

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6319110号  
(P6319110)

(45) 発行日 平成30年5月9日(2018.5.9)

(24) 登録日 平成30年4月13日(2018.4.13)

(51) Int.Cl.

F 1

B 22 F 1/00 (2006.01)

B 22 F 1/00

T

C 22 C 33/02 (2006.01)

C 22 C 33/02

B

C 22 C 38/00 (2006.01)

C 22 C 38/00

304

請求項の数 16 (全 66 頁)

(21) 出願番号

特願2015-5131 (P2015-5131)

(22) 出願日

平成27年1月14日 (2015.1.14)

(65) 公開番号

特開2015-193904 (P2015-193904A)

(43) 公開日

平成27年11月5日 (2015.11.5)

審査請求日

平成29年6月30日 (2017.6.30)

(31) 優先権主張番号

特願2014-63428 (P2014-63428)

(32) 優先日

平成26年3月26日 (2014.3.26)

(33) 優先権主張国

日本国 (JP)

(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 池ノ谷 秀行

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、焼結体および焼結体の製造方法

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

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、

Fe を主成分とする第 1 領域 P 1 と、

前記第 1 元素の含有率が、前記第 1 領域 P 1 における前記第 1 元素の含有率より高くなつてあり、かつ、Si の含有率が、前記第 1 領域 P 1 における Si の含有率より高くなつてあり、かつ、Fe の含有率が、前記第 1 領域 P 1 における Fe の含有率より低くなつて いる第 2 領域 P 2 と、

前記第 2 元素の含有率が、前記第 1 領域 P 1 における前記第 2 元素の含有率より高くなつてあり、かつ、Si の含有率が、前記第 1 領域 P 1 における Si の含有率より高くなつて おり、かつ、Fe の含有率が、前記第 1 領域 P 1 における Fe の含有率より低くなつて いる第 3 領域 P 3 と、

を有する粒子を含み、

前記粒子において前記第 1 領域 P 1 が 50 体積 % 以上を占めており、かつ、前記第 1 領域 P 1 が結晶質であることを特徴とする粉末冶金用金属粉末。

## 【請求項 2】

10

20

前記第2領域P2および前記第3領域P3は、それぞれ〇の含有率が、前記第1領域P1における〇の含有率より高くなっている領域である請求項1に記載の粉末冶金用金属粉末。

【請求項3】

前記第2領域P2および前記第3領域P3は、前記第1領域P1中に存在し、かつ、互いに離れている請求項1または2に記載の粉末冶金用金属粉末。

【請求項4】

前記粒子の断面において、前記第2領域P2および前記第3領域P3は、それぞれ粒状をなしており、

前記第2領域P2の粒径および前記第3領域P3の粒径は、それぞれ前記粒子の粒径の0.01%以上0.9%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。 10

【請求項5】

前記粒子の断面において、前記第2領域P2および前記第3領域P3は、それぞれ粒状をなしており、

前記第2領域P2の粒径および前記第3領域P3の粒径は、それぞれ前記粒子の粒径の0.05%以上0.6%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】

前記粒子において、前記第1領域P1は単結晶で構成されている請求項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。 20

【請求項7】

当該粉末冶金用金属粉末において、前記粒子が個数比で50%以上含まれている請求項6に記載の粉末冶金用金属粉末。

【請求項8】

前記粒子には、

Feが主成分として含まれ、

Crが10質量%以上30質量%以下の割合で含まれ、

Siが0.3質量%以上1.2質量%以下の割合で含まれ、

Cが0.005質量%以上1.2質量%以下の割合で含まれ、

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。 30

【請求項9】

前記粒子には、

Feが主成分として含まれ、

Crが10.5質量%以上21質量%以下の割合で含まれ、

Siが0.4質量%以上1質量%以下の割合で含まれ、

Cが0.005質量%以上1.2質量%以下の割合で含まれ、

前記第1元素が0.03質量%以上0.3質量%以下の割合で含まれ、

前記第2元素が0.03質量%以上0.3質量%以下の割合で含まれている請求項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。 40

【請求項10】

前記粒子には、

Feが主成分として含まれ、

Crが11質量%以上20質量%以下の割合で含まれ、

Siが0.5質量%以上0.9質量%以下の割合で含まれ、

Cが0.005質量%以上1.2質量%以下の割合で含まれ、

前記第1元素が0.05質量%以上0.2質量%以下の割合で含まれ、

前記第2元素が0.05質量%以上0.2質量%以下の割合で含まれている請求項1な 50

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 1 1】

請求項 1 ないし 10 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 1 2】

請求項 1 ないし 10 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 1 3】

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、10

F e を主成分とする第 1 領域 S 1 と、

前記第 1 元素の含有率が、前記第 1 領域 S 1 における前記第 1 元素の含有率より高くなつてあり、かつ、S i の含有率が、前記第 1 領域 S 1 における S i の含有率より高くなつてあり、かつ、F e の含有率が、前記第 1 領域 S 1 における F e の含有率より低くなっている第 2 領域 S 2 と、

前記第 2 元素の含有率が、前記第 1 領域 S 1 における前記第 2 元素の含有率より高くなつてあり、かつ、S i の含有率が、前記第 1 領域 S 1 における S i の含有率より高くなつてあり、かつ、F e の含有率が、前記第 1 領域 S 1 における F e の含有率より低くなっている第 3 領域 S 3 と、20

を含むことを特徴とする焼結体。

【請求項 1 4】

前記第 2 領域 S 2 および前記第 3 領域 S 3 は、それぞれ〇の含有率が、前記第 1 領域 S 1 における〇の含有率より高くなっている領域である請求項 1 3 に記載の焼結体。

【請求項 1 5】

当該焼結体の断面において、前記第 2 領域 S 2 および前記第 3 領域 S 3 は、それぞれ粒径が 1 0 n m 以上 1 0 0 0 n m 以下の粒状をなしている請求項 1 3 または 1 4 に記載の焼結体。30

【請求項 1 6】

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、

F e を主成分とする第 1 領域 P 1 と、

前記第 1 元素の含有率が、前記第 1 領域 P 1 における前記第 1 元素の含有率より高くなつてあり、かつ、S i の含有率が、前記第 1 領域 P 1 における S i の含有率より高くなつてあり、かつ、F e の含有率が、前記第 1 領域 P 1 における F e の含有率より低くなっている第 2 領域 P 2 と、40

前記第 2 元素の含有率が、前記第 1 領域 P 1 における前記第 2 元素の含有率より高くなつてあり、かつ、S i の含有率が、前記第 1 領域 P 1 における S i の含有率より高くなつてあり、かつ、F e の含有率が、前記第 1 領域 P 1 における F e の含有率より低くなっている第 3 領域 P 3 と、

を有する粒子を含み、

前記第 1 領域 P 1 が前記粒子の 5 0 体積% 以上を占めており、かつ、前記第 1 領域 P 1 が結晶質である粉末冶金用金属粉末を含むコンパウンドまたは前記粉末冶金用金属粉末を含む造粒粉末を成形し、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、50

を有することを特徴とする焼結体の製造方法。

【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、焼結体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。

【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。

【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】

【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、高密度の焼結体、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】

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、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、

Feを主成分とする第1領域P1と、

前記第1元素の含有率が、前記第1領域P1における前記第1元素の含有率より高くなつてあり、かつ、Siの含有率が、前記第1領域P1におけるSiの含有率より高くなつてあり、かつ、Feの含有率が、前記第1領域P1におけるFeの含有率より低くなつて

10

20

30

40

50

いる第2領域P2と、

前記第2元素の含有率が、前記第1領域P1における前記第2元素の含有率より高くなつてあり、かつ、Siの含有率が、前記第1領域P1におけるSiの含有率より高くなつてあり、かつ、Feの含有率が、前記第1領域P1におけるFeの含有率より低くなつている第3領域P3と、

を有する粒子を含み、

前記粒子において前記第1領域P1が50体積%以上を占めており、かつ、前記第1領域P1が結晶質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が粉末冶金に供されたとき、第2領域P2および第3領域P3が焼結体中の金属結晶の粒界に移動し、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。その結果、追加処理を施すことなく、高密度の焼結体が得られる。10

#### 【0011】

本発明の粉末冶金用金属粉末では、前記第2領域P2および前記第3領域P3は、それぞれOの含有率が、前記第1領域P1におけるOの含有率より高くなっている領域であることが好ましい。

#### 【0012】

これにより、粒子中では、Fe等が還元され易くなり、結晶内部の酸素混入量が比較的少なくなる。このため、粉末冶金用金属粉末の焼結性がより高くなり、より高密度の焼結体が得られる。20

#### 【0013】

本発明の粉末冶金用金属粉末では、前記第2領域P2および前記第3領域P3は、前記第1領域P1中に存在し、かつ、互いに離れていることが好ましい。

#### 【0014】

これにより、粒子の構造上の均一性がより高くなるため、焼結体中の結晶粒の微細化といった効果をムラなく発揮させることができる。その結果、より均質な焼結体が得られる。

#### 【0015】

本発明の粉末冶金用金属粉末では、前記粒子の断面において、前記第2領域P2および前記第3領域P3は、それぞれ粒状をなしており、30

前記第2領域P2の粒径および前記第3領域P3の粒径は、それぞれ前記粒子の粒径の0.01%以上0.9%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、前記粒子の断面において、前記第2領域P2および前記第3領域P3は、それぞれ粒状をなしており、

前記第2領域P2の粒径および前記第3領域P3の粒径は、それぞれ前記粒子の粒径の0.05%以上0.6%以下であることが好ましい。

#### 【0016】

これにより、第2領域P2および第3領域P3は、それぞれ焼結体中の金属結晶の粒界により移動し易くなるため、結晶粒の著しい成長をより確実に抑制することができる。その結果、より高密度で機械的特性の高い焼結体が得られる。40

#### 【0017】

本発明の粉末冶金用金属粉末では、前記粒子において、前記第1領域P1は単結晶で構成されていることが好ましい。

#### 【0018】

これにより、粉末冶金用金属粉末が粉末冶金に供されたとき、第2領域P2および第3領域P3が焼結体中の金属結晶の粒界により移動し易くなると考えられる。その結果、結晶の肥大化をより確実に抑制し、より微細な結晶を有する焼結体が得られる。

#### 【0019】

本発明の粉末冶金用金属粉末では、前記粒子が個数比で50%以上含まれていることが50

好ましい。

**【0020】**

これにより、第2領域P2および第3領域P3がもたらす結晶粒の微細化の効果がより顕著になり、微細な結晶を有する焼結体をより確実に製造することができる。

**【0021】**

本発明の粉末冶金用金属粉末では、前記粒子には、

F<sub>e</sub>が主成分として含まれ、

C<sub>r</sub>が10質量%以上30質量%以下の割合で含まれ、

S<sub>i</sub>が0.3質量%以上1.2質量%以下の割合で含まれ、

Cが0.005質量%以上1.2質量%以下の割合で含まれ、

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、前記粒子には、

F<sub>e</sub>が主成分として含まれ、

C<sub>r</sub>が10.5質量%以上21質量%以下の割合で含まれ、

S<sub>i</sub>が0.4質量%以上1質量%以下の割合で含まれ、

Cが0.005質量%以上1.2質量%以下の割合で含まれ、

前記第1元素が0.03質量%以上0.3質量%以下の割合で含まれ、

前記第2元素が0.03質量%以上0.3質量%以下の割合で含まれていることが好ましい。

本発明の粉末冶金用金属粉末では、前記粒子には、

F<sub>e</sub>が主成分として含まれ、

C<sub>r</sub>が11質量%以上20質量%以下の割合で含まれ、

S<sub>i</sub>が0.5質量%以上0.9質量%以下の割合で含まれ、

Cが0.005質量%以上1.2質量%以下の割合で含まれ、

前記第1元素が0.05質量%以上0.2質量%以下の割合で含まれ、

前記第2元素が0.05質量%以上0.2質量%以下の割合で含まれていることが好ましい。

**【0022】**

これにより、高密度で、かつ、高い耐食性と機械的特性とを有する焼結体を製造可能な粉末冶金用金属粉末が得られる。

**【0023】**

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。

**【0024】**

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。

**【0025】**

本発明の焼結体は、T<sub>i</sub>、V、Y、Z<sub>r</sub>、N<sub>b</sub>およびH<sub>f</sub>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<sub>r</sub>、N<sub>b</sub>、H<sub>f</sub>およびT<sub>a</sub>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、

F<sub>e</sub>を主成分とする第1領域S1と、

前記第1元素の含有率が、前記第1領域S1における前記第1元素の含有率より高くなつてあり、かつ、S<sub>i</sub>の含有率が、前記第1領域S1におけるS<sub>i</sub>の含有率より高くなつてあり、かつ、F<sub>e</sub>の含有率が、前記第1領域S1におけるF<sub>e</sub>の含有率より低くなつている第2領域S2と、

10

20

30

40

50

前記第2元素の含有率が、前記第1領域S1における前記第2元素の含有率より高くなつてあり、かつ、Siの含有率が、前記第1領域S1におけるSiの含有率より高くなつてあり、かつ、Feの含有率が、前記第1領域S1におけるFeの含有率より低くなつて いる第3領域S3と、

を含むことを特徴とする。

これにより、追加処理を施すことなく、高密度の焼結体が得られる。

#### 【0026】

本発明の焼結体では、前記第2領域S2および前記第3領域S3は、それぞれOの含有率が、前記第1領域S1におけるOの含有率より高くなっている領域であることが好ましい。 10

これにより、機械的特性に優れた焼結体が得られる。

#### 【0027】

本発明の焼結体では、当該焼結体の断面において、前記第2領域S2および前記第3領域S3は、それぞれ粒径が10nm以上1000nm以下の粒状をなしていることが好ましい。

#### 【0028】

これにより、第2領域S2および第3領域S3が、それぞれ焼結体の機械的特性を損なうことなく、Fe等の酸化を抑制することに寄与するために、特に機械的特性に優れた焼結体を実現することができる。

#### 【0029】

本発明の焼結体の製造方法は、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、 20

Feを主成分とする第1領域P1と、

前記第1元素の含有率が、前記第1領域P1における前記第1元素の含有率より高くなつてあり、かつ、Siの含有率が、前記第1領域P1におけるSiの含有率より高くなつてあり、かつ、Feの含有率が、前記第1領域P1におけるFeの含有率より低くなつて いる第2領域P2と、 30

前記第2元素の含有率が、前記第1領域P1における前記第2元素の含有率より高くなつてあり、かつ、Siの含有率が、前記第1領域P1におけるSiの含有率より高くなつてあり、かつ、Feの含有率が、前記第1領域P1におけるFeの含有率より低くなつて いる第3領域P3と、

を有する粒子を含み、

前記第1領域P1が前記粒子の50体積%以上を占めており、かつ、前記第1領域P1が結晶質である粉末冶金用金属粉末を含むコンパウンドまたは前記粉末冶金用金属粉末を含む造粒粉末を成形し、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、 40

を有することを特徴とする。

これにより、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。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0030】

【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部分拡大図（一点鎖線で囲んだ部分の拡大図）である。

【図3】本発明の粉末冶金用金属粉末に含まれる粒子の断面の透過型電子顕微鏡（TEM）像の一例である。

【図4】図3に示す粒子の断面のエネルギー分散型X線分析のマッピング分析結果の一例である。 50

【図5】本発明の粉末冶金用金属粉末に含まれる粒子の断面のTEM像の一例である。

【図6】従来の粉末冶金用金属粉末に含まれる粒子の断面のTEM像の一例である。

【図7】本発明の焼結体の実施形態の断面を模式的に示す図である。

【図8】本発明の焼結体の断面の透過型電子顕微鏡像の一例である。

【図9】図8に示す焼結体の断面のエネルギー分散型X線分析のマッピング分析結果の一例である。

#### 【発明を実施するための形態】

##### 【0031】

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、焼結体および焼結体の製造方法について、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。 10

##### 【0032】

###### [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。

##### 【0033】

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。

##### 【0034】

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

##### 【0035】

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。

##### 【0036】

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。 30

##### 【0037】

具体的には、本実施形態に係る粉末冶金用金属粉末は、Feを主成分とする第1領域P1と、後述する第1元素およびSiを主に含んでいる第2領域P2と、後述する第2元素およびSiを主に含んでいる第3領域P3と、が同一の粒子内に形成されている粒子を含んでいる。また、第1領域P1は、この粒子において50体積%以上を占めており、かつ、結晶質である。このような粒子を含む金属粉末によれば、焼成工程において粒子同士が焼結する際、その焼結が促進されることとなり、緻密化が進行する。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

##### 【0038】

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。

##### 【0039】

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

**【0040】**

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。

**【0041】**

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部分拡大図（一点鎖線で囲んだ部分の拡大図）である。

**【0042】**

図1に示す粒子1は、Fe基合金で構成されており、図2に示すように、第1領域P1と第2領域P2と第3領域P3とを含んでいる。このうち、図2に示す第1領域P1は、粒子1の50体積%以上を占めている。なお、この体積比率は、粒子1の断面のうち、第1領域P1が占める面積の比率によって簡易的に求めることができる。一方、図2に示す第2領域P2および第3領域P3は、それぞれ粒状をなしており、互いに離れた状態で第1領域P1中に点在している。

