



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0074200
(43) 공개일자 2020년06월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B23K 11/30 (2006.01) B22F 3/105 (2006.01)
B22F 7/06 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B23K 11/3009 (2013.01)
B22F 3/105 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-7015051
(22) 출원일자(국제) 2018년11월22일
심사청구일자 2020년05월26일
(85) 번역문제출일자 2020년05월26일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2018/043147
(87) 국제공개번호 WO 2019/107265
국제공개일자 2019년06월06일
(30) 우선권주장
JP-P-2017-227751 2017년11월28일 일본(JP)

(71) 출원인
엔지케이 인슐레이터 엘티디
일본 아이치켄 나고야시 미즈호쿠 스다쵸 2-56
(467-8530)
도호쿠 다이카쿠
일본 미야기켄 센다이시 아오바쿠 가타히라 2쵸메
1반 1고
(72) 발명자
무라마츠 나오키
일본 4678530 아이치켄 나고야시 미즈호쿠 스다쵸
2-56 엔지케이 인슐레이터 엘티디 나이
나카지마 다카나리
일본 4678530 아이치켄 나고야시 미즈호쿠 스다쵸
2-56 엔지케이 인슐레이터 엘티디 나이
고토 다카시
일본 9808577 미야기켄 센다이시 아오바쿠 가타
히라 2쵸메 1반 1고 도호쿠 다이카쿠 나이
(74) 대리인
김태홍, 김진희

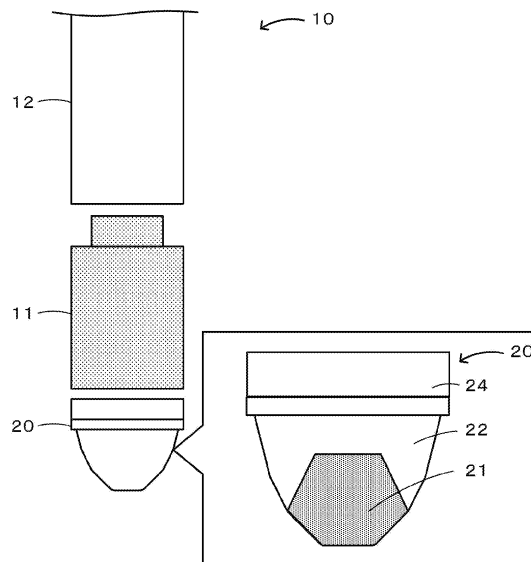
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 도전성 선단 부재 및 그 제조 방법

(57) 요약

도전성 선단 부재는, Cu 모상과 상기 Cu 모상 내에 분산되고 Cu-Zr계 화합물을 포함하는 제2 상을 포함하며, Cu-xZr(단, x는 Zr의 atomic%이며, $0.5 \leq x \leq 16.7$ 을 만족시킨다)의 합금 조성인 내주부와, 내주부의 외주측에 존재하고 Cu를 포함하는 금속이며 내주부에 비하여 도전성이 높은 외주부를 구비하고 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B22F 7/06 (2013.01)

B22F 2301/10 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

Cu 모상과 상기 Cu 모상 내에 분산되고 Cu-Zr계 화합물을 포함하는 제2 상을 포함하며, Cu-xZr(단, x는 Zr의 atomic%이며, $0.5 \leq x \leq 16.7$ 을 만족시킨다)의 합금 조성인 내주부와,

상기 내주부의 외주측에 존재하고 Cu를 포함하는 금속이며 상기 내주부에 비하여 도전성이 높은 외주부를 구비한 도전성 선단 부재.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 내주부는, 상기 Cu 모상과 상기 제2 상이 2개의 상으로 분리되어 있고, 상기 제2 상에는 상기 Cu-Zr계 화합물로서 Cu_5Zr 를 포함하는 것인 도전성 선단 부재.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 내주부와 상기 외주부의 사이는 확산층에 의해 밀착되어 있는 것인 도전성 선단 부재.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 내주부는, 하기 (1)~(4) 중 어느 하나 이상의 특징을 갖는 것인 도전성 선단 부재.

- (1) 단면시(斷面視)했을 때에 상기 제2 상의 평균 입경 D50이 $1 \mu\text{m} \sim 100 \mu\text{m}$ 의 범위이다.
- (2) 상기 제2 상은, 외각에 Cu-Zr계 화합물상을 가지며, 중심핵 부분에 상기 외각보다 Zr이 많은 Zr상을 포함하고 있다.
- (3) 상기 외각인 Cu-Zr계 화합물상은, 입자 최외주와 입자 중심 사이의 거리인 입자 반경의 40%~60%의 두께를 갖는다.
- (4) 상기 외각인 Cu-Zr계 화합물상의 경도는 비커스 경도 환산치로 $\text{MHv}585 \pm 100$ 이며, 상기 중심핵인 Zr상은 비커스 경도 환산치로 $\text{MHv}310 \pm 100$ 이다.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 외주부는, Cu 금속, CuW 합금, Al_2O_3 -Cu(알루미나 분산 구리), Cu-Cr계 합금, Cu-Cr-Zr계 합금 중 1 이상으로 형성되어 있고, 불가피적 성분을 포함해도 좋은 것인 도전성 선단 부재.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 내주부는, 중앙 영역이 상기 외주부로부터 돌출되어 형성되어 있는 것인 도전성 선단 부재.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 도전성 선단 부재는, 용접 전극의 아암부에 이용되는 부재이며, 칩 홀더에 접속된 생크에 유지되는 칩 전극인 것인 도전성 선단 부재.

청구항 8

내주부와 상기 내주부의 외주측에 존재하고 상기 내주부보다 도전율이 높은 외주부를 구비하는 도전성 선단 부재의 제조 방법으로서,

Cu를 포함하며 상기 내주부에 비하여 도전성이 높아지는 상기 외주부의 원료를 배치하고, Cu와 Cu-Zr 모합금의 분말 또는 Cu와 ZrH_2 의 분말의 어느 것에 의해 Cu-xZr(단, x는 Zr의 atomic%이며, $0.5 \leq x \leq 16.7$ 을 만족시킨다)의 합금 조성으로 한 상기 내주부의 원료 분말을 상기 외주부의 원료의 내주측에 배치하고, 공정점 온도보다 낮은 미리 정해진 온도 및 미리 정해진 압력의 범위로 가압 유지하고, 상기 원료 분말을 방전 플라즈마 소결하는 소결 공정

을 포함하는 도전성 선단 부재의 제조 방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 소결 공정에서는, Cu가 50 질량%의 Cu-Zr 모합금을 이용하는 것인 도전성 선단 부재의 제조 방법.

청구항 10

제8항 또는 제9항에 있어서, 상기 소결 공정에서는, 상기 원료를 흑연제 다이스 내에 삽입하고, 진공중에서 방전 플라즈마 소결하는 것인 도전성 선단 부재의 제조 방법.

청구항 11

제8항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 소결 공정에서는, 공정점 온도보다 $400^\circ\text{C} \sim 5^\circ\text{C}$ 낮은 상기 미리 정해진 온도에서 방전 플라즈마 소결하는 것인 도전성 선단 부재의 제조 방법.

청구항 12

제8항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 소결 공정에서는, 10 MPa 이상 60 MPa 이하의 범위의 상기 미리 정해진 압력으로 방전 플라즈마 소결하는 것인 도전성 선단 부재의 제조 방법.

청구항 13

제8항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 소결 공정에서는, 10분 이상 100분 이하의 범위의 유지 시간으로 방전 플라즈마 소결하는 것인 도전성 선단 부재의 제조 방법.

청구항 14

제8항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 소결 공정에서는, 상기 내주부의 중앙 영역이 상기 외주부로부터 돌출되어 형성되도록 상기 원료 분말을 배치하여 소결하는 것인 도전성 선단 부재의 제조 방법.

청구항 15

제8항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 용접 전극의 아암부에 이용되는 부재이며, 칩 홀더에 접속된 생크에 유지되는 칩 전극인 도전성 선단 부재를 제조하는 것인 도전성 선단 부재의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 명세서에서는 도전성 선단 부재 및 그 제조 방법을 개시한다.

배경 기술

[0002] 종래, 도전성 선단 부재로는, 피용접체인 강철이나 알루미늄 합금을 협지하여 가압한 상태로 단시간에 대전류를 흘리고 접촉 계면을 용융시켜 용접하는 용접용 전극에 이용되는 것이 알려져 있다. 이러한 용접용 전극으로는, 예컨대 대향하는 전극의 협지면의 중앙 영역에 주위보다 작은 열전도율을 갖는 전열 간섭부를 갖는 것이 제안되어 있다(예컨대, 특허문헌 1 참조). 또한, 생크의 선단에 텅스텐을 주성분으로 하는 강철로 형성한 칩 전극을 매설한 저항 용접용 전극이 제안되어 있다(예컨대, 특허문헌 2 참조). 이 용접용 전극에서는, 고장력을 갖는 도금 강판을 저항 용접할 수 있다고 하고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0003] (특허문헌 0001) 특허문헌 1 : 일본 특허 공개 제2009-220168호 공보
(특허문헌 0002) 특허문헌 2 : 일본 특허 공개 제2007-260686호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0004] 그러나, 특허문헌 1, 2에 기재된 칩 전극에서는, 전극 본체를 Cu나 Cu 합금 등으로 하고, 중앙 영역을 텅스텐으로 하기 때문에, 금속 종류가 상이하고, 소결 온도도 상이하다는 점에서, 제조시에 많은 공정을 요하는 경우가 있었다. 또한, 이들 칩 전극에서는, 금속 종류가 상이한 것으로 형성되기 때문에, 이들 사이에 계면이 생기는 경우가 있었다. 이와 같이, 제조 공정을 간략화할 수 있고, 부재 내에 계면 등을 생성시키지 않는 신규의 도전성 선단 부재가 요구되고 있었다.
- [0005] 본 명세서에서 개시하는 발명은, 이러한 과제를 감안하여 이루어진 것으로, 보다 양호한 도전성과 강도를 겸비하는 신규의 도전성 선단 부재 및 그 제조 방법을 제공하는 것을 주목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0006] 전술한 주목적을 달성하기 위해 예의 연구한 바, 본 발명자들은, 구리 금속을 통전체로 하고, 그 내주에 Cu-Zr계 화합물을 포함하는 합금을 강도의 구조체로 한 복합 부재로 하면, 보다 양호한 도전성과 강도를 겸비하는 신규의 도전성 선단 부재 및 그 제조 방법을 제공할 수 있는 것을 발견했다.
- [0007] 즉, 본 명세서에서 개시하는 도전성 선단 부재는,
- [0008] Cu 모상과 상기 Cu 모상 내에 분산되고 Cu-Zr계 화합물을 포함하는 제2 상을 포함하며, Cu-xZr(단, x는 Zr의 atomic%이며, $0.5 \leq x \leq 16.7$ 을 만족시킨다)의 합금 조성인 내주부와,
- [0009] 상기 내주부의 외주측에 존재하고 Cu를 포함하는 금속이며 상기 내주부에 비하여 도전성이 높은 외주부를 구비한 것이다.
- [0010] 또한, 본 명세서에서 개시하는 도전성 선단 부재의 제조 방법은,
- [0011] 내주부와 상기 내주부의 외주측에 존재하고 상기 내주부보다 도전율이 높은 외주부를 구비하는 도전성 선단 부재의 제조 방법으로서,
- [0012] Cu를 포함하며 상기 내주부에 비하여 도전성이 높아지는 상기 외주부의 원료를 배치하고, Cu와 Cu-Zr 모합금의 분말 또는 Cu와 ZrH_2 의 분말의 어느 것에 의해 Cu-xZr(단, x는 Zr의 atomic%이며, $0.5 \leq x \leq 16.7$ 을 만족시킨다)의 합금 조성으로 한 상기 내주부의 원료 분말을 상기 외주부의 원료의 내주측에 배치하고, 공정점 온도보다 낮은 소정 온도 및 소정 압력의 범위로 가압 유지하고, 상기 원료 분말을 방전 플라즈마 소결하는 소결 공정을 포함하는 것이다.

