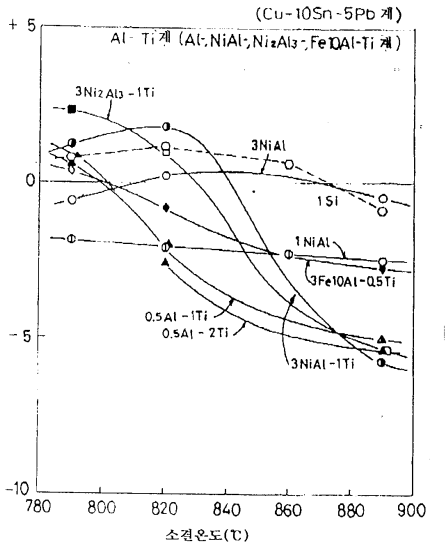
도면6


Cu-25Cu20Sn-5Sn-5Pb
at 820℃
+5
0
-5
-10
0
10
20
30
40
치수변화율(%)
합금원소첨가량(%)
Al
Si
Ni2Al3
NiAl
TiH
Fe10Al
Ni
Co
Mo
W

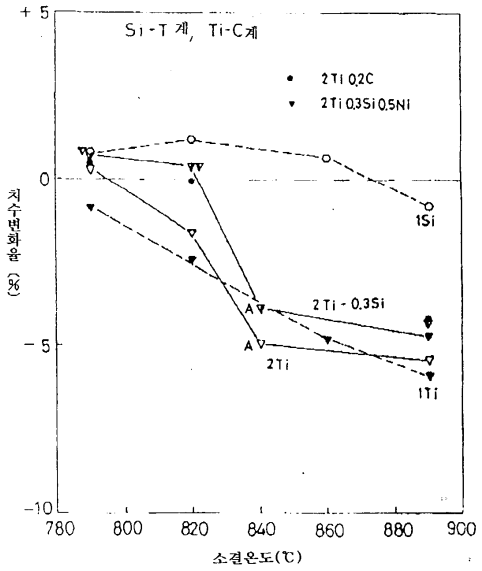
도면7


Cu-55n-25Cu20Sn-5Pb
1 Si
3 Ni2 Al3
3NiAl
0.5 Al
2 Ti
3Fe 10Al
1 NiAl
2 Ni
1Ti
2 Mo
+5
0
-5
-10
780
800
820
840
860
880
900
치수변화율 (%)
소결온도(℃)

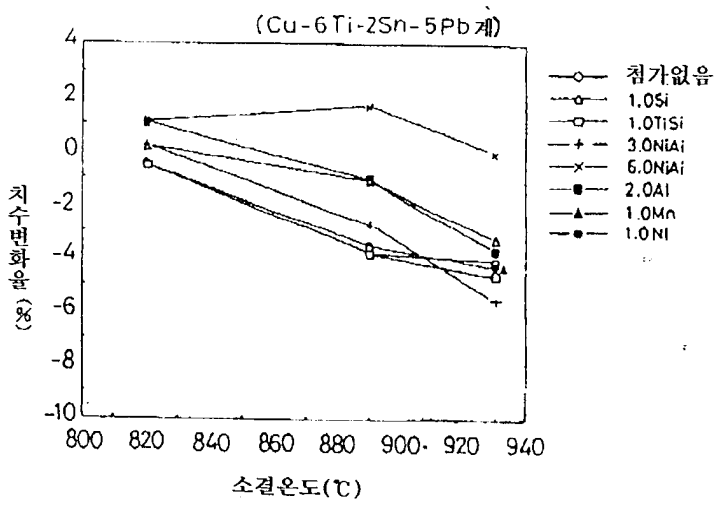
도면8


(Cu-10Sn-5Pb 계)
Al - Ti계 (Al-NiAl-Ni2Al3-Fe10Al-Ti 계)
3Ni2 Al3 - 1Ti
3NiAl
1 Si
1 NiAl
3Fe10Al - 0.5Ti
0.5Al - 1Ti
0.5Al - 2Ti
3NiAl - 1Ti
+5
0
-5
-10
780
800
820
840
860
880
900
소결온도(℃)

