

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6314866号
(P6314866)

(45) 発行日 平成30年4月25日(2018.4.25)

(24) 登録日 平成30年4月6日(2018.4.6)

(51) Int.Cl.

F 1

B 2 2 F	1/00	(2006.01)	B 2 2 F	1/00	T
C 2 2 C	33/02	(2006.01)	B 2 2 F	1/00	U
C 2 2 C	38/00	(2006.01)	C 2 2 C	33/02	A
			C 2 2 C	33/02	B
			C 2 2 C	38/00	304

請求項の数 18 (全 66 頁)

(21) 出願番号

特願2015-23385 (P2015-23385)

(22) 出願日

平成27年2月9日(2015.2.9)

(65) 公開番号

特開2016-145402 (P2016-145402A)

(43) 公開日

平成28年8月12日(2016.8.12)

審査請求日

平成29年6月30日(2017.6.30)

(73) 特許権者 000002369

セイコーエプソン株式会社

東京都新宿区新宿四丁目1番6号

(74) 代理人 100091292

弁理士 増田 達哉

(74) 代理人 100091627

弁理士 朝比 一夫

(72) 発明者 中村 英文

青森県八戸市大字河原木字海岸4-44

エプソンアトミックス株式会社内

審査官 坂口 岳志

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】粉末冶金用金属粉末、コンパウンド、造粒粉末および焼結体の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

Fe が主成分として含まれ、

Cr が 0.2 質量 % 以上 3.5 質量 % 以下の割合で含まれ、

Si が 0.2 質量 % 以上 3 質量 % 以下の割合で含まれ、

C が 0.005 質量 % 以上 2 質量 % 以下の割合で含まれ、

Ti、V、Y、Zr、Nb および Hf からなる群から選択される 1 種の元素を第 1 元素とし、V、Zr、Nb、Hf および Ta からなる群から選択される 1 種の元素であって元素周期表における族が前記第 1 元素より大きい元素または元素周期表における族が前記第 1 元素と同じでかつ元素周期表における周期が前記第 1 元素より大きい元素を第 2 元素としたとき、

前記第 1 元素が 0.01 質量 % 以上 0.5 質量 % 以下の割合で含まれ、

前記第 2 元素が 0.01 質量 % 以上 0.5 質量 % 以下の割合で含まれている粒子を有し、

前記粒子の表面における Cr の含有率が、0.2 原子 % 以上 1.5 原子 % 以下であり、かつ、前記粒子の表面からの深さが 60 nm の位置における Cr の含有率の 70 % 以上 170 % 以下であることを特徴とする粉末冶金用金属粉末。

【請求項 2】

Fe が主成分として含まれ、

Cr が 2 質量 % 以上 3.2 質量 % 以下の割合で含まれ、

10

20

S i が 0 . 4 質量 % 以上 1 . 5 質量 % 以下の割合で含まれ、

C が 0 . 0 1 質量 % 以上 1 . 5 質量 % 以下の割合で含まれ、

T i、V、Y、Z r、Nb および H f からなる群から選択される 1 種の元素を第 1 元素とし、V、Z r、Nb、H f および Ta からなる群から選択される 1 種の元素であって元素周期表における族が前記第 1 元素より大きい元素または元素周期表における族が前記第 1 元素と同じでかつ元素周期表における周期が前記第 1 元素より大きい元素を第 2 元素としたとき、

前記第 1 元素が 0 . 0 3 質量 % 以上 0 . 4 質量 % 以下の割合で含まれ、

前記第 2 元素が 0 . 0 3 質量 % 以上 0 . 4 質量 % 以下の割合で含まれている粒子を有し、

10

前記粒子の表面における Cr の含有率が、0 . 2 原子 % 以上 1 5 原子 % 以下であり、かつ、前記粒子の表面からの深さが 6 0 nm の位置における Cr の含有率の 7 0 % 以上 1 7 0 % 以下であることを特徴とする粉末冶金用金属粉末。

【請求項 3】

Fe が主成分として含まれ、

Cr が 6 質量 % 以上 3 0 質量 % 以下の割合で含まれ、

Si が 0 . 5 質量 % 以上 1 質量 % 以下の割合で含まれ、

C が 0 . 0 2 質量 % 以上 1 質量 % 以下の割合で含まれ、

T i、V、Y、Z r、Nb および H f からなる群から選択される 1 種の元素を第 1 元素とし、V、Z r、Nb、H f および Ta からなる群から選択される 1 種の元素であって元素周期表における族が前記第 1 元素より大きい元素または元素周期表における族が前記第 1 元素と同じでかつ元素周期表における周期が前記第 1 元素より大きい元素を第 2 元素としたとき、

20

前記第 1 元素が 0 . 0 5 質量 % 以上 0 . 3 質量 % 以下の割合で含まれ、

前記第 2 元素が 0 . 0 5 質量 % 以上 0 . 3 質量 % 以下の割合で含まれている粒子を有し、

前記粒子の表面における Cr の含有率が、0 . 2 原子 % 以上 1 5 原子 % 以下であり、かつ、前記粒子の表面からの深さが 6 0 nm の位置における Cr の含有率の 7 0 % 以上 1 7 0 % 以下であることを特徴とする粉末冶金用金属粉末。

【請求項 4】

30

前記粒子の表面における Si の含有率が、前記粒子の表面からの深さが 6 0 nm の位置における Si の含有率の 1 5 5 % 以上 8 0 0 % 以下である請求項 1 ないし 3 のいずれか 1 項に記載の粉末冶金用金属粉末。

【請求項 5】

前記粒子の表面における Si の含有率が、前記粒子の表面からの深さが 6 0 nm の位置における Si の含有率の 2 0 0 % 以上 5 0 0 % 以下である請求項 1 ないし 3 のいずれか 1 項に記載の粉末冶金用金属粉末。

【請求項 6】

前記粒子の表面における Si の含有率に対する O の含有率の割合は、0 . 0 5 以上 0 . 4 以下である請求項 1 ないし 5 のいずれか 1 項に記載の粉末冶金用金属粉末。

40

【請求項 7】

前記粒子の表面における Si の含有率に対する O の含有率の割合は、0 . 1 以上 0 . 3 5 以下である請求項 1 ないし 5 のいずれか 1 項に記載の粉末冶金用金属粉末。

【請求項 8】

前記粒子の表面における Cr の含有率は、前記粒子の全体における Cr の含有率よりも小さい請求項 1 ないし 7 のいずれか 1 項に記載の粉末冶金用金属粉末。

【請求項 9】

前記第 2 元素の含有率を前記第 2 元素の原子量で除した値 X 2 に対する前記第 1 元素の含有率を前記第 1 元素の原子量で除した値 X 1 の比率 X 1 / X 2 は、0 . 3 以上 3 以下である請求項 1 ないし 8 のいずれか 1 項に記載の粉末冶金用金属粉末。

50

【請求項 10】

前記第2元素の含有率を前記第2元素の原子量で除した値X₂に対する前記第1元素の含有率を前記第1元素の原子量で除した値X₁の比率X₁/X₂は、0.5以上2以下である請求項1ないし8のいずれか1項に記載の粉末冶金用金属粉末。

【請求項 11】

前記第2元素の含有率を前記第2元素の原子量で除した値X₂に対する前記第1元素の含有率を前記第1元素の原子量で除した値X₁の比率X₁/X₂は、0.75以上1.3以下である請求項1ないし8のいずれか1項に記載の粉末冶金用金属粉末。

【請求項 12】

前記第1元素の含有率と前記第2元素の含有率の合計が0.05質量%以上0.8質量%以下である請求項1ないし11のいずれか1項に記載の粉末冶金用金属粉末。 10

【請求項 13】

前記第1元素の含有率と前記第2元素の含有率の合計が0.10質量%以上0.6質量%以下である請求項1ないし11のいずれか1項に記載の粉末冶金用金属粉末。

【請求項 14】

前記第1元素の含有率と前記第2元素の含有率の合計が0.12質量%以上0.24質量%以下である請求項1ないし11のいずれか1項に記載の粉末冶金用金属粉末。

【請求項 15】

平均粒径が0.5μm以上30μm以下である請求項1ないし14のいずれか1項に記載の粉末冶金用金属粉末。 20

【請求項 16】

請求項1ないし15のいずれか1項に記載の粉末冶金用金属粉末と、前記粉末冶金用金属粉末の粒子同士を結着するバインダーと、を含むことを特徴とするコンパウンド。

【請求項 17】

請求項1ないし15のいずれか1項に記載の粉末冶金用金属粉末を造粒してなることを特徴とする造粒粉末。

【請求項 18】

請求項1ないし15のいずれか1項に記載の粉末冶金用金属粉末を含む組成物を成形し、成形体を得る工程と、

前記成形体を焼成し、焼結体を得る工程と、
を有することを特徴とする焼結体の製造方法。 30

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、粉末冶金用金属粉末、コンパウンド、造粒粉末および焼結体の製造方法に関するものである。

【背景技術】**【0002】**

粉末冶金法では、金属粉末とバインダーとを含む組成物を、所望の形状に成形して成形体を得た後、成形体を脱脂・焼結することにより、焼結体を製造する。このような焼結体の製造過程では、金属粉末の粒子同士の間で原子の拡散現象が生じ、これにより成形体が徐々に緻密化することによって焼結に至る。 40

【0003】

例えば、特許文献1には、ZrおよびSiを含み、残部がFe、CoおよびNiからなる群から選択される少なくとも1種と不可避元素とで構成された粉末冶金用金属粉末が提案されている。かかる粉末冶金用金属粉末によれば、Zrの作用によって焼結性が向上し、高密度の焼結体を容易に製造することができる。

【0004】

このようにして得られた焼結体は、近年、各種機械部品や構造部品等に幅広く用いられるようになってきている。 50

【0005】

ところが、焼結体の用途によっては、さらなる緻密化が必要とされている場合もある。このような場合、焼結体に対してさらに熱間等方加圧処理（HIP処理）のような追加処理を行うことで高密度化を図っているが、作業工数が大幅に増加するとともに高コスト化を免れない。

【0006】

そこで、追加処理等を施すことなく、高密度の焼結体を製造可能な金属粉末の実現に期待が高まっている。

【先行技術文献】

【特許文献】

10

【0007】

【特許文献1】特開2012-87416号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明の目的は、高密度の焼結体を製造可能な粉末冶金用金属粉末、コンパウンドおよび造粒粉末、ならびに、高密度の焼結体を製造可能な焼結体の製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

20

上記目的は、下記の本発明により達成される。

本発明の粉末冶金用金属粉末は、Feが主成分として含まれ、

Crが0.2質量%以上35質量%以下の割合で含まれ、

Siが0.2質量%以上3質量%以下の割合で含まれ、

Cが0.005質量%以上2質量%以下の割合で含まれ、

Ti、V、Y、Zr、NbおよびHfからなる群から選択される1種の元素を第1元素とし、V、Zr、Nb、HfおよびTaからなる群から選択される1種の元素であって元素周期表における族が前記第1元素より大きい元素または元素周期表における族が前記第1元素と同じでかつ元素周期表における周期が前記第1元素より大きい元素を第2元素としたとき、

30

前記第1元素が0.01質量%以上0.5質量%以下の割合で含まれ、

前記第2元素が0.01質量%以上0.5質量%以下の割合で含まれている粒子を有し、

前記粒子の表面におけるCrの含有率が、0.2原子%以上15原子%以下であり、かつ、前記粒子の表面からの深さが60nmの位置におけるCrの含有率の70%以上170%以下であることを特徴とする。

本発明の粉末冶金用金属粉末は、Feが主成分として含まれ、

Crが2質量%以上32質量%以下の割合で含まれ、

Siが0.4質量%以上1.5質量%以下の割合で含まれ、

Cが0.01質量%以上1.5質量%以下の割合で含まれ、

40

Ti、V、Y、Zr、NbおよびHfからなる群から選択される1種の元素を第1元素とし、V、Zr、Nb、HfおよびTaからなる群から選択される1種の元素であって元素周期表における族が前記第1元素より大きい元素または元素周期表における族が前記第1元素と同じでかつ元素周期表における周期が前記第1元素より大きい元素を第2元素としたとき、

前記第1元素が0.03質量%以上0.4質量%以下の割合で含まれ、

前記第2元素が0.03質量%以上0.4質量%以下の割合で含まれている粒子を有し、

前記粒子の表面におけるCrの含有率が、0.2原子%以上15原子%以下であり、かつ、前記粒子の表面からの深さが60nmの位置におけるCrの含有率の70%以上170%以下であることを特徴とする。

50

0 % 以下であることを特徴とする。

本発明の粉末冶金用金属粉末は、Feが主成分として含まれ、

Crが6質量%以上30質量%以下の割合で含まれ、

Siが0.5質量%以上1質量%以下の割合で含まれ、

Cが0.02質量%以上1質量%以下の割合で含まれ、

Ti、V、Y、Zr、NbおよびHfからなる群から選択される1種の元素を第1元素とし、V、Zr、Nb、HfおよびTaからなる群から選択される1種の元素であって元素周期表における族が前記第1元素より大きい元素または元素周期表における族が前記第1元素と同じでかつ元素周期表における周期が前記第1元素より大きい元素を第2元素としたとき、

10

前記第1元素が0.05質量%以上0.3質量%以下の割合で含まれ、

前記第2元素が0.05質量%以上0.3質量%以下の割合で含まれている粒子を有し、

前記粒子の表面におけるCrの含有率が、0.2原子%以上15原子%以下であり、かつ、前記粒子の表面からの深さが60nmの位置におけるCrの含有率の70%以上170%以下であることを特徴とする。

【0010】

これにより、粉末冶金用金属粉末の粒子は、Crの酸化物に由来する不働態被膜の膜厚がある程度薄いものとなり、不働態被膜によって粒子の焼結性が低下するのを抑制することができる。その結果、粒子の焼結時の緻密化が図られるため、追加処理を施すことなく、高密度の焼結体を製造することができる。

20

【0011】

本発明の粉末冶金用金属粉末では、前記粒子の表面におけるSiの含有率が、前記粒子の表面からの深さが60nmの位置におけるSiの含有率の155%以上800%以下であることが好ましい。

本発明の粉末冶金用金属粉末では、前記粒子の表面におけるSiの含有率が、前記粒子の表面からの深さが60nmの位置におけるSiの含有率の200%以上500%以下であることが好ましい。

【0012】

これにより、粒子の表面にはSiが偏析していることになり、このSiはFeやCrが酸化するのを抑制する脱酸元素として作用するため、粒子が焼結する際に多量の酸化鉄や酸化クロムが発生するのを抑制することができる。その結果、粒子は、より焼結性に優れたものとなり、より高密度の焼結体を製造することができる。

30

【0013】

本発明の粉末冶金用金属粉末では、前記粒子の表面におけるSiの含有率に対するOの含有率の割合は、0.05以上0.4以下であることが好ましい。

本発明の粉末冶金用金属粉末では、前記粒子の表面におけるSiの含有率に対するOの含有率の割合は、0.1以上0.35以下であることが好ましい。

【0014】

これにより、粒子の表面にSiが偏析したとしても、そのうち酸化ケイ素の状態で存在しているSiの比率を十分に下げることができる。その結果、酸化ケイ素が多量に存在することによる焼結性の低下を抑えつつ、Siによる脱酸作用をより確実に発揮させることができる。

40

【0015】

本発明の粉末冶金用金属粉末では、前記粒子の表面におけるCrの含有率は、前記粒子の全体におけるCrの含有率よりも小さいことが好ましい。

【0016】

これにより、粒子の表面に成膜される不働態被膜の膜厚が厚くなり過ぎるのを抑制することができるので、粒子の焼結性を特に高めることができる。

【0017】

50

本発明の粉末冶金用金属粉末では、前記第2元素の含有率を前記第2元素の原子量で除した値X₂に対する前記第1元素の含有率を前記第1元素の原子量で除した値X₁の比率X₁/X₂は、0.3以上3以下であることが好ましい。

本発明の粉末冶金用金属粉末では、前記第2元素の含有率を前記第2元素の原子量で除した値X₂に対する前記第1元素の含有率を前記第1元素の原子量で除した値X₁の比率X₁/X₂は、0.5以上2以下であることが好ましい。

本発明の粉末冶金用金属粉末では、前記第2元素の含有率を前記第2元素の原子量で除した値X₂に対する前記第1元素の含有率を前記第1元素の原子量で除した値X₁の比率X₁/X₂は、0.75以上1.3以下であることが好ましい。

【0018】

これにより、粉末冶金用金属粉末が焼成されたとき、第1元素の炭化物等の析出量と第2元素の炭化物等の析出量とのバランスを最適化することができる。その結果、成形体中に残存する空孔を内側から順次掃き出すようにして排出することができるので、焼結体中に生じる空孔を最小限に抑えることができる。したがって、高密度で焼結体特性に優れた焼結体を製造可能な粉末冶金用金属粉末が得られる。

【0019】

本発明の粉末冶金用金属粉末では、前記第1元素の含有率と前記第2元素の含有率の合計が0.05質量%以上0.8質量%以下であることが好ましい。

本発明の粉末冶金用金属粉末では、前記第1元素の含有率と前記第2元素の含有率の合計が0.10質量%以上0.6質量%以下であることが好ましい。

本発明の粉末冶金用金属粉末では、前記第1元素の含有率と前記第2元素の含有率の合計が0.12質量%以上0.24質量%以下であることが好ましい。

これにより、製造される焼結体の高密度化が必要かつ十分なものとなる。

【0020】

本発明の粉末冶金用金属粉末では、平均粒径が0.5μm以上30μm以下であることが好ましい。

【0021】

これにより、焼結体中に残存する空孔が極めて少なくなるため、特に高密度で機械的特性に優れた焼結体を製造することができる。

【0022】

本発明のコンパウンドは、本発明の粉末冶金用金属粉末と、前記粉末冶金用金属粉末の粒子同士を結着するバインダーと、を含むことを特徴とする。

これにより、高密度の焼結体を製造可能なコンパウンドが得られる。

【0023】

本発明の造粒粉末は、本発明の粉末冶金用金属粉末を造粒してなることを特徴とする。

これにより、高密度の焼結体を製造可能な造粒粉末が得られる。

【0024】

本発明の焼結体の製造方法は、本発明の粉末冶金用金属粉末を含む組成物を成形し、成形体を得る工程と、

前記成形体を焼成し、焼結体を得る工程と、
を有することを特徴とする。

これにより、高密度の焼結体が得られる。

【図面の簡単な説明】

【0025】

【図1】本発明の粉末冶金用金属粉末の実施形態に含まれる粒子の断面を模式的に示す図である。

【図2】図1に示す粒子の断面の範囲Aの拡大図であって、粒子の表面にスパッタリングを併用したオージェ電子分光法による深さ方向分析を行う様子を説明するための図である。

【図3】サンプルNo.1の粉末冶金用金属粉末の粒子から得られたオージェ電子分光ス

10

20

30

40

50

ペクトルである。

【図4】サンプルNo.23の粉末冶金用金属粉末の粒子から得られたオージェ電子分光スペクトルである。

【発明を実施するための形態】

【0026】

以下、本発明の粉末冶金用金属粉末、コンパウンド、造粒粉末および焼結体について、添付図面に示す好適実施形態に基づいて詳細に説明する。

【0027】

【粉末冶金用金属粉末】

まず、本発明の粉末冶金用金属粉末の実施形態について説明する。

10

【0028】

粉末冶金では、粉末冶金用金属粉末とバインダーとを含む組成物を、所望の形状に成形した後、脱脂、焼成することにより、所望の形状の焼結体を得ることができる。このような粉末冶金技術によれば、その他の冶金技術に比べ、複雑で微細な形状の焼結体をニアネットシェイプ（最終形状に近い形状）で製造することができるという利点を有する。

【0029】

粉末冶金に用いられる粉末冶金用金属粉末としては、従来、その組成を適宜変えることにより、製造される焼結体の高密度化を図る試みがなされてきた。しかしながら、焼結体には空孔が形成され易いため、溶製材と同等の機械的特性を得るには、焼結体においてさらなる高密度化を図る必要があった。

20

【0030】

例えば、従来、得られた焼結体に対し、さらに熱間等方加圧処理（HIP処理）等の追加処理を施すことにより、高密度化を図ることがあった。しかしながら、このような追加処理は、多くの手間やコストを伴うため、焼結体の用途を広げる際の足かせとなる。

【0031】

上記のような問題に鑑み、本発明者は、追加処理を施すことなく、高密度の焼結体を得るために条件について鋭意検討を重ねた。その結果、金属粉末に含まれる各粒子の組織を最適化することにより、焼結体の高密度化が図られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0032】

30

具体的には、本実施形態に係る粉末冶金用金属粉末は、Feが主成分として含まれ、Crが0.2質量%以上35質量%以下の割合で含まれ、Siが0.2質量%以上3質量%以下の割合で含まれ、Cが0.005質量%以上2質量%以下の割合で含まれ、後述する第1元素が0.01質量%以上2質量%以下の割合で含まれ、後述する第2元素が0.01質量%以上2質量%以下の割合で含まれている粒子を有し、この粒子の表面におけるCrの含有率が、粒子の表面からの深さが60nmの位置におけるCrの含有率の70%以上170%以下であることを特徴とする金属粉末である。このような金属粉末によれば、化学組成および粒子構造の最適化が図られた結果、焼結時の緻密化を特に高めることができる。その結果、追加処理を施すことなく十分に高密度の焼結体を製造することができる。

40

【0033】

そして、このような焼結体は、機械的特性に優れたものとなる。このため、例えば機械部品や構造部品といった外力が加わる用途にも焼結体を幅広く適用することができる。

【0034】

なお、第1元素とは、Ti、V、Y、Zr、Nb、HfおよびTaの7元素からなる群から選択される1種の元素であり、第2元素とは、前記7元素からなる群から選択される1種の元素であってかつ元素周期表における族が第1元素よりも大きい元素、または、前記7元素からなる群から選択される1種の元素であるとともに第1元素として選択された元素と元素周期表における族が同じ元素であってかつ元素周期表における周期が第1元素よりも大きい元素である。

50

【0035】

以下、本実施形態に係る粉末冶金用粉末の構成についてさらに詳述する。なお、以下の説明では、粉末冶金用金属粉末を単に「金属粉末」ともいい、粉末冶金用金属粉末を構成する多数の粒子のそれぞれを単に「粒子」ともいう。

【0036】

<粒子の構造>

まず、本実施形態に係る粉末冶金用金属粉末の粒子の構造について説明する。

【0037】

図1は、本発明の粉末冶金用金属粉末の実施形態に含まれる粒子の断面を模式的に示す図であり、図2は、図1に示す粒子の断面の範囲Aの拡大図であって、粒子の表面にスパッタリングを併用したオージェ電子分光法による深さ方向分析を行う様子を説明するための図である。
10

【0038】

粒子1の表面におけるCrの含有率をCr(0)とし、粒子1の表面からの深さが60nmの位置におけるCrの含有率をCr(60)としたとき、Cr(0)は、0.2原子%以上15原子%以下であり、かつ、Cr(60)の70%以上170%になっている。

【0039】

このような条件を満たす粒子1は、その表面から60nmの深さまで、Crの含有率が比較的一定であるといえる。そのような粒子1は、Crの酸化物に由来する不働態被膜の膜厚がある程度薄いものとなり、不働態被膜によって粒子1の焼結性が低下するのを抑制することができる。その結果、粒子1の焼結時の緻密化が図られるため、追加処理を施すことなく、高密度の焼結体を製造することができる。
20

【0040】

なお、Cr(0)が前記下限値を下回ったり、Cr(60)に対するCr(0)の割合が前記下限値を下回ったりすると、粒子1の表面における耐酸化性が低下する。耐酸化性が低下すると、環境変化によって粒子1の表面が酸化し易くなる。このとき、粒子1の表面の酸化は、粒子1ごとに不均一になり易いため、粒子1ごとの焼結性にバラツキが生じて焼結体の緻密化が損なわれることとなる。一方、Cr(0)が前記上限値を上回ったり、Cr(60)に対するCr(0)の割合が前記上限値を上回ったりすると、不働態被膜の膜厚が厚くなり過ぎる。このため、粒子1の焼結を不働態被膜が阻害することとなり、焼結体の緻密化が損なわれることとなる。
30

【0041】

なお、粒子1の表面から60nmの深さは、金属粉末が焼成に供されたときでも、焼結に寄与する確率が低いと考えられる。換言すれば、60nmの深さの位置の化学組成は、粒子1の内部の化学組成に近いと考えられる。このため、Cr(0)がCr(60)とほぼ同じ程度であるということは、粒子1の表面に著しく厚い不働態被膜が形成されていないということになり、これが、粒子1の焼結性を高める理由になっていると考えられる。