발명의 효과

- [0015] 본 명세서에서 개시하는 도전성 선단 부재 및 그 제조 방법에서는, 보다 양호한 도전성과 강도를 겸비하는 신규인 것을 제공할 수 있다. 그 이유는, 이하와 같이 추찰된다. 예컨대, 이 도전성 선단 부재는, 외주부가 도전성이 높은 Cu를 포함하는 금속으로 형성되고, 내주부가 고강도를 갖는 Cu 모상과 Cu-Zr계 화합물을 포함하는 제2 상을 포함하는 재료에 의해 형성되어 있고, 외주측에서 고도전성, 내주측에서 고강도, 고경도를 나타내는 것으로 추찰된다. 또한, 외주부와 내주부가 동계통의 Cu계의 재료로 이루어진다는 점에서, 이들 사이에 불필요한 계면 등이 생성되기 어렵기 때문에, 계면이 생성되는 것에 비해 문제가 생기기 어렵다. 또한, 이러한 도전성 선단 부재의 제조 방법에 있어서, 일반적으로 금속 분말은 그 원소에 따라 반응성이 풍부한 것이 있고, 예컨대 Zr 분말은 산소에 대한 반응성이 높아, 원료 분말로서 대기중에서 이용할 때에는 취급에 매우 주의를 요한다. 한편, Cu-Zr 모합금 분말(예컨대 Cu 50 질량% Zr 모합금)이나 ZrH_2 분말은, 비교적 안정적이어서 대기중에서도 취급하

기 쉽다. 그리고, 이들 원료 분체를 이용하여 방전 플라즈마 소결한다고 하는 비교적 간편한 처리로, Cu-Zr 계 화합물을 포함하는 내주부를 제작할 수 있다. 또한, 외주부, 내주부 모두 Cu계의 재료이기 때문에, 소결 온도에 큰 차이가 없어, 방전 플라즈마 소결(SPS)에 의해 1회의 소결로 목적물을 얻을 수 있는 메리트가 있다.

도면의 간단한 설명

- [0016] 도 1은 칩 전극(20)을 구비하는 용접 아암(10)의 일례를 나타내는 설명도.
 도 2는 다른 칩 전극(20B, 20C)의 설명도.
 도 3은 실험예 1-3, 3-3, 4-3의 원료 분체의 SEM 이미지.
 도 4는 실험예 1-3, 3-3, 4-3의 원료 분체의 X선 회절 측정 결과.
 도 5는 실험예 1~4의 단면의 SEM-BE 이미지.
 도 6은 실험예 1~4의 구리 합금의 도전율 측정 결과.
 도 7은 실시예 1의 도전성 선단 부재의 사진.
 도 8은 실시예 1의 외주부와 내주부의 경계 부분의 단면의 SEM 사진.
 도 9는 실시예 1의 경계 부분의 확대 SEM 사진 및 원소 분석 결과.
 도 10은 실시예 2의 도전성 선단 부재의 사진.
 도 11은 실시예 2의 경계 부분의 확대 SEM 사진 및 원소 분석 결과.
 도 12는 실시예 5의 외주부와 내주부의 경계 부분의 단면의 SEM 사진.
 도 13은 실시예 5의 경계 부분의 확대 SEM 사진 및 원소 분석 결과.
 도 14는 실시예 6의 외주부와 내주부의 경계 부분의 단면의 SEM 사진.
 도 15는 실시예 6의 경계 부분의 확대 SEM 사진 및 원소 분석 결과.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0017] 본 명세서에서 개시하는 도전성 선단 부재를 도면을 이용하여 설명한다. 도 1은, 본 실시형태의 도전성 선단 부재의 일례인 칩 전극(20)을 구비하는 용접 아암(10)의 일례를 나타내는 설명도이다. 이 용접 아암(10)은, 예컨대 강판이나 알루미늄 합금판 등의 피용접물을 용접하는 것이며, 예컨대 스폿 용접에 이용되는 것으로 해도 좋다. 이 용접 아암(10)은, 피용접물에 접촉하여 이것을 용해하는 칩 전극(20)과, 용접 로봇의 베이스부에 배치되어 급전을 받는 홀더(12)와, 칩 전극(20)과 홀더(12) 사이에 개재되어 칩 전극(20)에 전력을 공급하고 이것을 유지하는 생크(11)를 구비한다.
- [0018] 생크(11)는, 고도전성이나 고강도, 고경도 등이 요구되는 부재이다. 생크(11)에는, 칩 전극(20)이 접속되는 도시하지 않은 접속부와, 홀더(12)에 장착되는 도시하지 않은 장착부가 형성되어 있다. 이 생크(11)는, 예컨대 Cu-Be-Co계 합금 등으로 형성되는 것으로 해도 좋다. 이 생크(11)는, 수냉용의 배관 등의 냉매 유로인 내부 공간이 형성된 중공 형상으로 해도 좋다. 홀더(12)는, 고방열성, 고강도, 고경도 등이 요구되는 부재이며, 예컨대 Cu-Ni-Be계 합금에 의해 구성되는 것으로 해도 좋다.
- [0019] 칩 전극(20)은, 도전성이나 고열 안정성, 경도가 요구되는 부재이다. 이 칩 전극(20)은, 내주부(21)와, 외주부(22)와, 접속부(24)를 구비하고 있다. 이 칩 전극(20)의 접속부(24)(소켓)는 고경도가 요구되며, 예컨대 Cu-Be-Co계 합금으로 구성되는 것으로 해도 좋다.
- [0020] 내주부(21)는, 외주부(22)에 비하여 경도나 기계적 강도(인장 강도 등)가 보다 높은 부분인 것으로 해도 좋다. 내주부(21)는, Cu 모상과 이 Cu 모상 내에 분산되고 Cu-Zr계 화합물을 포함하는 제2 상을 포함하며, Cu-xZr(단, x는 Zr의 atomic%이며, $0.5 \leq x \leq 16.7$ 을 만족시킨다)의 합금 조성이다. 이 내주부(21)는, 도전성을 가지면서 기계적 강도가 높은 부분이다. 이 내주부(21)는, Cu 모상과 제2 상이 2개의 상으로 분리되어 있고, 제2 상에는 Cu-Zr계 화합물로서 Cu_5Zr 를 포함하는 것으로 해도 좋다. 또, 이 내주부(21)에도 불가피적 성분이 포함되는 것으로 해도 좋다. 이 내주부(21)는, 표 1에 나타내는 조성을, Zr를 0.5 at% 이상 16.7 at% 이하 함유할 때까지 희석한 경우의 조성으로 해도 좋다. Cu_5Zr 는, 비커스 경도 환산치로 $\text{MHv}585 \pm 100$ 이다. 내주부(21)는, Cu-xZr의

합금 조성에 있어서, x 가 1.0 이상인 것이 바람직하고, 3.0 이상인 것이 보다 바람직하고, 5.0 이상인 것이 더욱 바람직하다. x 가 커지는, 즉 Zr가 증가하면, 기계적 강도나 경도 등이 보다 향상되기 때문에 바람직하다. 이 x 는, 15.2 이하인 것으로 해도 좋고, 8.6 이하인 것으로 해도 좋다. 이 내주부(21)는, 하기 (1)~(4) 중 어느 하나 이상의 특징을 갖는 것이 바람직하다.

(1) 단면시(斷面視)했을 때에 제2 상의 평균 입경 D50이 $1\ \mu\text{m}\sim 100\ \mu\text{m}$ 의 범위이다.

(2) 제2 상은, 외각에 Cu-Zr계 화합물상을 가지며, 중심핵 부분에 외각보다 Zr이 많은 Zr상을 포함하고 있다.

(3) 외각인 Cu-Zr계 화합물상은, 입자 최외주와 입자 중심 사이의 거리인 입자 반경의 40%~60%의 두께를 갖는다.

(4) 외각인 Cu-Zr계 화합물상의 경도는 비커스 경도 환산치로 $\text{MHv}585\pm 100$ 이며, 중심핵인 Zr상은 비커스 경도 환산치로 $\text{MHv}310\pm 100$ 이다.

표 1

성분	함유량(질량%)
Zr	47.0-49.9
Be	<0.01
Mg	<0.1
Al	<0.01
Si	<0.03
P	<0.01
Ti	<0.1
Cr	<0.1
Mn	<0.1
Fe	<0.05
Co	<0.1
Ni	<0.1
Zn	<0.1
Sn	<0.01
Pb	<0.1
Nb	<0.1
Hf	<0.5
sub-total	<0.7
Cu	bal.

Cu 모상은 Cu를 포함하는 상이며, 예컨대 α -Cu를 포함하는 상으로 해도 좋다. 이 Cu상에 의해 도전율을 높게 할 수 있고, 나아가 가공성을 더욱 높일 수 있다. 이 Cu상은 공정상을 포함하지 않는다. 여기서, 공정상이란, 예컨대 Cu와 Cu-Zr계 화합물을 포함하는 상을 말하는 것으로 한다. 제2 상의 평균 입경 D50은 이하와 같이 구하는 것으로 한다. 우선, 주사형 전자 현미경(SEM)을 이용하여 시료 단면의 100배~500배의 영역의 반사 전자 이미지를 관찰하고, 거기에 포함되는 입자의 내접원의 직경을 구하여, 이것을 이 입자의 직경으로 한다. 그리고, 그 시야 범위에 존재하는 모든 입자의 입경을 구한다. 이것을 복수 시야(예컨대 5시야)에 관해 행하고, 얻어진 입경으로부터 누적 분포를 구하여, 그 메디안 직경을 평균 입경 D50으로 한다. 이 내주부(21)에 있어서, Cu-Zr계 화합물상은 Cu_5Zr 를 포함하는 것이 바람직하다. Cu-Zr계 화합물상은, 단상으로 해도 좋고, 2종 이상의 Cu-Zr계 화합물을 포함하는 상으로 해도 좋다. 예컨대, $\text{Cu}_{51}\text{Zr}_{14}$ 상 단상이나 Cu_9Zr_2 상 단상, Cu_5Zr 상 단상, Cu_8Zr_3 상 단상이어도 좋고, Cu_5Zr 상을 주상(主相)으로 하고 다른 Cu-Zr계 화합물($\text{Cu}_{51}\text{Zr}_{14}$ 나 Cu_9Zr_2 , Cu_8Zr_3)을 부상(副相)으로 하는 것으로 해도 좋고, Cu_9Zr_2 상을 주상으로 하고 다른 Cu-Zr계 화합물($\text{Cu}_{51}\text{Zr}_{14}$ 나 Cu_5Zr , Cu_8Zr_3)을 부상으로 하는 것으로 해도 좋다. 또, 주상이란, Cu-Zr계 화합물상 중 가장 존재 비율(체적비 또는 관찰 영역에서의 면적비)이 많은 상을 말하고, 부상이란, Cu-Zr계 화합물상 중 주상 이외의 상을 말하는 것으로 한다. 이 Cu-Zr계 화합물상은, 예컨대 영률이나 경도가 높다는 점에서, 이 Cu-Zr계 화합물상의 존재에 의해 칩 전극(20)의 기계적 강도를 보다 높일 수 있다. 내주부(21)에 있어서, 제2 상에 포함되는 Zr상은, 예컨대 Zr가 90 at% 이상인 것으로 해도 좋고, 92 at% 이상인 것으로 해도 좋고, 94 at% 이상인 것으로 해도 좋다. 또한, 제2 상은 최외

각에 산화막이 형성되어 있는 것으로 해도 좋다. 이 산화막의 존재에 의해, 제2 상 중에 Cu가 확산되는 것이 억제될 가능성이 있다. 또한, 제2 상의 중심핵에는, 다수의 잘록한 미립자가 쌍정을 형성하고 있는 것으로 해도 좋다. 이 미립자는 Zr상이며, 잘록함 내에 형성되어 있는 것이 Cu-Zr계 화합물상인 것으로 해도 좋다. 이러한 구조를 가지면, 예컨대 도전성을 더욱 높이고, 기계적 강도를 더욱 높일 수 있다고 추측된다. 이 내주부(21)는, 구리 분말과 Cu-Zr 모합금, 또는 구리 분말과 ZrH_2 분말이 방전 플라즈마 소결되어 형성되어 있는 것으로 해도 좋다. 방전 플라즈마 소결에 관해서는, 자세하게는 후술한다. 아공정 조성이란, 예컨대 Zr를 0.5 at% 이상 8.6 at% 이하 함유하고, 나머지를 Cu로 하는 조성으로 해도 좋다.

[0027] 내주부(21)는, 도전성이 있는 것이 바람직하고, 예컨대 20%IACS 이상인 것이 바람직하고, 30%IACS 이상인 것이 보다 바람직하고, 40%IACS 이상인 것이 더욱 바람직하다. 이들은, 내주부(21)의 크기나 형상, 전류 집중 정도 등의 설계에 의해 결정되는 것이 바람직하다. 또한, 이 내주부(21)에 있어서, 제2 상의 Cu-Zr계 화합물의 비커스 경도 환산치가 300 MHv 이상인 것이 바람직하고, 500 MHv 이상인 것이 보다 바람직하고, 600 MHv 이상인 것이 더욱 바람직하다. 또한, 내주부(21)는, 외주부(22)와의 반경비(전체 반경 중 차지하는 길이 비율)가 1:1~3:1인 것으로 해도 좋다. 또한, 내주부(21)와 외주부(22)는, 소결시의 Cu의 확산에 의해 접합되어 있는 것으로 해도 좋다.