**【0043】**

第1領域P1は、Feを主成分とする領域である。このような第1領域P1は、金属粉末の焼結後においても支配的に存在し得ることから、焼結体の機械的特性を左右する。第1領域P1をFeを主成分とする領域とすることにより、焼結体は、Fe基合金に由来する優れた機械的特性を有するものとなる。

なお、第1領域P1は、Feの含有率が50質量%以上であればよい。

**【0044】**

一方、第2領域P2では、第1元素の含有率が、第1領域P1における第1元素の含有率より高くなっている。かつ、Siの含有率が、第1領域P1におけるSiの含有率より高くなっている。かつ、Feの含有率が、第1領域P1におけるFeの含有率より低くなっている。

**【0045】**

換言すれば、第1領域P1における第1元素の含有率をE1(P1)とし、第2領域P2における第1元素の含有率をE1(P2)とし、第1領域P1におけるSiの含有率をSi(P1)とし、第2領域P2におけるSiの含有率をSi(P2)とし、第1領域P1におけるFeの含有率をFe(P1)とし、第2領域P2におけるFeの含有率をFe(P2)としたとき、粒子1の第1領域P1および第2領域P2は、下記式(1)～(3)で表される関係の全てを満足する。

**【0046】**

$$E_1(P2) > E_1(P1) \quad (1)$$

$$Si(P2) > Si(P1) \quad (2)$$

$$Fe(P2) < Fe(P1) \quad (3)$$

**【0047】**

また、第3領域P3では、第2元素の含有率が、第1領域P1における第2元素の含有率より高くなっている。かつ、Siの含有率が、第1領域P1におけるSiの含有率より高くなっている。かつ、Feの含有率が、第1領域P1におけるFeの含有率より低くなっている。

**【0048】**

換言すれば、第1領域P1における第2元素の含有率をE2(P1)とし、第3領域P3における第2元素の含有率をE2(P3)とし、第3領域P3におけるSiの含有率をSi(P3)とし、第3領域P3におけるFeの含有率をFe(P3)としたとき、粒子1の第1領域P1および第3領域P3は、下記式(4)～(6)で表される関係の全てを満足する。

**【0049】**

$$E_2(P3) > E_2(P1) \quad (4)$$

10

20

30

40

50

S i ( P 3 ) > S i ( P 1 ) ( 5 )  
 F e ( P 3 ) < F e ( P 1 ) ( 6 )

#### 【 0 0 5 0 】

このような第 1 領域 P 1 、第 2 領域 P 2 および第 3 領域 P 3 を含む粒子 1 は、粉末冶金に供されたとき、焼結時の緻密化が特に高くなる。その結果、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。

#### 【 0 0 5 1 】

そして、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。

10

#### 【 0 0 5 2 】

以下、粒子 1 を構成する F e 基合金の組成の一例についてさらに詳述する。

F e は、F e 基合金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 全体における F e の含有率は 50 質量 % 以上である。これにより、粒子 1 の 50 体積 % 以上を占める第 1 領域 P 1 において、F e が主成分となる。

#### 【 0 0 5 3 】

( S i )

S i (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、S i 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。

20

#### 【 0 0 5 4 】

金属粉末における S i の含有率は、好ましくは 0.3 質量 % 以上 1.2 質量 % 以下とされるが、より好ましくは 0.4 質量 % 以上 1 質量 % 以下とされ、さらに好ましくは 0.5 質量 % 以上 0.9 質量 % 以下とされる。S 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、S i 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、S i 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、S i 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。

#### 【 0 0 5 5 】

( 第 1 元素および第 2 元素 )

30

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、高密度かつ機械的特性の高い焼結体が得られる。

#### 【 0 0 5 6 】

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。

#### 【 0 0 5 7 】

ところで、第 1 元素および第 2 元素は、T i 、 V 、 Y 、 Z r 、 N b 、 H f および T a 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 3 A 族または 4 A 族に属する元素（T i 、 Y 、 Z r 、 H f ）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 3 A 族または 4 A 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。

40

#### 【 0 0 5 8 】

また、第 1 元素は、前述したように、T i 、 V 、 Y 、 Z r 、 N b 、 H f および T a 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 3 A 族または 4 A 族に属する元素とされる。3 A 族または 4 A 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、金属

50

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。

#### 【0059】

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。

10

#### 【0060】

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。

#### 【0061】

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である組み合わせが採用される。

20

#### 【0062】

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。

#### 【0063】

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。

#### 【0064】

30

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。

#### 【0065】

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。

40

#### 【0066】

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0.3質量%以下とされ、より好ましくは0.05質量%以上0.2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。

50

## 【0067】

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0.3質量%以下とされ、より好ましくは0.05質量%以上0.2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。

## 【0068】

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。

## 【0069】

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元素の炭化物等は、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。

## 【0070】

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。

## 【0071】

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。

## 【0072】

その結果、粒子1には、Feを主成分とする領域である第1領域P1と、第1元素の炭化物等を核にして酸化ケイ素が集積してなる第2領域P2と、第2元素の炭化物等を核にして酸化ケイ素が集積してなる第3領域P3と、が形成される。

## 【0073】

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、第2領域P2や第3領域P3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第2領域P2や第3領域P3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。

## 【0074】

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

10

20

30

40

50

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。

#### 【0075】

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。

#### 【0076】

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。

10

#### 【0077】

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X1/X2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。

#### 【0078】

20

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、E1/E2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。

#### 【0079】

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、E1/E2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。

#### 【0080】

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、E1/E2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。

30

#### 【0081】

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。

#### 【0082】

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。

#### 【0083】

40

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。

#### 【0084】

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。

#### 【0085】

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

50

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。

**【0086】**

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。

**【0087】**

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。

**【0088】**

また、第1領域P1、第2領域P2および第3領域P3は、例えば、透過型電子顕微鏡による観察やエネルギー分散型X線分析(EDS)のマッピング分析により、その存在を特定可能である。図3は、本発明の粉末冶金用金属粉末に含まれる粒子の断面の透過型電子顕微鏡(TEM)像の一例であり、図4は、図3に示す粒子の断面のエネルギー分散型X線分析のマッピング分析結果の一例である。

10

**【0089】**

このうち、図3(a)は、粒子1の断面のTEM像(高角度環状暗視野走査透過型電子顕微鏡像)の一例であり、図3(b)は、このTEM像の部分拡大図である。図3(b)には、第1領域P1中に点在する第2領域P2または第3領域P3が矢印で指し示されている。

**【0090】**

20

また、図4のうち、「STEM-HAADF」は、図3(b)に示すTEM像の部分拡大図であり、「Fe-K」はFeの分布の様子を示すマッピング像であり、「Cr-K」はCrの分布の様子を示すマッピング像であり、「Ni-K」はNiの分布の様子を示すマッピング像であり、「Si-K」はSiの分布の様子を示すマッピング像であり、「Zr-K」はZrの分布の様子を示すマッピング像であり、「Nb-K」はNbの分布の様子を示すマッピング像であり、「O-K」はOの分布の様子を示すマッピング像である。また、図4の矢印は、第2領域P2または第3領域P3を指し示すためのものである。なお、各マッピング像に現れている濃淡は、淡い部分ほど各元素の含有率が高いことを示し、濃い部分ほど各元素の含有率が低いことを示している。

**【0091】**

30

図3に示すように、粒子1には、第1領域P1中に点在するように、第2領域P2および第3領域P3が存在しており、第2領域P2と第3領域P3とは互いに離れていることがわかる。

**【0092】**

例えば、図4の「STEM-HAADF」の図には、5つの粒状の領域(矢印で示された領域)が認められ、いずれの領域においてもSiおよびOの集中とFeの欠損とが認められることから、これらの領域には酸化ケイ素が集積していることがわかる。また、これら5つの領域のうち、1つの領域ではZr(第1元素)の集中が認められ、3つの領域ではNb(第2元素)の集中が認められる。したがって、Zrの集中が認められた領域は、第2領域P2に相当し、Nbの集中が認められた領域は、第3領域P3に相当すると考えられる。また、5つの粒状の領域以外は、第1領域P1に相当すると考えられる。

40

**【0093】**

このように第2領域P2と第3領域P3とが互いに離れていることで、粒子1の構造上の均一性がより高くなるため、焼結体中の結晶粒の微細化といった効果をムラなく発揮させることができる。その結果、より均質な焼結体が得られる。

**【0094】**

また、第2領域P2の形状および第3領域P3の形状は、それぞれいかなる形状であってもよいが、図3に示すように粒状をなしている場合、第2領域P2の粒径および第3領域P3の粒径は、それぞれ粒子1の粒径の0.01%以上0.9%以下程度であるのが好ましく、0.05%以上0.6%以下程度であるのがより好ましく、0.1%以上0.5

50

%以下であるのがさらに好ましい。このような第2領域P2および第3領域P3を含む粒子1は、焼成工程に供されたとき、第2領域P2および第3領域P3がそれぞれ焼結体中の金属結晶の粒界により移動し易くなるため、結晶粒の著しい成長をより確実に抑制することができる。

**【0095】**

なお、第2領域P2の粒径および第3領域P3の粒径は、それぞれ粒子1の断面の拡大像において、第2領域P2および第3領域P3と同じ面積を持つ円の直径（円相当径）として求めることができる。また、粒子1の粒径は、粒子1の投影像と同じ面積を持つ円の直径（円相当径）として求めることができる。そして、上述した粒径の比率は、それぞれ10個以上の第2領域P2および第3領域P3について求めた比率の平均値として求められる。10

**【0096】**

また、粒状とは、第2領域P2や第3領域P3の断面形状のアスペクト比が0.3以上1以下である状態をいい、具体的な形状は特に限定されないが、例えば円形状、多角形状が挙げられる。なお、前記アスペクト比とは、断面形状においてとり得る最大長さを長径とし、長径に直交する方向においてとり得る最大長さを短径としたとき、短径／長径で求められる比のことをいう。

**【0097】**

また、第1元素の含有率E1と第2元素の含有率E2は、それぞれ前述した通りであるが、これらの合計については0.05質量%以上0.6質量%以下であるのが好ましく、0.10質量%以上0.48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。20

**【0098】**

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( $E_1 + E_2) / Si$ としたとき、 $(E_1 + E_2) / Si$ 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。 $(E_1 + E_2) / Si$ 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の他、粒子1にCr、Ni等の元素が含まれている場合には、こ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。30

**【0099】**

なお、第1元素の炭化物等や第2元素の炭化物等と酸化ケイ素との位置関係については、必ずしも炭化物等が酸化ケイ素の中心に位置する「核」である必要はなく、例えば、炭化物等の内側に酸化ケイ素が集積しているような位置関係であってもよい。40

**【0100】**

また、粒子1には、第1領域P1、第2領域P2および第3領域P3以外の領域が存在していてもよい。例えば、第1元素の炭化物等と第2元素の炭化物等とが併存する領域や、その領域に酸化ケイ素が集積している領域、あるいは、酸化ケイ素のみが集積している領域が存在していてもよい。

**【0101】**

ところで、粒子1の第1領域P1および第2領域P2は、前述した式(1)～(3)で表される関係の全てを満足していればよいが、下記式(1A)～(3A)で表される関係の全てを満足しているのが好ましい。

**【0102】**

10

20

30

40

50

$$\begin{aligned} 1.5 \times Zr(P1) &< Zr(P2) &< 10^5 \times Zr(P1) & (1A) \\ 1.5 \times Si(P1) &< Si(P2) &< 10^5 \times Si(P1) & (2A) \\ 10^{-5} \times Fe(P1) &< Fe(P2) &< 10^{-1} \times Fe(P1) & (3A) \end{aligned}$$

**【0103】**

同様に、粒子1の第1領域P1および第3領域P3は、前述した式(4)～(6)で表される関係の全てを満足していればよいが、下記式(4A)～(6A)で表される関係の全てを満足しているのが好ましい。

**【0104】**

$$\begin{aligned} 1.5 \times Nb(P1) &< Nb(P3) &< 10^5 \times Nb(P1) & (4A) \\ 1.5 \times Si(P1) &< Si(P3) &< 10^5 \times Si(P1) & (5A) \\ 10^{-5} \times Fe(P1) &< Fe(P3) &< 10^{-1} \times Fe(P1) & (6A) \end{aligned}$$

**【0105】**

粒子1がこのような関係を満足することにより、粒子1の焼結性がより高くなり、さらに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。

**【0106】**

なお、このような関係は、例えば、粒子1の断面に現れた各領域について、エネルギー分散型X線分析(EDS)または波長分散型X線分析(WDS)による定性定量分析を行うことで特定することができる。

**【0107】**

また、粒子1では、上述したような第2領域P2および第3領域P3が、断面中にそれぞれ1個以上存在していればよく、それぞれ3個以上存在しているのが好ましく、それぞれ5個以上1000個以下存在しているのがより好ましい。このような粒子1では、焼結体の機械的特性を損なうことなく、上述したような効果が十分に発揮される。なお、このときの粒子1の断面とは、その断面の面積が、粒子1の投影像の最大面積(面積が最大となる向きでの粒子1の面積)の90%以上となるように選択された断面のことをいう。

**【0108】**

また、このような粒子1は、その原材料として、少なくともFe、Si、第1元素および第2元素を用いることにより製造することができる。この際、各元素の比率を最適化することで、上述したような関係を満足する粒子1が得られる。

**【0109】**

以下、粒子1を構成するFe基合金の組成の一例について説明する。このFe基合金には、Feが主成分として含まれ、Crが10質量%以上30質量%以下の割合で含まれ、Siが0.3質量%以上1.2質量%以下の割合で含まれ、Cが0.005質量%以上1.2質量%以下の割合で含まれ、第1元素が0.01質量%以上0.5質量%以下の割合で含まれ、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。

**【0110】**

ここで、Fe基合金においてCrおよびCは、必須元素ではなく省略されてもよいが、添加されることによって以下のようない効果をもたらす。

**【0111】**

Cr(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、Cr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。

**【0112】**

Fe基合金におけるCrの含有率は、10質量%以上30質量%以下とされるが、好ましくは10.5質量%以上21質量%以下とされ、より好ましくは11質量%以上20質量%以下とされる。Cr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、Cr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。

**【0113】**

なお、Fe基合金に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

10

20

30

40

50

適宜変更するようにしてもよい。

**【0114】**

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。

**【0115】**

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

**【0116】**

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。

**【0117】**

Fe基合金におけるCの含有率は、0.005質量%以上1.2質量%以下とされる。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。

20

**【0118】**

なお、Fe基合金に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。

**【0119】**

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。

**【0120】**

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。

30

**【0121】**

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韧性の低下の抑制と、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、引張強さや韧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。

**【0122】**

なお、Fe基合金に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。Fe基合金に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。

40

**【0123】**

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。

**【0124】**

(その他の元素)

Fe基合金は、これらの元素の他、必要に応じて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

50

もある。

【0125】

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。

Fe基合金における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。

【0126】

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。10

【0127】

Moは、製造される焼結体の耐食性を強化する元素である。

Fe基合金における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。

【0128】

Cuは、製造される焼結体の耐食性を強化する元素である。

Fe基合金における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。20

【0129】

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。30

【0130】

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。

Fe基合金における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。

【0131】

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。

【0132】

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。4050

## 【0133】

この他、Fe基合金には、W、Co、B、Se、Te、Pd、Al等が添加されていてもよい。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。

## 【0134】

さらに、Fe基合金には、不純物が含まれていてもよい。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もよい。

10

## 【0135】

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、量産容易性等の観点から0.03質量%以上であるのが好ましい。

20

## 【0136】

また、このようにして不可避的に混入するOは、粒子1中においていかなる状態で(いかなる化合物として)存在していてもよいが、一例としては、第1元素や第2元素の酸化物として、あるいは、Siの酸化物(酸化ケイ素)として粒子1中に存在する。

## 【0137】

したがって、第2領域P2および第3領域P3では、それぞれOの含有率が、第1領域P1におけるOの含有率より高くなっているのが好ましい。このような粒子1では、FeやCr等が還元され易く、したがって結晶内部の酸素混入量が比較的少なくなる。また、第2領域P2および第3領域P3が焼結体中の金属結晶の粒界に移動し、結晶粒の著しい成長が抑制される。このため、粒子1の焼結性がより高くなり、より高密度の焼結体が得られる。

30

## 【0138】

換言すれば、第1領域P1におけるOの含有率をO(P1)とし、第2領域P2におけるOの含有率をO(P2)とし、第3領域P3におけるOの含有率をO(P3)としたとき、粒子1は、下記式(7)、(8)で表される関係の全てを満足するのが好ましい。

## 【0139】

$$O(P2) > O(P1) \quad (7)$$

$$O(P3) > O(P1) \quad (8)$$

## 【0140】

40

また、粒子1は、下記式(7A)、(8A)で表される関係の全てを満足するのがより好ましい。

## 【0141】

$$1.5 \times O(P1) < O(P2) < 10^5 \times O(P1) \quad (7A)$$

$$1.5 \times O(P1) < O(P3) < 10^5 \times O(P1) \quad (8A)$$

## 【0142】

このような関係を満足する粒子1は、第2領域P2および第3領域P3において第1元素や第2元素、Siが十分に酸化し、一方、第1領域P1ではOが十分に少ないものとなる。このため、結晶粒の著しい成長を抑制しつつ、粒子1の焼結性をより高めることができ、より高密度の焼結体が得られる。