【0042】

このようなCr(0)およびCr(60)は、スパッタリングを併用したオージェ電子分光法による深さ方向分析によって取得することができる。この分析では、粒子1の表面にイオンを衝突させ、原子層を徐々に剥がしながら、粒子1に電子線を照射し、粒子1から放出されるオージェ電子の運動エネルギーに基づいて原子の同定、定量を行う。このため、スパッタリングに要した時間をスパッタリングによって剥がされた原子層の厚さに換算することによって、粒子1の表面からの深さと組成比との関係を求めることができる。
40

【0043】

なお、上記のような深さと組成比との関係は、表面から数百nmの深さの範囲で取得可能である。このとき、少なくともCr(0)およびCr(60)が前記関係を満足していればよく、例えば粒子1の表面から30nmの深さにおけるCrの含有率は、Cr(60)の70%以上170%以下という範囲から外れていてもよい。
50

【0044】

また、Cr(0)は、0.2原子%以上15原子%以下であればよいが、好ましくは0.5原子%以上13原子%以下とされる。

【0045】

また、Cr(0)は、Cr(60)の70%以上170%以下であればよいが、好ましくは80%以上150%以下とされる。

【0046】

さらに、粒子1全体におけるCrの含有率をCr(w)としたとき、粒子1の表面におけるCrの含有率Cr(0)は、 $Cr(0) < Cr(w)$ の関係を満足することが好ましく、 $Cr(0) < 0.8 \times Cr(w)$ の関係を満足することがより好ましい。このような関係を満足させることにより、粒子1の表面におけるCrの含有率を、粒子1全体におけるCrの含有率よりも小さくすることができる。これにより、粒子1全体の化学組成から換算される不働態被膜の膜厚に比べて、粒子1の表面に成膜される不働態被膜の膜厚が厚くなり過ぎるのを抑制することができるので、粒子1の焼結性を特に高めることができます。10

【0047】

なお、粒子1全体におけるCrの含有率は、後述する分析手法により求めることができる。

【0048】

また、粒子1の表面におけるSiの含有率をSi(0)とし、粒子1の表面からの深さが60nmの位置におけるSiの含有率をSi(60)としたとき、Si(0)は、Si(60)の155%以上800%以下であることが好ましく、200%以上500%以下であることがより好ましい。20

【0049】

このような条件を満たす粒子1は、表面におけるSiの含有率が、内部(60nmの深さ)におけるSiの含有率よりも1.55倍以上大きいということである。そのような粒子1では、Siが表面に偏析しているといえる。Siは、粒子1の表面において、例えば酸化ケイ素のような状態で存在していると考えられる。そして、Siは、FeやCrが酸化するのを抑制する脱酸元素として作用するため、粒子1の表面における酸化鉄や酸化クロムの生成を抑えることができる。また、粒子1が焼結する際、新たに酸素が供給された場合であっても、多量の酸化鉄や酸化クロムが発生するのを抑制することができる。その結果、粒子1は、より焼結性に優れたものとなり、より高密度の焼結体を製造することができる。30

【0050】

また、粒子1の表面に存在するSiは、金属粉末が焼成に供されたとき、結晶粒の肥大化を抑制するように作用する。このため、結晶の微細化が図られ、機械的特性に優れた焼結体を製造することができる。

【0051】

また、Si(0)は、15原子%以上50原子%以下であるのが好ましく、25原子%以上45原子%以下であるのがより好ましい。40

【0052】

このような条件を満たす粒子1は、多量の酸化鉄や酸化クロムが生成されるのを抑制することができる。このため、粒子1は、より焼結性に優れたものとなり、より高密度の焼結体を製造することができる。

【0053】

一方、粒子1の表面には、Siが偏析しているものの、酸化ケイ素の状態で多量に存在していると、酸化鉄や酸化クロムと同様、金属粉末の焼成を阻害してしまうおそれがある。

【0054】

この点を考慮すると、粒子1の表面におけるOの含有率をO(0)としたとき、O(0)50

) は、 S i (0) の 0 . 0 5 倍以上 0 . 4 倍以下であることが好ましく、 0 . 1 倍以上 0 . 3 5 倍以下であることがより好ましい。

【 0 0 5 5 】

S i (0) に対する O (0) の割合を前記範囲内に收めることは、粒子 1 の表面に S i が偏析していたとしても、そのうち酸化ケイ素の状態で存在している S i の比率を十分に下げられていることにつながる。したがって、 S i (0) に対する O (0) の割合を前記範囲内に收めることによって、多量の酸化ケイ素が存在することによる焼結性の低下を抑えつつ、 S i による脱酸作用をより確実に發揮させることができる。その結果、とりわけ焼結性の高い粒子 1 が得られ、この粒子 1 を含む金属粉末を用いることによって、高密度の焼結体を製造することができる。

10

【 0 0 5 6 】

なお、上述した S i (0) 、 S i (6 0) および O (0) も、 C r (0) および C r (6 0) と同様、スパッタリングを併用したオージェ電子分光法による深さ方向分析によって求めることができる。

【 0 0 5 7 】

以上のようにして、焼結体の高密度化が図られることで、機械的特性に優れた焼結体が得られる。このような焼結体は、例えば機械部品や構造部品といった大きな外力が加わる用途にも幅広く適用可能なものとなる。

【 0 0 5 8 】

< 粒子の化学組成 >

20

次に、粒子 1 の全体の化学組成の一例について説明する。

【 0 0 5 9 】

F e は、粒子 1 の化学組成のうち含有率が最も高い成分（主成分）であり、焼結体の特性に大きな影響を及ぼす。粒子 1 の全体における F e の含有率は 5 0 質量 % 以上である。

【 0 0 6 0 】

(C r)

C r (クロム) は、製造される焼結体に耐食性を付与する元素であり、 C r を含む金属粉末を用いることで、長期にわたって高い機械的特性を維持し得る焼結体が得られる。

【 0 0 6 1 】

粒子 1 における C r の含有率は、 0 . 2 質量 % 以上 3 5 質量 % 以下とされるが、好ましくは 2 質量 % 以上 3 2 質量 % 以下とされ、より好ましくは 6 質量 % 以上 3 0 質量 % 以下とされる。

30

【 0 0 6 2 】

C r の含有率が前記下限値を下回ると、全体の組成によっては、製造される焼結体の耐食性が不十分になるおそれがある。一方、 C r の含有率が前記上限値を上回ると、全体の組成によっては、焼結性が低下し、焼結体の高密度化が困難になるおそれがある。

【 0 0 6 3 】

(N i)

N i (ニッケル) は、必要に応じて、製造される焼結体に耐食性や耐熱性を付与する元素である。

40

【 0 0 6 4 】

粒子 1 における N i の含有率は、好ましくは 4 1 質量 % 以下とされるが、より好ましくは 1 0 質量 % 以上 3 9 質量 % 以下とされ、さらに好ましくは 1 2 質量 % 以上 2 7 質量 % 以下とされる。N i の含有率を前記範囲内に設定することで、長期にわたって機械的特性に優れた焼結体が得られる。

【 0 0 6 5 】

なお、 N i の含有率が前記下限値を下回ると、全体の組成によっては、製造される焼結体の耐食性や耐熱性を十分に高められないおそれがあり、一方、 N i の含有率が前記上限値を上回ると、かえって耐食性や耐熱性が低下するおそれがある。

【 0 0 6 6 】

50

また、粒子1にNiやMoが含まれている場合には、それに応じてCrの含有率を適宜変更するようにしてもよい。

【0067】

例えば、Niの含有率が7質量%以上22質量%以下であり、かつ、Moの含有率が1.2質量%未満である場合には、Crの含有率が18質量%以上20質量%以下であるのがさらに好ましい。一方、Niの含有率が10質量%以上22質量%以下であり、かつ、Moの含有率が1.2質量%以上5質量%以下である場合には、Crの含有率が16質量%以上18質量%未満であるのがさらに好ましい。

【0068】

また、Niの含有率が0.05質量%以上0.6質量%以下である場合には、Crの含有率が10質量%以上18質量%以下であるのがさらに好ましい。10

【0069】

(Si)

Si(ケイ素)は、製造される焼結体に耐食性および高い機械的特性を付与する元素であり、Siを含む金属粉末を用いることで、長期にわたって高い機械的特性を維持し得る焼結体が得られる。

【0070】

粒子1におけるSiの含有率は、0.2質量%以上3質量%以下とされるが、好ましくは0.4質量%以上1.5質量%以下とされ、より好ましくは0.5質量%以上1質量%以下とされる。20

【0071】

Siの含有率が前記下限値を下回ると、全体の組成によっては、Siを添加する効果が希薄になるため、製造される焼結体の耐食性や機械的特性が低下するおそれがある。一方、Siの含有率が前記上限値を上回ると、全体の組成によっては、Siが多くなり過ぎるため、かえって耐食性や機械的特性が低下するおそれがある。

【0072】

(C)

C(炭素)は、第1元素や第2元素と併用されることで、前述したように第1元素の炭化物等や第2元素の炭化物等を生成する。これにより、前述したように高密度の焼結体を得ることができる。30

【0073】

粒子1におけるCの含有率は、0.005質量%以上2質量%以下とされるが、好ましくは0.01質量%以上1.5質量%以下とされ、より好ましくは0.02質量%以上1質量%以下とされる。

【0074】

Cの含有率が前記下限値を下回ると、全体の組成によっては、十分な量の第1元素の炭化物等や第2元素の炭化物等が生成され難くなるので、焼結体の高密度化が不十分になるおそれがある。一方、Cの含有率が前記上限値を上回ると、全体の組成によっては、第1元素や第2元素の量に対してCが過剰になり、かえって粒子1の焼結性が低下するおそれがある。40

【0075】

なお、粒子1にNiが含まれている場合には、それに応じてCの含有率を適宜変更するようにしてもよい。

【0076】

例えば、Niの含有率が7質量%以上22質量%以下である場合には、Cの含有率が0.005質量%以上0.3質量%以下であるのがさらに好ましい。

【0077】

また、Niの含有率が0.05質量%以上0.6質量%以下である場合には、Cの含有率が0.15質量%以上1.2質量%以下であるのがさらに好ましい。

【0078】

10

20

30

40

50

なお、粒子1にNiが含まれている場合には、Niの含有率を0.05質量%以上22質量%以下に設定するのが好ましい。粒子1にNiを添加することで、製造される焼結体の耐食性や耐熱性をより高めることができる。

【0079】

Niの含有率が前記下限値を下回ると、全体の組成によっては、製造される焼結体の耐食性や耐熱性を十分に高められないおそれがあり、一方、Niの含有率が前記上限値を上回ると、全体の組成によっては、かえって耐食性や耐熱性が低下するおそれがある。

【0080】

(第1元素および第2元素)

第1元素および第2元素は、炭化物や酸化物(以下、まとめて「炭化物等」ともいう。)を析出させる。そして、この析出した炭化物等は、金属粉末が焼結するとき、結晶粒の著しい成長を阻害すると考えられる。その結果、前述したように、焼結体中に空孔が生じ難くなるとともに、結晶粒の肥大化が防止され、高密度でかつ機械的特性の高い焼結体が得られる。

【0081】

加えて、詳しくは後述するが、析出した炭化物等が結晶粒界において酸化ケイ素の集積を促進し、その結果、結晶粒の肥大化を抑えつつ、焼結の促進と高密度化とが図られる。

【0082】

ところで、第1元素および第2元素は、Ti、V、Y、Zr、Nb、HfおよびTaの7元素からなる群から選択される2種の元素であるが、長周期型元素周期表の3A族または4A族に属する元素(Ti、Y、Zr、Hf)を含むことが好ましい。第1元素および第2元素の少なくとも一方として3A族または4A族に属する元素を含むことにより、金属粉末中に酸化物として含まれている酸素を除去し、金属粉末の焼結性を特に高めることができる。

【0083】

また、第1元素は、前述したように、Ti、V、Y、Zr、Nb、HfおよびTaの7元素からなる群から選択される1種の元素であればよいが、好ましくは前記7元素からなる群のうち、長周期型元素周期表の3A族または4A族に属する元素とされる。3A族または4A族に属する元素は、金属粉末中に酸化物として含まれている酸素を除去し(脱酸元素として作用し)、金属粉末の焼結性を特に高めることができる。これにより、焼結後に結晶粒内に残存する酸素濃度の低減を図ることができる。その結果、焼結体の酸素含有率の低減を図り、高密度化を図ることができる。また、これらの元素は、活性が高い元素であるため、速やかな原子拡散をもたらすと考えられる。このため、この原子拡散が駆動力となって金属粉末の粒子間距離が効率よく縮まり、粒子間にネックを形成することによって成形体の緻密化が促進される。その結果、焼結体のさらなる高密度化を図ることができる。

【0084】

一方、第2元素は、前述したように、Ti、V、Y、Zr、Nb、HfおよびTaの7元素からなる群から選択される1種の元素であって、かつ、第1元素とは異なる元素であればよいが、好ましくは前記7元素からなる群のうち、長周期型元素周期表の5A族に属する元素とされる。5A族に属する元素は、特に、前述した炭化物等を効率よく析出させるため、焼結時の結晶粒の著しい成長を効率よく阻害することができる。その結果、微細な結晶粒の生成を促進させ、焼結体の高密度化と機械的特性の向上とを図ることができる。

【0085】

なお、上述したような元素からなる第1元素と第2元素との組み合わせでは、それぞれの効果が互いに阻害し合うことなく発揮される。このため、このような第1元素および第2元素を含む金属粉末は、とりわけ高密度な焼結体を製造可能なものとなる。

【0086】

また、より好ましくは、第1元素が4A族に属する元素であり、第2元素がNbである

10

20

30

40

50

組み合わせが採用される。

【0087】

また、さらに好ましくは、第1元素がZrまたはHfであり、第2元素がNbである組み合わせが採用される。

このような組み合わせが採用されることにより、上述した効果がより顕著になる。

【0088】

また、第1元素が特にZrである場合、Zrはフェライト生成元素であるため、体心立方格子相を析出させる。この体心立方格子相は、他の結晶格子相に比べて焼結性に優れているため、焼結体の高密度化に寄与する。

【0089】

なお、Zrの原子半径は、Feの原子半径に比べてやや大きい。具体的には、Feの原子半径は約0.117nmであり、Zrの原子半径は約0.145nmである。このため、ZrはFeに対して固溶するものの、完全な固溶には至らず、一部のZrは炭化物等として析出する。これにより、適量の炭化物等が析出することになるため、焼結の促進と高密度化とを図りつつ、結晶粒の肥大化を効果的に抑えることができる。10

【0090】

また、第2元素が特にNbである場合、Nbの原子半径は、Feの原子半径に比べてやや大きいが、Zrの原子半径よりはわずかに小さい。具体的には、Feの原子半径は約0.117nmであり、Nbの原子半径は約0.134nmである。このため、NbはFeに対して固溶するものの、完全な固溶には至らず、一部のNbは炭化物等として析出する。これにより、適量の炭化物等が析出することになるため、焼結の促進と高密度化とを図りつつ、結晶粒の肥大化を効果的に抑えることができる。20

【0091】

金属粉末における第1元素の含有率は、0.01質量%以上0.5質量%以下とされるが、好ましくは0.03質量%以上0.4質量%以下とされ、より好ましくは0.05質量%以上0.3質量%以下とされる。第1元素の含有率が前記下限値を下回ると、全体の組成によっては、第1元素を添加する効果が希薄になるため、製造される焼結体の高密度化が不十分になる。一方、第1元素の含有率が前記上限値を上回ると、全体の組成によっては、第1元素が多くなり過ぎるため、前述した炭化物等の比率が多くなり過ぎて、かえって高密度化が損なわれる。30

【0092】

金属粉末における第2元素の含有率は、0.01質量%以上0.5質量%以下とされるが、好ましくは0.03質量%以上0.4質量%以下とされ、より好ましくは0.05質量%以上0.3質量%以下とされる。第2元素の含有率が前記下限値を下回ると、全体の組成によっては、第2元素を添加する効果が希薄になるため、製造される焼結体の高密度化が不十分になる。一方、第2元素の含有率が前記上限値を上回ると、全体の組成によっては、第2元素が多くなり過ぎるため、前述した炭化物等の比率が多くなり過ぎて、かえって高密度化が損なわれる。

【0093】

また、前述したように、第1元素および第2元素は、それぞれ炭化物等を析出させるが、第1元素として前述したように3A族または4A族に属する元素を選択し、第2元素として前述したように5A族に属する元素を選択した場合、金属粉末を焼結する際に、第1元素の炭化物等が析出するタイミングと第2元素の炭化物等が析出するタイミングとが適度にずれると推測される。このように炭化物等が析出するタイミングがずれることにより、焼結が徐々に進行することになるため、空孔の生成が抑えられ、緻密な焼結体が得られるものと考えられる。すなわち、第1元素の炭化物等と第2元素の炭化物等の双方が存在していることにより、高密度化を図りつつ、結晶粒の肥大化を抑制することが可能になると考えられる。40

【0094】

なお、このようなタイミングのずれによって、粒子1中に析出する第1元素の炭化物等

および第2元素の炭化物等も、互いに排他的に存在することとなる。すなわち、第1元素の炭化物等と第2元素の炭化物等とは、互いに同じ位置に析出することは少なく、ほとんどが互いに離れた状態で析出する。そして、このような第1元素の炭化物等と第2元素の炭化物等の双方が存在していることにより、粒子1が焼結するとき、結晶粒の肥大化がより確実に抑えられることになり、焼結体の高密度化が図られる。

【0095】

さらに、第1元素の炭化物等と第2元素の炭化物等とが、互いに離れた状態で析出していることで、粒子1では、結晶粒の肥大化が抑えられるという効果がムラなく発揮されることになり、この観点から、焼結体の高密度化が特に促進される。

【0096】

加えて、粒子1中では、第1元素の炭化物等や第2元素の炭化物等が「核」となり、酸化ケイ素の集積が起こると考えられる。酸化ケイ素が結晶粒界に集積することにより、結晶内部の酸化物濃度が低下するため、焼結の促進が図られる。その結果、粒子1を焼結するとき、焼結体の高密度化がさらに促進されるものと考えられる。

【0097】

そして、このような粒子1は、粉末冶金に供されたとき、焼結体の緻密化を図ることができるので、追加処理を施すことなく、高密度の焼結体を製造することができる。粒子1が粉末冶金に供されると、炭化物等は、焼結体中の金属結晶の粒界に移動すると考えられる。そして、結晶粒界の三重点に移動した炭化物等は、この点での結晶成長を抑制する(ピン留め効果)。その結果、結晶粒の著しい成長が抑制され、より微細な結晶を有する焼結体が得られる。このような焼結体は、機械的特性が特に高いものとなる。

【0098】

また、第1元素の含有率と第2元素の含有率の比率は、第1元素の原子量および第2元素の原子量を考慮して設定されるのが好ましい。

【0099】

具体的には、第1元素の含有率E1(質量%)を第1元素の原子量で除した値をX1とし、第2元素の含有率E2(質量%)を第2元素の原子量で除した値をX2としたとき、 X_1 / X_2 は0.3以上3以下であるのが好ましく、0.5以上2以下であるのがより好ましく、0.75以上1.3以下であるのがさらに好ましい。 X_1 / X_2 を前記範囲内に設定することにより、第1元素の炭化物等の析出量と第2元素の炭化物等の析出量とのバランスを最適化することができる。これにより、成形体中に残存する空孔を内側から順次掃き出すようにして排出することができるので、焼結体中に生じる空孔を最小限に抑えることができる。したがって、 X_1 / X_2 を前記範囲内に設定することで、高密度で機械的特性に優れた焼結体を製造可能な金属粉末を得ることができる。

【0100】

ここで、第1元素および第2元素の具体的な組み合わせの例について、上述した X_1 / X_2 の範囲に基づき、第1元素の含有率E1と第2元素の含有率E2の比率E1/E2について算出する。

【0101】

例えば、第1元素がZrであり、第2元素がNbである場合、Zrの原子量が91.2であり、Nbの原子量が92.9であることから、 E_1 / E_2 は0.29以上2.95以下であるのが好ましく、0.49以上1.96以下であるのがより好ましい。

【0102】

また、第1元素がHfであり、第2元素がNbである場合、Hfの原子量が178.5であり、Nbの原子量が92.9であることから、 E_1 / E_2 は0.58以上5.76以下であるのが好ましく、0.96以上3.84以下であるのがより好ましい。

【0103】

また、第1元素がTiであり、第2元素がNbである場合、Tiの原子量が47.9であり、Nbの原子量が92.9であることから、 E_1 / E_2 は0.15以上1.55以下であるのが好ましく、0.26以上1.03以下であるのがより好ましい。

10

20

30

40

50

【0104】

また、第1元素がNbであり、第2元素がTaである場合、Nbの原子量が92.9であり、Taの原子量が180.9であることから、E1/E2は0.15以上1.54以下であるのが好ましく、0.26以上1.03以下であるのがより好ましい。

【0105】

また、第1元素がYであり、第2元素がNbである場合、Yの原子量が88.9であり、Nbの原子量が92.9であることから、E1/E2は0.29以上2.87以下であるのが好ましく、0.48以上1.91以下であるのがより好ましい。

【0106】

また、第1元素がVであり、第2元素がNbである場合、Vの原子量が50.9であり、Nbの原子量が92.9であることから、E1/E2は0.16以上1.64以下であるのが好ましく、0.27以上1.10以下であるのがより好ましい。 10

【0107】

また、第1元素がTiであり、第2元素がZrである場合、Tiの原子量が47.9であり、Zrの原子量が91.2であることから、E1/E2は0.16以上1.58以下であるのが好ましく、0.26以上1.05以下であるのがより好ましい。

【0108】

また、第1元素がZrであり、第2元素がTaである場合、Zrの原子量が91.2であり、Taの原子量が180.9であることから、E1/E2は0.15以上1.51以下であるのが好ましく、0.25以上1.01以下であるのがより好ましい。 20

【0109】

また、第1元素がZrであり、第2元素がVである場合、Zrの原子量が91.2であり、Vの原子量が50.9であることから、E1/E2は0.54以上5.38以下であるのが好ましく、0.90以上3.58以下であるのがより好ましい。

【0110】

なお、上述する組み合わせ以外についても、上記と同様にしてE1/E2を算出することができる。

【0111】

また、第1元素の含有率E1と第2元素の含有率E2との合計は、0.05質量%以上0.8質量%以下であるのが好ましく、0.10質量%以上0.6質量%以下であるのがより好ましく、0.12質量%以上0.24質量%以下であるのがさらに好ましい。第1元素の含有率と第2元素の含有率の合計を前記範囲内に設定することで、製造される焼結体の高密度化が必要かつ十分なものとなる。 30

【0112】

また、Siの含有率に対する第1元素の含有率と第2元素の含有率の合計の比率を(E1+E2)/Siとしたとき、(E1+E2)/Siは質量比で0.1以上0.7以下であるのが好ましく、0.15以上0.6以下であるのがより好ましく、0.2以上0.5以下であるのがさらに好ましい。(E1+E2)/Siを前記範囲内に設定することで、Siを添加した場合の韌性の低下等が、第1元素および第2元素の添加によって十分に補われる。その結果、高密度であるにもかかわらず、韌性といった機械的特性に優れ、かつ、Siに由来する耐食性にも優れた焼結体を製造可能な金属粉末が得られる。加えて、粒子1では、第1元素の炭化物等や第2元素の炭化物等を核とする酸化ケイ素の集積が必要かつ十分に行われ、FeやCrの他、粒子1にNi等の元素が含まれている場合には、それらの酸化反応が抑制され易くなる。このため、かかる観点からも、粒子1の焼結性が高くなり、より高密度で機械的特性および耐食性に優れた焼結体を得ることができる。 40

【0113】

さらには、Cの含有率に対する第1元素の含有率と第2元素の含有率の合計の比率を(E1+E2)/Cとしたとき、(E1+E2)/Cは1以上16以下であるのが好ましく、2以上13以下であるのがより好ましく、3以上10以下であるのがさらに好ましい。(E1+E2)/Cを前記範囲内に設定することで、Cを添加した場合の硬度の上昇およ

び韌性の低下の抑制と、第1元素および第2元素の添加によってもたらされる高密度化とを両立させることができる。その結果、引張強さや韌性といった機械的特性に優れた焼結体を製造可能な粒子1が得られる。