[0028] 외주부(22)는, 내주부(21)의 외주측에 존재하며 내주부에 비하여 도전성이 높은 부분이다. 이 외주부(22)는, Cu를 포함하는 금속으로 형성되어 있다. Cu를 포함하는 금속은, 예컨대 Cu 금속이나, CuW, Al_2O_3 -Cu(알루미나 분산 구리), Cu-Cr계 합금, Cu-Cr-Zr계 합금 등으로 해도 좋고, 그 중 Cu인 것이 바람직하다. 이 외주부(22)에는, 불가피적 성분(예컨대 미량의 산소 등)이 포함되어어도 좋다. 산소의 함유량은, 예컨대 700 ppm 이하인 것이 바람직하고, 200 ppm~700 ppm인 것으로 해도 좋다. 불가피적 성분으로는, 예컨대 Be, Mg, Al, Si, P, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Sn, Pb, Nb, Hf 등을 들 수 있다(표 1 참조). 이 불가피적 성분은, 전체의 0.01 질량% 이하의 범위로 포함되는 것으로 해도 좋다. 이 외주부(22)는, 도전율이 높을수록 바람직하고, 60%IACS 이상인 것이 바람직하고, 70%IACS 이상인 것이 보다 바람직하고, 80%IACS 이상인 것이 더욱 바람직하다. 또, 도전율은, JIS-H0505에 준하여 구리 합금의 체적 저항을 측정하고, 소둔한 순구리의 저항치($0.017241 \mu\Omega m$)와의 비를 계산하여 도전율(%IACS)로 환산하는 것으로 한다. 또한, 이 외주부(22)는, 비커스 경도 환산치로 50~80 MHv 정도인 것으로 해도 좋다. 외주부(22)는, 내주부(21)에 비하여 열전도도가 높은 것으로 해도 좋다. 또한, 외주부(22)는, 외형이 원기둥형, 타원기둥형, 다각형(직사각형, 육각형 등을 포함)기둥형 등의 형상이어도 좋다. 또한, 내주부(21)는, 칩 전극(20)의 중심에 있어도 좋고, 중심으로부터 어긋난 위치에 있어도 좋다.

[0029] 칩 전극(20)에 있어서, 내주부와 외주부의 사이는 확산층에 의해 밀착되어 있는 것이 바람직하다. 또한, 칩 전극(20)에 있어서, 내주부와 외주부 사이에는, 양자간의 결정 구조가 상이하고, 전류의 흐름을 차단하는 반응층과 같은 계면이 존재하지 않는 것이 보다 바람직하다. 여기서, 확산층이란, 예컨대 내주부와 외주부 사이에 존재하는 층이며, Cu 화합물상의 비율이 Cu상에 대하여 내주부측으로부터 외주부측으로 감소하는 경향으로 경사져 있는 층을 말하는 것으로 한다.

[0030] 칩 전극(20)의 형상은, 특별히 한정되지 않지만, 예컨대 원기둥형, 타원기둥상, 다각형(직사각형, 육각형 등을 포함)기둥형 등의 외형을 갖는 것으로 해도 좋다. 칩 전극(20)은, 용도 등에 맞춰 임의의 형상으로 할 수 있다. 칩 전극(20)은, 도 1에 나타난 바와 같이, 내주부(21)의 중앙 영역이 외주부(22)로부터 선단측으로 돌출되어 형성되어 있는 것으로 해도 좋다. 또한, 도 2의 칩 전극(20B)에 나타난 바와 같이, 그 선단이 내주부(21)와 외주부(22)의 평면으로 형성되어 있는 것으로 해도 좋다. 또한, 칩 전극(20B)에 나타난 바와 같이, 내주부(21)가 접속부(24)까지 관통한 형상을 갖고 있어도 좋다. 또한, 도 2의 칩 전극(20C)에 나타난 바와 같이, 내주부(21)는, 외주부(22)의 내부에 단차를 갖는 형상으로 해도 좋다. 혹은, 칩 전극(20)은, 내주부(21)와 외주부(22) 사이에 이들의 중간 성질을 나타내는 중간부를 마련하여, 중심으로부터 외주 방향으로, 단단적 혹은 그라데이션적으로 도전율이나 기계적 강도, 경도 등을 경사화하는 것으로 해도 좋다.

[0031] 다음으로, 본 실시형태의 도전성 선단 부재의 제조 방법에 관해 설명한다. 이 제조 방법은, 내주부와, 내주부의 외주측에 존재하고 내주부보다 도전율이 높은 외주부를 구비하는 도전성 선단 부재를 제조하는 방법이다. 이 제조 방법은, (a) 원료의 혼합 분말을 얻는 분말화 공정과, (b) 원료 분말을 이용하여 방전 플라즈마 소결(SPS : Spark Plasma Sintering)하는 소결 공정을 포함하는 것으로 해도 좋다. 또, 분말을 별도로 준비하여 분말화 공정을 생략해도 좋다.

[0032] (a) 분말화 공정

[0033] 이 공정에서는, 구리 분말과 Cu-Zr 모합금을, 또는 구리 분말과 ZrH₂ 분말을, Cu-xZr(단, x는 Zr의 atomic%(이하 at%로 한다)이며, $0.5 \leq x \leq 16.7$ 을 만족시킨다)의 합금 조성으로 칭량하고, 평균 입경 D50이 1 μm 이상 500 μm 이하의 범위가 될 때까지 불활성 분위기 중에서 분쇄 혼합하여 혼합 분말을 얻는다. 이 공정에서는, Cu-xZr($0.5 \text{ at}\% \leq x \leq 16.7 \text{ at}\%$)의 합금 조성으로 원료(구리 분말 및 Cu-Zr 모합금, 또는 구리 분말 및 ZrH₂ 분말)을 칭량하는 것으로 해도 좋다. 혼합 분말은, 아공정 조성($0.5 \text{ at}\% \leq x < 8.6 \text{ at}\%$), 공정 조성($x = 8.6 \text{ at}\%$) 및 과공정 조성($8.6 \text{ at}\% < x \leq 16.7$) 중의 어느 조성이 되도록 배합하면 된다. 구리 분말은, 예컨대 평균 입경이 180 μm 이하인 것이 바람직하고, 75 μm 이하인 것이 보다 바람직하고, 5 μm 이하인 것이 더욱 바람직하다. 이 평균 입경은, 레이저 회절식 입도 분포 측정 장치를 이용하여 측정하는 D50 입자 직경으로 한다. 또한, 구리 분말은, 구리와 불가피적 성분으로 이루어진 것이 바람직하고, 무산소구리(JIS C1020)가 보다 바람직하다. 불가피적 성분으로는, 예컨대 Be, Mg, Al, Si, P, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Sn, Pb, Nb, Hf 등을 들 수 있다. 이 불가피적 성분은, 전체의 0.01 질량% 이하의 범위로 포함되는 것으로 해도 좋다. 이 공정에서는, Zr의 원료로서, Cu가 50 질량%의 Cu-Zr 모합금을 이용하는 것이 바람직하다. 이 Cu-Zr 합금은, 비교적 화학적으로 안정적이며, 작업하기 쉬워 바람직하다. Cu-Zr 모합금은, 잉곳이나 금속편으로 해도 좋지만, 보다 미세한 금속 입자인 것이 분쇄 혼합이 용이해져 바람직하다. Cu-Zr 합금은, 예컨대 평균 입경이 250 μm 이하인 것이 바람직하고, 20 μm 이하인 것이 보다 바람직하다. 또한, 이 공정에서는, Zr의 원료로서, 공정 ZrH₂ 분말을 이용하는 것이 바람직하다. 이 ZrH₂ 분말은, 비교적 화학적으로 안정적이며, 대기중에서 작업하기 쉬워 바람직하다. ZrH₂ 분말은, 예컨대 평균 입경이 10 μm 이하인 것이 바람직하고, 5 μm 이하인 것이 바람직하다.

[0034] 이 공정에서는, Cu-xZr($0.5 \text{ at}\% \leq x \leq 16.7 \text{ at}\%$)의 합금 조성으로 혼합하지만, 예컨대 $8.6 \text{ at}\% \leq x \leq 16.7 \text{ at}\%$ 의 범위나, $8.6 \text{ at}\% \leq x \leq 15.2 \text{ at}\%$ 의 범위, $15.2 \text{ at}\% \leq x \leq 16.7 \text{ at}\%$ 의 범위, $5.0 \text{ at}\% \leq x \leq 8.6 \text{ at}\%$ 의 범위로 해도 좋다. Zr의 함유량이 많으면 기계적 강도가 증가하는 경향이 된다. 또한 합금 조성은 $0.5 \text{ at}\% \leq x \leq 5.0 \text{ at}\%$ 의 범위로 해도 좋다. Cu의 함유량이 많으면 도전성이 증가하는 경향이 된다. 즉, 이 공정에서는, Cu_{1-x}Zr_x($0.005 \leq X \leq 0.167$)의 합금 조성으로 혼합하지만, 예컨대 $0.05 \leq X \leq 0.086$ 의 범위로 해도 좋다. 또한 합금 조성은 $0.05 \leq X \leq 0.167$ 의 범위로 해도 좋다. 이 공정에서는, 구리 분말과, Cu-Zr 모합금 또는 ZrH₂ 분말과, 분쇄 매체를 밀폐 용기 내에 밀폐한 상태로 혼합 분쇄하는 것으로 해도 좋다. 이 공정에서는, 예컨대 불밀에 의해 혼합 분쇄하는 것이 바람직하다. 분쇄 매체는, 마노(SiO₂), 알루미나(Al₂O₃), 질화규소(SiC), 지르코니아(ZrO₂), 스테인레스(Fe-Cr-Ni), 크롬강(Fe-Cr), 초경합금(WC-Co) 등이 있고, 특별히 한정되지 않지만, 고경도·비중·이물질 혼입을 방지하는 관점에서, Zr 불인 것이 바람직하다. 또한, 밀폐 용기 내는, 예컨대 질소, He, Ar 등 불활성 분위기로 한다. 혼합 분쇄의 처리 시간은, 평균 입경 D50이 1 μm 이상 500 μm 이하의 범위가 되도록 경험적으로 정하는 것으로 해도 좋다. 이 처리 시간은, 예컨대 12시간 이상으로 해도 좋고, 24시간 이상으로 해도 좋다. 또한, 혼합 분말은, 평균 입경 D50이 100 μm 이하의 범위가 바람직하고, 50 μm 이하의 범위가 보다 바람직하고, 20 μm 이하의 범위가 더욱 바람직하다. 혼합 분쇄한 후의 혼합 분말은, 입경이 작을수록 균일한 구리 합금이 얻어지기 때문에 바람직하다. 분쇄 혼합하여 얻어진 혼합 분말은, 예컨대 Cu 분말이나 Zr 분말을 포함하는 것으로 해도 좋고, Cu-Zr 합금 분말을 포함하는 것으로 해도 좋다. 분쇄 혼합하여 얻어진 혼합 분말은, 예컨대 분쇄 혼합의 과정에서 적어도 일부가 합금화해도 좋다.

[0035] (b) 소결 공정

[0036] 이 공정에서는, 외주부의 원료를 배치하고, 그 내주측에 내주부의 혼합 분말 원료를 배치하고, 공정점 온도보다 낮은 소정 온도 및 소정 압력의 범위로 가압 유지하고, 혼합 분말을 방전 플라즈마 소결한다. 또한, 내주부와 외주부 사이에 그 중간 특성을 갖는 중간부의 원료를 배치하여 이것도 소결하는 것으로 해도 좋다. 이 공정(b)에서는, 원료를 흑연제 다이스 내에 삽입하고, 진공중에서 방전 플라즈마 소결하는 것으로 해도 좋다. 외주부의 원료는, 분말로 해도 좋고, 성형체(관상체)로 해도 좋고, 소결체로 해도 좋지만, 분말인 것이 바람직하다. 내주부의 분말과 함께 소결할 수 있기 때문이다. 이 외주부의 원료는, Cu 금속이나, CuW, Al₂O₃-Cu(알루미나 분산 구리), Cu-Cr계 합금, Cu-Cr-Zr계 합금 등의 분말로 해도 좋다. 내주부와 외주부가 분말인 경우, 예컨대 내주부의 형상의 구획 내부에 내주부의 분말을 충전하고, 그 구획 외측에 외주부의 원료 분말을 충전하고, 이 구획을 제거한 후 SPS 소결 처리하는 것으로 해도 좋다. 내주부의 원료는, 분말화 공정에서 얻어진 Cu-xZr($0.5 \text{ at}\% \leq x \leq 16.7 \text{ at}\%$)의 합금 조성의 분말을 이용한다. 또한, 이 공정에서는, 내주부의 중앙 영역이 외주부로부터 돌출되어 형성되도록 원료 분말을 배치하여 소결하는 것으로 해도 좋다. 이렇게 하면, 도 1에 나타내는 선단이 돌출된 형상의 칩 전극(20)을 얻을 수 있다.