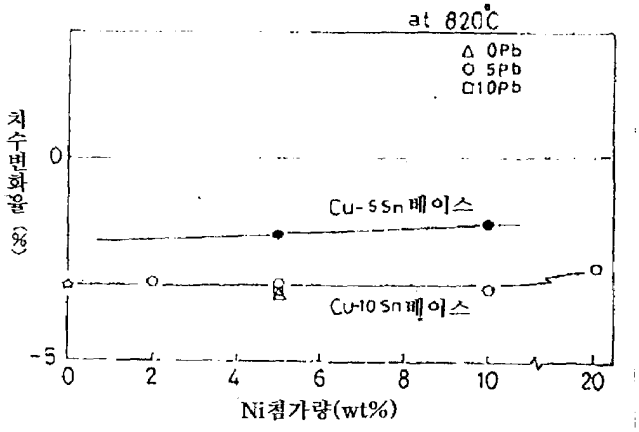
도면9


Si-T계, Ti-C계
2Ti 0.2C
2Ti 0.3Si 0.5Ni
1Si
2Ti - 0.3Si
2Ti
1Ti
치수변화율 (%)
+5
0
-5
-10
780
800
820
840
860
880
900
소결온도(℃)

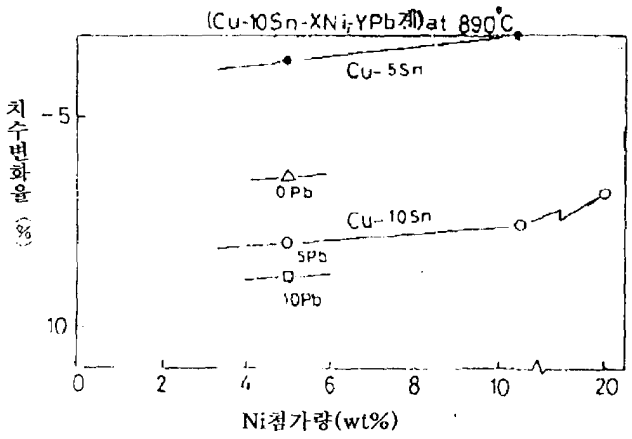
도면10


(Cu-6Ti-2Sn-5Pb계)
첨가없음
1.0Si
1.0TiSi
3.0NiAl
6.0NiAl
2.0Al
1.0Mn
1.0Ni
치수변화율 (%)
4
2
0
-2
-4
-6
-8
-10
800
820
840
860
880
900
920
940
소결온도(℃)

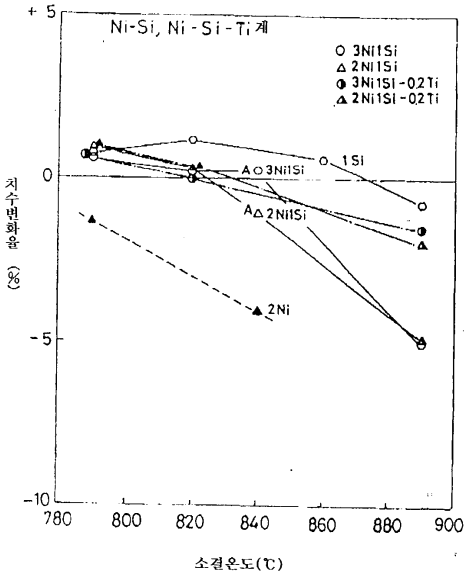
도면11a


at 820℃
△ 0Pb
○ 5Pb
□10Pb
치수변화율 (%)
0
-5
Cu-5Sn 베이스
Cu-10Sn 베이스
0
2
4
6
8
10
20
Ni첨가량(wt%)