【0114】

なお、金属粉末には、前記7元素からなる群から選択される2種の元素が含まれていればよいが、この群から選択される元素であって、この2種の元素とは異なる元素がさらに含まれていてもよい。すなわち、金属粉末には、前記7元素からなる群から選択される3種以上の元素が含まれていてもよい。これにより、組み合わせ方によって多少異なるものの、前述した効果をさらに増強することができる。

【0115】

(その他の元素)

粒子1は、これらの元素の他、必要に応じてW、Co、Mn、Mo、Cu、NおよびSのうちの少なくとも1種を含んでいてもよい。なお、これらの元素は、不可避的に含まれる場合もある。

【0116】

Wは、製造される焼結体の耐熱性を強化する元素である。

金属粉末におけるWの含有率は、0.5質量%以上20質量%以下とされるが、好ましくは1質量%以上10質量%以下とされ、より好ましくは5質量%以上7質量%以下とされる。Wの含有率が前記下限値を下回ると、全体の組成によっては、焼結体の耐熱性を十分に高めることができなくなり、例えば得られた焼結体を用いて工具を製造したとき、高温下における工具の硬度や耐軟化性、耐摩耗性が低下するおそれがある。一方、Wの含有率が前記上限値を上回ると、全体の組成によっては、焼結体の韌性等の機械的特性が低下し、例えば工具に欠け等の不具合が発生するおそれがある。

【0117】

Coは、製造される焼結体の耐熱性を強化する元素である。

金属粉末におけるCoの含有率は、特に限定されないが、3質量%以上12質量%以下であるのが好ましく、4.5質量%以上10.5質量%以下であるのがより好ましい。Coの含有率を前記範囲内に設定することで、製造される焼結体の密度の大幅な低下を招くことなく、焼結体の耐熱性をより強化することができる。特に、高温下における硬度や耐軟化性の低下を抑制することができるので、例えば得られた焼結体を用いて工具を製造したとき、より高速での切削が可能な高速度工具を容易に製造することができる。

【0118】

Mnは、製造される焼結体に耐食性および高い機械的特性を付与する元素である。

粒子1におけるMnの含有率は、特に限定されないが、0.01質量%以上3質量%以下であるのが好ましく、0.05質量%以上1質量%以下であるのがより好ましい。Mnの含有率を前記範囲内に設定することで、より高密度で機械的特性に優れた焼結体が得られる。

【0119】

なお、Mnの含有率が前記下限値を下回ると、全体の組成によっては、製造される焼結体の耐食性や機械的特性を十分に高められないおそれがあり、一方、Mnの含有率が前記上限値を上回ると、全体の組成によっては、かえって耐食性や機械的特性が低下するおそれがある。

【0120】

Moは、製造される焼結体の耐食性を強化する元素である。

粒子1におけるMoの含有率は、特に限定されないが、1質量%以上5質量%以下であるのが好ましく、1.2質量%以上4質量%以下であるのがより好ましく、2質量%以上3質量%以下であるのがさらに好ましい。Moの含有率を前記範囲内に設定することで、製造される焼結体の密度の大幅な低下を招くことなく、焼結体の耐食性をより強化することができる。

【0121】

10

20

30

40

50

Cuは、製造される焼結体の耐食性を強化する元素である。

粒子1におけるCuの含有率は、特に限定されないが、5質量%以下であるのが好ましく、1質量%以上4質量%以下であるのがより好ましい。Cuの含有率を前記範囲内に設定することで、製造される焼結体の密度の大幅な低下を招くことなく、焼結体の耐食性をより強化することができる。

【0122】

なお、Niの含有率が0.05質量%以上0.6質量%以下である場合には、Cuの含有率が1質量%未満であるのが好ましく、0.1質量%未満であるのがより好ましい。また、この場合、不可避的に含まれる分を除いて実質的にCuが含まれない(0.01質量%未満にする)ことがさらに好ましい。詳細な理由は不明であるものの、Cuを含むことにより、第1元素や第2元素がもたらす前述したような効果が希薄になるおそれがあるからである。

【0123】

Nは、製造される焼結体の耐力等の機械的特性を高める元素である。

粒子1におけるNの含有率は、特に限定されないが、0.03質量%以上1質量%以下であるのが好ましく、0.08質量%以上0.3質量%以下であるのがより好ましく、0.1質量%以上0.25質量%以下であるのがさらに好ましい。Nの含有率を前記範囲内に設定することで、製造される焼結体の密度の大幅な低下を招くことなく、焼結体の耐力等の機械的特性をより高めることができる。

【0124】

なお、Nが添加された粒子1を製造するには、例えば、窒化した原料を用いる方法、溶融金属に対して窒素ガスを導入する方法、製造された金属粉末に窒化処理を施す方法等が用いられる。

【0125】

Sは、製造される焼結体の被削性を高める元素である。

Fe基合金におけるSの含有率は、特に限定されないが、0.5質量%以下であるのが好ましく、0.01質量%以上0.3質量%以下であるのがより好ましい。Sの含有率を前記範囲内に設定することで、製造される焼結体の密度の大幅な低下を招くことなく、製造される焼結体の被削性をより高めることができる。したがって、得られた焼結体に切削加工を施すことで、所望の形状を削り出すことができる。

【0126】

この他、Fe基合金には、B、Se、Te、Pd、Al等が添加されていてよい。その場合、これらの元素の含有率は、特に限定されないが、それぞれ0.1質量%未満であるのが好ましく、合計でも0.2質量%未満であるのが好ましい。なお、これらの元素は、不可避的に含まれる場合もある。

【0127】

さらに、粒子1には、不純物が含まれていてよい。不純物としては、上述した元素以外の全ての元素が挙げられ、例えば、Li、Be、Na、Mg、P、K、Ca、Sc、Zn、Ga、Ge、Ag、In、Sn、Sb、Os、Ir、Pt、Au、Bi等が挙げられる。これらの不純物の混入量は、それぞれ、前述したFe基合金の構成元素の含有率より小さいのが好ましい。また、これらの不純物の混入量は、各々の元素が0.03質量%未満となるように設定されるのが好ましく、0.02質量%未満となるように設定されるのがより好ましい。また、合計でも0.3質量%未満とされるのが好ましく、0.2質量%未満とされるのがより好ましい。なお、これらの元素は、その含有率が前記範囲内であれば、前述したような効果が阻害されないので、意図的に添加されていてよい。

【0128】

一方、O(酸素)も、意図的に添加されたり不可避的に混入したりしてもよいが、その量は0.8質量%以下程度であるのが好ましく、0.5質量%以下程度であるのがより好ましい。金属粉末中の酸素量をこの程度に収めることで、焼結性が高くなり、高密度で機械的特性に優れた焼結体が得られる。なお、下限値は特に設定されないが、量産容易性等

10

20

30

40

50

の観点から 0.03 質量 % 以上であるのが好ましい。

【0129】

また、粒子 1 の化学組成は、例えば、JIS G 1257(2000) に規定された鉄及び鋼 - 原子吸光分析法、JIS G 1258(2007) に規定された鉄及び鋼 - ICP 発光分光分析法、JIS G 1253(2002) に規定された鉄及び鋼 - スパーク放電発光分光分析法、JIS G 1256(1997) に規定された鉄及び鋼 - 蛍光 X 線分析法、JIS G 1211～G 1237 に規定された重量・滴定・吸光光度法等により特定することができる。具体的には、例えば SPECTRO 社製固体発光分光分析装置（スパーク放電発光分光分析装置、モデル：SPECTROLAB、タイプ：LA VMB 08A）や、（株）リガク製 ICP 装置（CIRROS 120 型）が挙げられる。10

なお、JIS G 1211～G 1237 は、下記の通りである。

【0130】

JIS G 1211(2011)	鉄及び鋼 - 炭素定量方法
JIS G 1212(1997)	鉄及び鋼 - けい素定量方法
JIS G 1213(2001)	鉄及び鋼中のマンガン定量方法
JIS G 1214(1998)	鉄及び鋼 - りん定量方法
JIS G 1215(2010)	鉄及び鋼 - 硫黄定量方法
JIS G 1216(1997)	鉄及び鋼 - ニッケル定量方法
JIS G 1217(2005)	鉄及び鋼 - クロム定量方法
JIS G 1218(1999)	鉄及び鋼 - モリブデン定量方法
JIS G 1219(1997)	鉄及び鋼 - 銅定量方法
JIS G 1220(1994)	鉄及び鋼 - タングステン定量方法
JIS G 1221(1998)	鉄及び鋼 - バナジウム定量方法
JIS G 1222(1999)	鉄及び鋼 - コバルト定量方法
JIS G 1223(1997)	鉄及び鋼 - チタン定量方法
JIS G 1224(2001)	鉄及び鋼中のアルミニウム定量方法
JIS G 1225(2006)	鉄及び鋼 - ひ素定量方法
JIS G 1226(1994)	鉄及び鋼 - すず定量方法
JIS G 1227(1999)	鉄及び鋼中のほう素定量方法
JIS G 1228(2006)	鉄及び鋼 - 窒素定量方法
JIS G 1229(1994)	鋼 - 鉛定量方法
JIS G 1232(1980)	鋼中のジルコニウム定量方法
JIS G 1233(1994)	鋼 - セレン定量方法
JIS G 1234(1981)	鋼中のテルル定量方法
JIS G 1235(1981)	鉄及び鋼中のアンチモン定量方法
JIS G 1236(1992)	鋼中のタンタル定量方法
JIS G 1237(1997)	鉄及び鋼 - ニオブ定量方法

【0131】

また、C(炭素) および S(硫黄) の特定に際しては、特に、JIS G 1211(2011) に規定された酸素気流燃焼(高周波誘導加熱炉燃焼) - 赤外線吸収法も用いられる。具体的には、LECO 社製炭素・硫黄分析装置、CS-200 が挙げられる。40

【0132】

さらに、N(窒素) および O(酸素) の特定に際しては、特に、JIS G 1228(2006) に規定された鉄および鋼の窒素定量方法、JIS Z 2613(2006) に規定された金属材料の酸素定量方法も用いられる。具体的には、LECO 社製酸素・窒素分析装置、TC-300 / EF-300 が挙げられる。

【0133】

また、上述したような粒子 1 は、粉末冶金用金属粉末中にできるだけ多く含まれていることが好ましく、具体的には、個数比で 50% 以上含まれているのが好ましく、60% 以上含まれているのがより好ましい。このような粉末冶金用金属粉末によれば、粒子 1 がも50

たらす上述したような効果がより確実に発揮される。

【0134】

なお、上記比率は、粉末冶金用金属粉末中の粒子を20個以上を任意に抽出し、これらのうち、上述したような粒子1がいくつあるかによって求めることができる。

【0135】

また、本発明の粉末冶金用金属粉末の平均粒径は、0.5 μm以上30 μm以下であるのが好ましく、1 μm以上20 μm以下であるのがより好ましく、2 μm以上10 μm以下であるのがさらに好ましい。このような粒径の粉末冶金用金属粉末を用いることにより、焼結体中に残存する空孔が極めて少なくなるため、特に高密度で機械的特性に優れた焼結体を製造することができる。

10

【0136】

なお、平均粒径は、レーザー回折法により得られた質量基準での累積粒度分布において、累積量が小径側から50%になるときの粒径として求められる。

【0137】

また、粉末冶金用金属粉末の平均粒径が前記下限値を下回った場合、成形し難い形状の場合、成形性が低下し、焼結密度が低下するおそれがあり、前記上限値を上回った場合、成形時に粒子間の隙間が大きくなるので、やはり焼結密度が低下するおそれがある。

【0138】

また、粉末冶金用金属粉末の粒度分布は、できるだけ狭いのが好ましい。具体的には、粉末冶金用金属粉末の平均粒径が前記範囲内であれば、最大粒径が200 μm以下であるのが好ましく、150 μm以下であるのがより好ましい。粉末冶金用金属粉末の最大粒径を前記範囲内に制御することにより、粉末冶金用金属粉末の粒度分布をより狭くすることができ、焼結体のさらなる高密度化を図ることができる。

20

【0139】

なお、上記の最大粒径とは、レーザー回折法により得られた質量基準での累積粒度分布において、累積量が小径側から99.9%となるときの粒径のことを行う。

【0140】

また、粉末冶金用金属粉末の粒子の短径をS [μm]とし、長径をL [μm]としたとき、S/Lで定義されるアスペクト比の平均値は、0.4以上1以下程度であるのが好ましく、0.7以上1以下程度であるのがより好ましい。このようなアスペクト比の粉末冶金用金属粉末は、その形状が比較的球形に近くなるので、成形された際の充填率が高められる。その結果、焼結体のさらなる高密度化を図ることができる。

30

【0141】

なお、前記長径とは、粒子の投影像においてとりうる最大長さであり、前記短径とは、長径に直交する方向においてとりうる最大長さである。また、アスペクト比の平均値は、100個以上の粒子について測定されたアスペクト比の値の平均値として求められる。

【0142】

また、本発明の粉末冶金用金属粉末のタップ密度は、3.5 g/cm³以上であるのが好ましく、4 g/cm³以上であるのがより好ましい。このようにタップ密度が大きい粉末冶金用金属粉末であれば、成形体を得る際に、粒子間の充填性が特に高くなる。このため、最終的に、特に緻密な焼結体を得ることができる。

40

【0143】

また、本発明の粉末冶金用金属粉末の比表面積は、特に限定されないが、0.1 m²/g以上であるのが好ましく、0.2 m²/g以上であるのがより好ましい。このように比表面積の広い粉末冶金用金属粉末であれば、表面の活性（表面エネルギー）が高くなるため、より少ないエネルギーの付与でも容易に焼結することができる。したがって、成形体を焼結する際に、成形体の内側と外側とで焼結速度の差が生じ難くなり、内側に空孔が残存して焼結密度が低下するのを抑制することができる。

【0144】

[焼結体の製造方法]

50

次に、このような本発明の粉末冶金用金属粉末を用いて焼結体を製造する方法について説明する。

【0145】

焼結体を製造する方法は、[A] 焼結体製造用の組成物を用意する組成物調製工程と、[B] 成形体を製造する成形工程と、[C] 脱脂処理を施す脱脂工程と、[D] 焼成を行う焼成工程と、を有する。以下、各工程について順次説明する。

【0146】

[A] 組成物調製工程

まず、本発明の粉末冶金用金属粉末と、バインダーとを用意し、これらを混練機により混練し、混練物（組成物）を得る。

10

【0147】

この混練物（本発明のコンパウンドの実施形態）中では、粉末冶金用金属粉末が均一に分散している。

【0148】

本発明の粉末冶金用金属粉末は、例えば、アトマイズ法（例えば、水アトマイズ法、ガスアトマイズ法、高速回転水流アトマイズ法等）、還元法、カルボニル法、粉碎法等の各種粉末化法により製造される。

【0149】

このうち、本発明の粉末冶金用金属粉末は、アトマイズ法により製造されたものであるのが好ましく、水アトマイズ法または高速回転水流アトマイズ法により製造されたものであるのがより好ましい。アトマイズ法は、溶融金属（溶湯）を、高速で噴射された流体（液体または気体）に衝突させることにより、溶湯を微粉化するとともに冷却して、金属粉末を製造する方法である。粉末冶金用金属粉末をこのようなアトマイズ法によって製造することにより、極めて微小な粉末を効率よく製造することができる。また、得られる粉末の粒子形状が表面張力の作用により球形状に近くなる。このため、成形した際に充填率の高いものが得られる。すなわち、高密度な焼結体を製造可能な粉末を得ることができる。さらに、溶湯の冷却速度が非常に速くなることから、第2領域P2および第3領域P3がより均一に分布した粒子1を得ることができる。

20

【0150】

なお、アトマイズ法として、水アトマイズ法を用いた場合、溶融金属に向けて噴射される水（以下、「アトマイズ水」という。）の圧力は、特に限定されないが、好ましくは75 MPa以上120 MPa以下（750 kgf/cm²以上1200 kgf/cm²以下）程度とされ、より好ましくは、90 MPa以上120 MPa以下（900 kgf/cm²以上1200 kgf/cm²以下）程度とされる。

30

【0151】

また、アトマイズ水の水温も、特に限定されないが、好ましくは1以上20以下程度とされる。

【0152】

さらに、アトマイズ水は、溶湯の落下経路上に頂点を有し、外径が下方に向かって漸減するような円錐状に噴射される場合が多い。この場合、アトマイズ水が形成する円錐の頂角θは、10°以上40°以下程度であるのが好ましく、15°以上35°以下程度であるのがより好ましい。これにより、前述したような組成の粉末冶金用金属粉末を、確実に製造することができる。

40

【0153】

また、水アトマイズ法（特に高速回転水流アトマイズ法）によれば、とりわけ速く溶湯を冷却することができる。このため、広い合金組成において高品質な粉末が得られる。

【0154】

また、アトマイズ法において溶湯を冷却する際の冷却速度は、 $1 \times 10^4 / s$ 以上であるのが好ましく、 $1 \times 10^5 / s$ 以上であるのがより好ましい。このような急速な冷却により、均質な粉末冶金用金属粉末が得られる。その結果、高品質な焼結体を得ること

50

ができる。なお、粒子1中における前述したような結晶質の体積占有率は、粉末冶金用金属粉末を製造する際の条件（例えば合金組成や製造条件等）に応じて変化する。例えば冷却速度を高めた場合（例えば 1×10^5 / s以上の場合）には、アモルファスや金属ガラスがやや多くなり、冷却速度を低くした場合（例えば 1×10^4 / s以上 1×10^5 / s未満の場合）には、結晶質がやや多くなる傾向がある。

【0155】

なお、このようにして得られた粉末冶金用金属粉末に対し、必要に応じて、分級を行つてもよい。分級の方法としては、例えば、ふるい分け分級、慣性分級、遠心分級のような乾式分級、沈降分級のような湿式分級等が挙げられる。

【0156】

一方、バインダーとしては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン・酢酸ビニル共重合体等のポリオレフィン、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート等のアクリル系樹脂、ポリスチレン等のスチレン系樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリアミド、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等のポリエステル、ポリエーテル、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドンまたはこれらの共重合体等の各種樹脂や、各種ワックス、パラフィン、高級脂肪酸（例：ステアリン酸）、高級アルコール、高級脂肪酸エステル、高級脂肪酸アミド等の各種有機バインダーが挙げられ、これらのうち1種または2種以上を混合して用いることができる。

【0157】

また、バインダーの含有率は、混練物全体の2質量%以上20質量%以下程度であるのが好ましく、5質量%以上10質量%以下程度であるのがより好ましい。バインダーの含有率が前記範囲内であることにより、成形性よく成形体を形成するとともに、密度を高め、成形体の形状の安定性等を特に優れたものとすることができる。また、これにより、成形体と脱脂体との大きさの差、いわゆる収縮率を最適化して、最終的に得られる焼結体の寸法精度の低下を防止することができる。すなわち、高密度でかつ寸法精度の高い焼結体を得ることができる。

【0158】

また、混練物中には、必要に応じて、可塑剤が添加されていてもよい。この可塑剤としては、例えば、フタル酸エステル（例：DOP、DEP、DBP）、アジピン酸エステル、トリメリット酸エステル、セバシン酸エステル等が挙げられ、これらのうちの1種または2種以上を混合して用いることができる。

【0159】

さらに、混練物中には、粉末冶金用金属粉末、バインダー、可塑剤の他に、例えば、滑剤、酸化防止剤、脱脂促進剤、界面活性剤等の各種添加物を必要に応じ添加することができる。

【0160】

なお、混練条件は、用いる粉末冶金用金属粉末の金属組成や粒径、バインダーの組成、およびこれらの配合量等の諸条件により異なるが、その一例を挙げれば、混練温度：50以上200以下程度、混練時間：15分以上210分以下程度とすることができる。

【0161】

また、混練物は、必要に応じ、ペレット（小塊）化される。ペレットの粒径は、例えば、1mm以上15mm以下程度とされる。

【0162】

なお、後述する成形方法によっては、混練物に代えて、造粒粉末を製造するようにしてもよい。これらの混練物および造粒粉末等が、後述する成形工程に供される組成物の一例である。

【0163】

本発明の造粒粉末の実施形態は、本発明の粉末冶金用金属粉末に造粒処理を施すことにより、複数個の金属粒子同士をバインダーで結着してなるものである。

【0164】

10

20

30

40

50

造粒粉末の製造に用いられるバインダーとしては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体等のポリオレフィン、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート等のアクリル系樹脂、ポリスチレン等のスチレン系樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリアミド、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等のポリエステル、ポリエーテル、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドンまたはこれらの共重合体等の各種樹脂や、各種ワックス、パラフィン、高級脂肪酸（例：ステアリン酸）、高級アルコール、高級脂肪酸エステル、高級脂肪酸アミド等の各種有機バインダーが挙げられ、これらのうち1種または2種以上を混合して用いることができる。

【0165】

10

このうち、バインダーとしては、ポリビニルアルコールまたはポリビニルピロリドンを含むものが好ましい。これらのバインダー成分は、結着性が高いため、比較的少量であっても効率よく造粒粉末を形成することができる。また、熱分解性も高いことから、脱脂および焼成の際に、短時間で確実に分解、除去することが可能になる。

【0166】

また、バインダーの含有率は、造粒粉末全体の0.2質量%以上10質量%以下程度であるのが好ましく、0.3質量%以上5質量%以下程度であるのがより好ましく、0.3質量%以上2質量%以下であるのがさらに好ましい。バインダーの含有率が前記範囲内であることにより、著しく大きな粒子が造粒されたり、造粒されていない金属粒子が大量に残存してしまうのを抑制しつつ、造粒粉末を効率よく形成することができる。また、成形性が向上するため、成形体の形状の安定性等を特に優れたものとすることができる。また、バインダーの含有率を前記範囲内としたことにより、成形体と脱脂体との大きさの差、いわゆる収縮率を最適化して、最終的に得られる焼結体の寸法精度の低下を防止することができる。

20

【0167】

さらに、造粒粉末中には、必要に応じて、可塑剤、滑剤、酸化防止剤、脱脂促進剤、界面活性剤等の各種添加物が添加されていてもよい。

【0168】

一方、造粒処理としては、例えば、スプレードライ（噴霧乾燥）法、転動造粒法、流動層造粒法、転動流動造粒法等が挙げられる。

30

【0169】

なお、造粒処理では、必要に応じて、バインダーを溶解する溶媒が用いられる。かかる溶媒としては、例えば、水、四塩化炭素のような無機溶媒や、ケトン系溶媒、アルコール系溶媒、エーテル系溶媒、セロソルブ系溶媒、脂肪族炭化水素系溶媒、芳香族炭化水素系溶媒、芳香族複素環化合物系溶媒、アミド系溶媒、ハロゲン化合物系溶媒、エステル系溶媒、アミン系溶媒、ニトリル系溶媒、ニトロ系溶媒、アルデヒド系溶媒のような有機溶媒等が挙げられ、これらから選択される1種または2種以上の混合物が用いられる。

【0170】

造粒粉末の平均粒径は、特に限定されないが、10μm以上200μm以下程度であるのが好ましく、20μm以上100μm以下程度であるのがより好ましく、25μm以上60μm以下程度であるのがさらに好ましい。このような粒径の造粒粉末は、良好な流动性を有し、成形型の形状をより忠実に反映させ得るものとなる。

40

【0171】

なお、平均粒径は、レーザー回折法により得られた質量基準での累積粒度分布において、累積量が小径側から50%になるときの粒径として求められる。

【0172】

[B] 成形工程

次に、混練物または造粒粉末を成形して、目的の焼結体と同形状の成形体を製造する。

【0173】

成形体の製造方法（成形方法）としては、特に限定されず、例えば、圧粉成形（圧縮成

50

形)法、金属粉末射出成形(MIM: Metal Injection Molding)法、押出成形法等の各種成形法を用いることができる。

【0174】

このうち、圧粉成形法の場合の成形条件は、用いる粉末冶金用金属粉末の組成や粒径、バインダーの組成、およびこれらの配合量等の諸条件によって異なるが、成形圧力が200 MPa以上1000 MPa以下(2 t/cm²以上10 t/cm²以下)程度であるのが好ましい。

【0175】

また、金属粉末射出成形法の場合の成形条件は、諸条件によって異なるものの、材料温度が80以上210以下程度、射出圧力が50 MPa以上500 MPa以下(0.5 t/cm²以上5 t/cm²以下)程度であるのが好ましい。10

【0176】

また、押出成形法の場合の成形条件は、諸条件によって異なるものの、材料温度が80以上210以下程度、押出圧力が50 MPa以上500 MPa以下(0.5 t/cm²以上5 t/cm²以下)程度であるのが好ましい。

