(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2021年4月15日(15.04.2021)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2021/070502 A1

(51) 国際特許分類:
C22C 32/00 (2006.01) *B22F 3/14* (2006.01)
C22C 27/04 (2006.01) *C22C 1/05* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2020/032395

(22) 国際出願日： 2020年8月27日(27.08.2020)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(30) 優先権データ：
特願 2019-185321 2019年10月8日(08.10.2019) JP

(71) 出願人:株式会社アライドマテリアル(**A.L.M.T. CORP.**) [JP/JP]; 〒1050014 東京都港区芝一丁目１１番１１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者:安達 一平(**ADACHI, Ippei**); 〒9318543 富山県富山市岩瀬古志町２番地 株式会社アライドマテリアル内 Toyama (JP). 瀧田 朋広(**TAKIDA, Tomohiro**); 〒9980114 山形県酒田市十里塚字村東山３９８番１６ 株式会社アライドマテリアル内 Yamagata (JP). 角倉 孝典(**KADOKURA, Takanori**); 〒9318543 富山県富山市岩瀬古志町２番地 株式会社アライドマテリアル内 Toyama (JP). 長江 正寛(**NAGAE, Masahiro**); 〒6068202 京都府京都市左京区田中大堰町４９番地 公益財団法人応用科学研究所内 Kyoto (JP).

(74) 代理人:特許業務法人深見特許事務所(**FUKAMI PATENT OFFICE, P.C.**); 〒5300005 大阪府大阪市北区中之島三丁目２番４号 中之島フェスティバルタワー・ウエスト Osaka (JP).

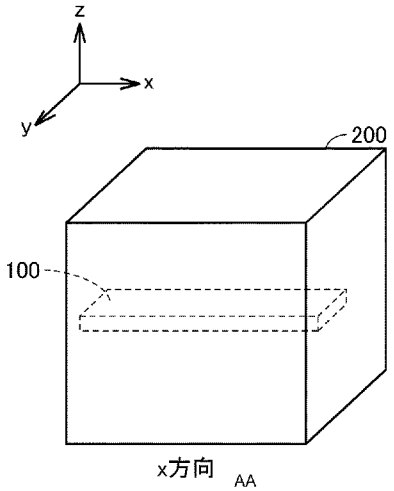
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,

(54) **Title:** HIGH-DUCTILITY MOLYBDENUM ALLOY MATERIAL

(54) 発明の名称： 高延性モリブデン合金材

FIG.1



AA x-direction

(57) **Abstract:** A molybdenum alloy material according to the present invention contains molybdenum, zirconia, and yttria, wherein: the zirconia content is 0.7% by mass to 13.6% by mass; the yttria content is 0.03 times to 0.08 times the zirconia content; and the ratio (11-1)/(111) of the ratio of the peak height of an (11-1) plane of tetragonal zirconia T and the peak height of a (111) plane of monoclinic zirconia M in X-ray diffraction is 10 or greater.

(57) 要約：モリブデン合金材は、モリブデン、ジルコニアおよびイットリアを含み、ジルコニアの含有率は０．７質量％以上１３．６質量％以下であり、イットリアの含有率はジルコニアの含有率の０．０３倍以上０．０８倍以下であり、Ｘ線回折において、ジルコニアの正方晶Ｔの（１１－１）面のピーク高さとジルコニアの単斜晶Ｍの（１１１）面のピーク高さとの比（１１－１）／（１１１）は１０以上である。

WO 2021/070502 A1

［続葉有］

LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

一　国際調査報告（条約第21条(3)）

明　細　書

発明の名称 ： 高延性モリブデン合金材

技術分野

[0001]　この開示はモリブデン合金材に関する。本出願は、２０１９年１０月８日に出願した日本特許出願である特願２０１９－１８５３２１号に基づく優先権を主張する。当該日本特許出願に記載された全ての記載内容は、参照によって本明細書に援用される。

背景技術

[0002]　従来、モリブデン合金材は、たとえば特開２０１０－２１５９３３号公報（特許文献１）、日本金属学会誌第５２巻第８号（１９８８）８０３－８０９「ＨＩＰ処理したＭｏ－ＺｒＯ$_2$系焼結材の組織および機械的性質」（非特許文献１）および日本金属学会誌第５０巻第９号（１９８６）８２８－８３３「Ｍｏ－ＺｒＯ$_2$系焼結材におけるＺｒＯ$_2$のｔ→ｍ変態および正方晶ＺｒＯ$_2$の残留について」（非特許文献２）に開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開２０１０－２１５９３３号公報