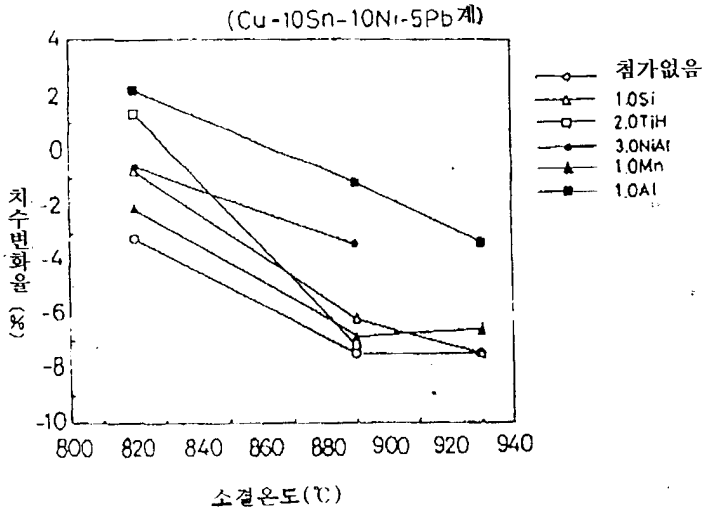
도면11b


(Cu-10Sn-XNi-YPb계)at 890℃
Cu-5Sn
치수변화율 (%)
-5
10
0Pb
Cu-10Sn
5Pb
10Pb
0
2
4
6
8
10
20
Ni첨가량(wt%)

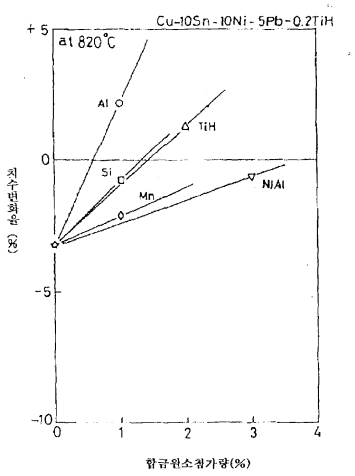
도면12


Ni-Si, Ni-Si-Ti계
○ 3Ni1Si
△ 2Ni1Si
◑ 3Ni1Si-02Ti
◭ 2Ni1Si-02Ti
1Si
3Ni1Si
2Ni1Si
2Ni
+5
0
-5
-10
780
800
820
840
860
880
900
치수변화율 (%)
소결온도(℃)

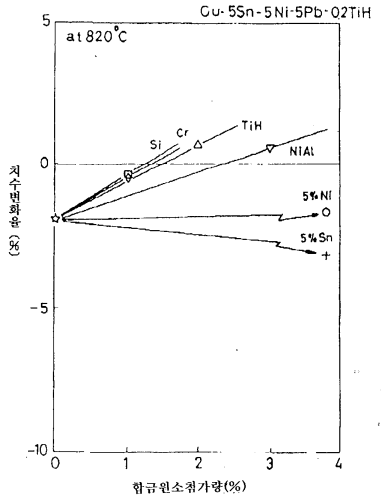
도면13


(Cu-10Sn-10Ni-5Pb계)
첨가없음
1.0Si
2.0TiH
3.0NiAl
1.0Mn
1.0Al
4
2
0
-2
-4
-6
-8
-10
800
820
840
860
880
900
920
940
치수변화율 (%)
소결온도(℃)