【0177】

このようにして得られた成形体は、金属粉末の複数の粒子の間隙に、バインダーが一様に分布した状態となる。

【0178】

なお、作製される成形体の形状寸法は、以降の脱脂工程および焼成工程における成形体の収縮分を見込んで決定される。20

【0179】

[C] 脱脂工程

次に、得られた成形体に脱脂処理(脱バインダー処理)を施し、脱脂体を得る。

【0180】

具体的には、成形体を加熱して、バインダーを分解することにより、成形体中からバインダーを除去して、脱脂処理がなされる。

【0181】

この脱脂処理は、例えば、成形体を加熱する方法、バインダーを分解するガスに成形体を曝す方法等が挙げられる。30

【0182】

成形体を加熱する方法を用いる場合、成形体の加熱条件は、バインダーの組成や配合量によって若干異なるものの、温度100以上750以下×0.1時間以上20時間以下程度であるのが好ましく、150以上600以下×0.5時間以上1.5時間以下程度であるのがより好ましい。これにより、成形体を焼結させることなく、成形体の脱脂を必要かつ十分に行うことができる。その結果、脱脂体の内部にバインダー成分が多量に残留してしまうのを確実に防止することができる。

【0183】

また、成形体を加熱する際の雰囲気は、特に限定されず、水素のような還元性ガス雰囲気、窒素、アルゴンのような不活性ガス雰囲気、大気のような酸化性ガス雰囲気、またはこれらの雰囲気を減圧した減圧雰囲気等が挙げられる。40

【0184】

一方、バインダーを分解するガスとしては、例えば、オゾンガス等が挙げられる。

なお、このような脱脂工程は、脱脂条件の異なる複数の過程(ステップ)に分けて行うことにより、成形体中のバインダーをより速やかに、そして、成形体に残存させないように分解・除去することができる。

【0185】

また、必要に応じて、脱脂体に対して切削、研磨、切断等の機械加工を施すようにしてもよい。脱脂体は、硬度が比較的低く、かつ比較的可塑性に富んでいるため、脱脂体の形状が崩れるのを防止しつつ、容易に機械加工を施すことができる。このような機械加工に50

よれば、最終的に寸法精度の高い焼結体を容易に得ることができる。

【0186】

[D] 焼成工程

前記工程[C]で得られた脱脂体を、焼成炉で焼成して焼結体を得る。

【0187】

この焼結により、粉末冶金用金属粉末は、粒子同士の界面で拡散が生じ、焼結に至る。この際、前述したようなメカニズムによって、脱脂体が速やかに焼結される。その結果、全体的に緻密な高密度の焼結体が得られる。

【0188】

焼成温度は、成形体および脱脂体の製造に用いた粉末冶金用金属粉末の組成や粒径等によって異なるが、一例として980以上1330以下程度とされる。また、好ましくは1050以上1260以下程度とされる。10

【0189】

また、焼成時間は、0.2時間以上7時間以下とされるが、好ましくは1時間以上6時間以下程度とされる。

【0190】

なお、焼成工程においては、途中で焼結温度や後述する焼成雰囲気を変化させるようにしてもよい。

【0191】

焼成条件をこのような範囲に設定することにより、焼結が進み過ぎて過焼結となり結晶組織が肥大化するのを防止しつつ、脱脂体全体を十分に焼結させることができる。その結果、高密度であり、かつ特に機械的特性に優れた焼結体を得ることができる。20

【0192】

また、焼成温度が比較的低温であることから、焼成炉による加熱温度を一定に制御しやすく、したがって、脱脂体の温度も一定になり易い。その結果、より均質な焼結体を製造することができる。

【0193】

さらには、前述したような焼成温度は、一般的な焼成炉で十分に実現可能な焼成温度であるため、安価な焼成炉が利用可能であるとともに、ランニングコストも抑えることができる。換言すれば、前記焼成温度を超える場合には、特殊な耐熱材料を用いた高価な焼成炉を利用する必要があり、しかもランニングコストも高くなるおそれがある。30

【0194】

また、焼成の際の雰囲気は、特に限定されないが、金属粉末の著しい酸化を防止することを考慮した場合、水素のような還元性ガス雰囲気、アルゴンのような不活性ガス雰囲気、またはこれらの雰囲気を減圧した減圧雰囲気等が好ましく用いられる。

【0195】

このようにして得られた焼結体は、高密度で機械的特性に優れたものとなる。すなわち、本発明の粉末冶金用金属粉末とバインダーとを含む組成物を、成形した後、脱脂・焼結して製造された焼結体は、従来の金属粉末を焼結してなる焼結体に比べて相対密度が高くなる。よって、本発明であれば、HIP処理のような追加処理を施さなければ到達し得なかった高密度の焼結体を、追加処理なしに実現することができる。40

【0196】

具体的には、本発明によれば、粉末冶金用金属粉末の組成によって若干異なるものの、一例として従来よりも2%以上の相対密度の向上が期待できる。

【0197】

その結果、得られた焼結体の相対密度は、一例として97%以上になることが期待できる（好ましくは98%以上、より好ましくは98.5%以上）。このような範囲の相対密度を有する焼結体は、粉末冶金技術を利用することで目的とする形状に限りなく近い形状を有するものであるにもかかわらず、溶製材に匹敵する優れた機械的特性を有するものとなるため、ほとんど後加工を施すことなく各種の機械部品や構造部品等に適用可能なもの50

となる。

【0198】

また、本発明の粉末冶金用金属粉末とバインダーとを含む組成物を、成形した後、脱脂・焼結して製造された焼結体は、その引張強さや0.2%耐力が、従来の金属粉末を用いて同様に焼結してなる焼結体の引張強さや0.2%耐力よりも大きくなる。これは、合金組成や粒子構造を最適化したことにより、金属粉末の焼結性を高め、これにより製造される焼結体の機械的特性が向上したためと考えられる。

【0199】

また、上述したようにして製造された焼結体は、その表面が高硬度のものとなる。具体的には、粉末冶金用金属粉末の組成によって若干異なるものの、例えばオーステナイト系ステンレス鋼に準じた組成の場合、表面のビッカース硬度が140以上500以下になることが期待される。また、好ましくは150以上400以下になることが期待される。また、例えばマルテンサイト系ステンレス鋼に準じた組成の場合、表面のビッカース硬度が570以上1200以下になることが期待される。また、好ましくは600以上1000以下になることが期待される。このような硬度を有する焼結体は、特に高い耐久性を有するものとなる。

【0200】

なお、追加処理を施さなくても、焼結体は十分に高い密度と機械的特性とを有しているが、さらなる高密度化および機械的特性の向上を図るために、各種の追加処理を施すようにしてよい。

【0201】

この追加処理としては、例えば、前述したHIP処理のような高密度化を図る追加処理であってもよく、各種焼き入れ処理、各種サブゼロ処理、各種焼き戻し処理等であってもよいが、これらの追加処理を単独で行われてもよく、複数が組み合わされて行われてもよい。

【0202】

また、上述した焼成工程や各種追加処理においては、金属粉末中（焼結体中）の軽元素が揮発し、最終的に得られる焼結体の組成は、金属粉末中の組成から若干変化している場合もある。

【0203】

例えば、Cについては、工程条件や処理条件に応じて異なるものの、最終的な焼結体における含有率が、粉末冶金用金属粉末における含有率の5%以上100%以下の範囲内（好ましくは30%以上100%以下の範囲内）で変化する可能性がある。

【0204】

また、Oについても、工程条件や処理条件に応じて異なるものの、最終的な焼結体における含有率が、粉末冶金用金属粉末における含有率の1%以上50%以下の範囲内（好ましくは3%以上50%以下の範囲内）で変化する可能性がある。

【0205】

一方、前述したように、製造された焼結体は、必要に応じて行われる追加処理の一環でHIP処理に供されてもよいが、HIP処理を行っても十分な効果が発揮されない場合も多い。HIP処理では、焼結体のさらなる高密度化を図ることができるが、そもそも本発明で得られる焼結体は、焼成工程の終了時点ですでに十分な高密度化が図られている。このため、さらにHIP処理を施したとしても、それ以上の高密度化は進み難い。

【0206】

加えて、HIP処理では、圧力媒体を介して被処理物を加圧する必要があるため、被処理物が汚染されたり、汚染に伴って被処理物の組成や物性が意図しない変化を生じたり、汚染に伴って被処理物が変色したりするおそれがある。また、加圧されることにより被処理物内において残留応力が発生あるいは増加し、これが経時的に解放されるのに伴って変形や寸法精度の低下といった不具合の発生を招くおそれがある。

【0207】

10

20

30

40

50

これに対し、本発明によれば、このようなH I P処理を施すことなく、十分に密度の高い焼結体を製造可能であるため、H I P処理を施した場合と同様の高密度化および高強度化が図られた焼結体を得ることができる。そして、このような焼結体は、汚染や変色、意図しない組成や物性の変化等が少なく、変形や寸法精度の低下といった不具合の発生も少ないものとなる。よって、本発明によれば、機械的強度および寸法精度が高く、耐久性に優れた焼結体を効率よく製造することができる。

【0208】

また、本発明で製造された焼結体は、機械的特性を向上させる目的の追加処理をほとんど必要としないため、組成や結晶組織が焼結体全体で均一になり易い。このため、構造的な等方性が高く、形状によらず全方位からの荷重に対する耐久性に優れたものとなる。

10

【0209】

なお、このようにして製造された焼結体では、その表面近傍における空孔率が内部における空孔率よりも相対的に小さくなることが多いことが認められる。このようになる理由は明確ではないが、第1元素および第2元素が添加されることにより、成形体の内部よりも表面近傍において、焼結反応がより進み易くなっているということが挙げられる。

【0210】

具体的には、焼結体の表面近傍の空孔率をA1とし、焼結体の内部の空孔率をA2としたとき、A2 - A1は0.1%以上3%以下であるのが好ましく、0.2%以上2%以下であるのがより好ましい。A2 - A1がこのような範囲にある焼結体は、必要かつ十分な機械的強度を有する一方、表面を容易に平坦化することを可能にする。すなわち、かかる焼結体の表面を研磨することにより、鏡面性の高い表面を得ることができる。

20

【0211】

このような鏡面性の高い焼結体は、機械的強度が高くなるだけでなく、審美性に優れたものとなる。このため、かかる焼結体は、優れた美的外観が要求される用途にも好適に用いられる。

【0212】

なお、焼結体の表面近傍の空孔率A1とは、焼結体の断面のうち、表面から $50\text{ }\mu\text{m}$ の深さの位置を中心に半径 $25\text{ }\mu\text{m}$ の範囲内の空孔率のことをいう。また、焼結体の内部の空孔率A2とは、焼結体の断面のうち、表面から $300\text{ }\mu\text{m}$ の深さの位置を中心に半径 $25\text{ }\mu\text{m}$ の範囲内の空孔率のことをいう。これらの空孔率は、焼結体の断面を走査型電子顕微鏡で観察し、前記範囲内に存在する空孔の面積を前記範囲の面積で除して得られた値である。

30

【0213】

以上、本発明の粉末冶金用金属粉末、コンパウンド、造粒粉末および焼結体について、好適な実施形態に基づいて説明したが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0214】

また、本発明の焼結体は、例えば、自動車用部品、自転車用部品、鉄道車両用部品、船舶用部品、航空機用部品、宇宙輸送機（例えばロケット等）用部品のような輸送機器用部品、パソコン用部品、携帯電話端末用部品のような電子機器用部品、冷蔵庫、洗濯機、冷暖房機のような電気機器用部品、工作機械、半導体製造装置のような機械用部品、原子力発電所、火力発電所、水力発電所、製油所、化学コンビナートのようなプラント用部品、時計用部品、金属食器、宝飾品、眼鏡フレームのような装飾品の他、あらゆる構造部品に用いられる。

40

【実施例】

【0215】

次に、本発明の実施例について説明する。

1. 焼結体（Zr-Nb系）の製造

（サンプルNo.1）

[1] まず、水アトマイズ法により製造された表1に示す組成の金属粉末を用意した。なお、この金属粉末の平均粒径は $4.05\text{ }\mu\text{m}$ 、タップ密度は 4.15 g/cm^3 、比表

50

面積は $0.21\text{m}^2 / \text{g}$ であった。

【0216】

また、表1に示す粉末の組成は、誘導結合高周波プラズマ発光分析法（ICP分析法）により同定、定量した。なお、ICP分析には、（株）リガク製、ICP装置（CIROS120型）を用いた。また、Cの同定、定量には、LECO社製炭素・硫黄分析装置（CS-200）を用いた。さらに、Oの同定、定量には、LECO社製酸素・窒素分析装置（TC-300/EF-300）を用いた。

【0217】

[2] 次に、金属粉末と、ポリプロピレンおよびワックスの混合物（有機バインダー）とを、質量比で9:1となるよう秤量して混合し、混合原料を得た。10

[3] 次に、この混合原料を混練機で混練し、コンパウンドを得た。

【0218】

[4] 次に、このコンパウンドを、以下に示す成形条件で、射出成形機にて成形し、成形体を作製した。

【0219】

<成形条件>

- ・材料温度：150
- ・射出圧力：11 MPa (110 kgf/cm²)

【0220】

[5] 次に、得られた成形体に対して、以下に示す脱脂条件で熱処理（脱脂処理）を施し、脱脂体を得た。20

【0221】

<脱脂条件>

- ・脱脂温度：500
- ・脱脂時間：1時間（脱脂温度での保持時間）
- ・脱脂雰囲気：窒素雰囲気

【0222】

[6] 次に、得られた脱脂体を、以下に示す焼成条件で焼成した。これにより、焼結体を得た。なお、焼結体の形状は、直径10mm、厚さ5mmの円筒形状とした。

【0223】

<焼成条件>

- ・焼成温度：1200
- ・焼成時間：3時間（焼成温度での保持時間）
- ・焼成雰囲気：アルゴン雰囲気

【0224】

（サンプルNo.2～30）

粉末冶金用金属粉末の組成等を表1に示すように変更した以外は、それぞれサンプルNo.1の焼結体の製造方法と同様にして焼結体を得た。なお、サンプルNo.30の焼結体については、焼成後、下記の条件でHIP処理を施した。また、サンプルNo.18～20の焼結体は、それぞれガスアトマイズ法により製造された金属粉末を用いて得られたものである。なお、表1には、備考欄に「ガス」と表記している。40

【0225】

<HIP処理条件>

- ・加熱温度：1100
- ・加熱時間：2時間
- ・加圧力：100 MPa

【0226】

【表1】

表1

		粉末冶金用金属粉末														
		合金組成										E1/E2	E1+E2	(E1+E2)/Si	(E1+E2)/C	備考
サン プル No.	—	Cr	Ni	Si	C	E1 (Zr)	E2 (Nb)	Mo	Mn	O	Fe					
		質量%										—	質量%	—	—	—
No.1	実施例	16.43	12.48	0.73	0.018	0.09	0.07	2.11	0.06	0.28	残部	1.29	0.16	0.22	8.89	
No.2	実施例	17.12	12.63	0.58	0.023	0.07	0.05	2.43	0.12	0.31	残部	1.40	0.12	0.21	5.22	
No.3	実施例	17.87	13.24	0.65	0.029	0.05	0.09	2.04	0.07	0.42	残部	0.56	0.14	0.22	4.83	
No.4	実施例	16.19	14.71	0.84	0.011	0.05	0.05	2.89	0.08	0.25	残部	1.00	0.10	0.12	9.09	
No.5	実施例	17.55	13.88	0.75	0.026	0.09	0.10	2.61	0.11	0.36	残部	0.90	0.19	0.25	7.31	
No.6	実施例	16.79	11.58	0.52	0.068	0.12	0.03	2.74	0.12	0.22	残部	4.00	0.15	0.29	2.21	
No.7	実施例	17.49	13.21	0.69	0.054	0.03	0.12	2.15	0.79	0.41	残部	0.25	0.15	0.22	2.78	
No.8	実施例	16.88	14.15	0.77	0.024	0.24	0.09	2.23	0.28	0.48	残部	2.67	0.33	0.43	13.75	
No.9	実施例	17.32	12.65	0.48	0.021	0.08	0.26	2.81	0.17	0.29	残部	0.31	0.34	0.71	16.19	
No.10	実施例	17.25	12.87	0.35	0.065	0.09	0.05	2.15	0.35	0.62	残部	1.80	0.14	0.40	2.15	
No.11	実施例	17.66	12.55	0.96	0.017	0.07	0.07	2.24	0.05	0.25	残部	1.00	0.14	0.15	8.24	
No.12	実施例	16.87	12.91	1.12	0.025	0.15	0.19	2.13	0.05	0.25	残部	0.79	0.34	0.30	13.60	
No.13	実施例	16.78	12.19	0.54	0.019	0.36	0.42	2.25	0.07	0.58	残部	0.86	0.78	1.44	41.05	
No.14	実施例	16.77	12.89	0.91	0.024	0.14	0.17	2.13	0.05	0.25	残部	0.82	0.31	0.34	12.92	
No.15	実施例	16.47	12.57	0.87	0.023	0.13	0.15	2.04	0.05	0.25	残部	0.87	0.28	0.32	12.17	
No.16	実施例	16.75	12.58	0.68	0.007	0.05	0.09	2.84	0.12	0.28	残部	0.56	0.14	0.21	20.00	
No.17	実施例	17.22	13.54	0.84	0.152	0.08	0.05	2.84	0.12	0.28	残部	1.60	0.13	0.15	0.86	
No.18	実施例	16.45	12.55	0.72	0.023	0.08	0.08	1.95	0.08	0.07	残部	1.00	0.16	0.22	6.96	ガス
No.19	実施例	17.26	12.57	0.59	0.032	0.07	0.06	2.64	0.02	0.08	残部	1.17	0.13	0.22	4.06	ガス
No.20	実施例	17.64	13.41	0.63	0.015	0.04	0.07	2.04	0.06	0.10	残部	0.57	0.11	0.17	7.33	ガス
No.21	比較例	16.34	12.84	0.75	0.025	0.00	0.07	2.36	0.11	0.29	残部	0.00	0.07	0.09	2.80	
No.22	比較例	17.22	13.32	0.79	0.032	0.05	0.00	2.28	0.09	0.31	残部	—	0.05	0.06	1.56	
No.23	比較例	16.75	14.23	0.75	0.015	0.00	0.00	2.33	0.12	0.33	残部	—	0.00	0.00	0.00	
No.24	比較例	16.43	12.45	0.88	0.021	0.68	0.07	2.58	0.11	0.38	残部	9.71	0.75	0.85	35.71	
No.25	比較例	16.35	13.04	0.66	0.035	0.06	0.71	2.36	0.05	0.41	残部	0.08	0.77	1.17	22.00	
No.26	比較例	17.56	13.25	0.15	0.011	0.06	0.07	2.77	0.11	0.27	残部	0.86	0.13	0.87	11.82	
No.27	比較例	17.63	13.54	1.95	0.061	0.04	0.08	2.89	0.32	0.45	残部	0.50	0.12	0.06	1.97	
No.28	比較例	17.56	13.25	0.66	0.002	0.01	0.01	2.77	0.11	0.27	残部	1.00	0.02	0.03	10.00	
No.29	比較例	17.56	13.25	0.35	0.380	0.22	0.07	2.68	0.24	0.45	残部	3.14	0.29	0.83	0.76	
No.30	比較例	16.34	12.84	0.75	0.025	0.00	0.07	2.36	0.11	0.29	残部	—	0.07	0.09	2.80	HIP処理

【0227】

なお、表1では、各サンプルNo.の焼結体のうち、本発明に相当するものを「実施例」とし、本発明に相当しないものを「比較例」としている。

また、各焼結体には、微量の不純物が含まれていたが、表1への記載は省略した。

【0228】

(サンプルNo.31~48)

粉末冶金用金属粉末の組成等を表2に示すように変更した以外は、それぞれサンプルNo.1の焼結体の製造方法と同様にして焼結体を得た。なお、サンプルNo.48の焼結体については、焼成後、下記の条件でHIP処理を施した。また、サンプルNo.41~

10

20

30

40

50

43の焼結体は、それぞれガスアトマイズ法により製造された金属粉末を用いて得られたものである。なお、表2には、備考欄に「ガス」と表記している。

【0229】

< HIP 处理条件 >

- ・ 加熱温度 : 1100
- ・ 加熱時間 : 2 時間
- ・ 加圧力 : 100 MPa

【0230】

【表2】

表2

10

サンプル No.		粉末冶金用金属粉末												備考		
		合金組成										E1/E2	E1+E2	(E1+E2)/Si	(E1+E2)/C	
		Cr	Ni	Si	C	E1 (Zr)	E2 (Nb)	Mo	Mn	O	Fe					
		質量%										—	質量%	—	—	—
No.31	実施例	18.94	13.59	0.77	0.048	0.11	0.09	3.48	0.08	0.48	残部	1.22	0.20	0.26	4.17	
No.32	実施例	18.15	14.75	0.51	0.021	0.08	0.08	3.08	0.95	0.42	残部	1.00	0.16	0.31	7.62	
No.33	実施例	19.63	11.39	0.32	0.074	0.09	0.05	3.92	0.35	0.62	残部	1.80	0.14	0.44	1.89	
No.34	実施例	18.67	13.44	0.98	0.065	0.18	0.04	3.32	0.07	0.28	残部	4.50	0.22	0.22	3.38	
No.35	実施例	18.03	14.87	0.51	0.005	0.04	0.08	3.15	0.02	0.35	残部	0.50	0.12	0.24	24.00	
No.36	実施例	19.78	12.35	0.42	0.178	0.09	0.08	3.87	0.35	0.62	残部	1.13	0.17	0.40	0.96	
No.37	実施例	18.65	13.42	0.87	0.061	0.17	0.04	3.29	0.07	0.28	残部	4.25	0.21	0.24	3.44	
No.38	実施例	18.63	13.46	0.94	0.063	0.16	0.05	3.27	0.07	0.28	残部	3.20	0.21	0.22	3.33	
No.39	実施例	22.54	13.59	0.86	0.066	0.08	0.08	0.00	0.09	0.26	残部	1.00	0.16	0.19	2.42	
No.40	実施例	25.41	21.36	1.16	0.053	0.06	0.08	0.00	0.07	0.27	残部	0.75	0.14	0.12	2.64	
No.41	実施例	18.88	13.54	0.87	0.056	0.12	0.11	3.52	0.11	0.12	残部	1.09	0.23	0.26	4.11	ガス
No.42	実施例	18.21	14.81	0.48	0.025	0.07	0.09	3.11	0.98	0.11	残部	0.78	0.16	0.33	6.40	ガス
No.43	実施例	19.57	11.44	0.31	0.068	0.08	0.06	4.02	0.51	0.16	残部	1.33	0.14	0.45	2.06	ガス
No.44	比較例	18.87	11.24	0.57	0.056	0.00	0.07	3.47	0.22	0.29	残部	0.00	0.07	0.12	1.25	
No.45	比較例	19.56	14.15	0.79	0.032	0.15	0.00	3.75	0.09	0.31	残部	—	0.15	0.19	4.69	
No.46	比較例	18.78	11.42	0.88	0.012	0.58	0.07	2.58	0.11	0.38	残部	8.29	0.65	0.74	54.17	
No.47	比較例	19.65	14.51	0.66	0.053	0.06	0.89	2.36	0.05	0.41	残部	0.07	0.95	1.44	17.92	
No.48	比較例	18.87	11.24	0.57	0.056	0.00	0.07	3.47	0.22	0.29	残部	0.00	0.07	0.12	1.25	HIP処理

20

30

【0231】

なお、表2では、各サンプルNo.の焼結体のうち、本発明に相当するものを「実施例」とし、本発明に相当しないものを「比較例」としている。

40

また、各焼結体には、微量の不純物が含まれていたが、表2への記載は省略した。

【0232】

(サンプルNo.49~66)

粉末冶金用金属粉末の組成等を表3に示すように変更した以外は、それぞれサンプルNo.1の焼結体の製造方法と同様にして焼結体を得た。なお、サンプルNo.66の焼結体については、焼成後、下記の条件でHIP処理を施した。また、サンプルNo.59~61の焼結体は、それぞれガスアトマイズ法により製造された金属粉末を用いて得られたものである。なお、表3には、備考欄に「ガス」と表記している。