非特許文献

[0004] 非特許文献1：日本金属学会誌第５２巻第８号（１９８８）８０３－８０９「ＨＩＰ処理したＭｏ－ＺｒＯ２系焼結材の組織および機械的性質」

非特許文献2：日本金属学会誌第５０巻第９号（１９８６）８２８－８３３「Ｍｏ－ＺｒＯ２系焼結材におけるＺｒＯ２のｔ→ｍ変態および正方晶ＺｒＯ２の残留について」

発明の概要

[0005]　モリブデン合金材は、モリブデン、ジルコニア（ＺｒＯ$_2$）およびイットリア（Ｙ$_2$Ｏ$_3$）を含み、ジルコニアの含有率は０．７質量％以上１３．６質量％以下であり、イットリアの含有率はジルコニアの含有率の０．０３倍以上

０．０８倍以下であり、Ｘ線回折において、ジルコニアの正方晶Ｔの（１１－１）面のピーク高さとジルコニアの単斜晶Ｍの（１１１）面のピーク高さとの比（１１－１）／（１１１）は１０以上である。

図面の簡単な説明

[0006] [図1]図１は、焼結体２００および焼結体２００から切り出されるｘ方向に延びる試験片１００を示す図である。

[図2]図２は、焼結体２００および焼結体２００から切り出されるｙ方向に延びる試験片１００を示す図である。

[図3]図３は、焼結体２００および焼結体２００から切り出されるｚ方向に延びる試験片１００を示す図である。

発明を実施するための形態

[0007] [本開示が解決しようとする課題]

しかしながら、従来は延性が高いモリブデン合金材を製造することができなかった。

[本開示の効果]

上記のモリブデン合金材は、高い延性を有する。

[0008] ＜本発明者の知見＞

本発明者は、モリブデン合金材の延性を高めるための検討を重ねた。特許文献１には、厚み０．２ｍｍの外形２．１ｍｍ長さ７ｍｍカップ形状への絞り加工性の良いモリブデン板を得たことが段落番号〔０１１０〕から〔０１１３〕に記載されている。このモリブデン合金材の延びは小さい。段落番号［０１２７］では、伸びは、伸長方向に対する角度が０°のとき１０～１２％、４５°のとき１６～１８％、９０°のとき６．０～８．０％であることが開示されている。

[0009] モリブデン焼結材は粒界が脆く、かつ等軸組織であるので、亀裂が伝播しやすく、延性が低い。特許文献１では、低延性を克服すべく、塑性加工の工夫による延性改善の試みがおこなわれた。その結果、繊維組織となり、粒界の脆さが改善して、亀裂が伝播しにくくなり、延性が高くなる圧延材が得ら

れた。

[0010] しかし、特許文献１の塑性加工は、冷間加工である。これにより、（１１１）面のすべり面が集積する。すると、延性の異方性が生じ、ある方向の伸びは高められるが、それと直交する方向の伸びは小さいという問題が残っており、延性改善は克服できていない。

[0011] 本発明者は、モリブデン合金中にジルコニア（ZrO_2）を正方晶の状態で多く分散させることで、延性が改善することを見いだした。従来のモリブデン合金材は、Ｍｏ合金中に正方晶ジルコニアを多く分散させることができなかった。

[0012] これにより、Ｘ、Ｙ、Ｚ方向に延性の高いモリブデン合金材を得ることができた。モリブデン合金中で変態強化機構を発現させる正方晶のジルコニアの存在量が多いため、延性が改善されたと考えられる。従来、Ｍｏ合金材は室温での伸びが小さい、もしくは、ある方向の伸びは高いが他の方向の伸びが小さい、という問題点があった。圧延材では、ある方向の伸びは高いが他の方向の伸びは小さい。非安定化または部分安定化ジルコニアが分散したモリブデン合金材の伸びは小さい。

[0013] 延性の高いモリブデン合金材は、複雑形状の塑性加工に対応できる。熱間押出ダイスのホルダー、冷間押出しダイスなどの割れ対策として延性の高いモリブデン合金材が望まれている。

[0014] ＜本開示のモリブデン合金材＞

［組成］

モリブデン合金材の組成は、ジルコニア＝０．７質量％以上１３．６質量％以下、イットリア濃度＝ジルコニア濃度×ａ、残部は、０．０１質量％以下の不純物と、モリブデンである。セリア（CeO_2）、カルシア（ＣａＯ）、マグネシア（ＭｇＯ）もイットリアと同様の効果を示す。そのため、イットリアをセリア、カルシアおよびマグネシアの少なくとも一つと置き換えてもよい。