- [0037] 소결시의 진공 조건은, 예컨대 200 Pa 이하로 해도 좋고, 100 Pa 이하로 해도 좋고, 1 Pa 이하로 해도 좋다. 또한, 이 공정에서는, 공정점 온도보다 400℃~5℃ 낮은 온도(예컨대 600℃~950℃)에서 방전 플라즈마 소결하는 것으로 해도 좋고, 공정점 온도보다 272℃~12℃ 낮은 온도에서 방전 플라즈마 소결하는 것으로 해도 좋다. 또한, 방전 플라즈마 소결은, 0.9 Tm℃ 이하의 온도(Tm(℃)는 합금 분말의 용점)가 되도록 행하는 것으로 해도 좋다. 원료에 대한 가압 조건은, 10 MPa 이상 100 MPa 이하의 범위로 해도 좋고, 60 MPa 이하의 범위로 해도 좋다. 이렇게 하면, 치밀한 구리 합금을 얻을 수 있다. 또한, 가압 유지 시간은, 5분 이상이 바람직하고, 10분 이상이 보다 바람직하고, 15분 이상이 더욱 바람직하다. 또한, 가압 유지 시간은 100분 이하의 범위가 바람직하다. 방전 플라즈마조건으로는, 예컨대 다이스와 베이스판 사이에서 500 A 이상 5000 A 이하의 범위의 직류 전류를 흘리는 것이 바람직하다.
- [0038] 이상 상세히 설명한 본 실시형태의 도전성 선단 부재[칩 전극(20)] 및 그 제조 방법에 의하면, 보다 양호한 도전성과 강도를 겸비하는 신규인 것을 제공할 수 있다. 그 이유는 이하와 같이 추찰된다. 예컨대, 이 도전성 선단 부재는, 외주부가 도전성이 높은 Cu를 포함하는 금속으로 형성되고, 내주부가 고강도를 갖는 Cu 모상과 Cu-Zr계 화합물을 포함하는 제2 상을 포함하는 재료에 의해 형성되어 있고, 외주측에서 고도전성, 내주측에서 고강도, 고경도를 나타내는 것으로 추찰된다. 또한, 외주부와 내주부가 동계통의 Cu계 재료로 이루어진다는 점에서, 이들 사이에 불필요한 계면 등이 생성되기 어렵기 때문에, 계면이 생성되는 것에 비하여 문제가 생기기 어렵다. 또한, 이러한 도전성 선단 부재의 제조 방법에 있어서, 일반적으로, 금속 분말은 그 원소에 따라 반응성이 풍부한 것이 있고, 예컨대 Zr 분말은 산소에 대한 반응성이 높아, 원료 분말로서 대기중에서 이용할 때에는 취급에 매우 주의를 요한다. 한편, Cu-Zr 모합금 분말(예컨대 Cu 50 질량% Zr 모합금)이나 ZrH₂ 분말은, 비교적 안정적이며 대기중에서도 취급하기 쉽다. 그리고, 이들 원료 분체를 이용하여 방전 플라즈마 소결한다고 하는 비교적 간편한 처리로 Cu-Zr계 화합물을 포함하는 내주부를 제작할 수 있다. 또한, 외주부, 내주부 모두 Cu계 재료이기 때문에, 소결 온도에 큰 차이가 없고, 방전 플라즈마 소결(SPS)에 의해 1회의 소결로 목적물을 얻을 수 있는 메리트가 있다.
- [0039] 또한, 본 개시의 도전성 선단 부재 및 그 제조 방법은, 전술한 실시형태에 전혀 한정되지 않으며, 본 개시의 기술적 범위에 속하는 한 여러가지 양태로 실시할 수 있는 것은 물론이다.
- [0040] 예컨대, 전술한 실시형태에서는, 도전성 지지 부재로서의 생크(11)는, Cu-Ni-Be계 합금에 의해 구성되는 것으로 했지만, 특별히 이것에 한정되는 것은 아니며, 예컨대 칩 전극의 내주부와 동일한 외주부를 구비하고, 칩 전극의 외주부와 동일한 내주부를 구비하는 것으로 해도 좋다. 구체적으로는, 도전성 지지 부재는, Cu 모상과 Cu 모상 내에 분산되고 Cu-Zr계 화합물을 포함하는 제2 상을 포함하며 Cu-xZr(단, x는 Zr의 atomic%이며, 0.5≤x≤16.7을 만족시킨다)의 합금 조성인 외주부와, 외주부의 내주측에 존재하고 Cu를 포함하는 금속이며 외주부에 비하여 도전성이 높은 내주부를 구비하는 것으로 해도 좋다. 이렇게 하면, 칩 전극과 생크를 동일한 재료로 구성할 수 있다.
- [0041] **실시예**
- [0042] 이하에서는, 도전성 선단 부재를 구체적으로 제조한 예를 실시예로서 설명한다. 우선, 처음에, 내주부의 Cu-Zr계 재료의 특성에 관해 검토한 내용을 실험예로서 설명한다. 또, 실험예 3-1~3-3, 4-1~4-3이 실시예에 상당하고, 실험예 1-1~1-3, 2-1~2-3은 참고예에 상당한다.
- [0043] [실험예 1(1-1~1-3)]
- [0044] 분말화로서 고압 Ar 가스 아토마이즈법으로 제작한 Cu-Zr계 합금 분말을 이용했다. 이 합금 분말은, 평균 입경 D50이 20~28 μm였다. Cu-Zr계 합금 분말의 Zr의 함유량은 1 at%, 3 at%, 5 at%이며, 각각 실험예 1-1~1-3의 합금 분말로 했다. 합금 분말의 입도는, 시마즈 제작소 제조 레이저 회절식 입도 분포 측정 장치(SALD-3000J)를 이용하여 측정했다. 이 분말의 산소 함유량은 0.100 질량%였다. 소결 공정으로서의 SPS(방전 플라즈마 소결)는, SPS 신텍스(주) 제조 방전 플라즈마 소결 장치(Model 1 : SPS-210LX)를 이용하여 행했다. 직경 20 mm×10 mm의 캐비티를 갖는 흑연제 다이소 내에 분말 40 g을 넣고, 3 kA~4 kA의 직류 펄스 통전을 행하고, 승온 속도 0.4 K/s, 소결 온도 1173 K(약 0.9 Tm ; Tm은 합금의 용점), 유지 시간 15 min, 가압 30 MPa로 실험예 1-1~1-3의 구리 합금(SPS제)을 제작했다. 또, 이 방법으로 제작한 것을 「실험예 1」로 총칭한다.
- [0045] [실험예 2(2-1~2-3)]
- [0046] 시판하는 Cu 분말(평균 입경 D50=33 μm), 시판하는 Zr 분말(평균 입경 D50=8 μm)을 이용하여, Cu-Zr계 합금 분말의 Zr의 함유량을 1 at%, 3 at%, 5at %가 되도록 배합하여, 각각 실험예 2-1~2-3의 합금 분말로 했다. 20℃,

200 MPa의 조건으로 CIP 성형을 행한 후, 실험예 1과 동일한 공정을 거쳐, 얻어진 구리 합금을 실험예 2(2-1~2-3)로 했다. 실험예 2에서는, 모두 Ar 분위기 중에서 처리를 행했다.

[0047] [실험예 3(3-1~3-3)]

[0048] 시판하는 Cu 분말(평균 입경 D50=1 μm)과, 시판하는 Cu-50 질량% Zr 합금을 이용하고, Zr 볼을 이용한 볼밀로 24시간 혼합 분쇄를 행했다. 얻어진 분말의 평균 입경 D50은 18.7 μm 였다. Cu-Zr계 합금 분말의 Zr의 함유량을 1 at%, 3 at%, 5at %가 되도록 배합하여, 각각 실험예 3-1~3-3의 합금 분말로 했다. 이 분말을 이용하고, 실험예 1과 동일한 공정을 거쳐, 얻어진 구리 합금을 실험예 3(3-1~3-3)으로 했다.

[0049] [실험예 4(4-1~4-3)]

[0050] 시판하는 Cu 분말(평균 입경 D50=1 μm)과, 시판하는 ZrH_2 분말(평균 입경 D50=5 μm)을 이용하고, Zr 볼을 이용한 볼밀로 4시간 혼합 분쇄를 행했다. 얻어진 분말을 이용하여, Cu-Zr계 합금 분말의 Zr의 함유량을 1 at%, 3 at%, 5at %가 되도록 배합하여, 각각 실험예 4-1~4-3의 합금 분말로 했다. 이 분말을 이용하고, 실험예 1과 동일한 공정을 거쳐, 얻어진 구리 합금을 실험예 4(4-1~4-3)로 했다.

[0051] (미크로 조직의 관찰)

[0052] 미크로 조직의 관찰은, 주사형 전자 현미경(SEM)과 주사형 투과 전자 현미경(STEM) 및 나노빔 전자선 회절법(NBD)을 이용하여 행했다. SEM 관찰은, 히타치 하이테크놀로지즈 제조 S-5500을 이용하여, 가속 전압 2.0 kV로 2차 전자 이미지 및 반사 전자 이미지를 촬영했다. TEM 관찰은, 니혼텐시 제조 JEM-2100F를 이용하여, 가속 전압 200 kV로 BF-STEM 이미지나 HAADF-STEM 이미지를 촬영하고, 나노 전자선 회절을 행했다. 또한, EDX(니혼텐시 제조 JED-2300T)를 이용한 원소 분석을 적절하게 행했다. 측정 시료는, 니혼텐시 제조 SM-09010 크로스섹션 폴리서(CP)를 이용하여, 이온원을 아르곤, 가속 전압 5.5 kV로 이온 밀링함으로써 조제했다.

[0053] (전기적 특성 평가)

[0054] 얻어진 실험예의 SPS재의 전기적 성질은, 상온에서 프로브식 도전을 측정 및 길이 500 mm에서의 사단자법 전기저항 측정에 의해 조사했다. 도전율은 JISH0505에 준하여 구리 합금의 체적 저항을 측정하고, 소둔한 순구리의 저항치(0.017241 $\mu\Omega\text{m}$)와의 비를 계산하여 도전율(%IACS)로 환산했다. 환산에는 이하의 식을 이용했다.

[0055] $\text{도전율 } \gamma (\% \text{IACS}) = 0.017241 \div \text{체적 저항 } \rho \times 100.$

[0056] (Cu-Zr계 화합물상의 특성 평가)

[0057] 실험예 3의 구리 합금에 포함되는 Cu-Zr계 화합물상에 대하여 영률 E 및 나노인덴테이션법에 의한 경도 H의 측정을 행했다. 측정 장치는, Agilent Technologies사 제조 Nano Indenter XP/DCM을 이용하여, 인덴터 헤드로서 XP, 압자로서 다이아몬드 제조 버코비치형을 이용했다. 또한, 해석 소프트웨어는 Agilent Technologies사의 Test Works4를 이용했다. 측정 조건은, 측정 모드를 CSM(연속 강성 측정)으로 하고, 여기 진동 주파수를 45 Hz, 여기 진동 진폭을 2 nm, 변형 속도를 0.05 s^{-1} , 압입 깊이를 1000 nm, 측정점 수 N을 5, 측정점 간격을 5 μm , 측정 온도를 23°C, 표준 시료를 용융 실리카로 했다. 샘플을 크로스섹션 폴리서(CP)에 의해 단면 가공을 행하고, 열용융성 접착제를 이용하여 시료대 및 샘플을 100°C, 30초 가열하여 샘플을 시료대에 고정하고, 이것을 측정 장치에 장착하여 Cu-Zr계 화합물상의 영률 E 및 나노인덴테이션법에 의한 경도 H를 측정했다. 여기서는, 5점 측정된 평균치를 영률 E 및 나노인덴테이션법에 의한 경도 H로 했다.

[0058] (내주부를 구성하는 재료의 고찰)

[0059] 우선, 원료에 관해 검토했다. 도 3은, 도 3a가 실험예 1-3, 도 3b가 실험예 3-3, 도 3c가 실험예 4-3의 원료 분체의 SEM 이미지이다. 실험예 1-3의 원료 분체는 구형이며, 실험예 3-3, 4-3의 원료 분체는, 굵은 누적(淚滴)형의 Cu 분말과 미세한 구형의 CuZr 분말 또는 ZrH_2 분말이 각각에 혼재했었다. 도 4는, 실험예 1-3, 3-3, 4-3의 원료 분체의 X선 회절 측정 결과이다. 실험예 1-3의 원료 분체에서는, Cu상, Cu_5Zr 화합물상과, Unknown상이었다. 실험예 3-3의 원료 분체에서는, Cu상, CuZr 화합물상 및 Cu_5Zr 화합물상이었다. 또한, 실험예 4-3의 원료 분체에서는, Cu상과 ZrH_2 상 및 $\alpha\text{-Zr}$ 상의 복상 조직이었다. 이들 분말을 이용하여, 이하 검토한 SPS재를 제작했다.