50

## 【0143】

また、Fe基合金の組成比は、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：LAVMB08A）や、（株）リガク製ICP装置（CIRROS120型）が挙げられる。

10

## 【0144】

なお、JIS G 1211～G 1237は、下記の通りである。

|                  |                   |
|------------------|-------------------|
| 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    |

20

## 【0145】

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

## 【0146】

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。

## 【0147】

また、粒子1のうち、第1領域P1は前述したように結晶質で構成されている。そして、第1領域P1は、多結晶で構成されていてもよいが、単結晶で構成されているのが好ましい。図5は、本発明の粉末冶金用金属粉末に含まれる粒子の断面のTEM像の一例であ

50

り、図6は、従来の粉末冶金用金属粉末に含まれる粒子の断面のTEM像の一例である。なお、図5、6には、第2領域P2や第3領域P3が写っていないが、図5に示す粒子は第2領域P2および第3領域P3を含む粒子であり、図6に示す粒子は第2領域P2および第3領域P3を含まない粒子である。

#### 【0148】

このうち、図5(a)は、粒子1の断面の入射明視野(BF)像であり、図5(b)は、同じ視野における(1-1-2)反射励起暗視野(DF)像である。また、図6(a)は、粒子1の断面の入射明視野(BF)像であり、図6(b)は、同じ視野における(1-10)反射励起暗視野(DF)像である。なお、(1-1-2)および(1-10)は、各反射励起DF像の撮像にあたって選択された電子線回折点のミラー指数を示している。

10

#### 【0149】

図5(a)に示す粒子1の断面のBF像では、結晶粒界に相当する境界線が認められない。また、図5(b)に示す粒子1の断面の反射励起DF像は、特定の回折波を選択して得られた像であるが、粒子1の全体が明るく映し出されている。これらのことから、図5に示す粒子1の第1領域P1は単結晶で構成されていることがわかる。

#### 【0150】

一方、図6(a)に示す粒子の断面のBF像では、結晶粒界に相当する境界線が認められる。また、図6(b)に示す粒子の断面の反射励起DF像には、粒子の一部のみが映し出されている。これらのことから、図6に示す粒子は多結晶で構成されていることがわかる。

20

#### 【0151】

そして、このように第1領域P1が単結晶で構成されていると、粒子1が粉末冶金に供されたとき、粒子1の焼結性が高くなるとともに、第2領域P2および第3領域P3が焼結体中の金属結晶の粒界により移動し易くなると考えられる。その結果、結晶の肥大化をより確実に抑制し、より微細な結晶を有する焼結体が得られる。

#### 【0152】

なお、第1領域P1は、前述したように結晶質で構成されていればよいが、本明細書における結晶質とは、第1領域P1の70体積%以上が単結晶または多結晶である状態をいう。この場合、単結晶または多結晶である部分の残部は、例えばアモルファスや金属ガラスであってもよい。また、第1領域P1が結晶質で構成されているか否かは、例えば上述したように粒子1の断面の反射励起暗視野像を観察することによって特定することができる。

30

#### 【0153】

また、このような第1領域P1が単結晶で構成されている粒子1(70体積%以上が単結晶である粒子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のが好ましい。具体的には、第1領域P1が単結晶で構成されている粒子1は、粉末冶金用金属粉末中に個数比で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、第2領域P2および第3領域P3がもたらす上述したような効果がより確実に発揮され、微細な結晶を有する焼結体をより確実に製造することができる。

40

#### 【0154】

なお、上記比率は、粉末冶金用金属粉末中の粒子20個以上を任意に抽出し、さらにそれらの粒子について図5に示すような観察像を取得し、結晶粒界に相当する境界線が存在しない粒子が抽出した粒子のうち何個あるかによって求めることができる。

#### 【0155】

また、本発明の粉末冶金用金属粉末の平均粒径は、0.5μm以上30μm以下であるのが好ましく、1μm以上20μm以下であるのがより好ましく、2μm以上10μm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

50

結体を製造することができる。

【0156】

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。

【0157】

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。

【0158】

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  $200 \mu\text{m}$  以下である  
のが好ましく、 $150 \mu\text{m}$  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。  
10

【0159】

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。

【0160】

また、粉末冶金用金属粉末の粒子の短径を  $S [\mu\text{m}]$  とし、長径を  $L [\mu\text{m}]$  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。  
20

【0161】

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。

【0162】

また、本発明の粉末冶金用金属粉末のタップ密度は、 $3.5 \text{ g/cm}^3$  以上であるのが  
好ましく、 $4 \text{ g/cm}^3$  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。  
30

【0163】

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、 $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$   
以上であるのが好ましく、 $0.2 \text{ m}^2/\text{g}$  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。

【0164】

[ 焼結体の製造方法 ]

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。

【0165】

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。

【0166】

[ 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  
40

50

混練し、混練物（組成物）を得る。

【0167】

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。

【0168】

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。

【0169】

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。

【0170】

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/cm<sup>2</sup>以上1200 kgf/cm<sup>2</sup>以下）程度とされ、より好ましくは、90 MPa以上120 MPa以下（900 kgf/cm<sup>2</sup>以上1200 kgf/cm<sup>2</sup>以下）程度とされる。

【0171】

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。

【0172】

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。

【0173】

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。

【0174】

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ができます。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 $1 \times 10^5$  / 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 $1 \times 10^4$  / s以上 $1 \times 10^5$  / s未満の場合）には、結晶質がやや多くなる傾向がある。

【0175】

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。

10

20

30

40

50

## 【0176】

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。

## 【0177】

10

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ことができるとともに、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ます。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。

## 【0178】

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。

20

## 【0179】

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。

## 【0180】

30

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。

## 【0181】

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。

## 【0182】

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。

## 【0183】

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。

40

## 【0184】

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。

50

## 【0185】

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。

## 【0186】

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。10

## 【0187】

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。

## 【0188】

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。20

## 【0189】

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。

## 【0190】

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、良好な流動性を有し、成形型の形状をより忠実に反映させ得るものとなる。30

## 【0191】

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。

## 【0192】

## [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。

## 【0193】

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。40

## 【0194】

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200MPa以上1000MPa以下（2t/cm<sup>2</sup>以上10t/cm<sup>2</sup>以下）程度であるのが好ましい。

## 【0195】

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50

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 / cm<sup>2</sup> 以上 5 t / cm<sup>2</sup> 以下) 程度であるのが好ましい。

#### 【0196】

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 / cm<sup>2</sup> 以上 5 t / cm<sup>2</sup> 以下) 程度であるのが好ましい。

#### 【0197】

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。

#### 【0198】

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。

#### 【0199】

##### 〔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。

#### 【0200】

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。

#### 【0201】

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。

#### 【0202】

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 15 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。

#### 【0203】

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。

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。

#### 【0204】

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。

#### 【0205】

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。

#### 【0206】

##### 〔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。

#### 【0207】

この焼成により、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。

#### 【0208】

10

20

30

40

50

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。

#### 【0209】

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。

#### 【0210】

なお、焼成工程においては、途中で焼成温度や後述する焼成雰囲気を変化させることによってよい。

#### 【0211】

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。

10

#### 【0212】

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。

#### 【0213】

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。

20

#### 【0214】

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。

#### 【0215】

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。

30

#### 【0216】

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。

#### 【0217】

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となる。

40

#### 【0218】

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。

#### 【0219】

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

50

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、表面のピッカース硬度が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、表面のピッカース硬度が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。

#### 【0220】

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もよい。

10

#### 【0221】

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。

#### 【0222】

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。

20

#### 【0223】

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。

#### 【0224】

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。

#### 【0225】

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。

30

#### 【0226】

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。

40

#### 【0227】

これに対し、本発明によれば、このようなHIP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、HIP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。

#### 【0228】

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

50

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。

【0229】

[焼結体]

次に、本発明の焼結体の実施形態について説明する。

【0230】

図7は、本発明の焼結体の実施形態の断面を模式的に示す図である。

上述したような本発明の粉末冶金用金属粉末を用いることにより、得られる焼結体10についても、図7に示すように粉末冶金用金属粉末と同様の特徴を有するものとなる。

【0231】

すなわち、本実施形態に係る焼結体10は、図7に示すように、第1領域S1と第2領域S2と第3領域S3とを含んでいる。このうち、図7に示す第1領域S1は、焼結体10の断面の大部分を占めている。一方、図7に示す第2領域S2および第3領域S3は、それぞれ粒状をなしており、互いに離れた状態で第1領域S1中に点在している。  
10

【0232】

これらの第1領域S1、第2領域S2および第3領域S3は、本実施形態に係る粉末冶金用金属粉末における第1領域P1、第2領域P2および第3領域P3と同様の関係を有している。

【0233】

すなわち、第2領域S2では、第1元素の含有率が、第1領域S1における第1元素の含有率より高くなっている。かつ、Siの含有率が、第1領域S1におけるSiの含有率より高くなっている。かつ、Feの含有率が、第1領域S1におけるFeの含有率より低くなっている。  
20

【0234】

換言すれば、第1領域S1における第1元素の含有率をE1(S1)とし、第2領域S2における第1元素の含有率をE2(S2)とし、第1領域S1におけるSiの含有率をSi(S1)とし、第2領域S2におけるSiの含有率をSi(S2)とし、第1領域S1におけるFeの含有率をFe(S1)とし、第2領域S2におけるFeの含有率をFe(S2)としたとき、焼結体10は、下記式(9)～(11)で表される関係の全てを満足する。

【0235】

$$E_1(S_2) > E_1(S_1) \quad (9)$$

$$Si(S_2) > Si(S_1) \quad (10)$$

$$Fe(S_2) < Fe(S_1) \quad (11)$$

【0236】

また、第3領域S3では、第2元素の含有率が、第1領域S1における第2元素の含有率より高くなっている。かつ、Siの含有率が、第1領域S1におけるSiの含有率より高くなっている。かつ、Feの含有率が、第1領域S1におけるFeの含有率より低くなっている。

【0237】

換言すれば、第1領域S1における第2元素の含有率をE2(S1)とし、第3領域S3における第2元素の含有率をE2(S3)とし、第3領域S3におけるSiの含有率をSi(S3)とし、第3領域S3におけるFeの含有率をFe(S3)としたとき、焼結体10は、下記式(12)～(14)で表される関係の全てを満足する。  
40

【0238】

$$E_2(S_3) > E_2(S_1) \quad (12)$$

$$Si(S_3) > Si(S_1) \quad (13)$$

$$Fe(S_3) < Fe(S_1) \quad (14)$$

【0239】

このような第1領域S1、第2領域S2および第3領域S3を含む焼結体10は、高密度であり、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  
50

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。

**【0240】**

なお、本実施形態に係る焼結体10は、さらに、前記式(1A)～(3A)の「P」を「S」に置き換えた式で表される関係の全てを満足しているのが好ましい。

**【0241】**

同様に、本実施形態に係る焼結体10は、さらに、前記式(4A)～(6A)の「P」を「S」に置き換えた式で表される関係の全てを満足しているのが好ましい。

**【0242】**

また、第2領域S2および第3領域S3では、それぞれOの含有率が、第1領域S1におけるOの含有率より高くなっているのが好ましい。このような焼結体10では、第1領域S1におけるOの含有率が相対的に低いことになる。第1領域S1は、焼結体10の機械的特性に大きな影響を及ぼすと考えられることから、第1領域S1におけるOの含有率を低くすることで、機械的特性に優れた焼結体10が得られる。10

**【0243】**

ここで、図8は、本発明の焼結体の断面の透過型電子顕微鏡像の一例であり、図9は、図8に示す焼結体の断面のエネルギー分散型X線分析のマッピング分析結果の一例である。。

**【0244】**

このうち、図8(a)は、焼結体の断面のTEM像(明視野像)の一例であり、図8(b)は、このTEM像の部分拡大図である。20

**【0245】**

また、図9のうち、「STEM-HAADF」は、図8(b)に示す領域と同じ領域の高角度環状暗視野走査透過型電子顕微鏡像であり、「Fe-K」はFeの分布の様子を示すマッピング像であり、「Cr-K」はCrの分布の様子を示すマッピング像であり、「Ni-K」はNiの分布の様子を示すマッピング像であり、「Mo-K」はMoの分布の様子を示すマッピング像であり、「Si-K」はSiの分布の様子を示すマッピング像であり、「Zr-K」はZrの分布の様子を示すマッピング像であり、「Nb-K」はNbの分布の様子を示すマッピング像であり、「Al-K」はAlの分布の様子を示すマッピング像であり、「O-K」はOの分布の様子を示すマッピング像である。また、図9の矢印は、第2領域S2を指し示すためのものである。なお、各マッピング像に現れている濃淡のうち、淡い部分ほど各元素の含有率が高いことを示し、濃い部分ほど各元素の含有率が低いことを示している。30

**【0246】**

図9に示すように、「STEM-HAADF」の図には、1つの粒状の領域(矢印で示された領域)が認められ、この領域においてSiおよびOの集中とFeの欠損とが認められる。このことから、この領域には酸化ケイ素が集積していることがわかる。また、この領域ではZr(第1元素)の集積が認められる。したがって、この領域は第2領域S2に相当すると考えられる。

**【0247】**

また、図9に示すように、焼結体がAlを含んでいる場合には、このAlはZrの外側に分布していることが好ましい。換言すれば、Alは第2領域S2の近傍において、Zrと排他的に分布しているのが好ましい。これにより、例えば意図せずAlが混入した場合でも、Alを第2領域S2の近傍に留めることができ、Alが第1領域S1に固溶し難くなるため、Alが焼結体の機械的特性に及ぼす影響を最小限に抑えることができる。40

**【0248】**

なお、観察像は省略するものの、Alは、第3領域S3の近傍においても同様に分布しているのが好ましい。

**【0249】**

また、第2領域S2の形状および第3領域S3の形状は、それぞれいかなる形状であつてもよいが、図8に示すように粒状(円形状)をなしている場合、第2領域S2の粒径お50

より第3領域S3の粒径は、それぞれ10nm以上1000nm以下程度であるのが好ましく、50nm以上500nm以下程度であるのがより好ましい。このような第2領域S2および第3領域S3は、それぞれ焼結体の機械的特性を損なうことなく、Fe等の酸化を抑制することに寄与するため、特に機械的特性に優れた焼結体を実現することができる。

#### 【0250】

なお、第2領域S2の粒径および第3領域S3の粒径は、それぞれ焼結体の断面の拡大像において、第2領域S2および第3領域S3と同じ面積を持つ円の直径（円相当径）として求めることができる。

#### 【0251】

また、第2領域S2および第3領域S3は、それぞれ焼結体中のいかなる位置に存在していてもよいが、結晶粒界に位置しているのが好ましい。これにより、第2領域S2および第3領域S3によってもたらされる前述したような効果がより顕著に発揮される。すなわち、結晶内部の酸素濃度を低下させるといった効果がより確実に発揮され、焼結体の機械的特性を十分に高めることができる。

#### 【0252】

なお、図8(a)においても、中央に認められる黒色の粒状の領域（第2領域S2）を挟んで、像の左斜め上方と右斜め下方に向かって粒界の線が伸びていることが認められ、第2領域S2が結晶粒界に位置していることが認められる。

#### 【0253】

このような焼結体10における第2領域S2および第3領域S3は、前述した粒子1における第2領域P2および第3領域P3が移行したものと考えられる。したがって、焼結体10を観察して第2領域S2および第3領域S3が認められたときには、その焼結体10を製造するために用いた粒子1中に、第2領域P2および第3領域P3が存在していたことが推定されることとなる。そして、その焼結体10は、粒子1中に含まれた第2領域P2および第3領域P3が前述したような作用をもたらした結果物であり、高密度でかつ機械的特性に優れた焼結体であることが推察される。

#### 【0254】

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、焼結体および焼結体の製造方法について、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。

#### 【0255】

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。

#### 【実施例】

#### 【0256】

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4.05μm、タップ密度は4.20g/cm<sup>3</sup>、比表面積は0.23m<sup>2</sup>/gであった。

#### 【0257】

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法)により同定、定量した。また、ICP分析には、(株)リガク製、ICP装置(CIROS1

10

20

30

40

50

20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。

**【0258】**

[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。

**【0259】**

[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。

[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。

10

**【0260】**

<成形条件>

- ・材料温度：150
- ・射出圧力：11 MPa (110 kgf/cm<sup>2</sup>)

**【0261】**

[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。

**【0262】**

<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

20

**【0263】**

[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。

**【0264】**

<焼成条件>

- ・焼成温度：1150
- ・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

30

**【0265】**

(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。

**【0266】**

<HIP処理条件>

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

40

**【0267】**

【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<br>プル<br>No. | —   | Cr        | Ni    | Si   | C     | E1<br>(Zr) | E2<br>(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      |       | 10 |
| 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      |       | 20 |
| 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 | 17.56     | 13.25 | 1.35 | 0.055 | 0.05       | 0.06       | 2.86 | 0.33 | 0.55 | 残部 | 0.83  | 0.11  | 0.08       | 2.00      |       |    |
| 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 | 40 |

## 【0268】

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。

## 【0269】

(サンプルNo.31～46)

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.46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。また、サンプルNo.39～41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。