【0233】

< HIP 处理条件 >

50

- ・ 加熱温度 : 1100
- ・ 加熱時間 : 2 時間
- ・ 加圧力 : 100 MPa

【0234】

【表3】

表3

		粉末冶金用金属粉末											備考			
		合金組成										E1/E2	E1+E2	$(E1+E2)/Si$	$(E1+E2)/C$	
サン プル No.	—	Cr	Ni	Si	C	E1 (Zr)	E2 (Nb)	Mo	Mn	O	Fe					
		質量%										—	質量%	—	—	—
No.49	実施例	19.21	8.34	0.62	0.038	0.08	0.06	0.00	0.21	0.48	残部	1.33	0.14	0.23	3.68	
No.50	実施例	19.74	9.56	0.88	0.041	0.05	0.10	0.08	0.04	0.55	残部	0.50	0.15	0.17	3.66	
No.51	実施例	18.30	10.12	0.44	0.019	0.15	0.09	0.05	0.07	0.68	残部	1.67	0.24	0.55	12.63	
No.52	実施例	19.35	8.19	1.05	0.069	0.08	0.06	0.00	0.05	0.18	残部	1.33	0.14	0.13	2.03	
No.53	実施例	19.45	9.65	0.88	0.007	0.05	0.10	0.08	0.00	0.55	残部	0.50	0.15	0.17	21.43	
No.54	実施例	18.25	10.25	0.44	0.256	0.15	0.09	0.05	0.07	0.68	残部	1.67	0.24	0.55	0.94	
No.55	実施例	20.58	21.54	1.15	0.074	0.05	0.09	0.00	1.23	0.75	残部	0.56	0.14	0.12	1.89	
No.56	実施例	20.34	19.25	1.02	0.068	0.05	0.09	0.00	1.23	0.75	残部	0.56	0.14	0.14	2.06	
No.57	実施例	16.58	7.45	0.56	0.128	0.06	0.08	0.05	0.48	0.25	残部	0.75	0.14	0.25	1.09	
No.58	実施例	15.72	10.25	0.36	0.058	0.04	0.09	2.54	0.07	0.21	残部	0.44	0.13	0.36	2.24	
No.59	実施例	19.11	8.43	0.64	0.045	0.07	0.07	0.00	0.23	0.12	残部	1.00	0.14	0.22	3.11	ガス
No.60	実施例	19.72	9.65	0.85	0.048	0.06	0.11	0.09	0.05	0.14	残部	0.55	0.17	0.20	3.54	ガス
No.61	実施例	18.25	10.21	0.46	0.015	0.12	0.12	0.06	0.09	0.18	残部	1.00	0.24	0.52	16.00	ガス
No.62	比較例	19.11	8.48	0.74	0.064	0.00	0.05	0.00	0.18	0.28	残部	0.00	0.05	0.07	0.78	
No.63	比較例	18.78	9.77	0.79	0.023	0.08	0.00	0.02	0.09	0.31	残部	—	0.08	0.10	3.48	
No.64	比較例	18.42	8.21	0.39	0.012	0.69	0.07	0.03	0.11	0.38	残部	9.86	0.76	1.95	63.33	
No.65	比較例	19.21	8.55	0.42	0.021	0.06	0.61	0.02	0.15	0.32	残部	0.10	0.67	1.60	31.90	
No.66	比較例	19.11	8.48	0.74	0.064	0.00	0.05	0.00	0.18	0.28	残部	0.00	0.05	0.07	0.78	HIP処理

【0235】

なお、表3では、各サンプルNo.の焼結体のうち、本発明に相当するものを「実施例」とし、本発明に相当しないものを「比較例」としている。

また、各焼結体には、微量の不純物が含まれていたが、表3への記載は省略した。

【0236】

(サンプルNo. 67)

[1] まず、表4に示す組成の金属粉末を、サンプルNo. 1の場合と同様、水アトマライズ法により製造した。

【0237】

[2] 次に、スプレードライ法により、金属粉末を造粒した。このとき使用したバインダーはポリビニルアルコールであり、金属粉末100質量部に対して1質量部になる量を使用した。また、ポリビニルアルコール1質量部に対して50質量部の溶媒(イオン交換水)を使用した。これにより、平均粒径50 μm の造粒粉末を得た。

【0238】

[3] 次に、この造粒粉末を、以下に示す成形条件で圧粉成形した。なお、この成形には、プレス成形機を使用した。また、作製する成形体の形状は、20mm角の立方体形状とした。

10

20

30

40

50

【 0 2 3 9 】

< 成形条件 >

- ・ 材料温度 : 9 0
- ・ 成形圧力 : 6 0 0 M P a (6 t / c m²)

【 0 2 4 0 】

[4] 次に、得られた成形体に対して、以下に示す脱脂条件で熱処理（脱脂処理）を施し、脱脂体を得た。

【 0 2 4 1 】

< 脱脂条件 >

- ・ 脱脂温度 : 4 5 0
- ・ 脱脂時間 : 2 時間（脱脂温度での保持時間）
- ・ 脱脂雰囲気 : 窒素雰囲気

10

【 0 2 4 2 】

[5] 次に、得られた脱脂体を、以下に示す焼成条件で焼成した。これにより、焼結体を得た。

【 0 2 4 3 】

< 烧成条件 >

- ・ 烧成温度 : 1 2 0 0
- ・ 烧成時間 : 3 時間（焼成温度での保持時間）
- ・ 烧成雰囲気 : アルゴン雰囲気

20

【 0 2 4 4 】

(サンプル N o . 6 8 ~ 8 5)

粉末冶金用金属粉末の組成等を表 4 に示すように変更した以外は、それぞれサンプル N o . 6 7 の場合と同様にして焼結体を得た。なお、サンプル N o . 8 5 の焼結体については、焼成後、下記の条件で H I P 処理を施した。

【 0 2 4 5 】

< H I P 处理条件 >

- ・ 加熱温度 : 1 1 0 0
- ・ 加熱時間 : 2 時間
- ・ 加圧力 : 1 0 0 M P a

30

【 0 2 4 6 】

【表4】

表4

		粉末冶金用金属粉末														
		合金組成										E1/E2	E1+E2	(E1+E2)/Si	(E1+E2)/C	備考
サン プル No.	—	Cr	Ni	Si	C	E1 (Zr)	E2 (Nb)	Mo	Mn	O	Fe					
		質量%												—	質量%	—
No.67	実施例	16.43	12.48	0.73	0.018	0.09	0.07	2.11	0.06	0.28	残部	1.29	0.16	0.22	8.89	圧粉
No.68	実施例	17.12	12.63	0.58	0.023	0.07	0.05	2.43	0.12	0.31	残部	1.40	0.12	0.21	5.22	圧粉
No.69	実施例	17.87	13.24	0.65	0.029	0.05	0.09	2.04	0.07	0.42	残部	0.56	0.14	0.22	4.83	圧粉
No.70	実施例	16.19	14.71	0.84	0.011	0.05	0.05	2.89	0.08	0.25	残部	1.00	0.10	0.12	9.09	圧粉
No.71	実施例	17.55	13.88	0.75	0.026	0.09	0.10	2.61	0.11	0.36	残部	0.90	0.19	0.25	7.31	圧粉
No.72	実施例	16.79	11.58	0.52	0.068	0.12	0.03	2.74	0.12	0.22	残部	4.00	0.15	0.29	2.21	圧粉
No.73	実施例	17.49	13.21	0.69	0.054	0.03	0.12	2.15	0.79	0.41	残部	0.25	0.15	0.22	2.78	圧粉
No.74	実施例	16.88	14.15	0.77	0.024	0.24	0.09	2.23	0.28	0.48	残部	2.67	0.33	0.43	13.75	圧粉
No.75	実施例	17.32	12.65	0.48	0.021	0.08	0.26	2.81	0.17	0.29	残部	0.31	0.34	0.71	16.19	圧粉
No.76	実施例	17.25	12.87	0.35	0.065	0.09	0.05	2.15	0.35	0.62	残部	1.80	0.14	0.40	2.15	圧粉
No.77	実施例	17.66	12.55	0.96	0.017	0.07	0.07	2.24	0.05	0.25	残部	1.00	0.14	0.15	8.24	圧粉
No.78	実施例	16.87	12.91	1.12	0.025	0.15	0.19	2.13	0.05	0.25	残部	0.79	0.34	0.30	13.60	圧粉
No.79	実施例	16.78	12.19	0.54	0.019	0.36	0.42	2.25	0.07	0.58	残部	0.86	0.78	1.44	41.05	圧粉
No.80	比較例	16.34	12.84	0.75	0.025	0.00	0.07	2.36	0.11	0.29	残部	0.00	0.07	0.09	2.80	圧粉
No.81	比較例	17.22	13.32	0.79	0.032	0.05	0.00	2.28	0.09	0.31	残部	—	0.05	0.06	1.56	圧粉
No.82	比較例	16.75	14.23	0.75	0.015	0.00	0.00	2.33	0.12	0.33	残部	—	0.00	0.00	0.00	圧粉
No.83	比較例	16.43	12.45	0.88	0.021	0.68	0.07	2.58	0.11	0.38	残部	9.71	0.75	0.85	35.71	圧粉
No.84	比較例	16.35	13.04	0.66	0.035	0.06	0.71	2.36	0.05	0.41	残部	0.08	0.77	1.17	22.00	圧粉
No.85	比較例	16.34	12.84	0.75	0.025	0.00	0.07	2.36	0.11	0.29	残部	—	0.07	0.09	2.80	HIP処理

10

20

30

【0247】

なお、表4においては、各サンプルNo.の粉末冶金用金属粉末および焼結体のうち、本発明に相当するものを「実施例」とし、本発明に相当しないものを「比較例」としている。

また、各焼結体には、微量の不純物が含まれていたが、表4への記載は省略した。

【0248】

(サンプルNo.86～101)

粉末冶金用金属粉末の組成等を表5に示すように変更した以外は、それぞれサンプルNo.1の焼結体の製造方法と同様にして焼結体を得た。

【0249】

40

【表5】

表5

		粉末冶金用金属粉末															
		合金組成										E1/E2	E1+E2	$(E1+E2)/Si$	$(E1+E2)/C$	備考	
サン プル No.	—	Cr	Ni	Si	C	E1 (Zr)	E2 (Nb)	Mo	Mn	O	Fe						
		質量%												—	質量%	—	—
No.86	実施例	3.98	0.08	0.69	1.437	0.07	0.07	4.97	0.00	0.19	残部	1.00	0.14	0.20	0.10	W : 6.10 Co : 8.46	10
No.87	実施例	4.11	0.11	0.74	1.423	0.11	0.04	4.88	0.00	0.28	残部	2.75	0.15	0.20	0.11	W : 5.86 Co : 8.31	
No.88	実施例	4.03	0.05	0.63	1.479	0.05	0.12	5.09	0.00	0.25	残部	0.42	0.17	0.27	0.11	W : 6.31 Co : 8.07	
No.89	比較例	4.11	0.06	0.79	1.426	0.05	0.00	5.11	0.00	0.23	残部	—	0.05	0.06	0.04	W : 6.08 Co : 8.58	
No.90	実施例	1.06	0.02	0.73	0.724	0.08	0.08	0.19	0.78	0.25	残部	1.00	0.16	0.22	0.22		
No.91	実施例	0.98	0.02	0.74	0.698	0.11	0.04	0.16	0.81	0.26	残部	2.75	0.15	0.20	0.21		
No.92	実施例	1.04	0.03	0.82	0.711	0.05	0.12	0.21	0.63	0.24	残部	0.42	0.17	0.21	0.24	Al : 0.02	
No.93	比較例	0.99	0.19	0.79	0.711	0.16	0.00	0.27	0.88	0.35	残部	—	0.16	0.20	0.23	Al : 0.06	
No.94	実施例	12.88	0.07	0.73	0.900	0.07	0.07	0.00	0.10	0.27	残部	1.00	0.14	0.19	0.16		
No.95	実施例	13.37	0.10	0.64	0.850	0.10	0.05	0.00	0.08	0.25	残部	2.00	0.15	0.23	0.18		
No.96	実施例	12.54	0.06	0.75	0.980	0.05	0.10	0.00	0.11	0.29	残部	0.50	0.15	0.20	0.15		
No.97	比較例	12.95	0.10	0.78	0.760	0.04	0.00	0.00	0.08	0.31	残部	—	0.04	0.05	0.05		
No.98	実施例	16.43	4.12	0.73	0.018	0.09	0.32	0.00	0.00	0.28	残部	0.28	0.41	0.56	22.78	Cu : 3.98	
No.99	実施例	16.19	3.89	0.36	0.052	0.05	0.29	0.00	0.00	0.25	残部	0.17	0.34	0.94	6.54	Cu : 4.56	
No.100	実施例	16.88	4.05	1.63	0.069	0.12	0.18	0.00	0.00	0.36	残部	0.67	0.30	0.18	4.35	Cu : 4.78	
No.101	比較例	17.18	3.54	0.62	0.024	0.05	0.00	0.00	0.00	0.32	残部	—	0.05	0.08	2.08	Cu : 4.31	

【0250】

なお、表5では、各サンプルNo.の焼結体のうち、本発明に相当するものを「実施例」とし、本発明に相当しないものを「比較例」としている。

また、各焼結体には、微量の不純物が含まれていたが、表5への記載は省略した。

【0251】

2. 金属粉末(Zr-Nb系)の評価

実施例に相当するサンプルNo.1の粉末冶金用金属粉末の粒子について、スパッタリングを併用したオージェ電子分光法による深さ方向分析を行った。

【0252】

そして、スパッタリングの実施時間を粒子表面からの深さに換算し、これを横軸にするとともに、オージェ電子分光法による原子の含有率を縦軸として、分析結果をプロットし、オージェ電子分光スペクトルを得た。

【0253】

サンプルNo.1の粉末冶金用金属粉末の粒子から得られたオージェ電子分光スペクトルを図3に示す。なお、スペクトルに重なるように左右に引いた4本の直線は、サンプルNo.1の粒子全体におけるFe、Cr、SiおよびOの各含有率を示している。

【0254】

図3から明らかなように、サンプルNo.1の粒子では、表面(深さ0nm)から深さ60nmまでの間で、Crの含有率がほとんど変動していない。このため、粒子の表面におけるCrの含有率Cr(0)は、粒子の表面から60nmの深さにおけるCrの含有率Cr(60)の70%以上170%以下の範囲内に収まっていることが認められる。

【0255】

10

20

30

40

50

また、粒子の表面におけるCrの含有率Cr(0)は、0.2原子%以上15原子%以下の範囲内に収まっていることも認められる。

【0256】

一方、比較例に相当するサンプルNo.23の粉末冶金用金属粉末の粒子についても、同様に、スパッタリングを併用したオージェ電子分光法による深さ方向分析を行った。

【0257】

サンプルNo.23の粉末冶金用金属粉末の粒子から得られたオージェ電子分光スペクトルを図4に示す。なお、スペクトルに重なるように左右に引いた4本の直線は、サンプルNo.23の粒子全体におけるFe、Cr、SiおよびOの各含有率を示している。

【0258】

図4から明らかなように、サンプルNo.23の粒子では、表面から深さ60nmまでの間で、Crの含有率が比較的大きく変動していることが認められる。

【0259】

また、粒子の表面におけるCrの含有率Cr(0)は、15原子%超になっていることが認められる。

【0260】

なお、サンプルNo.1およびサンプルNo.23以外のサンプルNo.の粒子についても、同様に、Crの含有率を求めた。

求めた含有率を、表6、10に示す。

【0261】

また、各サンプルNo.の粒子について、粒子の表面におけるSiの含有率Si(0)、粒子の表面から60nmの深さにおけるSiの含有率Si(60)、および、粒子の表面におけるOの含有率O(0)を求めた。

求めた含有率を、表6、10に示す。

【0262】

3. 焼結体(Zr-Nb系)の評価

3.1 相対密度の評価

表1～5に示す各サンプルNo.の焼結体について、JIS Z 2501(2000)に規定された焼結金属材料の密度を測定する方法に準じて、焼結密度を測定するとともに、各焼結体を製造するのに用いた粉末冶金用金属粉末の真密度を参照して、各焼結体の相対密度を算出した。

算出結果を表6～10に示す。

【0263】

3.2 ピッカース硬度の評価

表1～4に示す各サンプルNo.の焼結体について、JIS Z 2244(2009)に規定されたピッカース硬さ試験の試験方法に準じて、ピッカース硬度を測定した。

測定結果を表6～9に示す。

【0264】

3.3 引張強さ、0.2%耐力および伸びの評価

表1～4に示す各サンプルNo.の焼結体について、JIS Z 2241(2011)に規定された金属材料引張試験方法に準じて、引張強さ、0.2%耐力および伸びを測定した。

そして、測定したこれらの物性値について、以下の評価基準にしたがって評価した。

【0265】

<引張強さの評価基準(表6、9)>

A：焼結体の引張強さが520MPa以上である

B：焼結体の引張強さが510MPa以上520MPa未満である

C：焼結体の引張強さが500MPa以上510MPa未満である

D：焼結体の引張強さが490MPa以上500MPa未満である

E：焼結体の引張強さが480MPa以上490MPa未満である

10

20

30

40

50

F : 焼結体の引張強さが 480 MPa 未満である

【0266】

<引張強さの評価基準(表7、8)>

A : 焼結体の引張強さが 560 MPa 以上である

B : 焼結体の引張強さが 550 MPa 以上 560 MPa 未満である

C : 焼結体の引張強さが 540 MPa 以上 550 MPa 未満である

D : 焼結体の引張強さが 530 MPa 以上 540 MPa 未満である

E : 焼結体の引張強さが 520 MPa 以上 530 MPa 未満である

F : 焼結体の引張強さが 520 MPa 未満である

【0267】

10

<0.2%耐力の評価基準(表6、9)>

A : 焼結体の 0.2% 耐力が 195 MPa 以上である

B : 焼結体の 0.2% 耐力が 190 MPa 以上 195 MPa 未満である

C : 焼結体の 0.2% 耐力が 185 MPa 以上 190 MPa 未満である

D : 焼結体の 0.2% 耐力が 180 MPa 以上 185 MPa 未満である

E : 焼結体の 0.2% 耐力が 175 MPa 以上 180 MPa 未満である

F : 焼結体の 0.2% 耐力が 175 MPa 未満である

【0268】

<0.2%耐力の評価基準(表7、8)>

20

A : 焼結体の 0.2% 耐力が 225 MPa 以上である

B : 焼結体の 0.2% 耐力が 220 MPa 以上 225 MPa 未満である

C : 焼結体の 0.2% 耐力が 215 MPa 以上 220 MPa 未満である

D : 焼結体の 0.2% 耐力が 210 MPa 以上 215 MPa 未満である

E : 焼結体の 0.2% 耐力が 205 MPa 以上 210 MPa 未満である

F : 焼結体の 0.2% 耐力が 205 MPa 未満である

【0269】

<伸びの評価基準>

A : 焼結体の伸びが 4.8% 以上である

B : 焼結体の伸びが 4.6% 以上 4.8% 未満である

C : 焼結体の伸びが 4.4% 以上 4.6% 未満である

30

D : 焼結体の伸びが 4.2% 以上 4.4% 未満である

E : 焼結体の伸びが 4.0% 以上 4.2% 未満である

F : 焼結体の伸びが 4.0% 未満である

【0270】

以上の評価結果を表6～9に示す。なお、上記のように、物性値によっては、表6、9と表7、8とで、評価基準が異なる。

【0271】

3.4 疲労強度の評価

表1～4に示す各サンプルNo.の焼結体について、疲労強度を測定した。

【0272】

40

なお、疲労強度は、JIS Z 2273(1978)に規定された試験方法に準じて測定した。また、繰り返し応力に相当する荷重の印加波形は両振りの正弦波とし、最小最大応力比(最小応力 / 最大応力)は 0.1 とした。また、繰り返し周波数は 30 Hz とし、繰り返し数を 1×10^7 回とした。

そして、測定した疲労強度について、以下の評価基準にしたがって評価した。

【0273】

<疲労強度の評価基準>

A : 焼結体の疲労強度が 260 MPa 以上である

B : 焼結体の疲労強度が 240 MPa 以上 260 MPa 未満である

C : 焼結体の疲労強度が 220 MPa 以上 240 MPa 未満である

50

D : 焼結体の疲労強度が 200 MPa 以上 220 MPa 未満である

E : 焼結体の疲労強度が 180 MPa 以上 200 MPa 未満である

F : 焼結体の疲労強度が 180 MPa 未満である

以上の評価結果を表 6 ~ 9 に示す。

【0274】

【表 6】

表6

		金属粉末									焼結体の評価結果					
サンプル No.	-	平均粒径	Cr(0)	Cr(60)	Cr(0)/Cr(60)	Si(0)	Si(60)	Si(0)/Si(60)	O(0)	O(0)/Si(0)	相対密度	ビックース硬度	引張強さ	0.2%耐力	伸び	疲労強度
		μm	原子%	原子%	%	原子%	原子%	%	原子%	-	%	-	-	-	-	-
No.1	実施例	4.05	9.9	7.2	137.5	36.5	18.3	199.5	8.2	0.22	99.5	165	A	A	A	A
No.2	実施例	3.79	6.7	8.5	78.8	41.3	16.8	245.8	9.8	0.24	99.6	175	A	A	A	A
No.3	実施例	3.84	12.4	7.7	161.0	28.6	6.7	426.9	7.2	0.25	99.3	171	A	A	A	A
No.4	実施例	3.92	-	-	-	-	-	-	-	-	98.8	153	B	A	A	A
No.5	実施例	4.56	-	-	-	-	-	-	-	-	99.7	182	A	A	A	A
No.6	実施例	3.68	-	-	-	-	-	-	-	-	98.7	154	B	B	A	B
No.7	実施例	3.77	-	-	-	-	-	-	-	-	98.8	156	B	B	A	B
No.8	実施例	3.81	-	-	-	-	-	-	-	-	98.3	149	B	B	A	B
No.9	実施例	3.85	-	-	-	-	-	-	-	-	98.1	148	B	B	B	B
No.10	実施例	4.23	-	-	-	-	-	-	-	-	98.5	152	B	B	A	B
No.11	実施例	3.21	-	-	-	-	-	-	-	-	98.1	146	B	B	B	B
No.12	実施例	3.36	-	-	-	-	-	-	-	-	97.8	144	B	B	C	B
No.13	実施例	6.18	-	-	-	-	-	-	-	-	97.6	142	C	C	C	C
No.14	実施例	10.8	-	-	-	-	-	-	-	-	97.5	144	B	C	C	C
No.15	実施例	15.4	-	-	-	-	-	-	-	-	97.2	141	C	C	C	C
No.16	実施例	5.23	-	-	-	-	-	-	-	-	97.8	141	B	B	B	B
No.17	実施例	4.42	-	-	-	-	-	-	-	-	97.3	163	B	B	C	B
No.18	実施例	8.11	-	-	-	-	-	-	-	-	99.3	161	A	A	A	A
No.19	実施例	7.65	-	-	-	-	-	-	-	-	99.4	171	A	A	A	A
No.20	実施例	7.25	-	-	-	-	-	-	-	-	99.1	164	A	A	A	A
No.21	比較例	3.77	20.4	9.5	214.7	22.6	15.2	148.7	10.1	0.45	96.4	128	D	D	B	D
No.22	比較例	3.94	19.3	10.1	191.1	19.8	12.4	159.7	12.8	0.65	96.8	134	D	D	B	D
No.23	比較例	3.65	18.5	10.8	171.3	24.8	16.5	150.3	11.0	0.44	96.2	123	E	E	C	E
No.24	比較例	4.87	-	-	-	-	-	-	-	-	94.7	115	D	D	D	D
No.25	比較例	4.25	-	-	-	-	-	-	-	-	94.6	118	D	D	E	D
No.26	比較例	3.64	-	-	-	-	-	-	-	-	94.5	102	E	E	C	E
No.27	比較例	3.55	-	-	-	-	-	-	-	-	92.6	135	F	F	E	F
No.28	比較例	4.87	-	-	-	-	-	-	-	-	95.3	118	D	D	B	D
No.29	比較例	4.66	-	-	-	-	-	-	-	-	93.2	138	E	E	F	E
No.30	比較例	3.77	-	-	-	-	-	-	-	-	99.2	175	A	A	B	A