[0015] ジルコニアの含有率は０．７質量％以上１３．６質量％以下である。この

範囲とすることで高い伸び（Ｘ、Ｙ、Ｚ方向の平均値が３０％以上）が得られる。

[0016] 好ましくは、ジルコニアの含有率は１．３質量％以上８．２質量％以下である。より好ましくは１．３質量％以上、５質量％以下である。この範囲とすることで、Ｘ、Ｙ、Ｚ方向の伸びの平均値が好ましくは３５％以上、より好ましくは４０％以上となる。ジルコニアの含有率が０．７質量％未満であれば、ジルコニアの量が少なく変態強化が機能し難い。ジルコニアの含有率が１３．６質量％を超えると、ジルコニアが凝集し亀裂の基点となる。

[0017] 係数ａは０．０３以上０．０８以下である。係数ａが０．０３未満では、ジルコニアの一部が単斜晶となる。係数ａが０．０８を超えると、ジルコニアの一部が立方晶となる。

[0018] 不純物（アルミニウム（Ａｌ）、クロム（Ｃｒ）、銅（Ｃｕ）、鉄（Ｆｅ）、マンガン（Ｍｎ）、ニッケル（Ｎｉ）、鉛（Ｐｂ）、スズ（Ｓｎ）、シリコン（Ｓｉ）、ナトリウム（Ｎａ）、カリウム（Ｋ）、のうち少なくとも１種類）の総量は、０．０１質量％以下が好ましい。０．０１質量％を超えると、不純物が破壊の起点となるため機械特性が低下するおそれがある。

[0019] ［組成の測定］

組成の測定方法は、以下の通りである。

[0020] ジルコニアは、ＩＣＰ（Inductively Coupled Plasma）法により測定する。ＩＣＰＳ－８１００型（島津製作所）を用いてモリブデン合金中のジルコニウムを測定し、ジルコニウムが全量ジルコニアであるものとして換算値を求めた。

[0021] イットリアは、ＩＣＰ法により測定する。ＩＣＰＳ－８１００型（島津製作所）を用いてＭｏ合金中のＹを測定し、Ｙが全量イットリアであるものとして換算値を求めた。

[0022] 不純物は、ＩＣＰ法によりアルミニウム、カルシウム、クロム、銅、鉄、マグネシウム、マンガン、ニッケル、鉛、スズ、シリコン、ナトリウム、カリウムを、ＩＣＰＳ－８１００型（島津製作所）を用いて測定した。

[0023] モリブデンはモリブデン材料の分析方法（ＪＩＳ Ｈ １４０４：２００１）に準じて得られたものであり、全体からアルミニウム、カルシウム、クロム、銅、鉄、マグネシウム、マンガン、ニッケル、鉛、スズ、シリコン、ナトリウム、カリウム、イットリアおよびジルコニアの含有率を除いたものである。

[0024] ［Ｘ線回折強度］

ジルコニアの正方晶Ｔの（１１－１）面のピーク高さとジルコニアの単斜晶Ｍの（１１１）面のピーク高さとの比（１１－１）／（１１１）は１０以上である。この範囲とすることで、室温伸びを高めることができる。

[0025] 測定試料の形状は１０×２０×２ｍｍの直方体である。焼結体からこの直方体を切り出し、測定面を下記の方法で電解研磨の後、ＸＲＤ(X‐ray diffraction)測定を行う。

[0026] 電解研磨の方法は、以下の通りである。

電解液にメチルアルコール（９５％）１００ｃｍ^3、硫酸（１．８４ｇ／ｃｍ^3）１０ｃｍ^3、弗酸（４０％）１ｃｍ^{3}の混合液を用いる。電極はステンレス陰極を用い、５０－６０Ｖの直流電流を１０－２０Ｓｅｃ流して行った。

[0027] ［ＸＲＤの測定］

ＸＲＤの測定方法は、以下の通りである。

[0028] ＰＨＩＬＩＰＳ製 Ｘ’Ｐａｒｔを用いて測定した。セッティング条件はＸ線管球：Ｃｕ管球、一次側光学系（ソーラースリット０．０４ｒａｄ、ＰＤＳ固定１／２°、マスク１５ｍｍ、ＡＳＳ１°）、受光側光学系（ＦＡＳＳ８ｍｍ、ソーラースリット０．０４ｒａｄ、フィルタＮｉ、Ｘ線検出装置PIXcel）、X線出力を５０ｍＡ，４０ｋＶとした。測定条件は、start angle ２０°、end angle ７０°、step size ０．０２、time per step ２０ｓとした。

[0029] データ処理は、HighScore Plus Ver.3(PANalytical)を用いて、バックグラウンド指定（最小有意度１．００、最小ピークチップ０．０１、最大ピークチップ１．００、ピークベース幅２．００、方法 ２次微分の最小値）の

後、ピークサーチ、K-Alpha2分離、自動バックグラウンド指定を行い、プロファイルフィッティングを行う。得られたバックグラウンドを取り除いたピーク強度曲線より、ジルコニアの正方晶Ｔの（１１－１）面とジルコニアの単斜晶Ｍの（１１１）面のピーク高さ強度を読み取り、比を算出した。