[0060] 도 5는, 실험예 1~4의 단면의 SEM-BE 이미지이다. 실험예 1에서는, Cu와 Cu-Zr계 화합물(주로 Cu_5Zr)의 2상이,

공정상을 포함하지 않고, 단면시켰을 때에 크기 10 μm 이하의 결정이 분산된 구조를 갖고 있었다. 이 실험에 1에서는, 단면시켰을 때의 Cu-Zr계 화합물의 입경이 작고, 비교적 균일한 구조를 갖고 있었다. 한편, 실험에 2~4에서는, α -Cu 모상 내에, 비교적 큰 제2 상이 분산되는 구조를 갖고 있었다. 도 6은, 실험에 1~4의 구리 합금의 도전을 측정 결과이다. 실험에 1~4의 구리 합금은 전술한 구조의 차이는 있지만, Zr의 함유량과 도전율의 경향은 실험에 1~4의 구리 합금에서 큰 차이는 없었다. 이것은, 구리 합금의 도전성은 Cu상에 의존하고 있고, Cu상에는 구조적인 차이는 없기 때문이라고 추찰되었다. 또한, 구리 합금의 기계적 강도는 Cu-Zr계 화합물상에 의존한다고 생각되고, 이들을 갖기 때문에, 실험에 2~4에 관해서도, 기계적 강도는 비교적 높은 값을 나타내는 것으로 추찰되었다. 실험에 1-3, 3-3, 4-3의 X선 회절 측정을 행한 결과, 실험에 1, 3~4에서는, α -Cu상 및 Cu_5Zr 화합물상 및 Unknown상이 검출되고, 이들의 복합 조직을 갖는 것으로 추찰되었다. 이것은, 분말의 출발 원료가 상이하더라도 SPS재의 구조가 동일한 것을 나타내고 있다. 또, 실험에 1-1, 1-2, 3-1, 3-2, 4-1, 4-2의 SPS재의 구조는, Zr량에 따라 X선 회절 강도는 상이한 것이었지만, 모두 동일한 복상 구조였다.

[0061] 다음으로, 실험에 3에 관해 상세히 검토했다. 실험에 3-3의 단면의 SEM-BE 이미지로부터, 제2 상의 평균 입경 D50을 구했다. 제2 상의 평균 입경은, 100배~500배의 영역의 반사 전자 이미지를 관찰하고, 그 화상에 포함되는 입자의 내접원의 직경을 구하여, 이것을 이 입자의 직경으로 했다. 그리고, 그 시야 범위에 존재하는 모든 입자의 입경을 구했다. 이것을 5시야에 관해 행하는 것으로 했다. 얻어진 입경으로부터 누적 분포를 구하여, 그 메디안 직경을 평균 입경 D50으로 했다. 실험에 3의 구리 합금은, 단면시켰을 때에 제2 상의 평균 입경 D50이 1 μm ~100 μm 의 범위에 있다는 것을 알았다. 또한, 제2 상은, 굵은 입자의 최외각에 산화막이 형성되어 있다고 추찰되었다. 또한, 제2 상의 중심핵에는, 다수의 잘룩한 미립자와 쌍정을 형성하고 있다는 것을 알았다. 또한, 원소 분석의 결과로부터, 제2 상은, 외각에 Cu_5Zr 를 포함하는 Cu-Zr계 화합물상을 가지며, 중심핵 부분에 Cu가 10 at% 이하인 Zr 풍부한 Zr상을 포함하고 있다는 것을 알았다. 이 Zr상 및 Cu-Zr계 화합물상에 대하여, 나노인덴테이션법에 의한 경도 H를 측정했다. 영률 E 및 경도 H는, 다점 측정을 실시하고, 측정후 SEM 관찰에 의해 Zr상 내에 압입된 측정점을 발채했다. 측정 결과로부터, 영률 E 및 나노인덴테이션법에 의한 경도 H를 구했다. 그 결과, Zr상의 영률은, 평균치로 75.4 GPa이며, 경도 H는, 평균치로 3.37 GPa(비커스 경도 환산치 $\text{MHv}=311$)였다. Cu-Zr계 화합물상은, 영률 E가 159.5 GPa이며, 경도 H가 6.3 GPa(비커스 경도 환산치 $\text{MHv}=585$)이며, Zr상과 상이하다는 것을 알았다. 이 때의 환산은, $\text{MHv}=0.0924 \times \text{H}$ 를 이용했다(ISO14577-1 Metallic Materials-Instrumented Indentation Test for Hardness and Materials Parameters - Part 1 : Test Method, 2002.).

[0062] 다음으로, 실험에 4에 관해 상세히 검토했다. 실험에 4-3의 단면의 SEM-BE 이미지로부터, 전술한 것과 동일하게 제2 상의 평균 입경 D50을 구했다. 실험에 4의 구리 합금은, 단면시켰을 때에 제2 상의 평균 입경 D50이 1 μm ~100 μm 의 범위에 있다는 것을 알았다. 또한, 제2 상은, 굵은 입자의 외각에 Cu_5Zr 를 포함하는 Cu-Zr계 화합물상을 가지며, 중심핵 부분에 Zr 풍부한 Zr상을 포함하고 있다는 것을 알았다. 또한, 원소 분석의 결과로부터, 제2 상의 중심핵 부분은, Cu가 적고 Zr가 매우 많은 Zr 풍부한 Zr상이라고 추찰되었다. 또한, 실험에 4-3의 SPS재의 Cu_5Zr 화합물상에도, 내부에 쌍정을 갖는 미세 조직이 관찰되었다.

[0063] 이상과 같이, 실험에 3, 4에서는, 원료로서 비교적 화학적으로 안정된 Cu-Zr 모합금을 이용할지, ZrH_2 를 이용할지에 따라, 보다 간편한 처리로 도전성이나 기계적 강도를 더욱 높이고, 내마모성도 우수한 실험에 1과 동등한 구리 합금을 제작할 수 있다는 것을 알았다.

[0064] 다음으로, 내주부와 외주부를 갖는 도전성 선단 부재를 제작한 예를 실시예로서 설명한다.

[0065] [실시예 1]

[0066] 내경 26 mm×높이 30 mm의 캐비티를 갖는 흑연제 다이스 내에 내경 10 mm의 원통형의 구리관을 삽입하고, 그 내주측에 Cu 분말(평균 입경 75 μm) 및 ZrH_2 분말을 Cu-xZr(x=5.0 at%)의 합금 조성이 되도록 합계 100 g 충전했다. 이 흑연제 다이스에 펀치를 삽입하고, SPS 신텍스(주) 제조 방전 플라즈마 소결 장치(Model : SPS-210LX)를 이용하여 SPS 소결을 행했다. SPS 소결은, 3 kA~4 kA의 직류 펄스 통전을 행하고, 승온 속도 0.4 K/s, 소결 온도 1153 K(약 0.9 T_m ; T_m 은 합금의 용점), 유지 시간 15 min, 가압 20 MPa로 행하여, 얻어진 복합 부재를 실시예 1로 했다.

[0067] [실시예 2]

[0068] 내경 26 mm×높이 30 mm의 캐비티를 갖는 흑연제 다이스 내에 직경 10 mm의 원통형의 구획을 형성하고, 그 외주측에 Cu 분말(평균 입경 75 μm)을 80 g 충전하고, 내주측에 Cu 분말(평균 입경 75 μm) 및 ZrH_2 분말을 Cu-

xZr(x=5.0 at%)의 합금 조성이 되도록 20 g 충전하고, 구획을 제거했다. 이 흑연제 다이스에 대하여, 실시예 1과 동일한 처리를 행하고, 얻어진 복합 부재를 실시예 2로 했다.

[0069] [실시예 3~6]

[0070] 내주부의 조성을 Cu 분말(평균 입경 75 μm) 및 ZrH_2 분말을 Cu-xZr(x=8.6 at%)의 합금 조성이 되도록 한 것 외에는, 실시예 2와 동일한 공정을 거쳐, 얻어진 부재를 실시예 3으로 했다. 또한, 내주부의 조성을 Cu 분말(평균 입경 75 μm) 및 ZrH_2 분말을 Cu-xZr(x=15.2 at%)의 합금 조성이 되도록 한 것 외에는, 실시예 2와 동일한 공정을 거쳐, 얻어진 부재를 실시예 4로 했다. 또한, 내주부의 조성을 Cu 분말(평균 입경 75 μm) 및 ZrH_2 분말을 Cu-xZr(x=16.7 at%)의 합금 조성이 되도록 한 것 외에는, 실시예 1과 동일한 공정을 거쳐, 얻어진 부재를 실시예 5로 했다. 또한, 내주부의 조성을 Cu 분말(평균 입경 75 μm) 및 ZrH_2 분말을 Cu-xZr(x=16.7 at%)의 합금 조성이 되도록 한 것 외에는, 실시예 2와 동일한 공정을 거쳐, 얻어진 부재를 실시예 6으로 했다.

[0071] [비교예 1]

[0072] Be를 1.90 질량%, Co를 0.20 질량%, 잔부를 Cu로 하는 Cu-Be-Co계 합금을 용해·주조후, 냉간 압연 및 용체화 처리를 행하고, 실시예 1과 동일한 형상으로 가공한 것을 비교예 1로 했다.

[0073] (도전율의 측정 및 경도의 측정)

[0074] 내주부와 외주부에 대하여 도전율을 측정했다. 또한, 상기와 마찬가지로, 내주부 및 외주부의 Cu-Zr 화합물 입자에 대하여 경도를 측정하여, 비커스 경도 환산치를 상기 실험예와 동일하게 구했다.

[0075] (결과와 고찰)

[0076] 도 7은, 실시예 1의 도전성 선단 부재의 사진이며, 도 7a가 표면의 사진 및 확대 사진, 도 7b가 이면의 사진 및 확대 사진이다. 도 8은, 실시예 1의 외주부와 내주부의 경계 부분의 단면의 SEM 사진이며, 도 8a가 SEM 사진이며, 도 8b가 1-1 부분의 확대 사진, 도 8c가 1-3 부분의 확대 사진, 도 8d가 1-4 부분의 확대 사진이다. 도 9는, 실시예 1의 경계 부분의 확대 SEM 사진 및 원소 분석 결과이며, 도 9a가 도 8의 1-1의 확대 SEM 사진이며, 도 9b가 도 8의 1-4의 확대 SEM 사진이며, 도 9c가 A 부분의 원소 분석 결과, 도 9d가 B 부분의 원소 분석 결과이며, 도 9e가 C 부분의 원소 분석 결과, 도 9f가 D 부분의 원소 분석 결과이다. 도 7~9에 나타난 바와 같이, 실시예 1에서는, 내주부의 구조가 상기 실험예에서 검토한 내용과 동일하며, Cu 모상과 Cu 모상 내에 분산되고 Cu-Zr계 화합물을 포함하는 제2 상을 포함하는 것이었다. 또한, 내주부와 외주부의 사이에는, 결정 구조가 상이하고 전류의 흐름을 차단하는 반응층과 같은 계면은 확인되지 않고, 확산층에 의해 밀착되어 있었다.

[0077] 도 12는, 실시예 5의 외주부와 내주부의 경계 부분의 단면의 SEM 사진이며, 도 12a가 SEM-BE 이미지이고, 도 12b가 2-2 부분의 확대 사진, 도 12c가 2-3 부분의 확대 사진, 도 12d가 2-4 부분의 확대 사진이다. 도 13은, 실시예 5의 경계 부분의 확대 SEM 사진 및 원소 분석 결과이며, 도 13a가 도 12의 2-3의 확대 SEM 사진이며, 도 13b가 H 부분의 원소 분석 결과, 도 13c가 I 부분의 원소 분석 결과이다. 도 12, 13에 나타난 바와 같이, 실시예 5에서는, 내주부의 구조가 상기 실험예에서 검토한 내용과 동일하며, Cu 모상과 Cu 모상 내에 분산되고 Cu-Zr계 화합물을 포함하는 제2 상을 포함하는 것이었다. 또한, 내주부와 외주부의 사이에는, 결정 구조가 상이하고 전류의 흐름을 차단하는 반응층과 같은 계면은 확인되지 않고, 확산층에 의해 밀착되어 있었다.