### 【0270】

< H I P 処理条件 >

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

### 【0271】

【表2】

10

表2

|                 |     | 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<br>プル<br>No. | —   | Cr        | Ni    | Si   | C     | E1<br>(Zr) | E2<br>(Nb) | Mo   | Mn   | O    | Fe |       |       |              |             |       |
| 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 | 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.40           | 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.41           | 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.42           | 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.43           | 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.44           | 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.45           | 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.46           | 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 |

### 【0272】

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。

### 【0273】

40

(サンプルNo.47～64)

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.64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。また、サンプルNo.57～59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。

### 【0274】

40

< H I P 処理条件 >

- ・ 加熱温度 : 1100
- ・ 加熱時間 : 2 時間

50

・加圧力 : 100 MPa

【0275】

【表3】

表3

|         |     | 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%     |     |           |       |      |       |        |        |      |      |      |    |       |       |            | —         |       |
| No.47   | 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.48   | 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.49   | 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.50   | 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.51   | 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.52   | 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.53   | 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.54   | 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.55   | 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.56   | 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.57   | 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.58   | 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.59   | 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.60   | 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.61   | 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.62   | 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.63   | 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.64   | 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 |

【0276】

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。

【0277】

(サンプルNo. 65)

[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、水アトマイズ法により製造した。

【0278】

[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50μmの造粒粉末を得た。

【0279】

[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。

【0280】

<成形条件>

・材料温度：90

10

20

30

40

50

・成形圧力：600 MPa (6 t / cm<sup>2</sup>)

【0281】

[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。

【0282】

<脱脂条件>

・脱脂温度：450

・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

【0283】

10

[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。

【0284】

<焼成条件>

・焼成温度：1150

・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

【0285】

（サンプルNo. 66～85）

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No. 65の場合と同様にして焼結体を得た。なお、サンプルNo. 85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。

20

【0286】

<HIP処理条件>

・加熱温度：1100

・加熱時間：2時間

・加圧力：100 MPa

【0287】

## 【表4】

表4

|                 |     | 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<br>プル<br>No. | —   | Cr        | Ni    | Si   | C     | E1<br>(Zr) | E2<br>(Nb) | Mo   | Mn   | O    | Fe |       |       |            |           |       |    |   |
| 質量%             |     |           |       |      |       |            |            |      |      |      |    |       |       | —          | 質量%       | —     | —  | — |
| No.65           | 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    | 10 |   |
| No.66           | 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.67           | 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.68           | 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.69           | 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.70           | 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.71           | 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.72           | 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.73           | 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.74           | 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    | 20 |   |
| No.75           | 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.76           | 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.77           | 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.78           | 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     | 圧粉    |    |   |
| No.79           | 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     | 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 | 30 |   |

## 【0288】

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。

## 【0289】

## 2. 金属粉末(Zr-Nb系)の評価

## 2.1 結晶性の評価

表1～4に示す各サンプルNo.の粉末冶金用金属粉末の粒子20個の断面について、透過型電子顕微鏡により第1領域P1の結晶性を評価した。

## 【0290】

その結果、ほとんどの実施例に対応する粉末冶金用金属粉末では、いずれも粒子の個数の半分超について第1領域P1が単結晶で構成されていた。また、実施例に対応する粉末冶金用金属粉末の各粒子において、第1領域P1は50体積%以上を占めていた。

## 【0291】

一方、いくつかの比較例に対応する粉末冶金用金属粉末では、粒子の個数の半分超について第1領域P1が多結晶で構成されていた。

以上の評価結果を表5～8に示す。

## 【0292】

## 2.2 第2領域P2および第3領域P3の評価

各サンプルNo.の粉末冶金用金属粉末の粒子の断面について、透過型電子顕微鏡により第2領域P2および第3領域P3を観察した。そして、第2領域P2および第3領域P3について、各個数および粒子の粒径に対する各領域の粒径の比率を求め、表5～8に示す。なお、第2領域P2および第3領域P3の個数や粒径ならびに粒子の粒径については、エネルギー分散型X線分析(EDS)のマッピング分析に基づいて特定した。また、粒径の比率については平均値を表5～8に記載している。

## 【0293】

## 3.焼結体(Zr-Nb系)の評価

## 3.1 第2領域S2および第3領域S3の評価

各サンプルNo.の焼結体について、透過型電子顕微鏡により第2領域S2および第3領域S3を観察した。そして、第2領域S2および第3領域S3が存在していた場合は○を、認められなかった場合は×を、表5～8に記載した。なお、第2領域S2および第3領域S3の有無については、エネルギー分散型X線分析(EDS)のマッピング分析に基づいて判定した。

## 【0294】

## 3.2 相対密度の評価

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5～8に示す。

## 【0295】

## 3.3 ビックアース硬度の評価

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5～8に示す。

## 【0296】

## 3.4 引張強さの評価

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、引張強さを測定した。

そして、測定した引張強さについて、以下の評価基準にしたがって評価した。

## 【0297】

## &lt;引張強さの評価基準(表5、8)&gt;

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

F：焼結体の引張強さが480MPa未満である

## 【0298】

## &lt;引張強さの評価基準(表6、7)&gt;

A：焼結体の引張強さが560MPa以上である

B：焼結体の引張強さが550MPa以上560MPa未満である

C：焼結体の引張強さが540MPa以上550MPa未満である

D：焼結体の引張強さが530MPa以上540MPa未満である

E：焼結体の引張強さが520MPa以上530MPa未満である

F：焼結体の引張強さが520MPa未満である

## 【0299】

10

20

30

40

50

### 3.5 0.2%耐力の評価

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、0.2%耐力を測定した。

そして、測定した0.2%耐力について、以下の評価基準にしたがって評価した。

#### 【0300】

<0.2%耐力の評価基準(表5、8)>

- 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

10

#### 【0301】

<0.2%耐力の評価基準(表6、7)>

- 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

20

#### 【0302】

##### 3.6 伸びの評価

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、伸びを測定した。

そして、測定した伸びについて、以下の評価基準にしたがって評価した。

#### 【0303】

<伸びの評価基準(表5～8)>

- 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
- 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

30

以上の評価結果を表5～8に示す。

#### 【0304】

【表5】

表5

|         |     | 粉末冶金用金属粉末 |        |    |        |    |        | 焼結体の評価結果 |        |        |      |         |      |        |    |
|---------|-----|-----------|--------|----|--------|----|--------|----------|--------|--------|------|---------|------|--------|----|
| サンプルNo. | —   | 平均粒径      | 第1領域P1 |    | 第2領域P2 |    | 第3領域P3 |          | 第2領域S2 | 第3領域S3 | 相対密度 | ビックアス硬度 | 引張強さ | 0.2%耐力 | 伸び |
|         |     |           | 結晶性    | 個数 | 粒径比    | 個数 | 粒径比    |          |        |        |      |         |      |        |    |
|         |     | μm        | —      | 個  | %      | 個  | %      | —        | —      | %      | —    | —       | —    | —      |    |
| No.1    | 実施例 | 4.05      | 単結晶    | 15 | 0.25   | 24 | 0.31   | ○        | ○      | 99.5   | 165  | A       | A    | A      |    |
| No.2    | 実施例 | 3.79      | 単結晶    | 10 | 0.26   | 21 | 0.24   | ○        | ○      | 99.6   | 175  | A       | A    | A      |    |
| No.3    | 実施例 | 3.84      | 単結晶    | 8  | 0.28   | 18 | 0.22   | ○        | ○      | 99.3   | 171  | A       | A    | A      |    |
| No.4    | 実施例 | 3.92      | 単結晶    | 7  | 0.32   | 13 | 0.25   | ○        | ○      | 98.8   | 153  | B       | A    | A      |    |
| No.5    | 実施例 | 4.56      | 単結晶    | 16 | 0.09   | 32 | 0.14   | ○        | ○      | 99.7   | 182  | A       | A    | A      |    |
| No.6    | 実施例 | 3.68      | 単結晶    | 20 | 0.41   | 16 | 0.38   | ○        | ○      | 98.7   | 154  | B       | B    | A      |    |
| No.7    | 実施例 | 3.77      | 単結晶    | 8  | 0.34   | 28 | 0.32   | ○        | ○      | 98.8   | 156  | B       | B    | A      |    |
| No.8    | 実施例 | 3.81      | 単結晶    | 35 | 0.29   | 8  | 0.25   | ○        | ○      | 98.3   | 149  | B       | B    | A      |    |
| No.9    | 実施例 | 3.85      | 単結晶    | 6  | 0.32   | 42 | 0.29   | ○        | ○      | 98.1   | 148  | B       | B    | B      |    |
| No.10   | 実施例 | 4.23      | 単結晶    | 15 | 0.23   | 24 | 0.28   | ○        | ○      | 98.5   | 152  | B       | B    | A      |    |
| No.11   | 実施例 | 3.21      | 単結晶    | 11 | 0.56   | 23 | 0.62   | ○        | ○      | 98.1   | 146  | B       | B    | B      |    |
| No.12   | 実施例 | 3.36      | 単結晶    | 22 | 0.51   | 45 | 0.53   | ○        | ○      | 97.8   | 144  | B       | B    | C      |    |
| No.13   | 実施例 | 6.18      | 単結晶    | 15 | 0.07   | 12 | 0.05   | ○        | ○      | 97.6   | 142  | C       | C    | C      |    |
| No.14   | 実施例 | 10.8      | 単結晶    | 14 | 0.08   | 15 | 0.07   | ○        | ○      | 97.5   | 144  | B       | C    | C      |    |
| No.15   | 実施例 | 15.4      | 単結晶    | 13 | 0.07   | 12 | 0.08   | ○        | ○      | 97.2   | 141  | C       | C    | C      |    |
| No.16   | 実施例 | 5.23      | 単結晶    | 8  | 0.09   | 18 | 0.08   | ○        | ○      | 97.8   | 141  | B       | B    | B      |    |
| No.17   | 実施例 | 4.42      | 単結晶    | 15 | 0.24   | 13 | 0.29   | ○        | ○      | 97.3   | 163  | B       | B    | C      |    |
| No.18   | 実施例 | 8.11      | 単結晶    | 8  | 0.51   | 12 | 0.61   | ○        | ○      | 99.3   | 161  | A       | A    | A      |    |
| No.19   | 実施例 | 7.65      | 単結晶    | 5  | 0.52   | 10 | 0.48   | ○        | ○      | 99.4   | 171  | A       | A    | A      |    |
| No.20   | 実施例 | 7.25      | 多結晶    | 4  | 0.56   | 9  | 0.44   | ○        | ○      | 99.1   | 164  | A       | A    | A      |    |
| No.21   | 比較例 | 3.77      | 多結晶    | 0  | —      | 18 | 0.32   | ×        | ○      | 96.4   | 128  | D       | D    | B      |    |
| No.22   | 比較例 | 3.94      | 多結晶    | 15 | 0.32   | 0  | —      | ○        | ×      | 96.8   | 134  | D       | D    | B      |    |
| No.23   | 比較例 | 3.65      | 多結晶    | 0  | —      | 0  | —      | ×        | ×      | 96.2   | 123  | E       | E    | C      |    |
| No.24   | 比較例 | 4.87      | 多結晶    | 0  | —      | 15 | 0.15   | ×        | ○      | 94.7   | 115  | D       | D    | D      |    |
| No.25   | 比較例 | 4.25      | 多結晶    | 12 | 0.23   | 0  | —      | ○        | ×      | 94.6   | 118  | D       | D    | E      |    |
| No.26   | 比較例 | 3.64      | 単結晶    | 0  | —      | 0  | —      | ×        | ×      | 94.5   | 102  | E       | E    | C      |    |
| No.27   | 比較例 | 3.25      | 単結晶    | 0  | —      | 0  | —      | ×        | ×      | 93.5   | 135  | F       | F    | E      |    |
| No.28   | 比較例 | 4.87      | 単結晶    | 0  | —      | 0  | —      | ×        | ×      | 95.3   | 118  | D       | D    | B      |    |
| No.29   | 比較例 | 4.66      | 単結晶    | 4  | 0.25   | 0  | —      | ○        | ×      | 93.2   | 138  | E       | E    | F      |    |
| No.30   | 比較例 | 3.77      | 多結晶    | 0  | —      | 18 | 0.32   | ×        | ○      | 99.2   | 175  | A       | A    | B      |    |

【0305】

10

20

30

40

【表6】

表6

|                 |     | 粉末冶金用金属粉末 |        |    |        |    |        | 焼結体の評価結果 |                |                |          |             |          |            |    |
|-----------------|-----|-----------|--------|----|--------|----|--------|----------|----------------|----------------|----------|-------------|----------|------------|----|
| サン<br>プル<br>No. | —   | 平均<br>粒径  | 第1領域P1 |    | 第2領域P2 |    | 第3領域P3 |          | 第2<br>領域<br>S2 | 第3<br>領域<br>S3 | 相対<br>密度 | ビッカース<br>硬度 | 引張<br>強さ | 0.2%<br>耐力 | 伸び |
|                 |     |           | 結晶性    | 個数 | 粒径比    | 個数 | 粒径比    |          |                |                |          |             |          |            |    |
|                 |     | μm        | —      | 個  | %      | 個  | %      | —        | —              | %              | —        | —           | —        | —          |    |
| No.31           | 実施例 | 5.68      | 単結晶    | 16 | 0.08   | 25 | 0.11   | ○        | ○              | 99.3           | 178      | A           | A        | A          |    |
| No.32           | 実施例 | 4.79      | 単結晶    | 11 | 0.18   | 20 | 0.21   | ○        | ○              | 99.5           | 185      | A           | A        | A          |    |
| No.33           | 実施例 | 4.05      | 単結晶    | 15 | 0.25   | 24 | 0.27   | ○        | ○              | 98.6           | 167      | B           | B        | A          |    |
| No.34           | 実施例 | 3.81      | 単結晶    | 22 | 0.29   | 12 | 0.31   | ○        | ○              | 98.8           | 158      | B           | B        | A          |    |
| No.35           | 実施例 | 3.05      | 単結晶    | 7  | 0.68   | 17 | 0.79   | ○        | ○              | 98.2           | 162      | B           | B        | B          |    |
| No.36           | 実施例 | 4.25      | 単結晶    | 12 | 0.23   | 28 | 0.25   | ○        | ○              | 97.6           | 154      | B           | B        | C          |    |
| No.37           | 実施例 | 9.86      | 単結晶    | 8  | 0.51   | 15 | 0.66   | ○        | ○              | 97.8           | 158      | B           | B        | B          |    |
| No.38           | 実施例 | 14.2      | 単結晶    | 14 | 0.52   | 24 | 0.74   | ○        | ○              | 97.5           | 154      | B           | C        | C          |    |
| No.39           | 実施例 | 11.53     | 単結晶    | 8  | 0.16   | 12 | 0.22   | ○        | ○              | 99.1           | 174      | A           | A        | A          |    |
| No.40           | 実施例 | 9.64      | 単結晶    | 5  | 0.36   | 10 | 0.42   | ○        | ○              | 99.2           | 180      | A           | A        | A          |    |
| No.41           | 実施例 | 8.25      | 多結晶    | 7  | 0.51   | 13 | 0.54   | ○        | ○              | 98.3           | 163      | B           | B        | A          |    |
| No.42           | 比較例 | 5.32      | 多結晶    | 0  | —      | 16 | 0.11   | ×        | ○              | 96.4           | 127      | D           | D        | B          |    |
| No.43           | 比較例 | 5.48      | 多結晶    | 20 | 0.09   | 0  | —      | ○        | ×              | 96.7           | 136      | D           | D        | B          |    |
| No.44           | 比較例 | 4.23      | 多結晶    | 0  | —      | 17 | 0.24   | ×        | ○              | 95.2           | 121      | D           | D        | D          |    |
| No.45           | 比較例 | 4.51      | 多結晶    | 10 | 0.16   | 0  | —      | ○        | ×              | 94.8           | 105      | E           | E        | F          |    |
| No.46           | 比較例 | 5.32      | 多結晶    | 0  | —      | 12 | 0.12   | ×        | ○              | 99.2           | 174      | A           | A        | B          |    |