[0030] ［伸び］

３つ方向（任意の１方向が、他に対して９０°となるように設定）のモリブデン合金材の伸びの平均値は３０％以上が好ましい。より好ましくは３５％以上、更に好ましくは４０％以上となる。この範囲とすることで、複雑な形状への鍛造性や絞り加工性が改善される。

[0031] 伸びの測定方法は、以下の通りである。

得られた焼結体から、厚さ２ｍｍ、標点間距離８ｍｍ、幅３ｍｍの引張試験片を切り出した。図１は、焼結体２００および焼結体２００から切り出されるｘ方向に延びる試験片１００を示す図である。図２は、焼結体２００および焼結体２００から切り出されるｙ方向に延びる試験片１００を示す図である。図３は、焼結体２００および焼結体２００から切り出されるｚ方向に延びる試験片１００を示す図である。図１から図３で示すように、立方体の焼結体２００のほぼ中央部分から試験片１００を切り出した。

[0032] 各々の試験片１００の表面を＃８００のＳｉＣ研磨紙を用いて研磨後、インストロン製万能試験機（型番５８６７型）にセットし、大気雰囲気における室温（２０度）にて、クロスヘッドスピード０．３２ｍｍ／ｍｉｎで引張試験を行った。引張試験によって得られる応力－ひずみ線図から、最大応力、破断伸びを求めた。

[0033] ３つ方向（任意の１方向が、他に対して９０°となるように設定）のＭｏ合金材の引っ張り強度の平均値は６５０ＭＰａ以上が好ましい。この範囲とすることで、熱間押出ダイスのホルダーなど強度が必要な部材に用いることができる。Ｍｏ合金材の密度は９５％以上であることが好ましい。密度が９５％未満であればボイドが起点となり、割れが生じるため、延性が改善しないおそれがある。

[0034] ［相対密度の測定］

相対密度の測定方法は、以下の通りである。

[0035] 液中秤量法（ＪＩＳ　Ｚ　８８０４：２０１２）により測定した。

＜本開示のモリブデン合金材の製造方法＞

以下、本開示の製造条件を説明する。

[0036] Ｍｏ合金材の製造法（その１）：　試料３、他試料の条件（表１）参照

[0037] [表1]

種別	試料番号	添加剤			回数（回）
		Mo（g）	ジルコニウム(Ⅳ)ブドキシド（g）	イットリウム(Ⅲ)ブトキシド（g）	
比較例	1	300.0	0	0	0
	2	50.0	0.97	0.17	6
実施例	3	50.0	1.28	0.19	6
	4	50.0	2.47	0.61	6
	5	50.0	3.53	0.54	6
	6	50.0	4.94	1.05	6
	7	50.0	8.82	1.53	6
	8	50.0	10.6	2.54	6
	9	50.0	14.8	2.63	6
	10	50.0	17.6	4.58	6
	11	50.0	17.6	3.64	6
	12	50.0	21.2	2.53	6
	13	50.0	21.2	4.37	6
	14	50.0	22.9	3.50	6
	15	50.0	22.9	5.95	6
	16	50.0	24.7	6.93	6
比較例	20	50.0	4.94	1.58	6
	21	50.0	14.1	4.35	6
	22	50.0	21.2	6.55	6
	23	50.0	25.6	4.54	6

[0038] （１）Ｍｏ合金材の粉末混合工程

［原料粉末］

フィッシャー法によるＦｓｓｓ粒径が５μｍ、純度９９．９％であるアライドマテリアル製のＭｏ粉末を用いた。

[0039] 和光純薬製ジルコニウム（ＩＶ）ブトキシド（約８５％１－ブタノール溶液）とシグマアルドリッチ製イットリウム（ＩＩＩ）ブトキシド溶液の状態でＭｏに添加した。

[0040] ［秤量・混合］

Ｍｏを５０．０ｇ、ジルコニウム（ＩＶ）ブトキシドを１．２８ｇ、イットリウム（ＩＩＩ）ブトキシドを０．１９ｇ、溶媒：和光純薬製ブタノール溶液（９９．０％）を２０ｃｍ^{3}秤量し、次の方法で湿式混合した。グローブボックス内（湿度２０％以下）で、ジルコニウム（ＩＶ）ブトキシド、イットリウム（ＩＩＩ）ブトキシドをブタノールで希釈した。アルミナ製の乳鉢にＭｏと作製した溶液を投入し、アルミナ製の乳棒で５－１０分手動混合した。