[0078] 도 14는, 실시예 6의 외주부와 내주부의 경계 부분의 단면의 SEM 사진이며, 도 14a가 SEM-BE 이미지이며, 도 14b가 C 부분의 원소 분석 결과이다. 도 15는, 실시예 6의 외주부와 내주부의 경계 부분의 단면의 SEM 사진이며, 도 15a가 SEM-BE 이미지이며, 도 15b가 D 부분의 원소 분석 결과, 도 15c가 E 부분의 원소 분석 결과, 도 15d가 F 부분의 원소 분석 결과, 도 15e가 G 부분의 원소 분석 결과이다. 도 14, 15에 나타난 바와 같이, 실시예 6에서는, 내주부의 구조가 상기 실험예에서 검토한 내용과 동일하며, Cu 모상과 Cu 모상 내에 분산되고 Cu-Zr계 화합물을 포함하는 제2 상을 포함하는 것이었다. 또한, 내주부와 외주부의 사이에는, 결정 구조가 상이하고 전류의 흐름을 차단하는 반응층과 같은 계면은 확인되지 않고, 확산층에 의해 밀착되어 있었다.

[0079] 또한, 표 2에 실시예 2~5의 샘플 상세와 내주부 및 외주부의 도전율(%IACS), 비커스 경도 환산치(MHv), 영률(GPa)을 통합하여 나타냈다. 표 2에 나타난 바와 같이, 실시예 2~5의 외주부의 도전율은, 모두 99%IACS이며 고도전성을 갖는다는 것을 알았다. 또한, 실시예 2~5의 내주부의 도전율은, 각각 72%IACS, 61%IACS, 51%IACS, 44%IACS이며, 도전성을 충분히 갖는다는 것을 알았다. 또한, 비커스 경도 환산치는, 외주부에서는, 실시예 2~5가 67~76 MHv인 한편, 내주부의 Cu-Zr계 화합물상에서는 모두 585 MHv 이상으로 고경도였다. 또한, 실시예 2~

5의 내주부의 Cu-Zr계 화합물상은, 영률이 모두 159.5 GPa 이상으로 높았다. 실시예 2~5의 내주부는, 비교예 1의 Cu-Be-Co계 합금에 비하여, 도전성, 경도 및 강도가 보다 높다는 것을 알았다. 또, 실시예 2~5는, Cu와 Cu-Zr계 화합물(Cu₅Zr)의 X선 회절 피크가 얻어지고, 또한 내주부의 구조가 상기 실험예에서 검토한 내용과 동일하며, Cu 모상과 Cu 모상 내에 분산되고 Cu-Zr계 화합물을 포함하는 제2 상을 포함하는 것이었다.

[0080] 이상 설명한 바와 같이, 실시예 1~6에서는, 내주부가 Cu 모상과 Cu-Zr 화합물(Cu₅Zr)의 제2 상을 포함하는 상이며, 외주부가 Cu상이었다. 또한, Zr의 첨가량이 증가함에 따라서, 밝게 관찰되는 내주부의 Cu₅Zr 화합물상의 양은 증가하고, 불균일한 분산 상태로부터 가지런하지 않은 밀집 상태로 변화되었다. 그 주위에 생성되는 Cu상은, 반대로 양이 감소했다. 모든 조성에 있어서, 산화물이라고 생각되는 흔적은 확인되었지만, 기공은 관찰되지 않고, 조밀화되었다는 것을 알았다. 또한, 실시예 4에서도, 내주부에는, Cu₅Zr 화합물상 중에 Cu상이 점재하고 있었다. 또한, 외주부와 내주부의 사이에는, 반응층과 같은 계면은 확인되지 않고, 확산층에 의해 밀착되어 있었다. 이러한 부재는, 예컨대 고도전율, 고강도가 요구되는 용접 부재의 생크에 장착되는 칩 전극 등에 이용하는 것이 적합하다고 추찰되었다.

표 2

	내주부				외주부		
	조성 (Xat%)	도전율	비커스 경도 ¹⁾	영률	조성	도전율	비커스 경도
		%IACS	MHv			%IACS	MHv
실시예 2	Cu-xZr (5.0)	72 (51) ¹⁾	585	159.5	Cu	99	67
실시예 3	Cu-xZr (8.6)	61 (32)	585	159.5	Cu	99	76
실시예 4	Cu-xZr (15.2)	51 (14)	585	159.5	Cu	99	76
실시예 5	Cu-xZr (16.7)	44 (8)	585	159.5	Cu	99	76
비교예 1	CuBeCo	25	360	129	—	—	—

[0081]

1) Cu-Zr 화합물의 값

[0082]

[0083] 또, 본 발명은 전술한 실시예에 전혀 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 기술적 범위에 속하는 한 여러가지 양태로 실시할 수 있는 것은 물론이다.

[0083]

[0084] 본 출원은, 2017년 11월 28일에 출원된 일본 특허 출원 제2017-227751호를 우선권 주장의 기초로 하고 있고, 인용에 의해 그 내용 모두가 본 명세서에 포함된다.

산업상 이용가능성

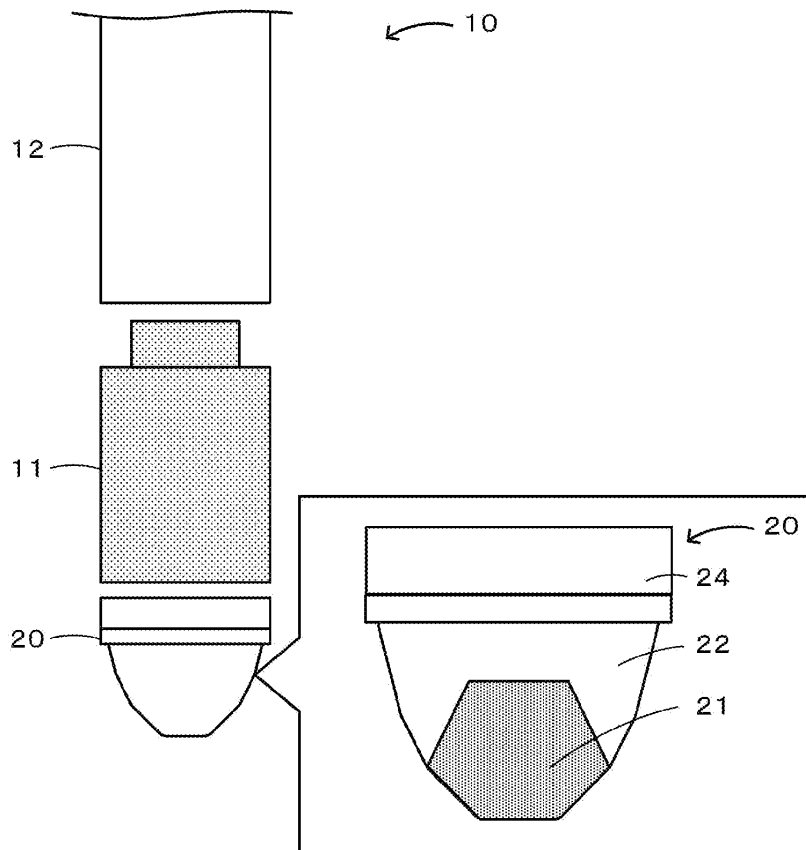
[0085] 본 발명은, 구리 합금으로 이루어진 제조 부재에 관한 기술 분야에 이용 가능하다.

부호의 설명

- [0086]
- | | |
|------------|---------------------|
| 10 : 용접 아암 | 11 : 생크 |
| 12 : 홀더 | 20, 20B, 20C : 칩 전극 |
| 21 : 내주부 | 22 : 외주부 |
| 24 : 접속부 | |