【0306】

10

20

30

【表7】

表7

|                 |     | 粉末冶金用金属粉末 |        |    |        |    |        | 焼結体の評価結果 |                |                |          |             |          |            |    |
|-----------------|-----|-----------|--------|----|--------|----|--------|----------|----------------|----------------|----------|-------------|----------|------------|----|
| サン<br>プル<br>No. | —   | 平均<br>粒径  | 第1領域P1 |    | 第2領域P2 |    | 第3領域P3 |          | 第2<br>領域<br>S2 | 第3<br>領域<br>S3 | 相対<br>密度 | ビッカース<br>硬度 | 引張<br>強さ | 0.2%<br>耐力 | 伸び |
|                 |     |           | 結晶性    | 個数 | 粒径比    | 個数 | 粒径比    |          |                |                |          |             |          |            |    |
|                 |     | μm        | —      | 個  | %      | 個  | %      | —        | —              | %              | —        | —           | —        | —          |    |
| No.47           | 実施例 | 3.97      | 単結晶    | 13 | 0.28   | 20 | 0.32   | ○        | ○              | 99.6           | 172      | A           | A        | A          |    |
| No.48           | 実施例 | 3.25      | 単結晶    | 8  | 0.56   | 19 | 0.58   | ○        | ○              | 99.3           | 167      | A           | A        | B          |    |
| No.49           | 実施例 | 6.54      | 単結晶    | 20 | 0.07   | 16 | 0.06   | ○        | ○              | 98.4           | 142      | A           | A        | B          |    |
| No.50           | 実施例 | 5.48      | 単結晶    | 13 | 0.08   | 20 | 0.10   | ○        | ○              | 98.2           | 157      | B           | B        | B          |    |
| No.51           | 実施例 | 3.92      | 単結晶    | 8  | 0.28   | 18 | 0.30   | ○        | ○              | 98.4           | 161      | B           | B        | B          |    |
| No.52           | 実施例 | 3.74      | 単結晶    | 20 | 0.27   | 15 | 0.26   | ○        | ○              | 97.3           | 148      | B           | B        | C          |    |
| No.53           | 実施例 | 16.45     | 単結晶    | 24 | 0.02   | 15 | 0.03   | ○        | ○              | 97.1           | 137      | C           | C        | C          |    |
| No.54           | 実施例 | 22.1      | 単結晶    | 26 | 0.03   | 16 | 0.04   | ○        | ○              | 97.0           | 135      | C           | C        | C          |    |
| No.55           | 実施例 | 10.05     | 単結晶    | 8  | 0.04   | 16 | 0.04   | ○        | ○              | 97.5           | 138      | B           | B        | B          |    |
| No.56           | 実施例 | 7.23      | 単結晶    | 7  | 0.06   | 17 | 0.05   | ○        | ○              | 98.8           | 165      | B           | B        | A          |    |
| No.57           | 実施例 | 8.12      | 単結晶    | 7  | 0.56   | 10 | 0.64   | ○        | ○              | 99.3           | 165      | A           | A        | A          |    |
| No.58           | 実施例 | 7.22      | 単結晶    | 4  | 0.89   | 9  | 0.91   | ○        | ○              | 99.0           | 160      | A           | A        | B          |    |
| No.59           | 実施例 | 13.65     | 多結晶    | 11 | 0.06   | 8  | 0.12   | ○        | ○              | 98.2           | 134      | A           | A        | B          |    |
| No.60           | 比較例 | 3.89      | 多結晶    | 0  | —      | 15 | 0.31   | ×        | ○              | 96.3           | 127      | D           | D        | B          |    |
| No.61           | 比較例 | 3.47      | 多結晶    | 14 | 0.25   | 0  | —      | ○        | ×              | 96.7           | 136      | D           | D        | B          |    |
| No.62           | 比較例 | 4.25      | 多結晶    | 0  | —      | 16 | 0.25   | ×        | ○              | 94.7           | 116      | D           | D        | D          |    |
| No.63           | 比較例 | 3.64      | 多結晶    | 16 | 0.31   | 0  | —      | ○        | ×              | 95.2           | 119      | D           | D        | E          |    |
| No.64           | 比較例 | 3.89      | 多結晶    | 0  | —      | 11 | 0.32   | ×        | ○              | 99.4           | 170      | A           | A        | B          |    |

10

20

30

【0307】

【表8】

表8

|                 |     | 粉末冶金用金属粉末 |        |    |        |    |        | 焼結体の評価結果 |                |                |          |             |          |            |    |
|-----------------|-----|-----------|--------|----|--------|----|--------|----------|----------------|----------------|----------|-------------|----------|------------|----|
| サン<br>プル<br>No. | —   | 平均<br>粒径  | 第1領域P1 |    | 第2領域P2 |    | 第3領域P3 |          | 第2<br>領域<br>S2 | 第3<br>領域<br>S3 | 相対<br>密度 | ピッカース<br>硬度 | 引張<br>強さ | 0.2%<br>耐力 | 伸び |
|                 |     |           | 結晶性    | 個数 | 粒径比    | 個数 | 粒径比    |          |                |                |          |             |          |            |    |
|                 |     | μm        | —      | 個  | %      | 個  | %      | —        | —              | %              | —        | —           | —        | —          |    |
| No.65           | 実施例 | 4.05      | 単結晶    | 15 | 0.25   | 24 | 0.31   | ○        | ○              | 99.6           | 168      | A           | A        | A          |    |
| No.66           | 実施例 | 3.79      | 単結晶    | 10 | 0.26   | 21 | 0.24   | ○        | ○              | 99.6           | 177      | A           | A        | A          |    |
| No.67           | 実施例 | 3.84      | 単結晶    | 8  | 0.28   | 18 | 0.22   | ○        | ○              | 99.4           | 172      | A           | A        | A          |    |
| No.68           | 実施例 | 3.92      | 単結晶    | 7  | 0.32   | 13 | 0.25   | ○        | ○              | 98.9           | 155      | B           | A        | A          |    |
| No.69           | 実施例 | 4.56      | 単結晶    | 16 | 0.09   | 32 | 0.14   | ○        | ○              | 99.7           | 183      | A           | A        | A          |    |
| No.70           | 実施例 | 3.68      | 単結晶    | 20 | 0.41   | 16 | 0.38   | ○        | ○              | 98.9           | 158      | B           | B        | A          |    |
| No.71           | 実施例 | 3.77      | 単結晶    | 8  | 0.34   | 28 | 0.32   | ○        | ○              | 99.0           | 162      | B           | B        | A          |    |
| No.72           | 実施例 | 3.81      | 単結晶    | 35 | 0.29   | 8  | 0.25   | ○        | ○              | 98.5           | 155      | B           | B        | A          |    |
| No.73           | 実施例 | 3.85      | 単結晶    | 6  | 0.32   | 42 | 0.29   | ○        | ○              | 98.4           | 156      | B           | B        | B          |    |
| No.74           | 実施例 | 4.23      | 単結晶    | 15 | 0.23   | 24 | 0.28   | ○        | ○              | 98.7           | 157      | B           | B        | A          |    |
| No.75           | 実施例 | 3.21      | 単結晶    | 11 | 0.56   | 23 | 0.62   | ○        | ○              | 98.4           | 159      | B           | B        | B          |    |
| No.76           | 実施例 | 3.36      | 単結晶    | 22 | 0.51   | 45 | 0.53   | ○        | ○              | 98.1           | 150      | B           | B        | C          |    |
| No.77           | 実施例 | 6.18      | 単結晶    | 15 | 0.07   | 12 | 0.05   | ○        | ○              | 97.9           | 146      | C           | C        | C          |    |
| No.78           | 実施例 | 10.8      | 単結晶    | 14 | 0.08   | 15 | 0.07   | ○        | ○              | 97.8           | 147      | B           | C        | C          |    |
| No.79           | 実施例 | 15.4      | 単結晶    | 13 | 0.07   | 12 | 0.08   | ○        | ○              | 97.5           | 144      | C           | C        | C          |    |
| No.80           | 比較例 | 3.77      | 多結晶    | 0  | —      | 18 | 0.32   | ×        | ○              | 96.6           | 129      | D           | D        | B          |    |
| No.81           | 比較例 | 3.94      | 多結晶    | 15 | 0.32   | 0  | —      | ○        | ×              | 96.9           | 136      | D           | D        | B          |    |
| No.82           | 比較例 | 3.65      | 多結晶    | 0  | —      | 0  | —      | ×        | ×              | 96.4           | 128      | E           | E        | C          |    |
| No.83           | 比較例 | 4.87      | 多結晶    | 0  | —      | 15 | 0.15   | ×        | ○              | 94.9           | 119      | D           | D        | D          |    |
| No.84           | 比較例 | 4.25      | 多結晶    | 12 | 0.23   | 0  | —      | ○        | ×              | 94.8           | 125      | D           | D        | E          |    |
| No.85           | 比較例 | 3.77      | 多結晶    | 0  | —      | 18 | 0.32   | ×        | ○              | 99.3           | 180      | A           | A        | B          |    |

## 【0308】

表5～8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。

## 【0309】

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。

## 【0310】

これらのことから、本発明によれば、HIP処理のような高密度化を図る追加処理を施さなくとも、焼結体に対し、HIP処理を施したのと同等の高密度と優れた機械的特性とを付与し得ることが明らかとなった。

## 【0311】

なお、高密度かつ機械的特性に優れた焼結体については、その製造に使用した金属粉末の粒子中に、単結晶で構成された第1領域P1と、Zr（第1元素）、SiおよびOを相対的に高濃度で含む第2領域P2と、Nb（第2元素）、SiおよびOを相対的に高濃度で含む第3領域P3と、を含んでいることが認められた。また、このような領域は、金

10

20

30

40

50

属粉末から任意に抽出した20個のうち、10個以上の粒子において含まれていることがわかった。

【0312】

また、このような粉末を用いて得られた焼結体についても、Feを主成分とする第1領域S1と、Zr、SiおよびOを相対的に高濃度で含む第2領域S2と、Nb、SiおよびOを相対的に高濃度で含む第3領域S3と、を含んでいることが認められた。なお、これらの第2領域S2および第3領域S3は、粒径をなしており、その粒径は10~1000nmであった。

【0313】

4. 焼結体(Hf-Nb系)の製造

(サンプルNo.86~113)

粉末冶金用金属粉末の組成等を表9~11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。

【0314】

【表9】

表9

| サン<br>プル<br>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<br>(Hf) | E2<br>(Nb) | Mo   | Mn   | O    | Fe |       |       |            |           |  |
| No.86           | 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.87           | 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.88           | 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.89           | 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.90           | 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.91           | 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.92           | 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.93           | 比較例 | 16.34     | 12.84 | 0.75 | 0.03 | 0.00       | 0.07       | 2.36 | 0.11 | 0.29 | 残部 | 0.00  | 0.07  | 0.09       | 2.80      |  |
| No.94           | 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.95           | 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.96           | 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.97           | 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.98           | 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.99           | 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      |  |

【0315】

10

20

30

40

## 【表10】

表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<br>(Hf) | E2<br>(Nb) | Mo   | Mn   | O    | Fe |       |       |              |             |   |
|         |     | 質量%       |       |      |       |            |            |      |      |      |    | —     | 質量%   | —            | —           | — |
| No.100  | 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.101  | 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.102  | 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.103  | 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.104  | 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.105  | 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.106  | 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       |   |

## 【0316】

## 【表11】

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<br>(Hf) | E2<br>(Nb) | Mo   | Mn   | O    | Fe |       |       |              |             |   |
|         |     | 質量%       |       |      |       |            |            |      |      |      |    | —     | 質量%   | —            | —           | — |
| No.107  | 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.108  | 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.109  | 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.110  | 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.111  | 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.112  | 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.113  | 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       |   |

## 【0317】

なお、表9～11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。

## 【0318】

また、各焼結体には、微量の不純物が含まれていたが、表9～11への記載は省略した。

## 【0319】

## 5. 金属粉末(Hf-Nb系)の評価

## 5.1 結晶性の評価

表9～11に示す各サンプルNo.の粉末冶金用金属粉末の粒子20個の断面について、透過型電子顕微鏡により第1領域P1の結晶性を評価した。

## 【0320】

その結果、ほとんどの実施例に対応する粉末冶金用金属粉末では、いずれも粒子の個数の半分超について第1領域P1が単結晶で構成されていた。また、実施例に対応する粉末冶金用金属粉末の各粒子において、第1領域P1は50体積%以上を占めていた。

10

20

30

40

50

**【0321】**

一方、いくつかの比較例に対応する粉末冶金用金属粉末では、粒子の個数の半分超について第1領域P1が多結晶で構成されていた。

以上の評価結果を表12～14に示す。

**【0322】****5.2 第2領域P2および第3領域P3の評価**

表9～11に示す各サンプルNo.の粉末冶金用金属粉末の粒子の断面について、透過型電子顕微鏡により第2領域P2および第3領域P3を観察した。そして、第2領域P2および第3領域P3について、各個数および粒子の粒径に対する各領域の粒径の比率を求め、表12～14に示す。なお、第2領域P2および第3領域P3の個数や粒径ならびに粒子の粒径については、エネルギー分散型X線分析(EDS)のマッピング分析に基づいて特定した。また、粒径の比率については平均値を表12～14に記載している。10

**【0323】****6. 焼結体(Hf-Nb系)の評価****6.1 相対密度の評価**

表9～11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12～14に示す。20

**【0324】****6.2 ビックカース硬度の評価**

表9～11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12～14に示す。

**【0325】****6.3 引張強さ、0.2%耐力および伸びの評価**

表9～11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。30

**【0326】**

そして、表9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5、8に適用される評価基準にしたがって評価し、表10、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、7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12～14に示す。

**【0327】**

【表12】

表12

|                 |     | 粉末冶金用金属粉末 |        |    |        |    |        | 焼結体の評価結果 |                |                |          |                     |          |            |    |
|-----------------|-----|-----------|--------|----|--------|----|--------|----------|----------------|----------------|----------|---------------------|----------|------------|----|
| サン<br>ブル<br>No. | —   | 平均<br>粒径  | 第1領域P1 |    | 第2領域P2 |    | 第3領域P3 |          | 第2<br>領域<br>S2 | 第3<br>領域<br>S3 | 相対<br>密度 | ピッカ<br>ー<br>ス<br>硬度 | 引張<br>強さ | 0.2%<br>耐力 | 伸び |
|                 |     |           | 結晶性    | 個数 | 粒径比    | 個数 | 粒径比    |          |                |                |          |                     |          |            |    |
|                 |     | μm        | —      | 個  | %      | 個  | %      | —        | —              | %              | —        | —                   | —        | —          |    |
| No.86           | 実施例 | 4.12      | 単結晶    | 16 | 0.24   | 25 | 0.34   | ○        | ○              | 99.5           | 162      | A                   | A        | A          |    |
| No.87           | 実施例 | 4.25      | 単結晶    | 12 | 0.29   | 23 | 0.24   | ○        | ○              | 99.3           | 173      | A                   | A        | A          |    |
| No.88           | 実施例 | 4.02      | 単結晶    | 7  | 0.25   | 19 | 0.23   | ○        | ○              | 98.7           | 160      | A                   | A        | A          |    |
| No.89           | 実施例 | 3.88      | 単結晶    | 5  | 0.38   | 12 | 0.29   | ○        | ○              | 98.5           | 153      | B                   | A        | A          |    |
| No.90           | 実施例 | 4.56      | 単結晶    | 18 | 0.08   | 34 | 0.13   | ○        | ○              | 98.9           | 175      | A                   | A        | A          |    |
| No.91           | 実施例 | 3.98      | 単結晶    | 22 | 0.45   | 17 | 0.35   | ○        | ○              | 99.2           | 170      | A                   | A        | A          |    |
| No.92           | 実施例 | 3.77      | 単結晶    | 8  | 0.32   | 27 | 0.26   | ○        | ○              | 98.2           | 185      | B                   | B        | B          |    |
| No.93           | 比較例 | 3.86      | 多結晶    | 0  | —      | 16 | 0.28   | ×        | ○              | 96.4           | 185      | D                   | D        | B          |    |
| No.94           | 比較例 | 3.95      | 多結晶    | 14 | 0.28   | 0  | —      | ○        | ×              | 96.8           | 180      | D                   | D        | B          |    |
| No.95           | 比較例 | 4.05      | 多結晶    | 0  | —      | 0  | —      | ×        | ×              | 96.2           | 192      | E                   | E        | C          |    |
| No.96           | 比較例 | 4.57      | 多結晶    | 0  | —      | 21 | 0.12   | ×        | ○              | 94.7           | 202      | D                   | D        | D          |    |
| No.97           | 比較例 | 4.52      | 多結晶    | 15 | 0.19   | 0  | —      | ○        | ×              | 94.6           | 211      | D                   | D        | E          |    |
| No.98           | 比較例 | 3.65      | 多結晶    | 0  | —      | 0  | —      | ×        | ×              | 94.6           | 195      | E                   | E        | D          |    |
| No.99           | 比較例 | 3.28      | 多結晶    | 0  | —      | 0  | —      | ×        | ×              | 93.4           | 214      | F                   | F        | E          |    |

【0328】

【表13】

表13

|                 |     | 粉末冶金用金属粉末 |        |    |        |    |        | 焼結体の評価結果 |                |                |          |                     |          |            |    |
|-----------------|-----|-----------|--------|----|--------|----|--------|----------|----------------|----------------|----------|---------------------|----------|------------|----|
| サン<br>ブル<br>No. | —   | 平均<br>粒径  | 第1領域P1 |    | 第2領域P2 |    | 第3領域P3 |          | 第2<br>領域<br>S2 | 第3<br>領域<br>S3 | 相対<br>密度 | ピッカ<br>ー<br>ス<br>硬度 | 引張<br>強さ | 0.2%<br>耐力 | 伸び |
|                 |     |           | 結晶性    | 個数 | 粒径比    | 個数 | 粒径比    |          |                |                |          |                     |          |            |    |
|                 |     | μm        | —      | 個  | %      | 個  | %      | —        | —              | %              | —        | —                   | —        | —          |    |
| No.100          | 実施例 | 5.86      | 単結晶    | 17 | 0.26   | 26 | 0.33   | ○        | ○              | 99.1           | 167      | A                   | A        | A          |    |
| No.101          | 実施例 | 4.97      | 単結晶    | 12 | 0.22   | 19 | 0.22   | ○        | ○              | 98.9           | 170      | A                   | A        | A          |    |
| No.102          | 実施例 | 4.25      | 単結晶    | 7  | 0.31   | 16 | 0.19   | ○        | ○              | 98.6           | 184      | B                   | B        | B          |    |
| No.103          | 比較例 | 5.31      | 多結晶    | 0  | —      | 19 | 0.36   | ×        | ○              | 96.3           | 195      | D                   | D        | B          |    |
| No.104          | 比較例 | 5.83      | 多結晶    | 18 | 0.35   | 0  | —      | ○        | ×              | 96.6           | 189      | D                   | D        | B          |    |
| No.105          | 比較例 | 4.52      | 多結晶    | 0  | —      | 0  | —      | ×        | ×              | 95.1           | 201      | D                   | D        | D          |    |
| No.106          | 比較例 | 4.12      | 多結晶    | 0  | —      | 13 | 0.12   | ×        | ○              | 94.9           | 205      | E                   | E        | F          |    |