【0275】

【表7】

表7

		金属 粉末	焼結体の評価結果							
サン プル No.	—		平均 粒径	相対 密度	ビッカ ース 硬度	引張 強さ	0.2% 耐力	伸び	疲労 強度	
			μm	%	—	—	—	—	—	
No.31	実施例	5.68	99.3	178	A	A	A	A	10	
No.32	実施例	4.79	99.5	185	A	A	A	A		
No.33	実施例	4.05	98.6	167	B	B	A	B		
No.34	実施例	3.81	98.8	158	B	B	A	B		
No.35	実施例	3.05	98.2	162	B	B	B	B		
No.36	実施例	4.25	97.6	154	B	B	C	B		
No.37	実施例	9.86	97.8	158	B	B	B	B		
No.38	実施例	14.2	97.5	154	B	C	C	C	20	
No.39	実施例	2.56	98.6	171	B	B	A	A		
No.40	実施例	14.2	98.3	173	B	B	A	A		
No.41	実施例	11.53	99.1	174	A	A	A	A		
No.42	実施例	9.64	99.2	180	A	A	A	A		
No.43	実施例	8.25	98.3	163	B	B	A	B		
No.44	比較例	5.32	96.4	127	D	D	B	D		
No.45	比較例	5.48	96.7	136	D	D	B	D		
No.46	比較例	4.23	95.2	121	D	D	D	D		
No.47	比較例	4.51	94.8	105	E	E	F	E		
No.48	比較例	5.32	99.2	174	A	A	B	A	30	

【0276】

【表8】

表8

		金属 粉末	焼結体の評価結果						
サン プル No.	—		平均 粒径	相対 密度	ビッカ ース 硬度	引張 強さ	0.2% 耐力	伸び	
			μm	%	—	—	—	—	
No.49	実施例	3.97	99.6	172	A	A	A	A	
No.50	実施例	3.25	99.3	167	A	A	B	A	
No.51	実施例	6.54	98.4	142	A	A	B	A	
No.52	実施例	5.48	98.2	157	B	B	B	B	
No.53	実施例	3.92	98.4	161	B	B	B	B	
No.54	実施例	3.74	97.3	148	B	B	C	B	
No.55	実施例	16.45	97.1	137	C	C	C	C	
No.56	実施例	22.1	97.0	135	C	C	C	C	
No.57	実施例	10.05	97.5	138	B	B	B	B	
No.58	実施例	7.23	98.8	165	B	B	A	B	
No.59	実施例	8.12	99.3	165	A	A	A	A	
No.60	実施例	7.22	99.0	160	A	A	B	A	
No.61	実施例	13.65	98.2	134	A	A	B	A	
No.62	比較例	3.89	96.3	127	D	D	B	D	
No.63	比較例	3.47	96.7	136	D	D	B	D	
No.64	比較例	4.25	94.7	116	D	D	D	D	
No.65	比較例	3.64	95.2	119	D	D	E	D	
No.66	比較例	3.89	99.4	170	A	A	B	A	

10

20

30

【0277】

【表9】

表9

		金属 粉末	焼結体の評価結果						
サン プル No.	—		平均 粒径	相対 密度	ビッカ ース 硬度	引張 強さ	0.2% 耐力	伸び	
			μm	%	—	—	—	—	
No.67	実施例	4.05	99.6	168	A	A	A	A	
No.68	実施例	3.79	99.6	177	A	A	A	A	
No.69	実施例	3.84	99.4	172	A	A	A	A	
No.70	実施例	3.92	98.9	155	B	A	A	A	
No.71	実施例	4.56	99.7	183	A	A	A	A	
No.72	実施例	3.68	98.9	158	B	B	A	B	
No.73	実施例	3.77	99.0	162	B	B	A	B	
No.74	実施例	3.81	98.5	155	B	B	A	B	
No.75	実施例	3.85	98.4	156	B	B	B	B	
No.76	実施例	4.23	98.7	157	B	B	A	B	
No.77	実施例	3.21	98.4	159	B	B	B	B	
No.78	実施例	3.36	98.1	150	B	B	C	B	
No.79	実施例	6.18	97.9	146	C	C	C	C	
No.80	比較例	3.77	96.6	129	D	D	B	D	
No.81	比較例	3.94	96.9	136	D	D	B	D	
No.82	比較例	3.65	96.4	128	E	E	C	E	
No.83	比較例	4.87	94.9	119	D	D	D	D	
No.84	比較例	4.25	94.8	125	D	D	E	D	
No.85	比較例	3.77	99.3	180	A	A	B	A	

10

20

30

【0278】

【表10】

表10

		金属粉末									焼結体の評価結果					
サン プル No.	-	平均 粒径	Cr(0)	Cr(60)	Cr(0)/Cr(60)	Si(0)	Si(60)	Si(0)/Si(60)	O(0)	O(0)/Si(0)	相対 密度	ピッカース 硬度	引張 強さ	0.2% 耐力	伸び	疲労 強度
		μm	原子%	原子%	%	原子%	原子%	%	原子%	-	%	-	-	-	-	-
No.86	実施例	4.32	2.4	2.1	114.3	42.3	15.4	274.7	7.8	0.18	99.7	-	-	-	-	-
No.87	実施例	4.31	3.2	2.4	133.3	39.8	16.3	244.2	8.2	0.21	98.6	-	-	-	-	-
No.88	実施例	7.32	2.8	2.3	121.7	36.8	13.1	280.9	9.2	0.25	98.7	-	-	-	-	-
No.89	比較例	4.12	4.5	2.1	214.3	18.4	9.8	187.8	14.5	0.79	97.6	-	-	-	-	-
No.90	実施例	6.19	1.2	0.8	150.0	44.5	19.5	228.2	6.8	0.15	98.7	-	-	-	-	-
No.91	実施例	4.45	0.9	1.0	90.0	48.2	22.1	218.1	9.4	0.20	98.3	-	-	-	-	-
No.92	実施例	7.29	1.0	0.9	111.1	45.3	18.7	242.2	8.5	0.19	98.1	-	-	-	-	-
No.93	比較例	4.18	0.7	1.1	63.6	21.5	17.2	125.0	12.6	0.59	96.9	-	-	-	-	-
No.94	実施例	3.86	5.6	4.5	124.4	38.5	18.2	211.5	7.8	0.20	99.5	-	-	-	-	-
No.95	実施例	3.92	7.2	6.5	110.8	39.7	19.4	204.6	6.8	0.17	99.3	-	-	-	-	-
No.96	実施例	4.02	6.8	6.9	98.6	40.2	15.9	252.8	5.9	0.15	99.4	-	-	-	-	-
No.97	比較例	3.48	9.5	5.4	175.9	25.6	16.9	151.5	13.1	0.51	94.5	-	-	-	-	-
No.98	実施例	4.05	9.1	7.3	124.7	36.7	18.3	200.5	8.1	0.22	99.5	-	-	-	-	-
No.99	実施例	9.85	9.3	7.5	124.0	37.1	16.4	226.2	7.9	0.21	98.7	-	-	-	-	-
No.100	実施例	8.42	8.7	8.9	97.8	35.4	15.9	222.6	7.5	0.21	98.6	-	-	-	-	-
No.101	比較例	4.02	12.5	7.1	176.1	28.1	18.5	151.9	13.6	0.48	96.6	-	-	-	-	-

【0279】

表6～10から明らかなように、実施例に相当する焼結体は、比較例に相当する焼結体（HIP処理を施した焼結体を除く。）に比べて、相対密度が高いことが認められた。また、引張強さ、0.2%耐力および伸びといった特性についても、有意差があることが認められた。

【0280】

一方、実施例に相当する焼結体と、HIP処理を施した焼結体との間で、各物性値を比較したところ、いずれも同程度であることが認められた。

【0281】

4. 焼結体（Hf-Nb系）の製造

（サンプルNo.102～145）

粉末冶金用金属粉末の組成等を表11～14に示すように変更した以外は、それぞれサンプルNo.1の焼結体の製造方法と同様にして焼結体を得た。

【0282】

10

20

30

40

【表 1 1】

表11

サン プル No.		粉末冶金用金属粉末											備考			
		合金組成										E1/E2	E1+E2	$(E1+E2)/Si$	$(E1+E2)/C$	
		Cr	Ni	Si	C	E1 (Hf)	E2 (Nb)	Mo	Mn	O	Fe					
質量%												—	質量%	—	—	—
No.102	実施例	16.25	12.56	0.71	0.02	0.09	0.05	2.09	0.05	0.25	残部	1.80	0.14	0.20	8.24	
No.103	実施例	17.14	12.54	0.57	0.02	0.07	0.05	2.45	0.09	0.32	残部	1.40	0.12	0.21	5.45	
No.104	実施例	17.78	13.25	0.53	0.03	0.07	0.08	2.06	0.08	0.41	残部	0.88	0.15	0.28	5.56	
No.105	実施例	16.25	14.68	0.82	0.01	0.06	0.03	2.89	0.08	0.25	残部	2.00	0.09	0.11	7.50	
No.106	実施例	17.52	13.87	0.74	0.03	0.09	0.10	2.63	0.11	0.34	残部	0.90	0.19	0.26	7.31	
No.107	実施例	16.82	12.03	0.53	0.07	0.11	0.04	2.76	0.11	0.23	残部	2.75	0.15	0.28	2.17	
No.108	実施例	17.52	13.25	0.68	0.06	0.07	0.12	2.21	0.78	0.41	残部	0.58	0.19	0.28	3.45	
No.109	比較例	16.34	12.84	0.75	0.03	0.00	0.07	2.36	0.11	0.28	残部	0.00	0.07	0.09	2.80	
No.110	比較例	17.25	13.35	0.82	0.03	0.08	0.00	2.23	0.09	0.32	残部	—	0.08	0.10	2.86	
No.111	比較例	16.75	14.23	0.75	0.02	0.00	0.00	2.33	0.12	0.33	残部	—	0.00	0.00	0.00	
No.112	比較例	16.34	12.54	0.87	0.02	0.71	0.05	2.56	0.11	0.36	残部	14.20	0.76	0.87	36.19	
No.113	比較例	16.44	13.12	0.65	0.03	0.04	0.68	2.41	0.06	0.42	残部	0.06	0.72	1.11	21.18	
No.114	比較例	17.63	13.21	0.14	0.01	0.06	0.07	2.77	0.11	0.27	残部	0.86	0.13	0.93	10.83	
No.115	比較例	17.54	13.33	1.91	0.05	0.07	0.05	2.68	0.34	0.48	残部	1.40	0.12	0.06	2.22	

【0 2 8 3】

【表 1 2】

表12

サン プル No.		粉末冶金用金属粉末											備考			
		合金組成										E1/E2	E1+E2	$(E1+E2)/Si$	$(E1+E2)/C$	
		Cr	Ni	Si	C	E1 (Hf)	E2 (Nb)	Mo	Mn	O	Fe					
質量%												—	質量%	—	—	—
No.116	実施例	18.96	13.54	0.82	0.041	0.09	0.05	3.55	0.35	0.41	残部	1.80	0.14	0.17	3.41	
No.117	実施例	18.25	14.86	0.54	0.021	0.06	0.09	3.12	0.87	0.39	残部	0.67	0.15	0.28	7.14	
No.118	実施例	19.74	11.32	0.34	0.067	0.09	0.09	3.88	0.45	0.55	残部	1.00	0.18	0.53	2.69	
No.119	比較例	18.67	11.36	0.78	0.053	0.00	0.07	3.47	0.22	0.29	残部	0.00	0.07	0.09	1.32	
No.120	比較例	19.54	14.35	0.89	0.022	0.11	0.00	3.75	0.09	0.31	残部	—	0.11	0.12	5.00	
No.121	比較例	18.69	11.87	0.71	0.027	0.54	0.07	3.76	0.12	0.38	残部	7.71	0.61	0.86	22.59	
No.122	比較例	19.42	14.58	0.62	0.024	0.06	0.66	3.54	0.07	0.41	残部	0.09	0.72	1.16	30.00	

【0 2 8 4】

10

20

30

40

【表13】

表13

サン プル No.		粉末冶金用金属粉末												備考		
		合金組成										E1/E2	E1+E2	$(E1+E2)/Si$	$(E1+E2)/C$	
		Cr	Ni	Si	C	E1 (Hf)	E2 (Nb)	Mo	Mn	O	Fe					
		質量%										—	質量%	—	—	—
No.123	実施例	19.21	8.25	0.67	0.035	0.08	0.05	0.00	0.18	0.25	残部	1.60	0.13	0.19	3.71	
No.124	実施例	19.74	9.62	0.89	0.039	0.06	0.09	0.05	0.08	0.29	残部	0.67	0.15	0.17	3.85	
No.125	実施例	18.30	10.31	0.43	0.017	0.14	0.09	0.03	0.23	0.41	残部	1.56	0.23	0.53	13.53	
No.126	比較例	19.11	8.23	0.77	0.055	0.00	0.06	0.00	0.14	0.25	残部	0.00	0.06	0.08	1.09	
No.127	比較例	18.78	9.45	0.76	0.024	0.07	0.00	0.02	0.11	0.29	残部	—	0.07	0.09	2.92	
No.128	比較例	18.42	8.36	0.38	0.011	0.54	0.08	0.03	0.25	0.28	残部	6.75	0.62	1.63	56.36	
No.129	比較例	19.21	8.45	0.45	0.018	0.06	0.58	0.04	0.16	0.32	残部	0.10	0.64	1.42	35.56	

【0285】

【表14】

表14

サン プル No.		粉末冶金用金属粉末												備考		
		合金組成										E1/E2	E1+E2	$(E1+E2)/Si$	$(E1+E2)/C$	
		Cr	Ni	Si	C	E1 (Hf)	E2 (Nb)	Mo	Mn	O	Fe					
		質量%										—	質量%	—	—	—
No.130	実施例	3.92	0.07	0.71	1.425	0.10	0.05	5.06	0.00	0.18	残部	2.00	0.15	0.21	0.11	W : 6.07 Co : 8.47
No.131	実施例	4.32	0.21	0.83	1.395	0.05	0.06	4.75	0.00	0.27	残部	0.83	0.11	0.13	0.08	W : 6.56 Co : 8.14
No.132	実施例	4.12	0.13	0.76	1.425	0.15	0.05	4.87	0.00	0.27	残部	3.00	0.20	0.26	0.14	W : 5.87 Co : 8.26
No.133	比較例	4.11	0.06	0.79	1.426	0.06	0.00	5.11	0.00	0.23	残部	—	0.06	0.08	0.04	W : 6.08 Co : 8.58
No.134	実施例	1.08	0.03	0.75	0.712	0.14	0.08	0.23	0.72	0.24	残部	1.75	0.22	0.29	0.31	
No.135	実施例	0.92	0.00	0.86	0.707	0.21	0.06	0.23	0.77	0.23	残部	3.50	0.27	0.31	0.38	
No.136	実施例	1.06	0.08	0.80	0.725	0.04	0.05	0.28	0.68	0.21	残部	0.80	0.09	0.11	0.12	Al : 0.03
No.137	比較例	0.97	0.15	0.77	0.704	0.18	0.00	0.28	0.85	0.34	残部	—	0.18	0.23	0.26	Al : 0.06
No.138	実施例	12.85	0.08	0.72	0.910	0.09	0.05	0.00	0.11	0.29	残部	1.80	0.14	0.19	0.15	
No.139	実施例	13.42	0.11	0.65	0.840	0.11	0.06	0.00	0.08	0.24	残部	1.83	0.17	0.26	0.20	
No.140	実施例	12.55	0.07	0.75	0.960	0.06	0.08	0.00	0.11	0.31	残部	0.75	0.14	0.19	0.15	
No.141	比較例	12.97	0.11	0.76	0.750	0.06	0.00	0.00	0.09	0.32	残部	—	0.06	0.08	0.08	
No.142	実施例	16.45	4.18	0.75	0.019	0.13	0.32	0.00	0.00	0.29	残部	0.41	0.45	0.60	23.68	Cu : 3.89
No.143	実施例	16.17	3.87	0.39	0.045	0.07	0.28	0.00	0.00	0.24	残部	0.25	0.35	0.90	7.78	Cu : 4.54
No.144	実施例	16.87	4.03	1.58	0.067	0.16	0.18	0.00	0.00	0.35	残部	0.89	0.34	0.22	5.07	Cu : 4.75
No.145	比較例	17.22	3.56	0.64	0.025	0.09	0.00	0.00	0.00	0.33	残部	—	0.09	0.14	3.60	Cu : 4.33

【0286】

なお、表11～14では、各サンプルNo.の焼結体のうち、本発明に相当するものを「実施例」とし、本発明に相当しないものを「比較例」としている。

【0287】

10

20

30

40

50

また、各焼結体には、微量の不純物が含まれていたが、表11～14への記載は省略した。

【0288】

5. 金属粉末（Hf-Nb系）の評価

各サンプルNo.の粒子について、粒子の表面におけるCrの含有率Cr(0)、粒子の表面から60nmの深さにおけるCrの含有率Cr(60)、粒子の表面におけるSiの含有率Si(0)、粒子の表面から60nmの深さにおけるSiの含有率Si(60)、および、粒子の表面におけるOの含有率O(0)を求めた。

【0289】

求めた含有率を、表15、18に示す。

10

表15、18から明らかなように、実施例に相当する金属粉末の粒子では、表面におけるCrの含有率Cr(0)は、粒子の表面から60nmの深さにおけるCrの含有率Cr(60)の70%以上170%以下の範囲内に収まっていることが認められる。

【0290】

また、粒子1の表面におけるCrの含有率Cr(0)は、0.2原子%以上15原子%以下の範囲内に収まっていることも認められる。

【0291】

6. 焼結体（Hf-Nb系）の評価

6.1 相対密度の評価

表11～14に示す各サンプルNo.の焼結体について、JIS Z 2501(2000)に規定された焼結金属材料の密度を測定する方法に準じて、焼結密度を測定するとともに、各焼結体を製造するのに用いた粉末冶金用金属粉末の真密度を参照して、各焼結体の相対密度を算出した。

20

算出結果を表15～18に示す。

【0292】

6.2 ピッカース硬度の評価

表11～14に示す各サンプルNo.の焼結体について、JIS Z 2244(2009)に規定されたピッカース硬さ試験の試験方法に準じて、ピッカース硬度を測定した。

30

測定結果を表15～18に示す。

【0293】

6.3 引張強さ、0.2%耐力および伸びの評価

表11～13に示す各サンプルNo.の焼結体について、JIS Z 2241(2011)に規定された金属材料引張試験方法に準じて、引張強さ、0.2%耐力および伸びを測定した。

【0294】

そして、表11に記載した各サンプルNo.の焼結体の物性値については、前述した表6、9に適用される評価基準にしたがって評価し、表12、13に記載した各サンプルNo.の焼結体の物性値については、前述した表7、8に適用される評価基準にしたがって評価した。

40

以上の評価結果を表15～17に示す。

【0295】

【表15】

表15

		金属粉末										焼結体の評価結果				
サン プル No.	—	平均 粒径	Cr(0)	Cr(60)	Cr(0)/ Cr(60)	Si(0)	Si(60)	Si(0)/ Si(60)	O(0)	O(0)/ Si(0)	相対 密度	ビッカース 硬度	引張 強さ	0.2% 耐力	伸び	
		μm	原子%	原子%	%	原子%	原子%	%	原子%	—	%	—	—	—	—	
No.102	実施例	4.12	9.7	7.5	129.3	35.8	18.1	197.8	8.5	0.24	99.5	162	A	A	A	
No.103	実施例	4.25	6.9	8.7	79.3	40.8	17.2	237.2	9.7	0.24	99.3	173	A	A	A	
No.104	実施例	4.02	12.1	7.9	153.2	27.8	7.5	370.7	7.8	0.28	98.7	160	A	A	A	
No.105	実施例	3.88	—	—	—	—	—	—	—	—	98.5	153	B	A	A	
No.106	実施例	4.56	—	—	—	—	—	—	—	—	98.9	175	A	A	A	
No.107	実施例	3.98	—	—	—	—	—	—	—	—	99.2	170	A	A	A	
No.108	実施例	3.77	—	—	—	—	—	—	—	—	98.2	185	B	B	B	
No.109	比較例	3.86	21.2	10.1	209.9	21.8	15.4	141.6	10.3	0.47	96.4	185	D	D	B	
No.110	比較例	3.95	19.7	10.5	187.6	20.1	13.4	150.0	13.2	0.66	96.8	180	D	D	B	
No.111	比較例	4.05	18.7	9.4	198.9	24.6	17.8	138.2	11.4	0.46	96.2	192	E	E	C	
No.112	比較例	4.57	—	—	—	—	—	—	—	—	94.7	202	D	D	D	
No.113	比較例	4.52	—	—	—	—	—	—	—	—	94.6	211	D	D	E	
No.114	比較例	3.65	—	—	—	—	—	—	—	—	94.6	195	E	E	D	
No.115	比較例	3.28	—	—	—	—	—	—	—	—	93.4	214	F	F	E	

【0296】

【表16】

表16

		金属 粉末	焼結体の評価結果					
サン プル No.	—	平均 粒径	相対 密度	ビッカ ース 硬度	引張 強さ	0.2% 耐力	伸び	
		μm	%	—	—	—	—	
No.116	実施例	5.86	99.1	167	A	A	A	
No.117	実施例	4.97	98.9	170	A	A	A	
No.118	実施例	4.25	98.6	184	B	B	B	
No.119	比較例	5.31	96.3	195	D	D	B	
No.120	比較例	5.83	96.6	189	D	D	B	
No.121	比較例	4.52	95.1	201	D	D	D	
No.122	比較例	4.12	94.9	205	E	E	F	

【0297】

10

20

30

40

【表17】

表17

		金属 粉末	焼結体の評価結果					
サン プル No.	—	平均 粒径	相対 密度	ビッカ ース 硬度	引張 強さ	0.2% 耐力	伸び	
		μm	%	—	—	—	—	
No.123	実施例	4.08	99.3	164	A	A	A	10
No.124	実施例	3.58	99.0	175	A	A	A	
No.125	実施例	6.41	98.5	182	A	A	B	
No.126	比較例	3.98	96.3	195	D	D	B	
No.127	比較例	3.58	96.7	192	D	D	B	
No.128	比較例	4.35	94.7	205	D	D	E	
No.129	比較例	4.56	95.2	201	D	D	E	

【0298】

【表18】

表18

		金属粉末								焼結体の評価結果					
サン プル No.	—	平均 粒径	Cr(0)	Cr(60)	Cr(0)/ Cr(60)	Si(0)	Si(60)	Si(0)/ Si(60)	O(0)	O(0)/ Si(0)	相対 密度	ビッカース 硬度	引張 強さ	0.2% 耐力	伸び
		μm	原子%	原子%	%	原子%	原子%	%	原子%	—	%	—	—	—	—
No.130	実施例	4.25	2.3	2.1	109.5	40.5	16.8	241.1	7.9	0.20	99.5	—	—	—	—
No.131	実施例	5.34	3.1	2.5	124.0	38.7	16.4	236.0	8.3	0.21	99.0	—	—	—	—
No.132	実施例	4.28	2.9	2.4	120.8	36.9	13.4	275.4	9.2	0.25	98.5	—	—	—	—
No.133	比較例	3.97	4.3	2.2	195.5	18.2	8.7	209.2	13.6	0.75	97.5	—	—	—	—
No.134	実施例	6.25	1.1	0.8	137.5	43.2	19.2	225.0	6.7	0.16	98.9	—	—	—	—
No.135	実施例	6.87	1	1	100.0	44.6	20.4	218.6	9.2	0.21	98.8	—	—	—	—
No.136	実施例	14.36	1.2	0.9	133.3	43.8	17.3	253.2	8.4	0.19	98.4	—	—	—	—
No.137	比較例	4.35	0.8	1.2	66.7	22.1	16.5	133.9	12.5	0.57	96.8	—	—	—	—
No.138	実施例	4.12	5.8	4.6	126.1	38.4	18.5	207.6	7.5	0.20	99.4	—	—	—	—
No.139	実施例	5.92	7.4	6.3	117.5	39.3	20.1	195.5	6.5	0.17	99.4	—	—	—	—
No.140	実施例	7.02	6.9	7.2	95.8	39.7	16.2	245.1	5.7	0.14	99.2	—	—	—	—
No.141	比較例	4.56	10.1	5.7	177.2	26.1	20.1	129.9	13.3	0.51	94.8	—	—	—	—
No.142	実施例	4.12	9.5	7.4	128.4	36.5	18.3	199.5	8.5	0.23	99.5	—	—	—	—
No.143	実施例	10.03	9.1	7.6	119.7	36.1	16.8	214.9	9.8	0.27	98.8	—	—	—	—
No.144	実施例	8.57	8.8	8.5	103.5	33.5	15.8	212.0	9.1	0.27	98.7	—	—	—	—
No.145	比較例	3.96	12.9	6.5	198.5	27.4	19.2	142.7	13.8	0.50	96.7	—	—	—	—