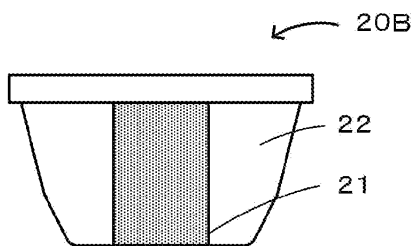
도면

도면1

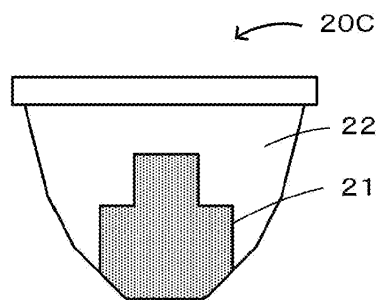


도면2

도 2a

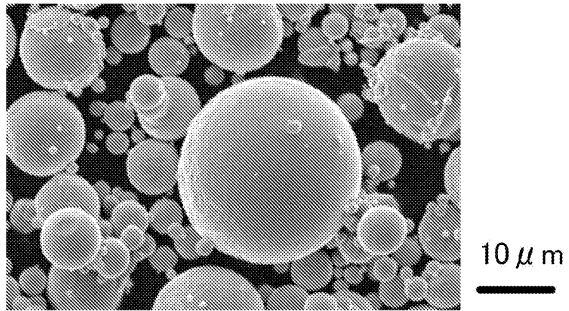


도 2b

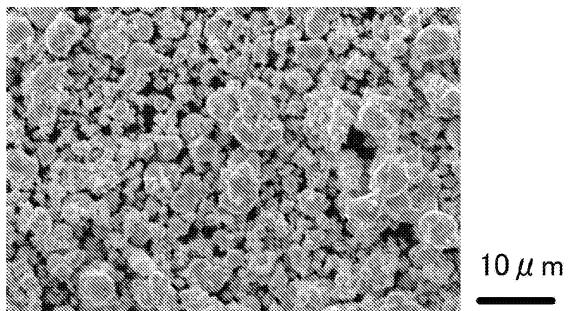


도면3

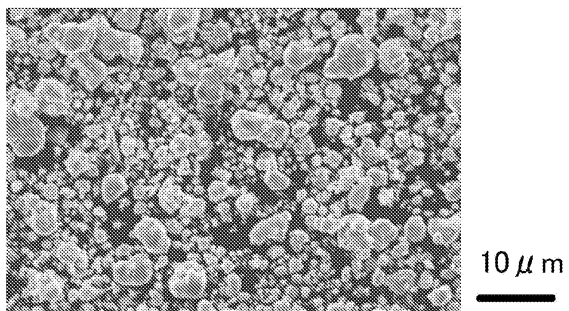
도 3a



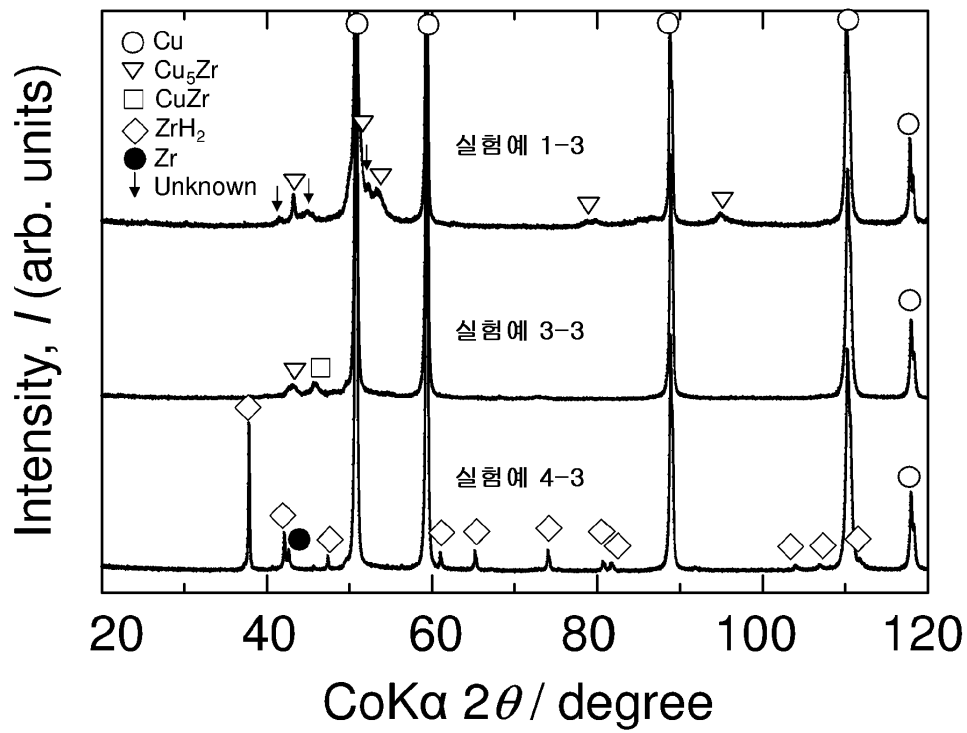
도 3b



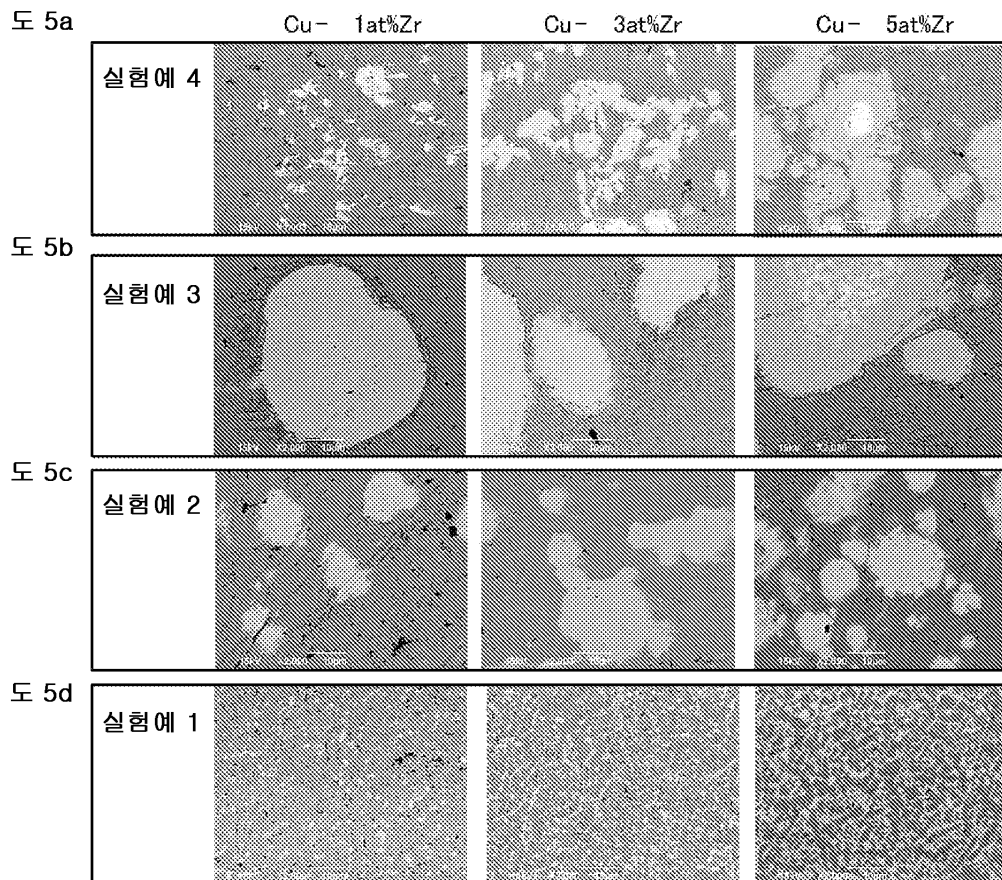
도 3c



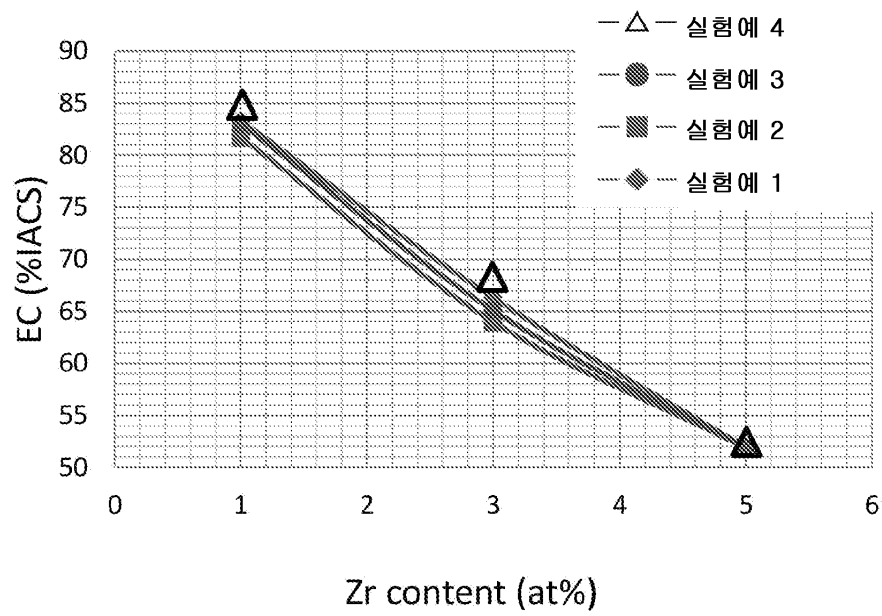
도면4



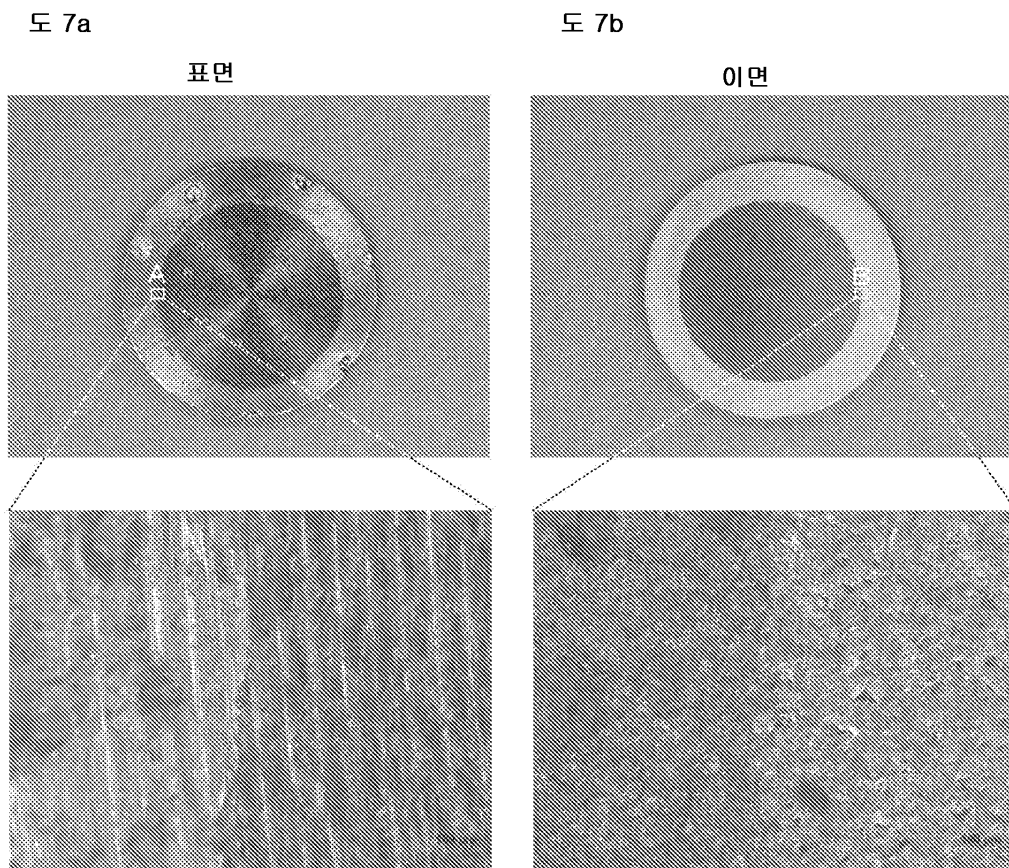
도면5



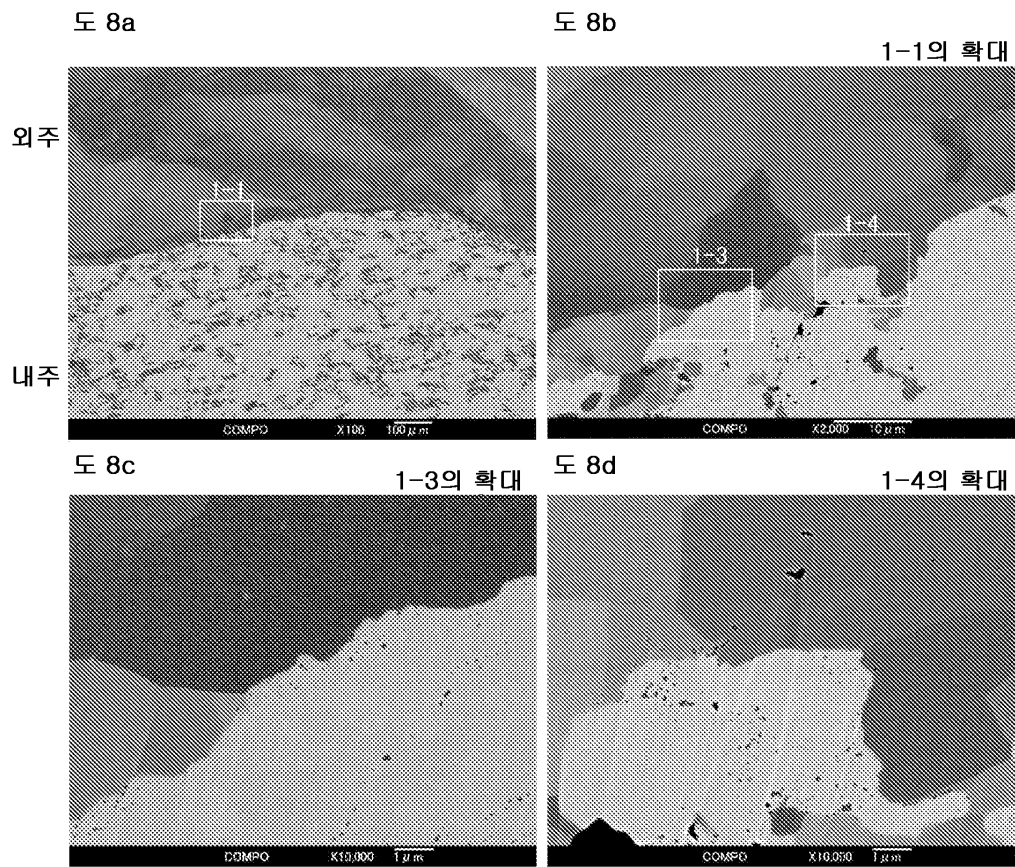
도면6



도면7



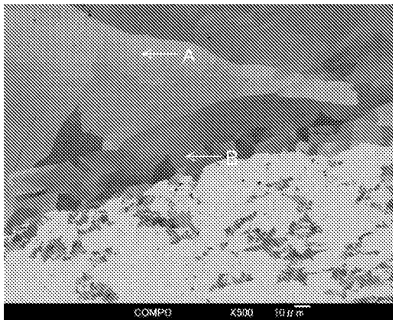
도면8



도면9

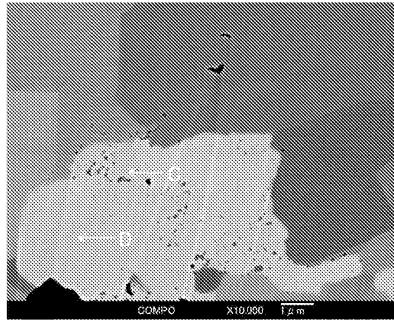
도 9a

1-1의 확대



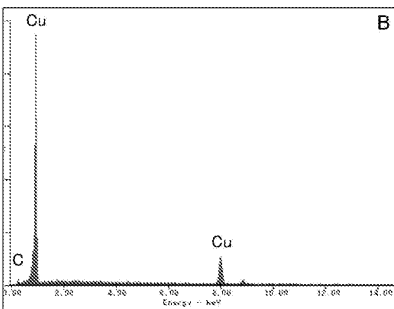
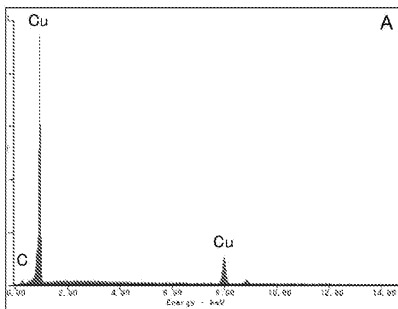
도 9b

1-4의 확대



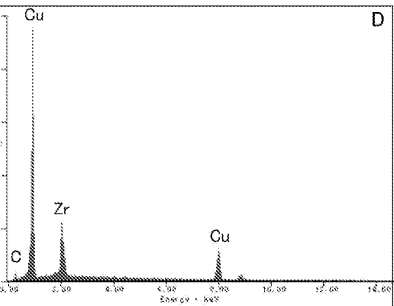
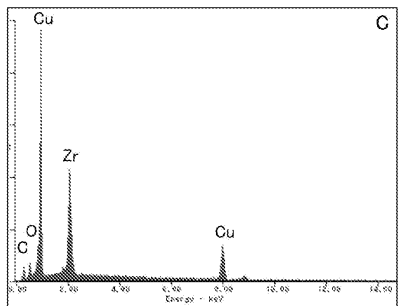
도 9c