【0329】

10

20

30

40

## 【表14】

表14

|                 |     | 粉末冶金用金属粉末 |        |    |        |    |        | 焼結体の評価結果 |                |                |          |                |          |            |    |
|-----------------|-----|-----------|--------|----|--------|----|--------|----------|----------------|----------------|----------|----------------|----------|------------|----|
| サン<br>プル<br>No. | —   | 平均<br>粒径  | 第1領域P1 |    | 第2領域P2 |    | 第3領域P3 |          | 第2<br>領域<br>S2 | 第3<br>領域<br>S3 | 相対<br>密度 | ピッカ<br>ス<br>硬度 | 引張<br>強さ | 0.2%<br>耐力 | 伸び |
|                 |     |           | 結晶性    | 個数 | 粒径比    | 個数 | 粒径比    |          |                |                |          |                |          |            |    |
|                 |     | μm        | —      | 個  | %      | 個  | %      | —        | —              | %              | —        | —              | —        | —          |    |
| No.107          | 実施例 | 4.08      | 単結晶    | 22 | 0.28   | 31 | 0.33   | ○        | ○              | 99.3           | 164      | A              | A        | A          |    |
| No.108          | 実施例 | 3.58      | 単結晶    | 15 | 0.31   | 18 | 0.26   | ○        | ○              | 99.0           | 175      | A              | A        | A          |    |
| No.109          | 実施例 | 6.41      | 単結晶    | 7  | 0.24   | 14 | 0.21   | ○        | ○              | 98.5           | 182      | A              | A        | B          |    |
| No.110          | 比較例 | 3.98      | 多結晶    | 0  | —      | 19 | 0.28   | ×        | ○              | 96.3           | 195      | D              | D        | B          |    |
| No.111          | 比較例 | 3.58      | 多結晶    | 19 | 0.31   | 0  | —      | ○        | ×              | 96.7           | 192      | D              | D        | B          |    |
| No.112          | 比較例 | 4.35      | 多結晶    | 0  | —      | 0  | —      | ×        | ×              | 94.7           | 205      | D              | D        | E          |    |
| No.113          | 比較例 | 4.56      | 多結晶    | 0  | —      | 16 | 0.18   | ×        | ○              | 95.2           | 201      | D              | D        | E          |    |

## 【0330】

表12～14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。

## 【0331】

## 7. 焼結体(Ti-Nb系)の製造

(サンプルNo.114～123)

粉末冶金用金属粉末の組成等を表15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。

## 【0332】

(サンプルNo.124)

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15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。

## 【0333】

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。

## 【0334】

## 【表15】

表15

|         |     | 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%     |     |           |       |      |       |        |        |      |      |      |    |       |       |            | —         |     |
| No.114  | 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.115  | 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.116  | 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.117  | 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.118  | 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.119  | 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.120  | 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.121  | 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.122  | 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.123  | 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.124  | 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 |

## 【0335】

なお、表15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15への記載は省略した。

## 【0336】

## 8. 金属粉末(Ti-Nb系)の評価

## 8.1 結晶性の評価

表15に示す各サンプルNo.の粉末冶金用金属粉末の粒子20個の断面について、透過型電子顕微鏡により第1領域P1の結晶性を評価した。

## 【0337】

その結果、ほとんどの実施例に対応する粉末冶金用金属粉末では、いずれも粒子の個数の半分超について第1領域P1が単結晶で構成されていた。また、実施例に対応する粉末冶金用金属粉末の各粒子において、第1領域P1は50体積%以上を占めていた。

## 【0338】

一方、いくつかの比較例に対応する粉末冶金用金属粉末では、粒子の個数の半分超について第1領域P1が多結晶で構成されていた。

以上の評価結果を表16に示す。

## 【0339】

## 8.2 第2領域P2および第3領域P3の評価

表15に示す各サンプルNo.の粉末冶金用金属粉末の粒子の断面について、透過型電子顕微鏡により第2領域P2および第3領域P3を観察した。そして、第2領域P2および第3領域P3について、各個数および粒子の粒径に対する各領域の粒径の比率を求め、表16に示す。なお、第2領域P2および第3領域P3の個数や粒径ならびに粒子の粒径については、エネルギー分散型X線分析(EDS)のマッピング分析に基づいて特定した。また、粒径の比率については平均値を表16に記載している。

## 【0340】

## 9. 焼結体(Ti-Nb系)の評価

## 9.1 相対密度の評価

表15に示す各サンプルNo.の焼結体について、JIS Z 2501(2000)

10

20

30

40

50

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16に示す。

**【0341】**

**9.2 ピッカース硬度の評価**

表15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16に示す。

**【0342】**

**9.3 引張強さ、0.2%耐力および伸びの評価**

表15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。

**【0343】**

そして、測定したこれらの物性値について、前述した表5、8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16に示す。

**【0344】**

**【表16】**

10

20

30

40

表16

|                 |     | 粉末冶金用金属粉末 |        |    |        |    |        | 焼結体の評価結果 |                |                |          |                 |          |            |    |
|-----------------|-----|-----------|--------|----|--------|----|--------|----------|----------------|----------------|----------|-----------------|----------|------------|----|
| サン<br>プル<br>No. | —   | 平均<br>粒径  | 第1領域P1 |    | 第2領域P2 |    | 第3領域P3 |          | 第2<br>領域<br>S2 | 第3<br>領域<br>S3 | 相対<br>密度 | ピッカ<br>ース<br>硬度 | 引張<br>強さ | 0.2%<br>耐力 | 伸び |
|                 |     |           | 結晶性    | 個数 | 粒径比    | 個数 | 粒径比    | %        |                |                | %        | —               | —        | —          | —  |
|                 |     | μm        | —      | 個  | %      | 個  | %      | —        | —              | —              | —        | —               | —        | —          |    |
| No.114          | 実施例 | 4.34      | 単結晶    | 14 | 0.31   | 28 | 0.37   | ○        | ○              | 98.9           | 179      | A               | A        | A          |    |
| No.115          | 実施例 | 4.79      | 単結晶    | 9  | 0.24   | 26 | 0.26   | ○        | ○              | 99.3           | 178      | A               | A        | A          |    |
| No.116          | 実施例 | 4.05      | 単結晶    | 7  | 0.29   | 19 | 0.21   | ○        | ○              | 99.4           | 175      | A               | A        | A          |    |
| No.117          | 実施例 | 3.89      | 単結晶    | 5  | 0.36   | 12 | 0.28   | ○        | ○              | 98.7           | 180      | B               | B        | A          |    |
| No.118          | 実施例 | 4.12      | 単結晶    | 18 | 0.08   | 28 | 0.15   | ○        | ○              | 98.5           | 185      | B               | B        | B          |    |
| No.119          | 実施例 | 4.26      | 単結晶    | 25 | 0.45   | 18 | 0.41   | ○        | ○              | 98.2           | 189      | B               | B        | C          |    |
| No.120          | 比較例 | 4.31      | 多結晶    | 0  | —      | 23 | 0.34   | ×        | ○              | 96.5           | 191      | D               | D        | B          |    |
| No.121          | 比較例 | 4.48      | 多結晶    | 19 | 0.33   | 0  | —      | ○        | ×              | 96.6           | 189      | D               | D        | B          |    |
| No.122          | 比較例 | 4.25      | 多結晶    | 0  | —      | 0  | —      | ×        | ×              | 95.3           | 205      | D               | D        | D          |    |
| No.123          | 比較例 | 4.36      | 多結晶    | 0  | —      | 14 | 0.16   | ×        | ○              | 94.7           | 215      | E               | E        | F          |    |
| No.124          | 比較例 | 4.62      | —      | —  | —      | —  | —      | ×        | ×              | 95.9           | 214      | E               | E        | F          |    |

**【0345】**

表16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。

**【0346】**

**10. 焼結体(Nb-Ta系)の製造**

(サンプルNo.125~134)

粉末冶金用金属粉末の組成等を表17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。

**【0347】**

50

## 【表17】

表17

|                 |     | 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<br>プル<br>No. | —   | Cr        | Ni    | Si   | C     | E1<br>(Nb) | E2<br>(Ta) | Mo   | Mn   | O    | Fe |       |       |            |           |   |   |   |
|                 |     | 質量%       |       |      |       |            |            |      |      |      |    |       |       | —          | 質量%       | — | — | — |
| No.125          | 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.126          | 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.127          | 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.128          | 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.129          | 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.130          | 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.131          | 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.132          | 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.133          | 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.134          | 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     |   |   |   |

## 【0348】

なお、表17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17への記載は省略した。

## 【0349】

## 11.金属粉末(Nb-Ta系)の評価

## 11.1 結晶性の評価

表17に示す各サンプルNo.の粉末冶金用金属粉末の粒子20個の断面について、透過型電子顕微鏡により第1領域P1の結晶性を評価した。

## 【0350】

その結果、ほとんどの実施例に対応する粉末冶金用金属粉末では、いずれも粒子の個数の半分超について第1領域P1が単結晶で構成されていた。また、実施例に対応する粉末冶金用金属粉末の各粒子において、第1領域P1は50体積%以上を占めていた。

## 【0351】

一方、いくつかの比較例に対応する粉末冶金用金属粉末では、粒子の個数の半分超について第1領域P1が多結晶で構成されていた。

以上の評価結果を表18に示す。

## 【0352】

## 11.2 第2領域P2および第3領域P3の評価

表17に示す各サンプルNo.の粉末冶金用金属粉末の粒子の断面について、透過型電子顕微鏡により第2領域P2および第3領域P3を観察した。そして、第2領域P2および第3領域P3について、各個数および粒子の粒径に対する各領域の粒径の比率を求め、表18に示す。なお、第2領域P2および第3領域P3の個数や粒径ならびに粒子の粒径については、エネルギー分散型X線分析(EDS)のマッピング分析に基づいて特定した。また、粒径の比率については平均値を表18に記載している。

## 【0353】

## 12.焼結体(Nb-Ta系)の評価

## 12.1 相対密度の評価

表17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

10

20

30

40

50

、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18に示す。

**【0354】**

**12.2 ビッカース硬度の評価**

表17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18に示す。

**【0355】**

**12.3 引張強さ、0.2%耐力および伸びの評価**

10

表17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。

**【0356】**

そして、測定したこれらの物性値について、前述した表5、8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18に示す。

**【0357】**

**【表18】**

表18

20

|                 |     | 粉末冶金用金属粉末 |        |    |        |    |        | 焼結体の評価結果 |                |                |          |                 |          |            |    |
|-----------------|-----|-----------|--------|----|--------|----|--------|----------|----------------|----------------|----------|-----------------|----------|------------|----|
| サン<br>プル<br>No. | —   | 平均<br>粒径  | 第1領域P1 |    | 第2領域P2 |    | 第3領域P3 |          | 第2<br>領域<br>S2 | 第3<br>領域<br>S3 | 相対<br>密度 | ビッカ<br>ース<br>硬度 | 引張<br>強さ | 0.2%<br>耐力 | 伸び |
|                 |     |           | 結晶性    | 個数 | 粒径比    | 個数 | 粒径比    | —        |                |                | %        | —               | —        |            |    |
|                 |     | μm        | —      | 個  | %      | 個  | %      | —        | —              | —              | —        | —               | —        | —          |    |
| No.125          | 実施例 | 3.87      | 単結晶    | 16 | 0.26   | 28 | 0.36   | ○        | ○              | 99.0           | 166      | A               | A        | A          |    |
| No.126          | 実施例 | 4.12      | 単結晶    | 12 | 0.32   | 24 | 0.29   | ○        | ○              | 99.1           | 167      | A               | A        | B          |    |
| No.127          | 実施例 | 6.45      | 単結晶    | 9  | 0.29   | 19 | 0.25   | ○        | ○              | 98.5           | 173      | A               | A        | B          |    |
| No.128          | 実施例 | 5.82      | 単結晶    | 6  | 0.38   | 12 | 0.29   | ○        | ○              | 98.3           | 178      | B               | B        | B          |    |
| No.129          | 実施例 | 3.45      | 単結晶    | 18 | 0.08   | 34 | 0.16   | ○        | ○              | 98.2           | 175      | B               | B        | B          |    |
| No.130          | 実施例 | 3.25      | 単結晶    | 25 | 0.45   | 18 | 0.27   | ○        | ○              | 97.4           | 181      | B               | B        | C          |    |
| No.131          | 比較例 | 3.98      | 多結晶    | 0  | —      | 21 | 0.37   | ×        | ○              | 96.3           | 187      | D               | D        | B          |    |
| No.132          | 比較例 | 3.74      | 多結晶    | 18 | 0.31   | 0  | —      | ○        | ×              | 96.0           | 198      | D               | D        | B          |    |
| No.133          | 比較例 | 4.21      | 多結晶    | 0  | —      | 0  | —      | ×        | ×              | 93.8           | 236      | D               | D        | D          |    |
| No.134          | 比較例 | 3.87      | 多結晶    | 0  | —      | 13 | 0.16   | ×        | ○              | 94.2           | 225      | D               | D        | E          |    |

30

**【0358】**

表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。

40

**【0359】**

**13.焼結体(Y-Nb系)の製造**

(サンプルNo.135~145)

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。

**【0360】**

## 【表19】

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(Y) | E2(Nb) | Mo   | Mn   | O    | Fe |       |       |              |             |    |
| 質量%     |     |           |       |      |       |       |        |      |      |      |    | —     | 質量%   | —            | —           | —  |
| No.135  | 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.136  | 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.137  | 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.138  | 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.139  | 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.140  | 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.141  | 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.142  | 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.143  | 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.144  | 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.145  | 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 |

## 【0361】

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。

## 【0362】

## 14. 金属粉末(Y-Nb系)の評価

## 14.1 結晶性の評価

表19に示す各サンプルNo.の粉末冶金用金属粉末の粒子20個の断面について、透過型電子顕微鏡により第1領域P1の結晶性を評価した。

## 【0363】

その結果、ほとんどの実施例に対応する粉末冶金用金属粉末では、いずれも粒子の個数の半分超について第1領域P1が単結晶で構成されていた。また、実施例に対応する粉末冶金用金属粉末の各粒子において、第1領域P1は50体積%以上を占めていた。

## 【0364】

一方、いくつかの比較例に対応する粉末冶金用金属粉末では、粒子の個数の半分超について第1領域P1が多結晶で構成されていた。

以上の評価結果を表20に示す。

## 【0365】

## 14.2 第2領域P2および第3領域P3の評価

表19に示す各サンプルNo.の粉末冶金用金属粉末の粒子の断面について、透過型電子顕微鏡により第2領域P2および第3領域P3を観察した。そして、第2領域P2および第3領域P3について、各個数および粒子の粒径に対する各領域の粒径の比率を求め、表20に示す。なお、第2領域P2および第3領域P3の個数や粒径ならびに粒子の粒径については、エネルギー分散型X線分析(EDS)のマッピング分析に基づいて特定した。また、粒径の比率については平均値を表20に記載している。

## 【0366】

## 15. 焼結体(Y-Nb系)の評価

## 15.1 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。

**【0367】**

**15.2 ビ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20に示す。

**【0368】**

**15.3 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。

**【0369】**

そして、測定したこれらの物性値について、前述した表5、8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。