20

30

40

50

【0299】

表15～18から明らかなように、実施例に相当する焼結体は、比較例に相当する焼結体に比べて、相対密度が高いことが認められた。また、引張強さ、0.2%耐力および伸びといった特性についても、有意差があることが認められた。

【0300】

7. 焼結体(Ti-Nb系)の製造

(サンプルNo.146～155)

粉末冶金用金属粉末の組成等を表19に示すように変更した以外は、それぞれサンプルNo.1の焼結体の製造方法と同様にして焼結体を得た。

【0301】

(サンプルNo.156)

平均粒径4.62μmの金属粉末と、平均粒径4.0μmのTi粉末と、平均粒径2.5μmのNb粉末と、を混合し、混合粉を調製した。なお、混合粉の調製にあたっては、混合粉の組成が表19に示す組成になるように、金属粉末、Ti粉末およびNb粉末の各混合量を調整した。

【0302】

次いで、この混合粉を行い、サンプルNo.1の焼結体の製造方法と同様にして焼結体を得た。

【0303】

【表19】

10

20

表19

		粉末冶金用金属粉末												備考		
		合金組成										E1/E2	E1+E2	(E1+E2)/Si	(E1+E2)/C	
サン プル No.	—	Cr	Ni	Si	C	E1 (Ti)	E2 (Nb)	Mo	Mn	O	Fe					
		質量%										—	質量%	—	—	—
No.146	実施例	16.52	12.54	0.77	0.015	0.08	0.07	2.13	0.06	0.25	残部	1.14	0.15	0.19	10.00	
No.147	実施例	16.86	13.15	0.51	0.021	0.08	0.08	2.21	0.51	0.42	残部	1.00	0.16	0.31	7.62	
No.148	実施例	16.63	11.87	0.81	0.025	0.06	0.10	2.07	0.35	0.24	残部	0.60	0.16	0.20	6.40	
No.149	実施例	17.12	12.61	0.98	0.065	0.04	0.18	2.23	0.07	0.54	残部	0.22	0.22	0.22	3.38	
No.150	実施例	16.23	13.54	0.51	0.009	0.04	0.08	2.26	0.02	0.35	残部	0.50	0.12	0.24	13.33	
No.151	実施例	17.85	12.35	0.42	0.125	0.09	0.08	2.57	0.35	0.25	残部	1.13	0.17	0.40	1.36	
No.152	比較例	16.87	11.42	0.56	0.056	0.00	0.08	2.47	0.12	0.25	残部	0.00	0.08	0.14	1.43	
No.153	比較例	17.56	14.51	0.78	0.032	0.12	0.00	2.68	0.11	0.33	残部	—	0.12	0.15	3.75	
No.154	比較例	16.78	11.24	0.87	0.012	0.54	0.06	2.55	0.15	0.32	残部	9.00	0.60	0.69	50.00	
No.155	比較例	17.65	14.15	0.68	0.053	0.08	0.89	2.63	0.06	0.25	残部	0.09	0.97	1.43	18.30	
No.156	比較例	16.88	14.10	0.87	0.056	0.45	0.20	2.25	0.08	0.26	残部	2.25	0.65	0.75	11.61	混合粉

30

40

【0304】

なお、表19では、各サンプルNo.の焼結体のうち、本発明に相当するものを「実施例」とし、本発明に相当しないものを「比較例」としている。

また、各焼結体には、微量の不純物が含まれていたが、表19への記載は省略した。

【0305】

8. 金属粉末(Ti-Nb系)の評価

各サンプルNo.の粒子について、粒子の表面におけるCrの含有率Cr(0)、粒子の表面から60nmの深さにおけるCrの含有率Cr(60)、粒子の表面におけるSiの含有率Si(0)、粒子の表面から60nmの深さにおけるSiの含有率Si(60)

50

、および、粒子の表面におけるOの含有率O(0)を求めた。

【0306】

その結果、実施例に相当する金属粉末の粒子では、表面におけるCrの含有率Cr(0)は、粒子の表面から60nmの深さにおけるCrの含有率Cr(60)の70%以上170%以下の範囲内に収まっていた。

【0307】

また、粒子の表面におけるCrの含有率Cr(0)は、0.2原子%以上15原子%以下の範囲内に収まっていた。

【0308】

一方、比較例に相当する金属粉末の粒子では、表面におけるCrの含有率Cr(0)が上記範囲から外れていた。 10

【0309】

9. 焼結体(Ti-Nb系)の評価

9.1 相対密度の評価

表19に示す各サンプルNo.の焼結体について、JIS Z 2501(2000)に規定された焼結金属材料の密度を測定する方法に準じて、焼結密度を測定するとともに、各焼結体を製造するのに用いた粉末冶金用金属粉末の真密度を参照して、各焼結体の相対密度を算出した。

算出結果を表20に示す。

【0310】

20

9.2 ピッカース硬度の評価

表19に示す各サンプルNo.の焼結体について、JIS Z 2244(2009)に規定されたピッカース硬さ試験の試験方法に準じて、ピッカース硬度を測定した。

測定結果を表20に示す。

【0311】

9.3 引張強さ、0.2%耐力および伸びの評価

表19に示す各サンプルNo.の焼結体について、JIS Z 2241(2011)に規定された金属材料引張試験方法に準じて、引張強さ、0.2%耐力および伸びを測定した。

【0312】

30

そして、測定したこれらの物性値について、前述した表6、9に適用される評価基準にしたがって評価した。

以上の評価結果を表20に示す。

【0313】

【表20】

表20

		金属 粉末	焼結体の評価結果						
サン プル No.	—		平均 粒径	相対 密度	ピッカース 硬度	引張 強さ	0.2% 耐力	伸び	
			μm	%	—	—	—	—	
No.146	実施例	4.34	98.9	179	A	A	A		
No.147	実施例	4.79	99.3	178	A	A	A	10	
No.148	実施例	4.05	99.4	175	A	A	A		
No.149	実施例	3.89	98.7	180	B	B	A		
No.150	実施例	4.12	98.5	185	B	B	B		
No.151	実施例	4.26	98.2	189	B	B	C		
No.152	比較例	4.31	96.5	191	D	D	B		
No.153	比較例	4.48	96.6	189	D	D	B		
No.154	比較例	4.25	95.3	205	D	D	D		
No.155	比較例	4.36	94.7	215	E	E	F	20	
No.156	比較例	4.62	95.9	214	E	E	F		

【0314】

表20から明らかなように、実施例に相当する焼結体は、比較例に相当する焼結体に比べて、相対密度が高いことが認められた。また、引張強さ、0.2%耐力および伸びといった特性についても、有意差があることが認められた。

【0315】

10. 焼結体(Nb-Ta系)の製造

(サンプルNo.157~166)

粉末冶金用金属粉末の組成等を表21に示すように変更した以外は、それぞれサンプルNo.1の焼結体の製造方法と同様にして焼結体を得た。

【0316】

10

20

30

【表21】

表21

サン プル No.		粉末冶金用金属粉末												備考		
		合金組成										E1/E2	E1+E2	$(E1+E2)/Si$	$(E1+E2)/C$	
		Cr	Ni	Si	C	E1 (Nb)	E2 (Ta)	Mo	Mn	O	Fe					
		質量%										—	質量%	—	—	—
No.157	実施例	16.21	12.15	0.63	0.035	0.07	0.12	2.21	0.06	0.38	残部	0.58	0.19	0.30	5.43	
No.158	実施例	16.74	11.36	0.87	0.042	0.05	0.10	2.26	0.05	0.45	残部	0.50	0.15	0.17	3.57	
No.159	実施例	16.30	10.25	0.45	0.018	0.12	0.09	2.68	0.08	0.58	残部	1.33	0.21	0.47	11.67	
No.160	実施例	16.35	13.68	1.03	0.067	0.05	0.08	2.77	0.06	0.22	残部	0.63	0.13	0.13	1.94	
No.161	実施例	16.45	14.18	0.86	0.009	0.03	0.04	2.45	0.00	0.45	残部	0.75	0.07	0.08	7.78	
No.162	実施例	16.25	12.35	0.47	0.123	0.15	0.09	2.12	0.08	0.48	残部	1.67	0.24	0.51	1.95	
No.163	比較例	17.11	12.29	0.74	0.064	0.00	0.05	2.18	0.15	0.29	残部	0.00	0.05	0.07	0.78	
No.164	比較例	16.78	12.48	0.79	0.023	0.08	0.00	2.06	0.12	0.33	残部	—	0.08	0.10	3.48	
No.165	比較例	16.42	13.65	0.39	0.012	0.69	0.07	2.89	0.08	0.37	残部	9.86	0.76	1.95	63.33	
No.166	比較例	17.21	10.88	0.42	0.021	0.06	0.61	2.98	0.13	0.35	残部	0.10	0.67	1.60	31.90	

【0317】

なお、表21では、各サンプルNo.の焼結体のうち、本発明に相当するものを「実施例」とし、本発明に相当しないものを「比較例」としている。

また、各焼結体には、微量の不純物が含まれていたが、表21への記載は省略した。

【0318】

11. 金属粉末(Nb-Ta系)の評価

各サンプルNo.の粒子について、粒子の表面におけるCrの含有率Cr(0)、粒子の表面から60nmの深さにおけるCrの含有率Cr(60)、粒子の表面におけるSiの含有率Si(0)、粒子の表面から60nmの深さにおけるSiの含有率Si(60)、および、粒子の表面におけるOの含有率O(0)を求めた。

【0319】

その結果、実施例に相当する金属粉末の粒子では、表面におけるCrの含有率Cr(0)は、粒子の表面から60nmの深さにおけるCrの含有率Cr(60)の70%以上170%以下の範囲内に収まっていた。

【0320】

また、粒子の表面におけるCrの含有率Cr(0)は、0.2原子%以上15原子%以下の範囲内に収まっていた。

【0321】

一方、比較例に相当する金属粉末の粒子では、表面におけるCrの含有率Cr(0)が上記範囲から外れていた。

【0322】

12. 焼結体(Nb-Ta系)の評価

12.1 相対密度の評価

表21に示す各サンプルNo.の焼結体について、JIS Z 2501(2000)に規定された焼結金属材料の密度を測定する方法に準じて、焼結密度を測定するとともに、各焼結体を製造するのに用いた粉末冶金用金属粉末の真密度を参照して、各焼結体の相対密度を算出した。

算出結果を表22に示す。

【0323】

12.2 ピッカース硬度の評価

10

20

30

40

50

表21に示す各サンプルNo.の焼結体について、JIS Z 2244(2009)に規定されたビッカース硬さ試験の試験方法に準じて、ビッカース硬度を測定した。

測定結果を表22に示す。

【0324】

12.3 引張強さ、0.2%耐力および伸びの評価

表21に示す各サンプルNo.の焼結体について、JIS Z 2241(2011)に規定された金属材料引張試験方法に準じて、引張強さ、0.2%耐力および伸びを測定した。

【0325】

そして、測定したこれらの物性値について、前述した表6、9に適用される評価基準にしたがって評価した。 10

以上の評価結果を表22に示す。

【0326】

【表22】

表22

		金属粉末	焼結体の評価結果					
サン プル No.	—		平均粒径	相対密度	ビッカース硬度	引張強さ	0.2%耐力	
			μm	%	—	—	—	
No.157	実施例	3.87	99.0	166	A	A	A	
No.158	実施例	4.12	99.1	167	A	A	B	
No.159	実施例	6.45	98.5	173	A	A	B	
No.160	実施例	5.82	98.3	178	B	B	B	
No.161	実施例	3.45	98.2	175	B	B	B	
No.162	実施例	3.25	97.4	181	B	B	C	
No.163	比較例	3.98	96.3	187	D	D	B	
No.164	比較例	3.74	96.0	198	D	D	B	
No.165	比較例	4.21	93.8	236	D	D	D	
No.166	比較例	3.87	94.2	225	D	D	E	

【0327】

表22から明らかなように、実施例に相当する焼結体は、比較例に相当する焼結体に比べて、相対密度が高いことが認められた。また、引張強さ、0.2%耐力および伸びといった特性についても、有意差があることが認められた。 40

【0328】

13.焼結体(Y-Nb系)の製造

(サンプルNo.167~177)

粉末冶金用金属粉末の組成等を表23に示すように変更した以外は、それぞれサンプルNo.1の焼結体の製造方法と同様にして焼結体を得た。

【0329】

【表23】

表23

		粉末冶金用金属粉末															
		合金組成										E1/E2	E1+E2	(E1+E2)/Si	(E1+E2)/C	備考	
サン プル No.	—	Cr	Ni	Si	C	E1 (Y)	E2 (Nb)	Mo	Mn	O	Fe						
		質量%												—	質量%	—	—
No.167	実施例	16.55	12.58	0.85	0.025	0.08	0.09	2.13	0.07	0.26	残部	0.89	0.17	0.20	6.80		10
No.168	実施例	17.32	12.87	0.68	0.023	0.05	0.08	2.21	0.11	0.33	残部	0.63	0.13	0.19	5.65		
No.169	実施例	16.35	12.32	0.74	0.029	0.09	0.05	2.04	0.08	0.41	残部	1.80	0.14	0.19	4.83		
No.170	実施例	16.31	14.52	0.53	0.011	0.03	0.08	2.68	0.07	0.26	残部	0.38	0.11	0.21	10.00		
No.171	実施例	17.12	13.88	0.57	0.024	0.09	0.10	2.51	0.12	0.34	残部	0.90	0.19	0.33	7.92		
No.172	実施例	16.66	11.58	1.02	0.057	0.11	0.04	2.74	0.12	0.22	残部	2.75	0.15	0.15	2.63		
No.173	実施例	16.21	13.21	0.32	0.044	0.08	0.12	2.15	0.79	0.41	残部	0.67	0.20	0.63	4.55		
No.174	比較例	16.55	12.74	0.84	0.026	0.00	0.06	2.24	0.13	0.32	残部	0.00	0.06	0.07	2.31		
No.175	比較例	17.25	12.79	0.74	0.023	0.07	0.00	2.21	0.06	0.27	残部	—	0.07	0.09	3.04		
No.176	比較例	16.87	12.36	0.86	0.029	0.64	0.12	2.64	0.21	0.41	残部	5.33	0.76	0.88	26.21		
No.177	比較例	16.39	13.11	0.71	0.033	0.08	0.72	2.35	0.06	0.39	残部	0.11	0.80	1.13	24.24		20

【0330】

なお、表23では、各サンプルNo.の焼結体のうち、本発明に相当するものを「実施例」とし、本発明に相当しないものを「比較例」としている。

また、各焼結体には、微量の不純物が含まれていたが、表23への記載は省略した。

【0331】

14. 金属粉末(Y-Nb系)の評価

各サンプルNo.の粒子について、粒子の表面におけるCrの含有率Cr(0)、粒子の表面から60nmの深さにおけるCrの含有率Cr(60)、粒子の表面におけるSiの含有率Si(0)、粒子の表面から60nmの深さにおけるSiの含有率Si(60)、および、粒子の表面におけるOの含有率O(0)を求めた。

【0332】

その結果、実施例に相当する金属粉末の粒子では、表面におけるCrの含有率Cr(0)は、粒子の表面から60nmの深さにおけるCrの含有率Cr(60)の70%以上170%以下の範囲内に収まっていた。

【0333】

また、粒子の表面におけるCrの含有率Cr(0)は、0.2原子%以上15原子%以下の範囲内に収まっていた。

【0334】

一方、比較例に相当する金属粉末の粒子では、表面におけるCrの含有率Cr(0)が上記範囲から外れていた。

【0335】

15. 焼結体(Y-Nb系)の評価

15.1 相対密度の評価

表23に示す各サンプルNo.の焼結体について、JIS Z 2501(2000)に規定された焼結金属材料の密度を測定する方法に準じて、焼結密度を測定するとともに、各焼結体を製造するのに用いた粉末冶金用金属粉末の真密度を参照して、各焼結体の相対密度を算出した。

算出結果を表24に示す。

【0336】

10

20

30

40

50

15.2 ビックカース硬度の評価

表23に示す各サンプルNo.の焼結体について、JIS Z 2244(2009)に規定されたビックカース硬さ試験の試験方法に準じて、ビックカース硬度を測定した。

測定結果を表24に示す。

【0337】

15.3 引張強さ、0.2%耐力および伸びの評価

表23に示す各サンプルNo.の焼結体について、JIS Z 2241(2011)に規定された金属材料引張試験方法に準じて、引張強さ、0.2%耐力および伸びを測定した。

【0338】

そして、測定したこれらの物性値について、前述した表6、9に適用される評価基準にしたがって評価した。

以上の評価結果を表24に示す。

【0339】

【表24】

表24

		金属粉末	焼結体の評価結果						
サン プル No.	—		平均粒径	相対密度	ビックカース硬度	引張強さ	0.2%耐力	伸び	
			μm	%	—	—	—	—	
No.167	実施例	4.11	99.2	169	A	A	A		
No.168	実施例	3.89	99.1	170	A	A	A		
No.169	実施例	3.94	99.0	172	A	A	A		
No.170	実施例	4.23	98.7	177	B	A	A		
No.171	実施例	4.12	99.2	174	A	A	A		
No.172	実施例	3.87	98.5	180	B	B	B		
No.173	実施例	3.69	98.4	181	B	B	B		
No.174	比較例	3.77	96.1	192	D	D	B		
No.175	比較例	3.94	95.9	196	D	D	B		
No.176	比較例	4.78	94.8	201	D	E	E		
No.177	比較例	4.56	94.6	204	D	E	E		

【0340】

表24から明らかなように、実施例に相当する焼結体は、比較例に相当する焼結体に比べて、相対密度が高いことが認められた。また、引張強さ、0.2%耐力および伸びといった特性についても、有意差があることが認められた。

【0341】

16.焼結体(V-Nb系)の製造

(サンプルNo.178~187)

粉末冶金用金属粉末の組成等を表25に示すように変更した以外は、それぞれサンプルNo.1の焼結体の製造方法と同様にして焼結体を得た。

【0342】

10

20

30

40

【表25】

表25

サン プル No.		粉末冶金用金属粉末													
		合金組成										E1/E2	E1+E2	(E1+E2)/Si	(E1+E2)/C
		Cr	Ni	Si	C	E1 (V)	E2 (Nb)	Mo	Mn	O	Fe				
質量%										—	質量%	—	—	—	—
No.178	実施例	16.56	12.65	0.79	0.025	0.08	0.15	2.35	0.06	0.26	残部	0.53	0.23	0.29	9.20
No.179	実施例	16.42	12.36	0.71	0.016	0.05	0.10	2.28	0.09	0.31	残部	0.50	0.15	0.21	9.38
No.180	実施例	17.23	12.15	0.89	0.022	0.15	0.12	2.23	0.07	0.68	残部	1.25	0.27	0.30	12.27
No.181	実施例	17.89	11.75	0.97	0.047	0.09	0.09	2.59	0.05	0.18	残部	1.00	0.18	0.19	3.83
No.182	実施例	18.23	13.21	0.88	0.011	0.05	0.10	2.87	0.07	0.31	残部	0.50	0.15	0.17	13.64
No.183	実施例	18.25	10.25	0.44	0.187	0.12	0.12	2.47	0.07	0.47	残部	1.00	0.24	0.55	1.28
No.184	比較例	16.54	12.74	0.58	0.056	0.00	0.06	2.68	0.12	0.28	残部	0.00	0.06	0.10	1.07
No.185	比較例	16.39	12.47	0.75	0.032	0.09	0.00	2.13	0.11	0.32	残部	—	0.09	0.12	2.81
No.186	比較例	17.87	12.48	0.36	0.014	0.68	0.09	2.54	0.18	0.44	残部	7.56	0.77	2.14	55.00
No.187	比較例	17.65	12.77	0.47	0.023	0.07	0.63	2.77	0.16	0.39	残部	0.11	0.70	1.49	30.43

【0343】

なお、表25では、各サンプルNo.の焼結体のうち、本発明に相当するものを「実施例」とし、本発明に相当しないものを「比較例」としている。

また、各焼結体には、微量の不純物が含まれていたが、表25への記載は省略した。

【0344】

17. 金属粉末(V-Nb系)の評価

各サンプルNo.の粒子について、粒子の表面におけるCrの含有率Cr(0)、粒子の表面から60nmの深さにおけるCrの含有率Cr(60)、粒子の表面におけるSiの含有率Si(0)、粒子の表面から60nmの深さにおけるSiの含有率Si(60)、および、粒子の表面におけるOの含有率O(0)を求めた。

【0345】

その結果、実施例に相当する金属粉末の粒子では、表面におけるCrの含有率Cr(0)は、粒子の表面から60nmの深さにおけるCrの含有率Cr(60)の70%以上170%以下の範囲内に収まっていた。

【0346】

また、粒子の表面におけるCrの含有率Cr(0)は、0.2原子%以上15原子%以下の範囲内に収まっていた。

【0347】

一方、比較例に相当する金属粉末の粒子では、表面におけるCrの含有率Cr(0)が上記範囲から外れていた。

【0348】

18. 焼結体(V-Nb系)の評価

18.1 相対密度の評価

表25に示す各サンプルNo.の焼結体について、JIS Z 2501(2000)に規定された焼結金属材料の密度を測定する方法に準じて、焼結密度を測定するとともに、各焼結体を製造するのに用いた粉末冶金用金属粉末の真密度を参照して、各焼結体の相対密度を算出した。

算出結果を表26に示す。

【0349】

18.2 ピッカース硬度の評価

10

20

30

40

50

表25に示す各サンプルNo.の焼結体について、JIS Z 2244(2009)に規定されたビックアース硬さ試験の試験方法に準じて、ビックアース硬度を測定した。

測定結果を表26に示す。

【0350】

18.3 引張強さ、0.2%耐力および伸びの評価

表25に示す各サンプルNo.の焼結体について、JIS Z 2241(2011)に規定された金属材料引張試験方法に準じて、引張強さ、0.2%耐力および伸びを測定した。

【0351】

そして、測定したこれらの物性値について、前述した表6、9に適用される評価基準にしたがって評価した。 10

以上の評価結果を表26に示す。

【0352】

【表26】

表26

		金属粉末	焼結体の評価結果				
サンプルNo.	—	平均粒径	相対密度	ビックアース硬度	引張強さ	0.2%耐力	伸び
		μm	%	—	—	—	—
No.178	実施例	4.12	98.9	172	A	A	B
No.179	実施例	4.25	99.0	167	A	A	A
No.180	実施例	6.89	98.5	175	A	A	B
No.181	実施例	5.74	98.3	181	B	B	B
No.182	実施例	3.25	98.7	161	B	B	A
No.183	実施例	4.11	97.4	194	B	B	C
No.184	比較例	3.98	96.2	202	D	D	C
No.185	比較例	3.74	96.0	211	D	D	C
No.186	比較例	4.52	94.5	215	D	D	D
No.187	比較例	3.45	94.3	223	D	D	E

【0353】

表26から明らかなように、実施例に相当する焼結体は、比較例に相当する焼結体に比べて、相対密度が高いことが認められた。また、引張強さ、0.2%耐力および伸びといった特性についても、有意差があることが認められた。 40

【0354】

19.焼結体(Ti-Zr系)の製造

(サンプルNo.188~197)

粉末冶金用金属粉末の組成等を表27に示すように変更した以外は、それぞれサンプルNo.1の焼結体の製造方法と同様にして焼結体を得た。

【0355】

10

20

30

40

【表27】

表27

サンプルNo.		粉末冶金用金属粉末														
		合金組成										E1/E2	E1+E2	$(E1+E2)/Si$	$(E1+E2)/C$	備考
		Cr	Ni	Si	C	E1(Ti)	E2(Zr)	Mo	Mn	O	Fe					
質量%										—	質量%	—	—	—	—	
No.188	実施例	16.85	12.74	0.86	0.023	0.06	0.12	2.54	0.07	0.31	残部	0.50	0.18	0.21	7.83	
No.189	実施例	17.24	12.14	0.74	0.039	0.05	0.10	2.36	0.04	0.49	残部	0.50	0.15	0.20	3.85	
No.190	実施例	16.21	12.46	0.62	0.019	0.12	0.09	2.78	0.07	0.54	残部	1.33	0.21	0.34	11.05	
No.191	実施例	16.57	12.98	0.97	0.059	0.08	0.06	2.23	0.05	0.21	残部	1.33	0.14	0.14	2.37	
No.192	実施例	17.85	12.41	0.88	0.009	0.05	0.10	2.74	0.07	0.35	残部	0.50	0.15	0.17	16.67	
No.193	実施例	17.65	13.21	0.44	0.175	0.09	0.09	2.68	0.07	0.44	残部	1.00	0.18	0.41	1.03	
No.194	比較例	17.44	12.47	0.72	0.055	0.00	0.06	2.75	0.18	0.26	残部	0.00	0.06	0.08	1.09	
No.195	比較例	16.54	12.87	0.78	0.032	0.09	0.00	2.69	0.08	0.35	残部	—	0.09	0.12	2.81	
No.196	比較例	16.32	13.58	0.38	0.021	0.64	0.08	2.41	0.07	0.28	残部	8.00	0.72	1.89	34.29	
No.197	比較例	16.25	13.75	0.43	0.018	0.07	0.59	2.21	0.06	0.22	残部	0.12	0.66	1.53	36.67	