[0041] 混合後のスラリーを、ホットプレートを用いて、８０－１００℃、大気雰囲気で攪拌しながら乾燥させた。この秤量から乾燥までの工程を表１における「回数」だけ繰り返し、所定量の粉末を得た。試料番号２，４から２３についても同様の秤量から乾燥までの工程を表１における「回数」だけ繰り返して所定量の粉末を得た。試料番号１については表１に従ってＭｏのみを秤量した。

[0042] （２）Ｍｏ合金材の成型～焼結工程

［成型・焼結］

倉田技研製のホットプレスを用いて、３０ｍｍ×３０ｍｍの金型に試料番号１から２３のそれぞれの乾燥粉末３００ｇを投入し、１９００℃×１ｈｒ、窒素雰囲気、４９ｋＮ／ｃｍ^{2}にて成型・焼結した。

[0043] 焼結温度は１７００－１９００℃が好ましい。これを超えると結晶粒が粗大化し、延性が低下するおそれがある。

[0044] Ｍｏ合金材の製造法（その２）：試料３０（表２参照）

[0045]

[表2]

種別	試料番号	添加剤	
		Mo (g)	YSZ (g)
実施例	30	985.7	14.3

[0046] （１）Ｍｏ合金材の粉末混合工程

［原料粉末］

フィッシャー法によるＦｓｓｓ粒径が５μｍ、純度９９．９％であるアライドマテリアル社製のＭｏ粉末を用いた。

[0047] ＹＳＺは、表面積７ｍ^2／ｇの東ソー製ＹＳＺ（ＴＺ－３ＹＳ－Ｅ）粉末を用いた。

［混合］

Ｍｏ粉末９８５．７ｇ、ＹＳＺ粉末１４．３ｇを秤量した。

[0048] 日陶科学製自動乳鉢ＡＮＭ－１０００型（乳鉢材質：アルミナ）を用い、Ｍｏ粉末３００ｇとＹＳＺ１４．３ｇを１ｈ混合した。その後、三田村理研工業製インバーシナシェーカーミキサーでＭｏ粉末６８５．７ｇと混合粉末を１ｈ混合した。試料番号３０の粉末を得た。

[0049] （２）Ｍｏ合金材の成型～焼結工程

［成型・焼結］

倉田技研製のホットプレスを用いて、３０ｍｍ×３０ｍｍの金型に試料番号３０の乾燥粉末３００ｇを投入し、１９００℃×１ｈｒ、窒素雰囲気、４９ｋＮ／ｃｍ^{2}にて成型・焼結した。

[0050] 焼結温度は１７００－１９００℃が好ましい。これを超えると結晶粒が粗大化し、延性が低下するおそれがある。

[0051] Ｍｏ合金材の製造法（その３）： 試料２８、他試料の条件（表３参照）

[0052]

[表3]

種別	試料番号	添加剤			ボールミル回数(回)
		Mo (g)	YSZ (g)	ZrO_2 (g)	
比較例	24	124.1	0.94	−	4
	25	121.4	3.59	−	4
	26	107.1	17.94	−	4
	27	124.1	−	0.89	4
	28	123.3	−	1.70	4
	29	108.0	−	16.97	4

[0053] （１）Ｍｏ合金材の粉末混合工程

フィッシャー法によるＦｓｓｓ粒径が０．９μｍ、純度９９．９％であるアライドマテリアル社製ＴＭＯ－１０型のＭｏ粉末を用いた。

[0054] フィッシャー法によるＦｓｓｓ粒径が２０ｎｍ、日本科学陶業社製のジルコニア粉末を用いた。

[0055] ［混合］

Ｍｏ粉末１２３．３ｇ、ジルコニア粉末１．７０ｇを秤量した。

[0056] ＦＲＩＴＳＣＨ製遊星ボールミルを用い、ボールミル混合を行った。秤量した粉末とボール（材質：超硬、φ８ｍｍのボール１６０ｇ、φ４０ｍｍのボール７３７ｇ）とアルコールをポットに投入し、大気雰囲気で５０ｈ混合した。混合後、大気中で自然乾燥した。この秤量および混合工程を表３における「ボールミル回数」だけ繰り返し、所定量の粉末を得た。

（２）Ｍｏ合金材の成型～焼結工程

［成型］

３０ｍｍ×３０ｍｍの金型を用い、２００ＭＰａで圧粉成型した。これにより圧粉成型体を得た。

[0057] ［焼結］

圧粉成型体を、水素雰囲気中、温度１０００℃で２時間焼結した。さらに圧粉成形体をH_2－Ａｒ混合ガス（H_2：１０ｖｏｌ％）雰囲気、温度１６００℃で１時間焼結した。焼結体をＨＩＰ（Hot Isostatic Pressing、熱間等方圧加圧法）でアルゴン雰囲気、温度１５００℃、圧力１００ＭＰａの条件で１時間加圧した。その後、焼結体を水素－アルゴン混合ガス中、温度１４００℃で１時間熱処理した。これによりモリブデン合金材を得た。