**【0370】**

**【表20】**

10

20

表20

|                 |     | 粉末冶金用金属粉末 |        |    |        |    |        | 焼結体の評価結果 |                |                |          |                 |          |            |    |
|-----------------|-----|-----------|--------|----|--------|----|--------|----------|----------------|----------------|----------|-----------------|----------|------------|----|
| サン<br>プル<br>No. | —   | 平均<br>粒径  | 第1領域P1 |    | 第2領域P2 |    | 第3領域P3 |          | 第2<br>領域<br>S2 | 第3<br>領域<br>S3 | 相対<br>密度 | ビッカ<br>ース<br>硬度 | 引張<br>強さ | 0.2%<br>耐力 | 伸び |
|                 |     |           | 結晶性    | 個数 | 粒径比    | 個数 | 粒径比    |          |                |                |          |                 |          |            |    |
|                 |     | μm        | —      | 個  | %      | 個  | %      | —        | —              | %              | —        | —               | —        | —          |    |
| No.135          | 実施例 | 4.11      | 単結晶    | 16 | 0.23   | 27 | 0.36   | ○        | ○              | 99.2           | 169      | A               | A        | A          |    |
| No.136          | 実施例 | 3.89      | 単結晶    | 11 | 0.31   | 25 | 0.28   | ○        | ○              | 99.1           | 170      | A               | A        | A          |    |
| No.137          | 実施例 | 3.94      | 単結晶    | 9  | 0.35   | 19 | 0.24   | ○        | ○              | 99.0           | 172      | A               | A        | A          |    |
| No.138          | 実施例 | 4.23      | 単結晶    | 6  | 0.28   | 15 | 0.26   | ○        | ○              | 98.7           | 177      | B               | A        | A          |    |
| No.139          | 実施例 | 4.12      | 単結晶    | 18 | 0.11   | 36 | 0.15   | ○        | ○              | 99.2           | 174      | A               | A        | A          |    |
| No.140          | 実施例 | 3.87      | 単結晶    | 26 | 0.43   | 18 | 0.41   | ○        | ○              | 98.5           | 180      | B               | B        | B          |    |
| No.141          | 実施例 | 3.69      | 単結晶    | 9  | 0.36   | 32 | 0.28   | ○        | ○              | 98.4           | 181      | B               | B        | B          |    |
| No.142          | 比較例 | 3.77      | 多結晶    | 0  | —      | 23 | 0.36   | ×        | ○              | 96.1           | 192      | D               | D        | B          |    |
| No.143          | 比較例 | 3.94      | 多結晶    | 18 | 0.28   | 0  | —      | ○        | ×              | 95.9           | 196      | D               | D        | B          |    |
| No.144          | 比較例 | 4.78      | 多結晶    | 0  | —      | 0  | —      | ×        | ×              | 94.8           | 201      | D               | E        | E          |    |
| No.145          | 比較例 | 4.56      | 多結晶    | 0  | —      | 9  | 0.17   | ×        | ○              | 94.6           | 204      | D               | E        | E          |    |

30

40

**【0371】**

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。

**【0372】**

**16. 焼結体(V-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。

**【0373】**

50

## 【表21】

表21

|                 |     | 粉末冶金用金属粉末 |       |      |       |             |              |      |      |      |    |         | $E1/E2$ | $E1+E2$ | $(E1+E2)/Si$ | $(E1+E2)/C$ | 備考 |
|-----------------|-----|-----------|-------|------|-------|-------------|--------------|------|------|------|----|---------|---------|---------|--------------|-------------|----|
|                 |     | Cr        | Ni    | Si   | C     | $E1$<br>(V) | $E2$<br>(Nb) | Mo   | Mn   | O    | Fe |         |         |         |              |             |    |
| サン<br>プル<br>No. | —   | 質量%       |       |      |       |             |              |      |      |      |    | $E1/E2$ | 質量%     | —       | —            | —           |    |
|                 |     | —         | —     | —    | —     | —           | —            | —    | —    | —    | —  |         |         |         |              |             |    |
| No.146          | 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.147          | 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.148          | 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.149          | 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.150          | 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.151          | 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.152          | 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.153          | 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.154          | 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.155          | 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        |             |    |

## 【0374】

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。

## 【0375】

## 17.金属粉末(V-Nb系)の評価

## 17.1 結晶性の評価

表21に示す各サンプルNo.の粉末冶金用金属粉末の粒子20個の断面について、透過型電子顕微鏡により第1領域P1の結晶性を評価した。

## 【0376】

その結果、ほとんどの実施例に対応する粉末冶金用金属粉末では、いずれも粒子の個数の半分超について第1領域P1が単結晶で構成されていた。また、実施例に対応する粉末冶金用金属粉末の各粒子において、第1領域P1は50体積%以上を占めていた。

## 【0377】

一方、いくつかの比較例に対応する粉末冶金用金属粉末では、粒子の個数の半分超について第1領域P1が多結晶で構成されていた。

以上の評価結果を表22に示す。

## 【0378】

## 17.2 第2領域P2および第3領域P3の評価

表21に示す各サンプルNo.の粉末冶金用金属粉末の粒子の断面について、透過型電子顕微鏡により第2領域P2および第3領域P3を観察した。そして、第2領域P2および第3領域P3について、各個数および粒子の粒径に対する各領域の粒径の比率を求め、表22に示す。なお、第2領域P2および第3領域P3の個数や粒径ならびに粒子の粒径については、エネルギー分散型X線分析(EDS)のマッピング分析に基づいて特定した。また、粒径の比率については平均値を表22に記載している。

## 【0379】

## 18.焼結体(V-Nb系)の評価

## 18.1 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

10

20

30

40

50

、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。

### 【0380】

#### 18.2 ビックカース硬度の評価

表21に示す各サンプルNo.の焼結体について、JIS Z 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22に示す。

### 【0381】

#### 18.3 引張強さ、0.2%耐力および伸びの評価

10

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。

### 【0382】

そして、測定したこれらの物性値について、前述した表5、8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22に示す。

### 【0383】

#### 【表22】

表22

20

|                 |     | 粉末冶金用金属粉末 |        |    |        |    |        | 焼結体の評価結果 |                |                |          |                  |          |            |    |
|-----------------|-----|-----------|--------|----|--------|----|--------|----------|----------------|----------------|----------|------------------|----------|------------|----|
| サン<br>プル<br>No. | —   | 平均<br>粒径  | 第1領域P1 |    | 第2領域P2 |    | 第3領域P3 |          | 第2<br>領域<br>S2 | 第3<br>領域<br>S3 | 相対<br>密度 | ビック<br>カース<br>硬度 | 引張<br>強さ | 0.2%<br>耐力 | 伸び |
|                 |     |           | 結晶性    | 個数 | 粒径比    | 個数 | 粒径比    |          |                |                |          |                  |          |            |    |
|                 |     | μm        | —      | 個  | %      | 個  | %      | —        | —              | %              | —        | —                | —        | —          |    |
| No.146          | 実施例 | 4.12      | 単結晶    | 19 | 0.27   | 28 | 0.28   | ○        | ○              | 98.9           | 172      | A                | A        | B          |    |
| No.147          | 実施例 | 4.25      | 単結晶    | 12 | 0.25   | 22 | 0.34   | ○        | ○              | 99.0           | 167      | A                | A        | A          |    |
| No.148          | 実施例 | 6.89      | 単結晶    | 9  | 0.29   | 16 | 0.23   | ○        | ○              | 98.5           | 175      | A                | A        | B          |    |
| No.149          | 実施例 | 5.74      | 単結晶    | 6  | 0.36   | 14 | 0.28   | ○        | ○              | 98.3           | 181      | B                | B        | B          |    |
| No.150          | 実施例 | 3.25      | 単結晶    | 17 | 0.11   | 38 | 0.21   | ○        | ○              | 98.7           | 161      | B                | B        | A          |    |
| No.151          | 実施例 | 4.11      | 単結晶    | 25 | 0.43   | 17 | 0.35   | ○        | ○              | 97.4           | 194      | B                | B        | C          |    |
| No.152          | 比較例 | 3.98      | 多結晶    | 0  | —      | 22 | 0.38   | ×        | ○              | 96.2           | 202      | D                | D        | C          |    |
| No.153          | 比較例 | 3.74      | 多結晶    | 16 | 0.28   | 0  | —      | ○        | ×              | 96.0           | 211      | D                | D        | C          |    |
| No.154          | 比較例 | 4.52      | 多結晶    | 0  | —      | 0  | —      | ×        | ×              | 94.5           | 215      | D                | D        | D          |    |
| No.155          | 比較例 | 3.45      | 多結晶    | 0  | —      | 16 | 0.16   | ×        | ○              | 94.3           | 223      | D                | D        | E          |    |

### 【0384】

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

### 【0385】

#### 19.焼結体(Ti-Zr系)の製造

(サンプルNo.156~165)

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。

### 【0386】

## 【表23】

表23

|                 |     | 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<br>ブル<br>No. | —   | Cr        | Ni    | Si   | C     | E1<br>(Ti) | E2<br>(Zr) | Mo   | Mn   | O    | Fe |       |       |              |             |   |
|                 |     | 質量%       |       |      |       |            |            |      |      |      |    | —     | 質量%   | —            | —           | — |
| No.156          | 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.157          | 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.158          | 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.159          | 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.160          | 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.161          | 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.162          | 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.163          | 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.164          | 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.165          | 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       |   |

## 【0387】

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。

## 【0388】

## 20. 金属粉末(Ti-Zr系)の評価

## 20.1 結晶性の評価

表23に示す各サンプルNo.の粉末冶金用金属粉末の粒子20個の断面について、透過型電子顕微鏡により第1領域P1の結晶性を評価した。

## 【0389】

その結果、ほとんどの実施例に対応する粉末冶金用金属粉末では、いずれも粒子の個数の半分超について第1領域P1が単結晶で構成されていた。また、実施例に対応する粉末冶金用金属粉末の各粒子において、第1領域P1は50体積%以上を占めていた。

## 【0390】

一方、いくつかの比較例に対応する粉末冶金用金属粉末では、粒子の個数の半分超について第1領域P1が多結晶で構成されていた。

以上の評価結果を表24に示す。

## 【0391】

## 20.2 第2領域P2および第3領域P3の評価

表23に示す各サンプルNo.の粉末冶金用金属粉末の粒子の断面について、透過型電子顕微鏡により第2領域P2および第3領域P3を観察した。そして、第2領域P2および第3領域P3について、各個数および粒子の粒径に対する各領域の粒径の比率を求め、表24に示す。なお、第2領域P2および第3領域P3の個数や粒径ならびに粒子の粒径については、エネルギー分散型X線分析(EDS)のマッピング分析に基づいて特定した。また、粒径の比率については平均値を表24に記載している。

## 【0392】

## 21. 焼結体(Ti-Zr系)の評価

## 21.1 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

10

20

30

40

50

、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。

**【0393】**

**21.2 ビッカース硬度の評価**

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24に示す。

**【0394】**

**21.3 引張強さ、0.2%耐力および伸びの評価**

10

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。

**【0395】**

そして、測定したこれらの物性値について、前述した表5、8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。

**【0396】**

**【表24】**

表24

20

|                 |     | 粉末冶金用金属粉末 |        |    |        |    |        | 焼結体の評価結果 |                |                |          |                 |          |            |    |
|-----------------|-----|-----------|--------|----|--------|----|--------|----------|----------------|----------------|----------|-----------------|----------|------------|----|
| サン<br>プル<br>No. | —   | 平均<br>粒径  | 第1領域P1 |    | 第2領域P2 |    | 第3領域P3 |          | 第2<br>領域<br>S2 | 第3<br>領域<br>S3 | 相対<br>密度 | ビッカ<br>ース<br>硬度 | 引張<br>強さ | 0.2%<br>耐力 | 伸び |
|                 |     |           | 結晶性    | 個数 | 粒径比    | 個数 | 粒径比    |          |                |                |          |                 |          |            |    |
|                 |     | μm        | —      | 個  | %      | 個  | %      | —        | —              | %              | —        | —               | —        | —          |    |
| No.156          | 実施例 | 4.12      | 単結晶    | 16 | 0.27   | 18 | 0.34   | ○        | ○              | 98.8           | 172      | A               | A        | B          |    |
| No.157          | 実施例 | 4.25      | 単結晶    | 8  | 0.21   | 24 | 0.24   | ○        | ○              | 99.0           | 167      | A               | A        | A          |    |
| No.158          | 実施例 | 5.87      | 単結晶    | 5  | 0.36   | 26 | 0.36   | ○        | ○              | 98.6           | 184      | A               | A        | B          |    |
| No.159          | 実施例 | 5.12      | 単結晶    | 3  | 0.45   | 18 | 0.29   | ○        | ○              | 98.5           | 191      | B               | B        | B          |    |
| No.160          | 実施例 | 3.89      | 単結晶    | 28 | 0.11   | 45 | 0.21   | ○        | ○              | 98.2           | 195      | B               | B        | B          |    |
| No.161          | 実施例 | 4.47      | 単結晶    | 16 | 0.49   | 29 | 0.41   | ○        | ○              | 97.4           | 199      | B               | B        | C          |    |
| No.162          | 比較例 | 4.11      | 多結晶    | 0  | —      | 25 | 0.26   | ×        | ○              | 96.3           | 205      | D               | D        | C          |    |
| No.163          | 比較例 | 3.78      | 多結晶    | 17 | 0.35   | 0  | —      | ○        | ×              | 96.7           | 211      | D               | D        | C          |    |
| No.164          | 比較例 | 4.52      | 多結晶    | 0  | —      | 0  | —      | ×        | ×              | 94.7           | 235      | D               | D        | E          |    |
| No.165          | 比較例 | 3.88      | 多結晶    | 0  | —      | 12 | 0.12   | ×        | ○              | 95.2           | 221      | D               | D        | E          |    |

**【0397】**

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。

30

**【0398】**

**22. 焼結体(Zr-Ta系)の製造**

(サンプルNo.166~175)

40

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。

**【0399】**

## 【表25】

表25

|                 |     | 粉末冶金用金属粉末 |       |      |       |            |            |      |      |      |    |       | E1/E2 | E1+E2 | $(E1+E2)/Si$ | $(E1+E2)/C$ | 備考 |
|-----------------|-----|-----------|-------|------|-------|------------|------------|------|------|------|----|-------|-------|-------|--------------|-------------|----|
|                 |     | 合金組成      |       |      |       |            |            |      |      |      |    |       |       |       |              |             |    |
| サン<br>プル<br>No. | —   | Cr        | Ni    | Si   | C     | E1<br>(Zr) | E2<br>(Ta) | Mo   | Mn   | O    | Fe | —     | 質量%   | —     | —            | —           | —  |
| 質量%             |     |           |       |      |       |            |            |      |      |      |    |       |       |       |              |             |    |
| No.166          | 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.167          | 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.168          | 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.169          | 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.170          | 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.171          | 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.172          | 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.173          | 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.174          | 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.175          | 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        |             |    |

## 【0400】

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。

## 【0401】

## 23. 金属粉末(Zr-Ta系)の評価

## 23.1 結晶性の評価

表25に示す各サンプルNo.の粉末冶金用金属粉末の粒子20個の断面について、透過型電子顕微鏡により第1領域P1の結晶性を評価した。

## 【0402】

その結果、ほとんどの実施例に対応する粉末冶金用金属粉末では、いずれも粒子の個数の半分超について第1領域P1が単結晶で構成されていた。また、実施例に対応する粉末冶金用金属粉末の各粒子において、第1領域P1は50体積%以上を占めていた。

## 【0403】

一方、いくつかの比較例に対応する粉末冶金用金属粉末では、粒子の個数の半分超について第1領域P1が多結晶で構成されていた。

以上の評価結果を表26に示す。

## 【0404】

## 23.2 第2領域P2および第3領域P3の評価

表25に示す各サンプルNo.の粉末冶金用金属粉末の粒子の断面について、透過型電子顕微鏡により第2領域P2および第3領域P3を観察した。そして、第2領域P2および第3領域P3について、各個数および粒子の粒径に対する各領域の粒径の比率を求め、表26に示す。なお、第2領域P2および第3領域P3の個数や粒径ならびに粒子の粒径については、エネルギー分散型X線分析(EDS)のマッピング分析に基づいて特定した。また、粒径の比率については平均値を表26に記載している。

## 【0405】

## 24. 焼結体(Zr-Ta系)の評価

## 24.1 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

10

20

30

40

50

、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。

#### 【0406】

##### 24.2 ビッカース硬度の評価

表25に示す各サンプルNo.の焼結体について、JIS Z 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26に示す。

#### 【0407】

##### 24.3 引張強さ、0.2%耐力および伸びの評価

10

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。

#### 【0408】

そして、測定したこれらの物性値について、前述した表5、8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26に示す。

#### 【0409】

#### 【表26】

表26

20

|                 |     | 粉末冶金用金属粉末 |        |    |        |    |        | 焼結体の評価結果 |                |                |          |                 |          |            |    |
|-----------------|-----|-----------|--------|----|--------|----|--------|----------|----------------|----------------|----------|-----------------|----------|------------|----|
| サン<br>プル<br>No. | —   | 平均<br>粒径  | 第1領域P1 |    | 第2領域P2 |    | 第3領域P3 |          | 第2<br>領域<br>S2 | 第3<br>領域<br>S3 | 相対<br>密度 | ビッカ<br>ース<br>硬度 | 引張<br>強さ | 0.2%<br>耐力 | 伸び |
|                 |     |           | 結晶性    | 個数 | 粒径比    | 個数 | 粒径比    |          |                |                |          |                 |          |            |    |
|                 |     | μm        | —      | 個  | %      | 個  | %      | —        | —              | %              | —        | —               | —        | —          |    |
| No.166          | 実施例 | 4.12      | 単結晶    | 18 | 0.31   | 24 | 0.47   | ○        | ○              | 99.2           | 172      | A               | A        | A          |    |
| No.167          | 実施例 | 4.32      | 単結晶    | 11 | 0.25   | 21 | 0.24   | ○        | ○              | 99.3           | 167      | A               | A        | A          |    |
| No.168          | 実施例 | 5.74      | 単結晶    | 9  | 0.29   | 18 | 0.31   | ○        | ○              | 98.7           | 181      | A               | A        | B          |    |
| No.169          | 実施例 | 5.21      | 単結晶    | 6  | 0.36   | 13 | 0.28   | ○        | ○              | 98.5           | 185      | B               | B        | B          |    |
| No.170          | 実施例 | 4.32      | 単結晶    | 18 | 0.11   | 32 | 0.16   | ○        | ○              | 98.2           | 189      | B               | B        | B          |    |
| No.171          | 実施例 | 4.23      | 単結晶    | 25 | 0.45   | 16 | 0.42   | ○        | ○              | 97.5           | 197      | B               | B        | C          |    |
| No.172          | 比較例 | 3.88      | 多結晶    | 0  | —      | 18 | 0.36   | ×        | ○              | 96.2           | 199      | D               | D        | C          |    |
| No.173          | 比較例 | 4.22      | 多結晶    | 16 | 0.38   | 0  | —      | ○        | ×              | 96.2           | 199      | D               | D        | C          |    |
| No.174          | 比較例 | 4.11      | 多結晶    | 0  | —      | 0  | —      | ×        | ×              | 94.8           | 211      | D               | D        | E          |    |
| No.175          | 比較例 | 3.89      | 多結晶    | 0  | —      | 15 | 0.16   | ×        | ○              | 95.1           | 205      | D               | D        | E          |    |