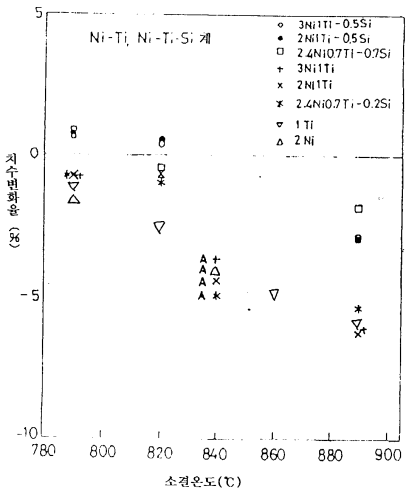
도면14



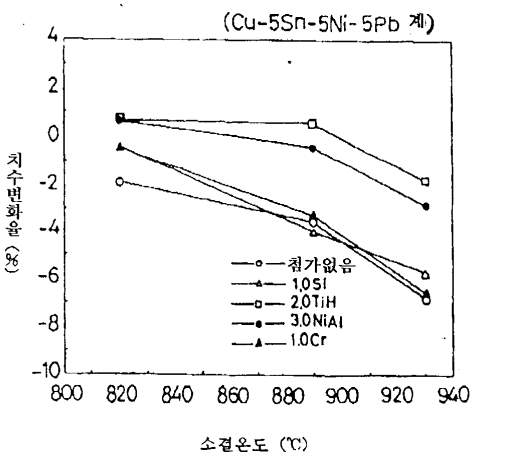
도면15



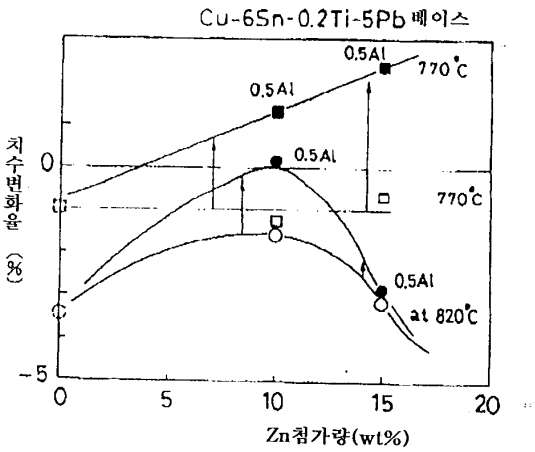
도면16



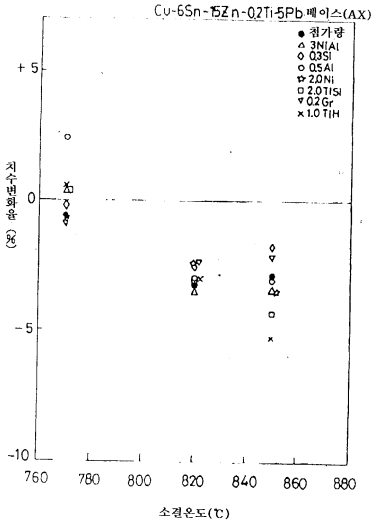
도면17


(Cu-5Sn-5Ni-5Pb 계)
치수변화율 (%)
4
2
0
-2
-4
-6
-8
-10
800
820
840
860
880
900
920
940
소결온도 (℃)
첨가없음
1.0Si
2.0TiH
3.0NiAl
1.0Cr

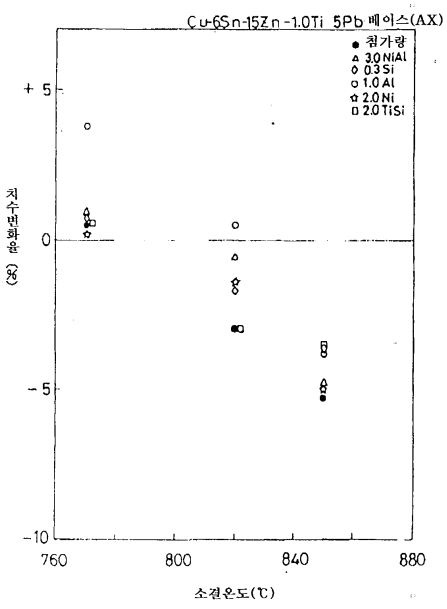
도면18


Cu-6Sn-0.2Ti-5Pb 베이스
치수변화율 (%)
0
-5
0
5
10
15
20
Zn첨가량(wt%)
0.5Al
770℃
0.5Al
0.5Al
770℃
0.5Al
at 820℃

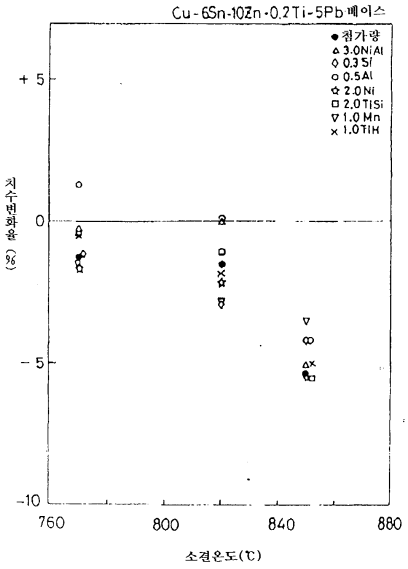
도면19


Cu-6Sn-15Zn-0.2Ti-5Pb 베이스(AX)
첨가량
3NiAl
0.3Si
0.5Al
2.0Ni
2.0TiSi
0.2Gr
1.0TiH
+5
0
-5
-10
760
780
800
820
840
860
880
치수변화율 (%)
소결온도(℃)