[0058] 試料番号２４から２７および２９についても、同様の手法でモリブデン合金材を得た。なお、試料番号２４から２６ではジルコニアではなくＹＳＺを用いた。ＹＳＺは、表面積７m^2／ｇの東ソー製ＹＳＺ（ＴＺ－３ＹＳ－Ｅ）粉末を用いた。

[0059] ［合金組成、合金密度およびＸＲＤ特性の評価］

表１から３で製造した試料番号１から３０のモリブデン合金材の合金組成、合金密度およびＸＲＤの特性を上記の［組成の測定］、［相対密度の測定］および［ＸＲＤの測定］の段落の記載に従って測定した。その結果を表４から６に示す。

[0060]

[表4]

種別	試料番号	合金組成(質量%)				合金密度	合金 XRD 特性
		ZrO_2	Y_2O_3	Mo	不純物	相対密度(%)	T/M の比率(合金の XRD ピーク強度比)
比較例	1	-	-	99.990	0.010	98.9	-
	2	0.533	0.025	99.432	0.010	96.58	5.0
実施例	3	0.702	0.028	99.260	0.010	96.62	10.0
	4	1.358	0.091	98.541	0.010	96.68	12.1
	5	1.940	0.080	97.970	0.010	96.68	12.0
	6	2.716	0.157	97.117	0.010	97.9	13.0
	7	4.850	0.227	94.913	0.010	97.9	12.8
	8	5.820	0.381	93.789	0.010	97.9	13.0
	9	8.148	0.391	91.451	0.010	97.2	15.2
	10	9.700	0.689	89.601	0.010	97.2	15.1

[0061]

[表5]

種別	試料番号	合金組成(質量%)				合金密度	合金 XRD 特性
		ZrO_2	Y_2O_3	Mo	不純物	相対密度(%)	T/M の比率(合金の XRD ピーク強度比)
実施例	11	9.700	0.544	89.746	0.010	97.20	16.2
	12	11.640	0.372	87.978	0.010	97.20	12.1
	13	11.640	0.653	87.697	0.010	97.20	12.1
	14	12.610	0.519	86.861	0.010	95.87	10.0
	15	12.610	0.896	86.484	0.010	95.87	10.0
	16	13.580	1.046	85.364	0.010	95.87	10.0
比較例	20	2.716	0.239	97.035	0.010	97.90	6.0
	21	7.760	0.660	91.570	0.010	95.87	5.5

[0062]

[表6]

種別	試料番号	合金組成(質量%)				合金密度	合金 XRD 特性
		ZrO_2	Y_2O_3	Mo	不純物	相対密度(%)	T/M の比率(合金の XRD ピーク強度比)
比較例	22	11.640	0.993	87.357	0.010	95.87	4.2
	23	14.065	0.674	85.251	0.010	96.05	4.0
	24	0.709	0.042	99.239	0.010	99.30	1.0
	25	2.716	0.160	97.114	0.010	99.20	1.3
	26	13.580	0.798	85.612	0.010	98.80	1.0
	27	0.716	-	99.274	0.010	99.30	3.7
	28	1.358	-	98.632	0.010	99.12	5.0
	29	13.580	-	86.410	0.010	99.54	3.7
実施例	30	1.358	0.078	98.554	0.010	97.17	11.2

[0063] 表４中「Ｔ／Ｍの比率（合金のＸＲＤピーク強度比）」とは、ジルコニアの正方晶Ｔの（１１－１）面のピーク高さとジルコニアの単斜晶Ｍの（１１１）面のピーク高さとの比（１１－１）／（１１１）を示す。

[0064] 試料番号１から３０のモリブデン合金を図１から３で示すように焼結体２００とし、そこから試験片１００を切り出し、破断伸び、最大応力を測定し

た。その結果を表７から表９に示す。

[0065] [表7]

種別	試料番号	破断伸び（X）(%)	破断伸び（Y）(%)	破断伸び（Z）(%)	破断伸び（平均）(%)	最大応力（X）(MPa)	最大応力（Y）(MPa)	最大応力（Z）(MPa)	最大応力（平均）(MPa)
比較例	1	0	0	0	0	378	369	375	374
	2	6	8	5	6	500	498	513	504
実施例	3	30	31	30	30	732	725	730	729
	4	48	50	46	48	656	652	666	658
	5	47	51	47	48	655	662	681	666
	6	43	41	40	41	690	698	687	692
	7	44	41	45	43	700	699	690	696
	8	40	37	41	39	691	701	708	700
	9	35	37	38	37	720	719	712	717
	10	33	37	32	34	700	715	722	712