30

#### 【0410】

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

#### 【0411】

##### 25.焼結体(Zr-V系)の製造

(サンプルNo.176~185)

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。

#### 【0412】

## 【表27】

表27

|                 |     | 粉末冶金用金属粉末 |       |      |       |            |           |      |      |      |    |      |      | E1/E2 | E1+E2 | $(E1+E2)/Si$ | $(E1+E2)/C$ | 備考 |
|-----------------|-----|-----------|-------|------|-------|------------|-----------|------|------|------|----|------|------|-------|-------|--------------|-------------|----|
|                 |     | 合金組成      |       |      |       |            |           |      |      |      |    | —    | 質量%  | —     | —     | —            |             |    |
| サン<br>プル<br>No. | —   | Cr        | Ni    | Si   | C     | E1<br>(Zr) | E2<br>(V) | Mo   | Mn   | O    | Fe |      |      |       |       |              |             |    |
| 質量%             |     |           |       |      |       |            |           |      |      |      |    |      |      |       |       |              |             |    |
| No.176          | 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  |              |             |    |
| No.177          | 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.178          | 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.179          | 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.180          | 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.181          | 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.182          | 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.183          | 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.184          | 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.185          | 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 |              |             |    |

## 【0413】

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。

## 【0414】

## 26. 金属粉末(Zr-V系)の評価

## 26.1 結晶性の評価

表27に示す各サンプルNo.の粉末冶金用金属粉末の粒子20個の断面について、透過型電子顕微鏡により第1領域P1の結晶性を評価した。

## 【0415】

その結果、ほとんどの実施例に対応する粉末冶金用金属粉末では、いずれも粒子の個数の半分超について第1領域P1が単結晶で構成されていた。また、実施例に対応する粉末冶金用金属粉末の各粒子において、第1領域P1は50体積%以上を占めていた。

## 【0416】

一方、いくつかの比較例に対応する粉末冶金用金属粉末では、粒子の個数の半分超について第1領域P1が多結晶で構成されていた。

以上の評価結果を表28に示す。

## 【0417】

## 26.2 第2領域P2および第3領域P3の評価

表27に示す各サンプルNo.の粉末冶金用金属粉末の粒子の断面について、透過型電子顕微鏡により第2領域P2および第3領域P3を観察した。そして、第2領域P2および第3領域P3について、各個数および粒子の粒径に対する各領域の粒径の比率を求め、表28に示す。なお、第2領域P2および第3領域P3の個数や粒径ならびに粒子の粒径については、エネルギー分散型X線分析(EDS)のマッピング分析に基づいて特定した。また、粒径の比率については平均値を表28に記載している。

## 【0418】

## 27. 焼結体(Zr-V系)の評価

## 27.1 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

10

20

30

40

50

、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。

**【0419】**

**27.2 ビッカース硬度の評価**

表27に示す各サンプルNo.の焼結体について、JIS Z 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28に示す。

**【0420】**

**27.3 引張強さ、0.2%耐力および伸びの評価**

10

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。

**【0421】**

そして、測定したこれらの物性値について、前述した表5、8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28に示す。

**【0422】**

**【表28】**

表28

20

|                 |     | 粉末冶金用金属粉末 |        |    |        |    |        | 焼結体の評価結果 |                |                |          |                 |          |            |    |
|-----------------|-----|-----------|--------|----|--------|----|--------|----------|----------------|----------------|----------|-----------------|----------|------------|----|
| サン<br>プル<br>No. | —   | 平均<br>粒径  | 第1領域P1 |    | 第2領域P2 |    | 第3領域P3 |          | 第2<br>領域<br>S2 | 第3<br>領域<br>S3 | 相対<br>密度 | ビッカ<br>ース<br>硬度 | 引張<br>強さ | 0.2%<br>耐力 | 伸び |
|                 |     |           | 結晶性    | 個数 | 粒径比    | 個数 | 粒径比    | —        |                |                | %        | —               | —        | —          | —  |
|                 |     | μm        | —      | 個  | %      | 個  | %      | —        | —              | —              | %        | —               | —        | —          |    |
| No.176          | 実施例 | 4.15      | 単結晶    | 18 | 0.31   | 28 | 0.39   | ○        | ○              | 99.3           | 172      | A               | A        | A          |    |
| No.177          | 実施例 | 4.26      | 単結晶    | 12 | 0.27   | 18 | 0.28   | ○        | ○              | 98.9           | 167      | A               | A        | B          |    |
| No.178          | 実施例 | 5.74      | 単結晶    | 9  | 0.25   | 16 | 0.22   | ○        | ○              | 99.0           | 180      | A               | A        | B          |    |
| No.179          | 実施例 | 5.12      | 単結晶    | 5  | 0.38   | 12 | 0.28   | ○        | ○              | 99.1           | 178      | B               | B        | B          |    |
| No.180          | 実施例 | 3.86      | 単結晶    | 14 | 0.11   | 39 | 0.16   | ○        | ○              | 98.3           | 197      | B               | B        | B          |    |
| No.181          | 実施例 | 3.65      | 単結晶    | 28 | 0.45   | 15 | 0.34   | ○        | ○              | 97.5           | 202      | B               | B        | C          |    |
| No.182          | 比較例 | 4.05      | 多結晶    | 0  | —      | 17 | 0.39   | ×        | ○              | 96.2           | 209      | D               | D        | C          |    |
| No.183          | 比較例 | 4.13      | 多結晶    | 12 | 0.42   | 0  | —      | ○        | ×              | 96.5           | 208      | D               | D        | C          |    |
| No.184          | 比較例 | 4.05      | 多結晶    | 0  | —      | 0  | —      | ×        | ×              | 94.7           | 225      | D               | D        | E          |    |
| No.185          | 比較例 | 3.88      | 多結晶    | 0  | —      | 14 | 0.12   | ×        | ○              | 95.2           | 212      | D               | D        | E          |    |

**【0423】**

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

**【符号の説明】**

**【0424】**

1 粒子

10 焼結体

P1 第1領域P1

P2 第2領域P2

P3 第3領域P3

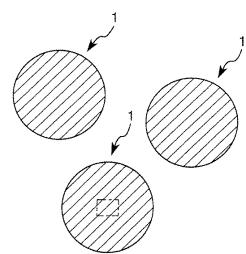
S1 第1領域S1

50

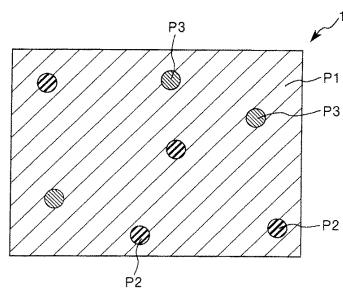
S 2  
S 3

第 2 領 域 S 2  
第 3 領 域 S 3

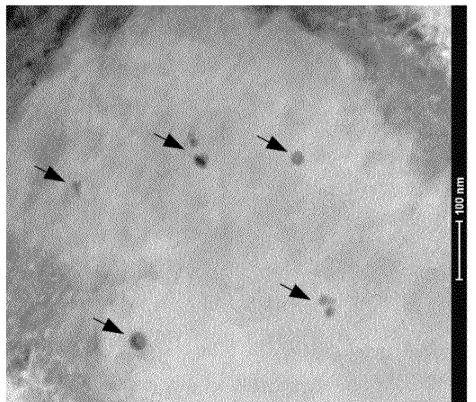
【図 1】



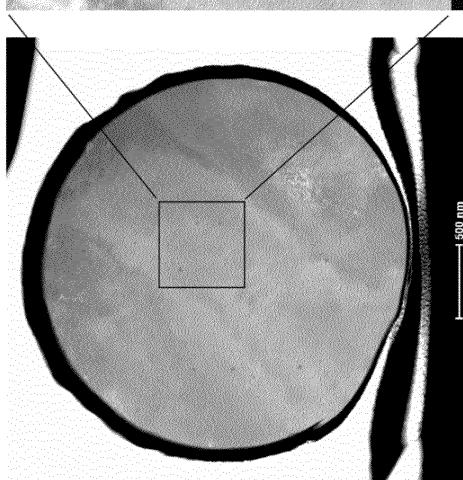
【図 2】



【図 3】

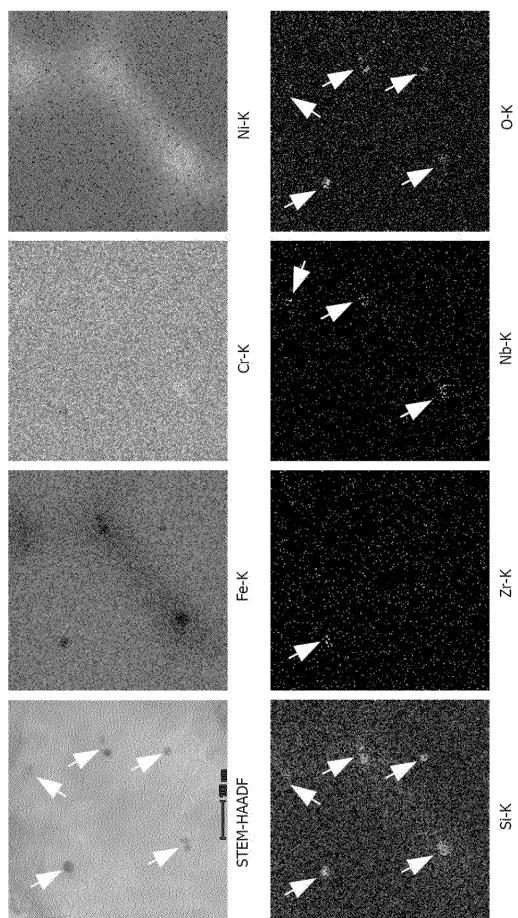


(b)

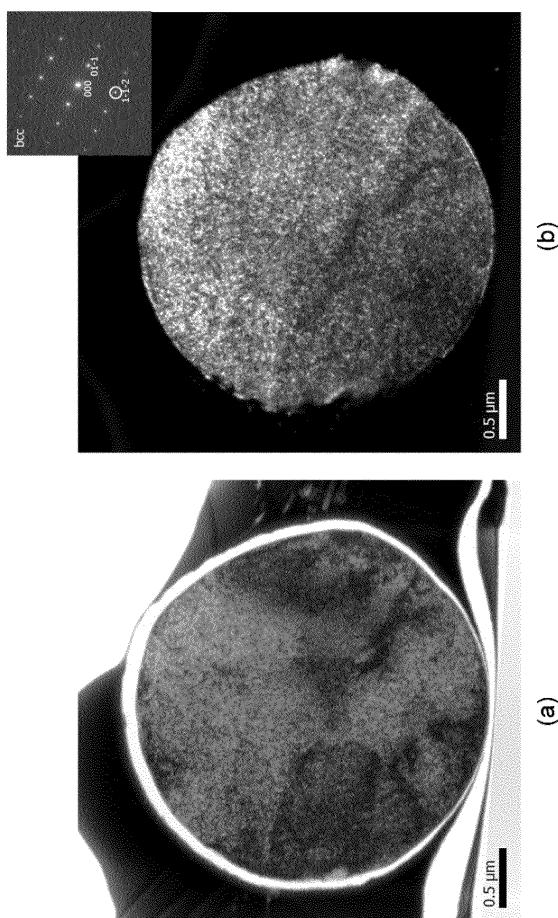


(a)

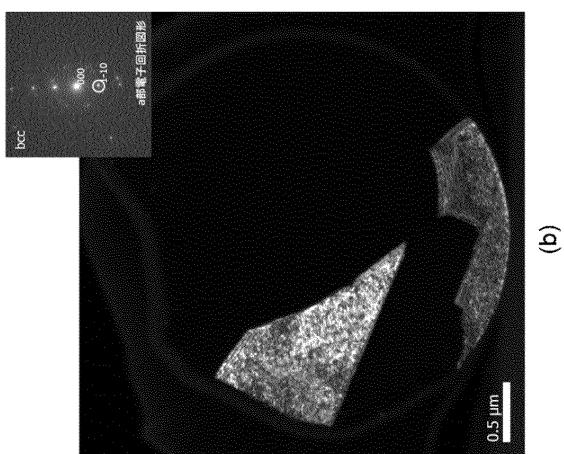
【図4】



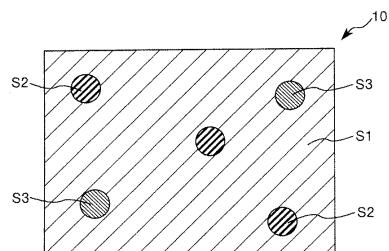
【図5】



【図6】

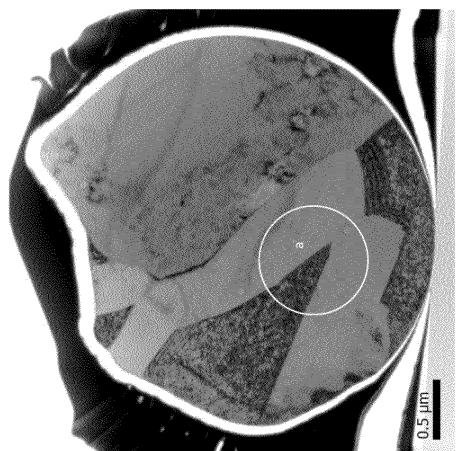


【図7】

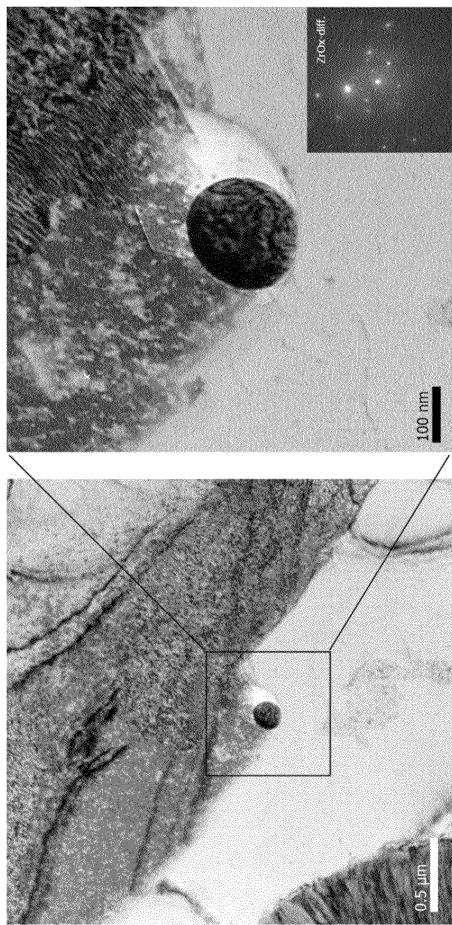


(b)

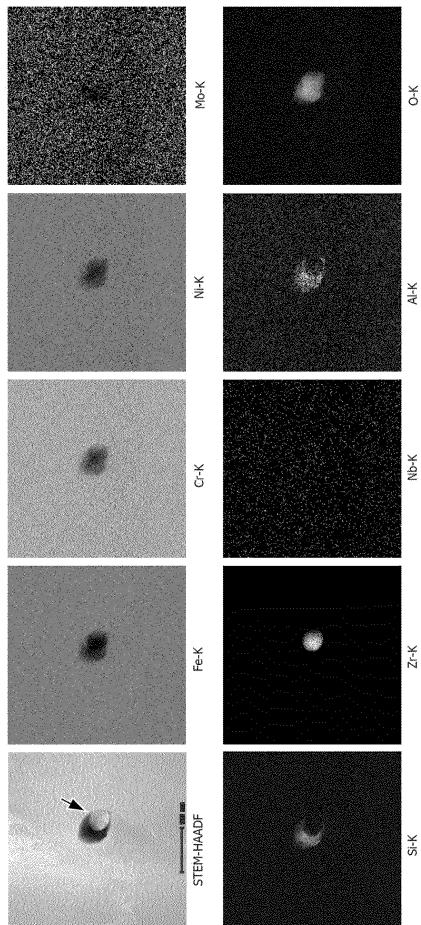
(a)



【図8】

(a)  
(b)

【図9】



---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2009-138259(JP,A)  
特開2010-150587(JP,A)  
特開2012-149293(JP,A)  
特開2003-027109(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

|        |                   |
|--------|-------------------|
| B 22 F | 1 / 0 0           |
| B 22 F | 3 / 0 2           |
| C 22 C | 1 / 0 4、3 3 / 0 2 |