도 9d



도 9e

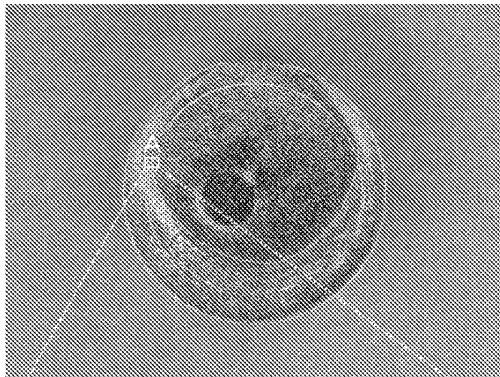
도 9f



도면10

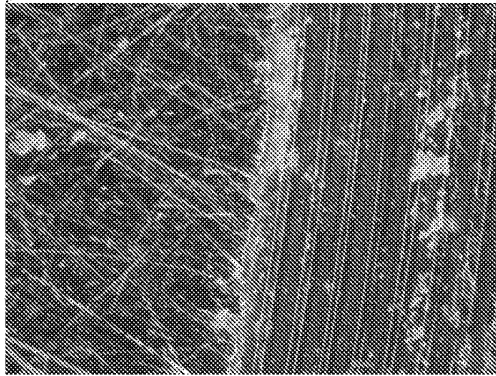
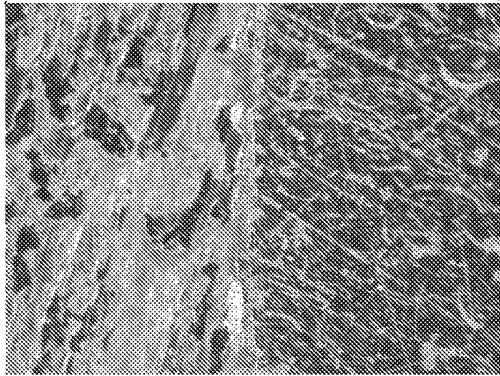
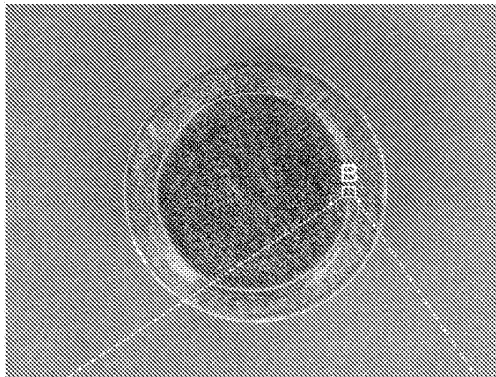
도 10a

표면

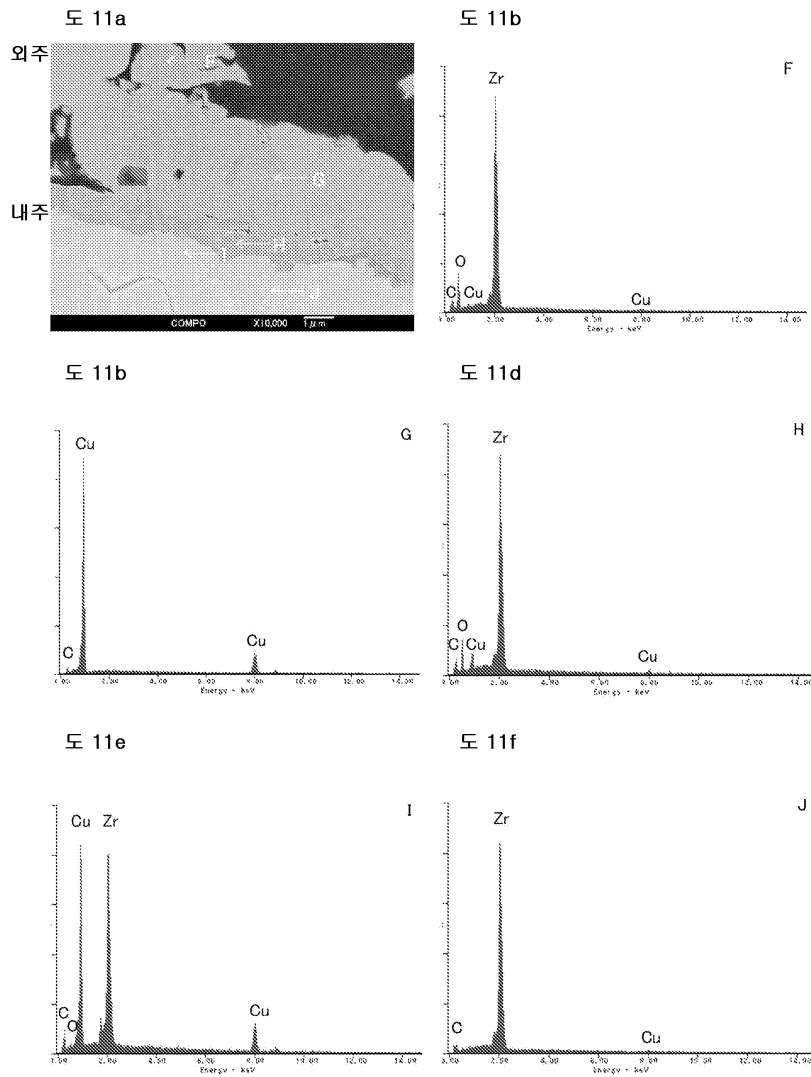


도 10b

이면

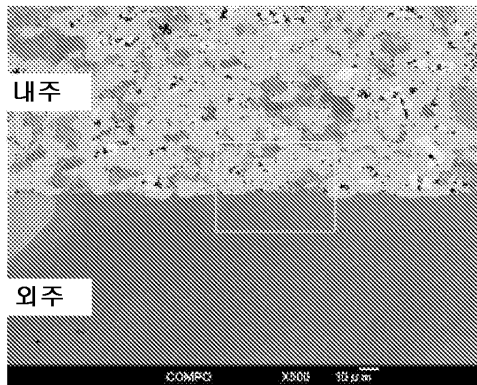


도면11

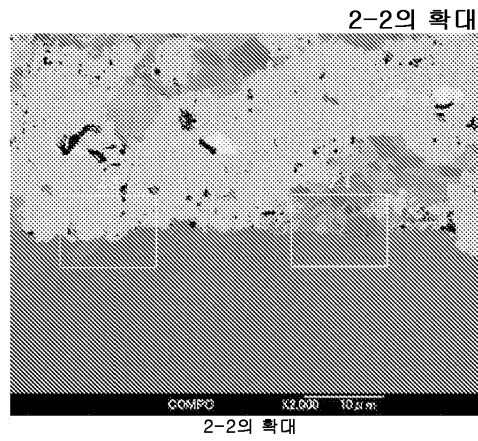


도면12

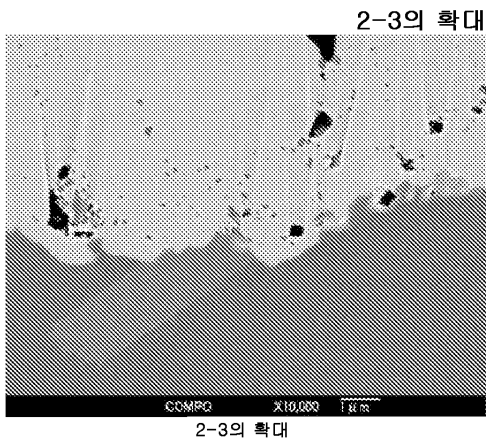
도 12a



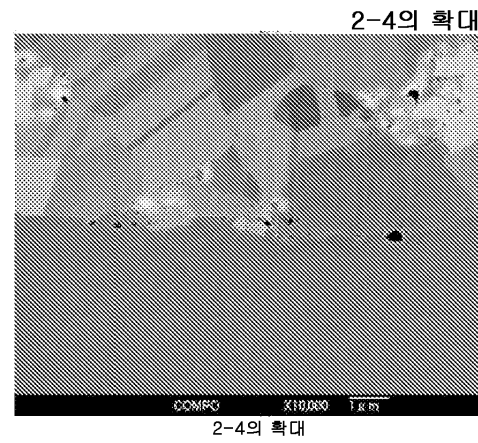
도 12b



도 12c



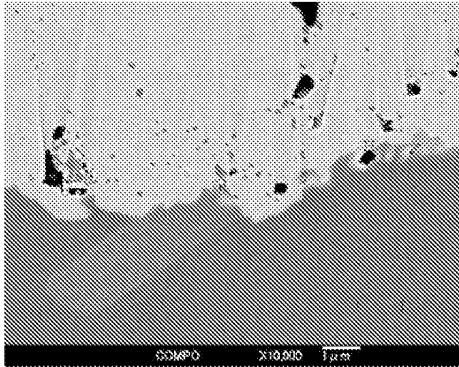
도 12d



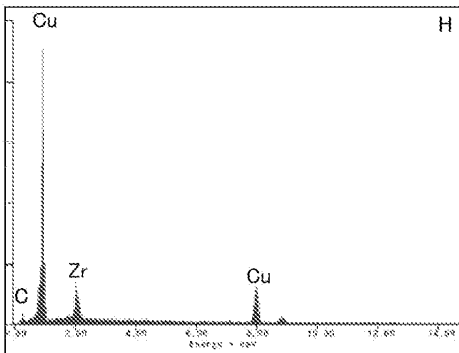
도면13

도 13a

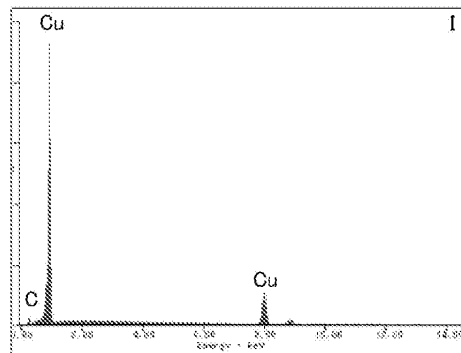
2-3의 확대



도 13b

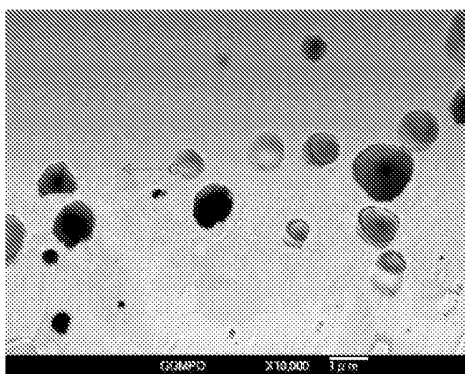


도 13c

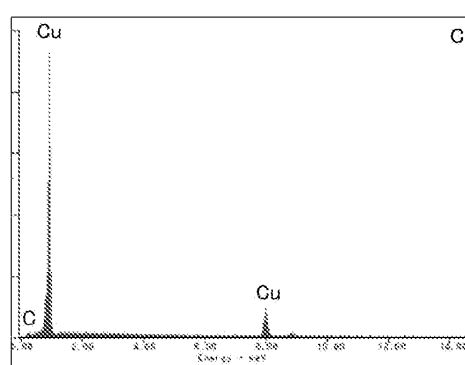


도면14

도 14a

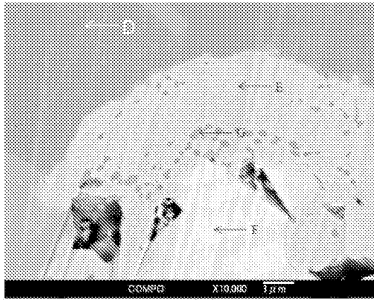


도 14b

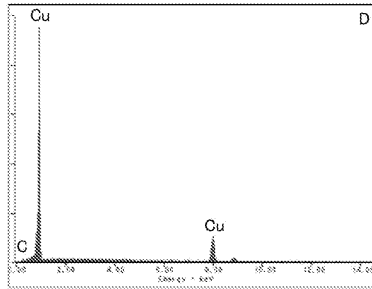


도면15

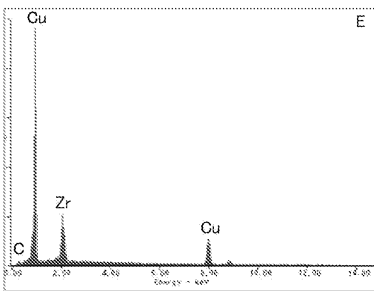
도 15a



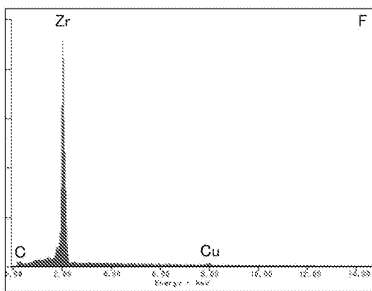
도 15b



도 15c



도 15d



도 15e