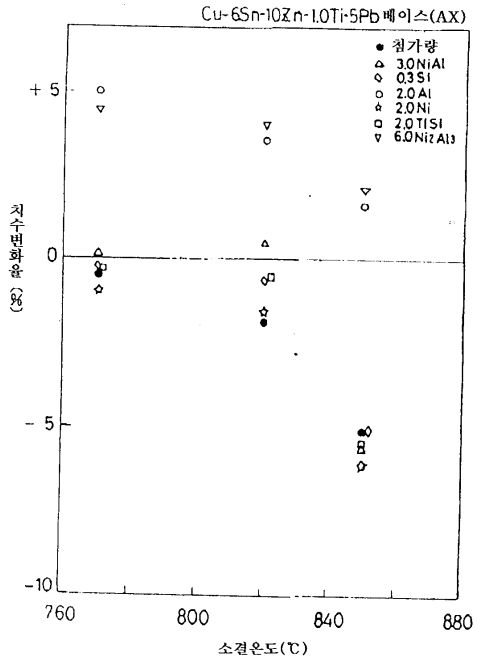
도면20


Cu-6Sn-15Zn-1.0Ti-5Pb 베이스(AX)
첨가량
3.0NiAl
0.3Si
1.0Al
2.0Ni
2.0TiSi
+5
0
-5
-10
760
800
840
880
치수변화율 (%)
소결온도(℃)

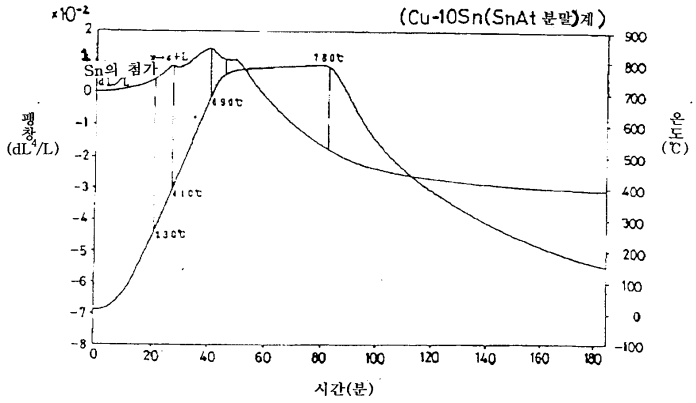
도면21


Cu-6Sn-10Zn-0.2Ti-5Pb 베이스
● 첨가량
△ 3.0NiAl
◇ 0.3 Si
○ 0.5 Al
☆ 2.0 Ni
□ 2.0 TiSi
▽ 1.0 Mn
× 1.0 TiH
+ 5
0
- 5
-10
760
800
840
880
치수변화율 (%)
소결온도(℃)

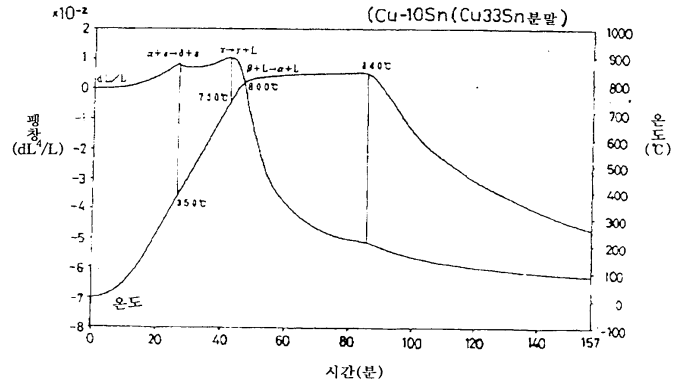
도면22


Cu-6Sn-10Zn-1.0Ti-5Pb 베이스(AX)
● 첨가량
△ 3.0NiAl
◇ 0.3 Si
○ 2.0 Al
☆ 2.0 Ni
□ 2.0 TiSi
▽ 6.0Ni2Al3
+ 5
0
- 5
-10
760
800
840
880
치수변화율 (%)
소결온도(℃)