[0066]

[表8]

種別	試料番号	破断伸び（X）(%)	破断伸び（Y）(%)	破断伸び（Z）(%)	破断伸び（平均）(%)	最大応力（X）(MPa)	最大応力（Y）(MPa)	最大応力（Z）(MPa)	最大応力（平均）(MPa)
実施例	11	32	34	30	32	711	721	725	719
	12	35	32	32	33	715	730	728	724
	13	32	30	33	32	715	715	732	721
	14	34	31	35	33	736	730	726	731
	15	31	30	33	31	740	728	736	735
	16	31	32	30	31	736	750	741	742
比較例	20	14	12	20	15	694	699	687	693
	21	17	20	21	19	734	715	730	726

[0067]

[表9]

種別	試料番号	破断伸び（X）(%)	破断伸び（Y）(%)	破断伸び（Z）(%)	破断伸び（平均）(%)	最大応力（X）(MPa)	最大応力（Y）(MPa)	最大応力（Z）(MPa)	最大応力（平均）(MPa)
比較例	22	10	9	15	11	715	730	711	719
	23	8	11	5	8	780	765	791	779
	24	0	0	0	0	732	712	740	728
	25	0	0	0	0	758	688	722	723
	26	0	0	0	0	742	751	749	747
	27	0	0	0	0	400	415	397	404
	28	15	13	17	15	522	513	508	514
	29	10	8	7	8	585	623	609	606
実施例	30	48	45	47	47	699	690	680	690

[0068] 表７から９において、ジルコニアの含有率は０．７質量％以上１３．６質量％以下であり、イットリアの含有率はジルコニアの含有率の０．０３倍以上０．０８倍以下であり、Ｘ線回折において、ジルコニアの正方晶Ｔの（１１－１）面のピーク高さとジルコニアの単斜晶Ｍの（１１１）面のピーク高さとの比（１１－１）／（１１１）は１０以上であると、優れた破断伸びを示し、かつ、最大応力も高い水準を示すことがわかった。

[0069] 今回開示された実施の形態および実施例はすべての点で例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。本発明の範囲は上記した説明で

はなくて請求の範囲によって示され、請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての変更が含まれることが意図される。

符号の説明

[0070] １００　試験片、２００　焼結体。

請求の範囲

[請求項1] 高延性モリブデン合金材は、モリブデン、ジルコニアおよびイットリアを含み、

ジルコニアの含有率は０．７質量％以上１３．６質量％以下であり、イットリアの含有率はジルコニアの含有率の０．０３倍以上０．０８倍以下であり、

Ｘ線回折において、ジルコニアの正方晶Ｔの（１１－１）面のピーク高さとジルコニアの単斜晶Ｍの（１１１）面のピーク高さとの比（１１－１）／（１１１）は１０以上である、高延性モリブデン合金材。

[請求項2] ジルコニアの含有率は１．３質量％以上８．２質量％以下である、請求項１に記載の高延性モリブデン合金材。

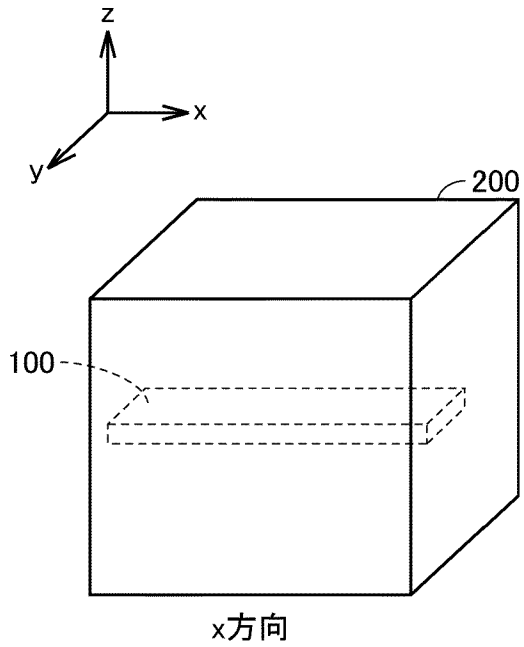
[請求項3] ジルコニアの含有率は１．３質量％以上、５質量％以下である、請求項２に記載の高延性モリブデン合金材。

[請求項4] 不純物を含み、不純物の総量は、０．０１質量％以下である、請求項１から３のいずれか１項に記載の高延性モリブデン合金材。

[請求項5] 不純物は、アルミニウム、クロム、銅、鉄、マンガン、ニッケル、鉛、スズ、シリコン、ナトリウム、およびカリウムのうち少なくとも１種類を含む、請求項４に記載の高延性モリブデン合金材。