【0356】

なお、表27では、各サンプルNo.の焼結体のうち、本発明に相当するものを「実施例」とし、本発明に相当しないものを「比較例」としている。

また、各焼結体には、微量の不純物が含まれていたが、表27への記載は省略した。

【0357】

20. 金属粉末(Ti-Zr系)の評価

各サンプルNo.の粒子について、粒子の表面におけるCrの含有率Cr(0)、粒子の表面から60nmの深さにおけるCrの含有率Cr(60)、粒子の表面におけるSiの含有率Si(0)、粒子の表面から60nmの深さにおけるSiの含有率Si(60)、および、粒子の表面におけるOの含有率O(0)を求めた。

【0358】

その結果、実施例に相当する金属粉末の粒子では、表面におけるCrの含有率Cr(0)は、粒子の表面から60nmの深さにおけるCrの含有率Cr(60)の70%以上170%以下の範囲内に収まっていた。

【0359】

また、粒子の表面におけるCrの含有率Cr(0)は、0.2原子%以上15原子%以下の範囲内に収まっていた。

【0360】

一方、比較例に相当する金属粉末の粒子では、表面におけるCrの含有率Cr(0)が上記範囲から外れていた。

【0361】

21. 焼結体(Ti-Zr系)の評価

21.1 相対密度の評価

表27に示す各サンプルNo.の焼結体について、JIS Z 2501(2000)に規定された焼結金属材料の密度を測定する方法に準じて、焼結密度を測定するとともに、各焼結体を製造するのに用いた粉末冶金用金属粉末の真密度を参照して、各焼結体の相対密度を算出した。

算出結果を表28に示す。

【0362】

21.2 ピッカース硬度の評価

10

20

30

40

50

表27に示す各サンプルNo.の焼結体について、JIS Z 2244(2009)に規定されたビックアース硬さ試験の試験方法に準じて、ビックアース硬度を測定した。

測定結果を表28に示す。

【0363】

21.3 引張強さ、0.2%耐力および伸びの評価

表27に示す各サンプルNo.の焼結体について、JIS Z 2241(2011)に規定された金属材料引張試験方法に準じて、引張強さ、0.2%耐力および伸びを測定した。

【0364】

そして、測定したこれらの物性値について、前述した表6、9に適用される評価基準にしたがって評価した。 10

以上の評価結果を表28に示す。

【0365】

【表28】

表28

		金属粉末	焼結体の評価結果					
サン プル No.	—		平均粒径	相対密度	ビックアース硬度	引張強さ	0.2%耐力	
			μm	%	—	—	—	
No.188	実施例	4.12	98.8	172	A	A	B	
No.189	実施例	4.25	99.0	167	A	A	A	
No.190	実施例	5.87	98.6	184	A	A	B	
No.191	実施例	5.12	98.5	191	B	B	B	
No.192	実施例	3.89	98.2	195	B	B	B	
No.193	実施例	4.47	97.4	199	B	B	C	
No.194	比較例	4.11	96.3	205	D	D	C	
No.195	比較例	3.78	96.7	211	D	D	C	
No.196	比較例	4.52	94.7	235	D	D	E	
No.197	比較例	3.88	95.2	221	D	D	E	

【0366】

表28から明らかなように、実施例に相当する焼結体は、比較例に相当する焼結体に比べて、相対密度が高いことが認められた。また、引張強さ、0.2%耐力および伸びといった特性についても、有意差があることが認められた。 40

【0367】

22. 焼結体(Zr-Ta系)の製造

(サンプルNo.198~212)

粉末冶金用金属粉末の組成等を表29、30に示すように変更した以外は、それぞれサンプルNo.1の焼結体の製造方法と同様にして焼結体を得た。

【0368】

20

30

40

【表29】

表29

サン プル No.		粉末冶金用金属粉末														
		合金組成										E1/E2	E1+E2	$(E1+E2)/Si$	$(E1+E2)/C$	備考
		Cr	Ni	Si	C	E1 (Zr)	E2 (Ta)	Mo	Mn	O	Fe					
No.198	実施例	16.61	12.45	0.68	0.023	0.06	0.09	2.55	0.11	0.38	残部	0.67	0.15	0.22	6.52	
No.199	実施例	16.94	12.21	0.72	0.039	0.05	0.10	2.47	0.06	0.24	残部	0.50	0.15	0.21	3.85	
No.200	実施例	17.43	12.89	0.85	0.019	0.12	0.09	2.05	0.54	0.49	残部	1.33	0.21	0.25	11.05	
No.201	実施例	17.21	13.42	0.97	0.058	0.08	0.06	2.78	0.07	0.31	残部	1.33	0.14	0.14	2.41	
No.202	実施例	16.31	12.87	0.88	0.011	0.05	0.10	2.74	0.12	0.55	残部	0.50	0.15	0.17	13.64	
No.203	実施例	16.54	12.25	0.44	0.146	0.09	0.09	2.32	0.07	0.68	残部	1.00	0.18	0.41	1.23	
No.204	比較例	17.24	12.14	0.77	0.018	0.00	0.06	2.56	0.08	0.27	残部	0.00	0.06	0.08	3.33	
No.205	比較例	16.87	12.56	0.82	0.026	0.09	0.00	2.24	0.09	0.32	残部	—	0.09	0.11	3.46	
No.206	比較例	16.54	12.32	0.35	0.025	0.78	0.05	2.89	0.11	0.35	残部	15.60	0.83	2.37	33.20	
No.207	比較例	16.35	12.47	0.45	0.022	0.04	0.58	2.77	0.16	0.33	残部	0.07	0.62	1.38	28.18	

10

【0369】

【表30】

表30

サン プル No.		粉末冶金用金属粉末														
		合金組成										E1/E2	E1+E2	$(E1+E2)/Si$	$(E1+E2)/C$	備考
		Cr	Ni	Si	C	E1 (Zr)	E2 (Ta)	Mo	Mn	O	Fe					
No.208	実施例	7.04	0.35	1.78	0.240	0.12	0.18	0.00	0.72	0.49	残部	0.67	0.30	0.17	1.25	
No.209	実施例	19.08	40.31	0.44	0.540	0.04	0.08	0.00	0.79	0.34	残部	0.50	0.12	0.27	0.22	
No.210	実施例	20.69	19.77	0.54	0.420	0.06	0.15	0.00	0.84	0.36	残部	0.40	0.21	0.39	0.50	
No.211	比較例	19.18	40.32	0.45	0.440	0.00	0.00	0.00	0.72	0.28	残部	—	0.00	0.00	0.00	
No.212	比較例	19.31	39.58	0.75	0.480	0.07	0.00	0.00	0.86	0.43	残部	—	0.07	0.09	0.15	

30

【0370】

なお、表29、30では、各サンプルNo.の焼結体のうち、本発明に相当するものを「実施例」とし、本発明に相当しないものを「比較例」としている。

【0371】

40

また、各焼結体には、微量の不純物が含まれていたが、表29、30への記載は省略した。

【0372】

23. 金属粉末(Zr-Ta系)の評価

各サンプルNo.の粒子について、粒子の表面におけるCrの含有率Cr(0)、粒子の表面から60nmの深さにおけるCrの含有率Cr(60)、粒子の表面におけるSiの含有率Si(0)、粒子の表面から60nmの深さにおけるSiの含有率Si(60)、および、粒子の表面におけるOの含有率O(0)を求めた。

【0373】

その結果、実施例に相当する金属粉末の粒子では、表面におけるCrの含有率Cr(0)

50

)は、粒子の表面から60nmの深さにおけるCrの含有率Cr(60)の70%以上170%以下の範囲内に収まっていた。

【0374】

また、粒子の表面におけるCrの含有率Cr(0)は、0.2原子%以上15原子%以下の範囲内に収まっていた。

【0375】

一方、比較例に相当する金属粉末の粒子では、表面におけるCrの含有率Cr(0)が上記範囲から外れていた。

【0376】

24. 焼結体(Zr-Ta系)の評価

10

24.1 相対密度の評価

表29、30に示す各サンプルNo.の焼結体について、JIS Z 2501(2000)に規定された焼結金属材料の密度を測定する方法に準じて、焼結密度を測定するとともに、各焼結体を製造するのに用いた粉末冶金用金属粉末の真密度を参照して、各焼結体の相対密度を算出した。

算出結果を表31、32に示す。

【0377】

24.2 ビッカース硬度の評価

表29に示す各サンプルNo.の焼結体について、JIS Z 2244(2009)に規定されたビッカース硬さ試験の試験方法に準じて、ビッカース硬度を測定した。

20

測定結果を表31に示す。

【0378】

24.3 引張強さ、0.2%耐力および伸びの評価

表29に示す各サンプルNo.の焼結体について、JIS Z 2241(2011)に規定された金属材料引張試験方法に準じて、引張強さ、0.2%耐力および伸びを測定した。

【0379】

そして、測定したこれらの物性値について、前述した表6、9に適用される評価基準にしたがって評価した。

以上の評価結果を表31に示す。

30

【0380】

【表31】

表31

		金属 粉末	焼結体の評価結果					
サン プル No.	—	平均 粒径	相対 密度	ビッカース 硬度	引張 強さ	0.2% 耐力	伸び	
		μm	%	—	—	—	—	
No.198	実施例	4.12	99.2	172	A	A	A	10
No.199	実施例	4.32	99.3	167	A	A	A	
No.200	実施例	5.74	98.7	181	A	A	B	
No.201	実施例	5.21	98.5	185	B	B	B	
No.202	実施例	4.32	98.2	189	B	B	B	
No.203	実施例	4.23	97.5	197	B	B	C	
No.204	比較例	3.88	96.2	199	D	D	C	
No.205	比較例	4.22	96.2	199	D	D	C	20
No.206	比較例	4.11	94.8	211	D	D	E	
No.207	比較例	3.89	95.1	205	D	D	E	

【0381】

【表32】

表32

		金属 粉末	焼結体の評価結果					
サン プル No.	—	平均 粒径	相対 密度	ビッカース 硬度	引張 強さ	0.2% 耐力	伸び	
		μm	%	—	—	—	—	
No.208	実施例	14.46	98.7	—	—	—	—	30
No.209	実施例	7.45	98.6	—	—	—	—	
No.210	実施例	6.58	99.0	—	—	—	—	
No.211	比較例	7.98	96.1	—	—	—	—	
No.212	比較例	8.02	95.4	—	—	—	—	40

【0382】

表31、32から明らかなように、実施例に相当する焼結体は、比較例に相当する焼結体に比べて、相対密度が高いことが認められた。また、引張強さ、0.2%耐力および伸びといった特性についても、有意差があることが認められた。

【0383】

25. 焼結体（Zr-V系）の製造

（サンプルNo.213～227）

粉末冶金用金属粉末の組成等を表33、34に示すように変更した以外は、それぞれサンプルNo.1の焼結体の製造方法と同様にして焼結体を得た。

【0384】

【表33】

表33

		粉末冶金用金属粉末															
		合金組成										E1/E2	E1+E2	$(E1+E2)/Si$	$(E1+E2)/C$	備考	
サン プル No.	—	Cr	Ni	Si	C	E1 (Zr)	E2 (V)	Mo	Mn	O	Fe						
		質量%												—	質量%	—	—
No.213	実施例	16.58	12.47	0.75	0.022	0.09	0.06	2.36	0.08	0.31	残部	1.50	0.15	0.20	6.82		10
No.214	実施例	16.32	12.24	0.89	0.015	0.05	0.08	2.64	0.06	0.25	残部	0.63	0.13	0.15	8.67		
No.215	実施例	16.87	12.55	0.98	0.025	0.09	0.09	2.88	0.07	0.39	残部	1.00	0.18	0.18	7.20		
No.216	実施例	17.28	12.36	0.54	0.069	0.12	0.06	2.12	0.05	0.23	残部	2.00	0.18	0.33	2.61		
No.217	実施例	17.59	12.98	0.88	0.012	0.08	0.08	2.58	0.02	0.45	残部	1.00	0.16	0.18	13.33		
No.218	実施例	17.25	12.78	0.44	0.118	0.09	0.09	2.68	0.07	0.61	残部	1.00	0.18	0.41	1.53		
No.219	比較例	16.34	12.63	0.77	0.054	0.00	0.06	2.84	0.08	0.36	残部	0.00	0.06	0.08	1.11		
No.220	比較例	16.78	12.24	0.78	0.032	0.09	0.00	2.64	0.11	0.27	残部	—	0.09	0.12	2.81		
No.221	比較例	16.24	12.36	0.38	0.021	0.61	0.08	2.31	0.09	0.18	残部	7.63	0.69	1.82	32.86		
No.222	比較例	17.12	12.89	0.45	0.025	0.08	0.59	2.15	0.05	0.24	残部	0.14	0.67	1.49	26.80		20

【0385】

【表34】

表34

		粉末冶金用金属粉末															
		合金組成										E1/E2	E1+E2	$(E1+E2)/Si$	$(E1+E2)/C$	備考	
サン プル No.	—	Cr	Ni	Si	C	E1 (Zr)	E2 (V)	Mo	Mn	O	Fe						
		質量%												—	質量%	—	—
No.223	実施例	7.12	0.38	1.74	0.260	0.11	0.17	0.00	0.92	0.45	残部	0.65	0.28	0.16	1.08		30
No.224	実施例	19.22	40.25	0.43	0.480	0.05	0.03	0.00	0.75	0.36	残部	1.67	0.08	0.19	0.17		
No.225	実施例	20.64	19.68	0.89	0.360	0.09	0.05	0.00	0.84	0.36	残部	1.80	0.14	0.16	0.39		
No.226	比較例	19.22	40.39	0.43	0.480	0.00	0.00	0.00	0.89	0.36	残部	—	0.00	0.00	0.00		
No.227	比較例	19.28	39.66	0.73	0.490	0.08	0.00	0.00	0.99	0.45	残部	—	0.08	0.11	0.16		

【0386】

なお、表33、34では、各サンプルNo.の焼結体のうち、本発明に相当するものを「実施例」とし、本発明に相当しないものを「比較例」としている。

【0387】

また、各焼結体には、微量の不純物が含まれていたが、表33、34への記載は省略した。

【0388】

26. 金属粉末(Zr-V系)の評価

各サンプルNo.の粒子について、粒子の表面におけるCrの含有率Cr(0)、粒子の表面から60nmの深さにおけるCrの含有率Cr(60)、粒子の表面におけるSiの含有率Si(0)、粒子の表面から60nmの深さにおけるSiの含有率Si(60)、および、粒子の表面におけるOの含有率O(0)を求めた。

【0389】

その結果、実施例に相当する金属粉末の粒子では、表面におけるCrの含有率Cr(0)は、粒子の表面から60nmの深さにおけるCrの含有率Cr(60)の70%以上170%以下の範囲内に収まっていた。

【0390】

また、粒子の表面におけるCrの含有率Cr(0)は、0.2原子%以上15原子%以下の範囲内に収まっていた。

【0391】

一方、比較例に相当する金属粉末の粒子では、表面におけるCrの含有率Cr(0)が上記範囲から外れていた。

【0392】

10

27. 焼結体(Zr-V系)の評価

27.1 相対密度の評価

表33、34に示す各サンプルNo.の焼結体について、JIS Z 2501(2000)に規定された焼結金属材料の密度を測定する方法に準じて、焼結密度を測定するとともに、各焼結体を製造するのに用いた粉末冶金用金属粉末の真密度を参照して、各焼結体の相対密度を算出した。

算出結果を表35、36に示す。

【0393】

27.2 ビックカース硬度の評価

表33に示す各サンプルNo.の焼結体について、JIS Z 2244(2009)に規定されたビックカース硬さ試験の試験方法に準じて、ビックカース硬度を測定した。

20

測定結果を表35に示す。

【0394】

27.3 引張強さ、0.2%耐力および伸びの評価

表33に示す各サンプルNo.の焼結体について、JIS Z 2241(2011)に規定された金属材料引張試験方法に準じて、引張強さ、0.2%耐力および伸びを測定した。

【0395】

そして、測定したこれらの物性値について、前述した表6、9に適用される評価基準にしたがって評価した。

30

以上の評価結果を表35に示す。

【0396】

【表35】

表35

		金属 粉末	焼結体の評価結果						
サン プル No.	—		平均 粒径	相対 密度	ビックース 硬度	引張 強さ	0.2% 耐力	伸び	
			μm	%	—	—	—	—	
No.213	実施例	4.15	99.3	172	A	A	A	10	
No.214	実施例	4.26	98.9	167	A	A	B		
No.215	実施例	5.74	99.0	180	A	A	B		
No.216	実施例	5.12	99.1	178	B	B	B		
No.217	実施例	3.86	98.3	197	B	B	B		
No.218	実施例	3.65	97.5	202	B	B	C		
No.219	比較例	4.05	96.2	209	D	D	C		
No.220	比較例	4.13	96.5	208	D	D	C	20	
No.221	比較例	4.05	94.7	225	D	D	E		
No.222	比較例	3.88	95.2	212	D	D	E		

【0397】

【表36】

表36

		金属 粉末	焼結体の評価結果						
サン プル No.	—		平均 粒径	相対 密度	ビックース 硬度	引張 強さ	0.2% 耐力	伸び	
			μm	%	—	—	—	—	
No.223	実施例	12.68	98.6	—	—	—	—	30	
No.224	実施例	7.27	98.5	—	—	—	—		
No.225	実施例	6.39	99.0	—	—	—	—		
No.226	比較例	7.87	96.2	—	—	—	—		
No.227	比較例	7.99	95.5	—	—	—	—	40	

【0398】

表35、36から明らかなように、実施例に相当する焼結体は、比較例に相当する焼結体に比べて、相対密度が高いことが認められた。また、引張強さ、0.2%耐力および伸びといった特性についても、有意差があることが認められた。

【0399】

28. 焼結体の鏡面性の評価

28.1 表面近傍と内部の空孔率の評価

まず、表37に示すサンプルNo.の焼結体を切断し、断面を研磨した。

【0400】

次いで、表面近傍の空孔率 A 1 と、内部の空孔率 A 2 を算出するとともに、A 2 - A 1 を算出した。

以上の算出結果を表 3 7 に示す。

【0401】

28.2 鏡面光沢度の評価

まず、表 3 7 に示すサンプル No. の焼結体について、バレル研磨処理を施した。

【0402】

次いで、J I S Z 8741(1997)に規定された鏡面光沢度の測定方法に準拠して焼結体の鏡面光沢度を測定した。なお、焼結体表面に対する光の入射角は 60° とし、鏡面光沢度を算出するための基準面には、鏡面光沢度 90、屈折率 1.500 のガラスを用いた。そして、測定された鏡面光沢度を、以下の評価基準にしたがって評価した。10

【0403】

< 鏡面光沢度の評価基準 >

A : 表面の鏡面性が非常に高い（鏡面光沢度が 200 以上）

B : 表面の鏡面性が高い（鏡面光沢度が 150 以上 200 未満）

C : 表面の鏡面性がやや高い（鏡面光沢度が 100 以上 150 未満）

D : 表面の鏡面性がやや低い（鏡面光沢度が 60 以上 100 未満）

E : 表面の鏡面性が低い（鏡面光沢度が 30 以上 60 未満）

F : 表面の鏡面性が非常に低い（鏡面光沢度が 30 未満）

以上の評価結果を表 3 7 に示す。20

【0404】

【表 3 7】

表37

サンプル No.	実／比	合金組成		評価結果	
		E1	E2	A2-A1 [%]	鏡面 光沢度
2	実施例	Zr	Nb	1.0	A
23	比較例			0.2	E
102	実施例	Hf	Nb	0.9	A
111	比較例			0.2	E
148	実施例	Ti	Nb	1.2	A
152	比較例			0.1	E
158	実施例	Nb	Ta	0.6	C
163	比較例			0.1	E
167	実施例	Y	Nb	1.2	A
174	比較例			0.2	E
179	実施例	V	Nb	0.6	C
184	比較例			0.1	E
189	実施例	Ti	Zr	0.7	C
194	比較例			0.1	E
199	実施例	Zr	Ta	0.6	B
204	比較例			0.2	E
213	実施例	Zr	V	0.5	B
219	比較例			0.2	E

20

30

40

50

【0405】

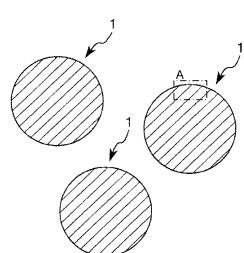
表37から明らかなように、実施例に相当する焼結体は、比較例に相当する焼結体に比べて、鏡面光沢度が高いことが認められた。これは、焼結体の表面近傍における空孔率が特に小さいことにより、光の散乱が抑制される一方、正反射の割合が多くなっていることに起因するものと考えられる。

【符号の説明】

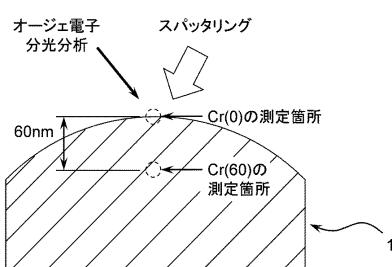
【0406】

1 粒子

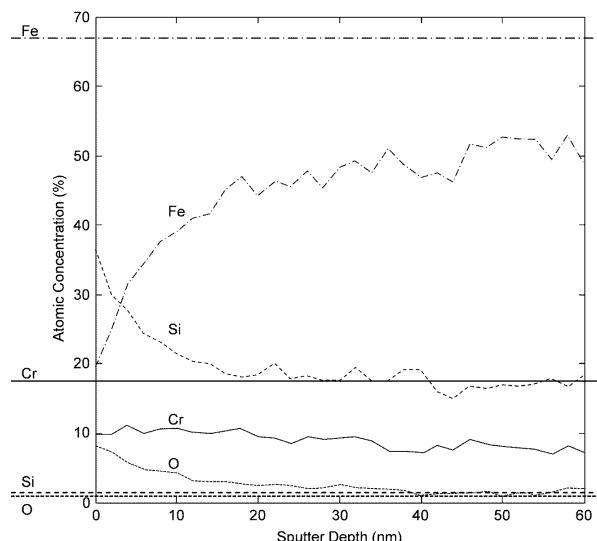
【図1】



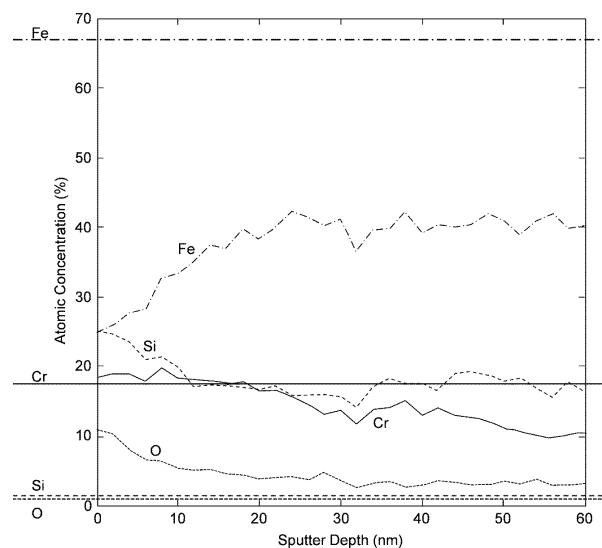
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開2005-154847(JP,A)
米国特許第05908486(US,A)
特開2003-027109(JP,A)
特開2004-124119(JP,A)
特開2009-138259(JP,A)
特開2010-010673(JP,A)
特開2013-072115(JP,A)
特開2002-047502(JP,A)
中村 英文、豊島 寿隆、千葉 昌彦、阿部 孝悦, 水アトマイズ法で作製した微量Zr添加合金
粉末の焼結特性, 粉体および粉末冶金, 日本, 2010年 4月16日, 第57巻第2号, P.126-1
33, ISSN:1880-9014

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B22F 1/00 - 8/00
B22F 9/00 - 9/30
C22C 33/02
C22C 38/00