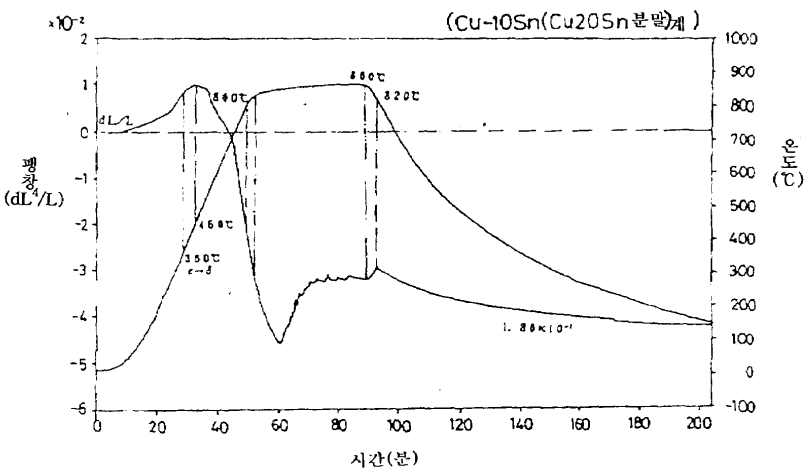
도면23


(Cu-10Sn(SnAt 분말)계)
Sn의 첨가
팽창 (dL⁴/L)
온도 (℃)
시간(분)

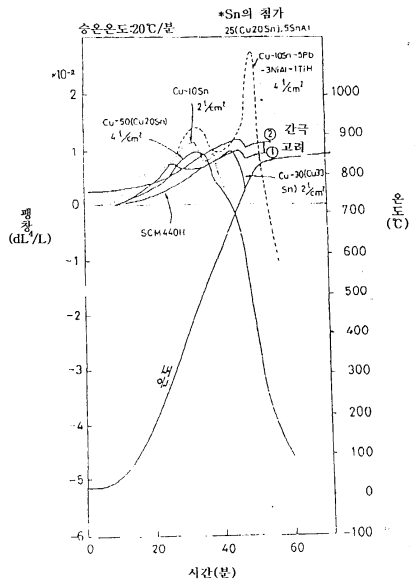
도면24


(Cu-10Sn(Cu33Sn분말)
팽창 (dL⁴/L)
온도 (℃)
시간(분)

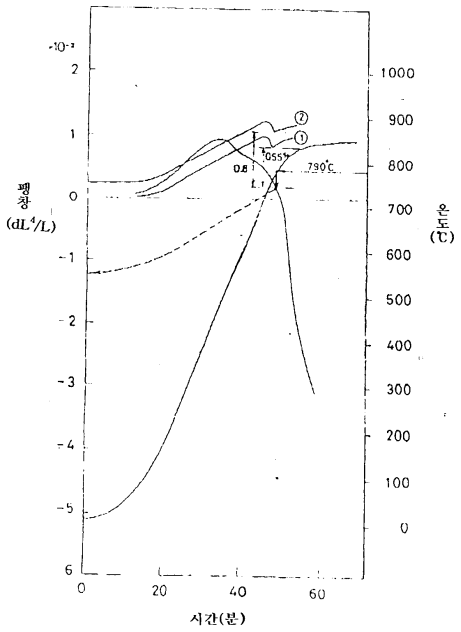
도면25


(Cu-10Sn(Cu20Sn분말)계)
×10⁻²
팽창 (dL⁴/L)
온도 (℃)
시간(분)
dL/L
860℃
820℃
460℃
350℃
1.86×10⁻¹

도면26


*Sn의 첨가
승온온도:20℃/분
25(Cu20Sn),5SnAl
Cu-10Sn-5Pb-3NiAl-1TiH 4 1/cm²
Cu-10Sn 2 1/cm²
Cu-50(Cu20Sn) 4 1/cm²
② 간극
① 고리
Cu-30(Cu20Sn) 2 1/cm²
SCM440H
온도
팽창 (dL⁴/L)
온도 (℃)
시간(분)

도면27



도면28