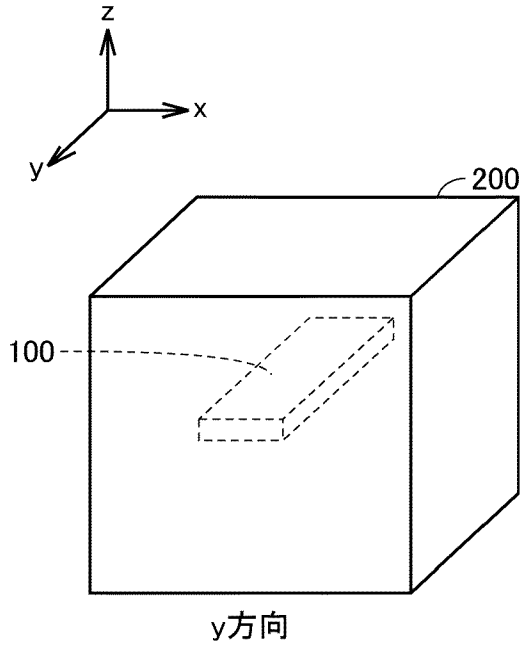
[図1]

FIG.1



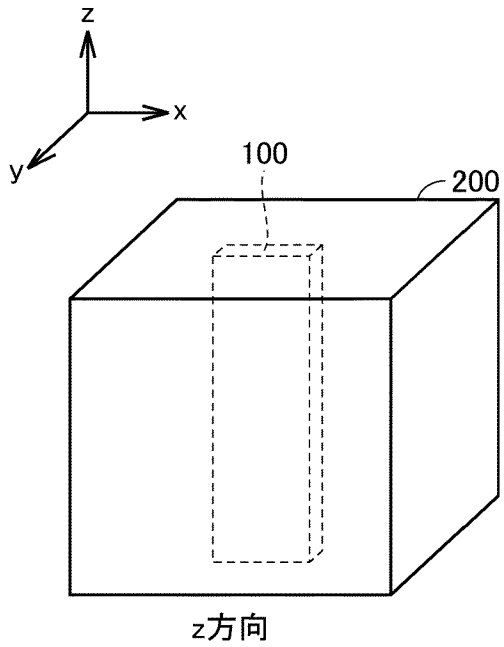
[図2]

FIG.2



[図3]

FIG.3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2020/032395

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int. Cl. C22C32/00(2006.01)i, C22C27/04(2006.01)i, B22F3/14(2006.01)n, C22C1/05(2006.01)n
FI: C22C32/00 X, C22C27/04 102, C22C1/05 A, B22F3/14 D
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. B22F3/14, C22C27/04, C22C32/00, C22C1/05

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2020
Registered utility model specifications of Japan 1996-2020
Published registered utility model applications of Japan 1994-2020

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.
A	WO 2018/056330 A1 (KURARAY NORITAKE DENTAL INC.) 29 March 2018	1-5
A	JP 06-316705 A (TOHO KINZOKU KK) 15 November 1994	1-5
A	JP 63-199843 A (DIRECTOR GENERAL OF NATIONAL RESEARCH INSTITUTE FOR SCIENCE AND TECHNOLOGY AGENCY) 18 August 1988	1-5

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.
☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
09.10.2020	20.10.2020
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2020/032395

Patent Documents referred to in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
WO 2018/056330 A1	29.03.2018	EP 3517518 A1	
JP 06-316705 A	15.11.1994	(Family: none)	
JP 63-199843 A	18.08.1988	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2020/032395

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C22C 32/00(2006.01)i; C22C 27/04(2006.01)i; B22F 3/14(2006.01)n; C22C 1/05(2006.01)n
FI: C22C32/00 X; C22C27/04 102; C22C1/05 A; B22F3/14 D

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））

B22F3/14; C22C27/04; C22C32/00; C22C1/05

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２０年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２０年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２０年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	WO 2018/056330 A1 (クラレノリタケデンタル株式会社) 29.03.2018 (2018-03-29)	１－５
A	JP 06-316705 A (東邦金属株式会社) 15.11.1994 (1994-11-15)	１－５
A	JP 63-199843 A (科学技術庁金属材料技術研究所長) 18.08.1988 (1988-08-18)	１－５

☐ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊ 引用文献のカテゴリー
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
“&” 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
09.10.2020	20.10.2020

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
祢屋　健太郎 4E 3635
電話番号 03-3581-1101 内線 3425

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2020/032395

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2018/056330 A1	29.03.2018	EP 3517518 A1	
JP 06-316705 A	15.11.1994	（ファミリーなし）	
JP 63-199843 A	18.08.1988	（ファミリーなし）	