

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6358246号  
(P6358246)

(45) 発行日 平成30年7月18日 (2018. 7. 18)

(24) 登録日 平成30年6月29日 (2018. 6. 29)

(51) Int. Cl.

F I

B 2 2 F 1/00 (2006. 01)

C 2 2 C 19/07 (2006. 01)

C 2 2 C 1/04 (2006. 01)

A 4 4 C 27/00 (2006. 01)

B 2 6 B 3/02 (2006. 01)

B 2 2 F 1/00 M

C 2 2 C 19/07 N

C 2 2 C 1/04 B

C 2 2 C 19/07 H

A 4 4 C 27/00

請求項の数 24 (全 57 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2015-255353 (P2015-255353)  
 (22) 出願日 平成27年12月25日 (2015. 12. 25)  
 (65) 公開番号 特開2016-130364 (P2016-130364A)  
 (43) 公開日 平成28年7月21日 (2016. 7. 21)  
 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2015-2084 (P2015-2084)  
 (32) 優先日 平成27年1月8日 (2015. 1. 8)  
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

早期審査対象出願

(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 田村 貴之  
 青森県八戸市大字河原木字海岸 4-4-4  
 エプソンアトミックス株式会社内  
 (72) 発明者 中村 英文  
 青森県八戸市大字河原木字海岸 4-4-4  
 エプソンアトミックス株式会社内

審査官 深草 祐一

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、焼結体および装飾品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

C o が主成分であり、

C r が 1 6 質量 % 以上 3 5 質量 % 以下の割合で含まれ、

S i が 0 . 3 質量 % 以上 2 . 0 質量 % 以下の割合で含まれ、

T i、V、Y、Z r、N b 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、N b、H f および T a 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 (ただし、前記第 1 元素が Y で前記第 2 元素が Z r の組み合わせを除く。) とき、

前記第 1 元素が 0 . 0 1 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 . 0 1 質量 % 以上 0 . 5 質量 % 以下の割合で含まれていることを特徴とする粉末冶金用金属粉末。

【請求項 2】

C o が主成分であり、

C r が 2 7 質量 % 以上 3 4 質量 % 以下の割合で含まれ、

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

T i、V、Y、Z r、N b 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、N b、H f および T a 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

10

20

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（ただし、前記第 1 元素が Y で前記第 2 元素が Z r の組み合わせを除く。）とき、

前記第 1 元素が 0 . 0 3 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 . 0 3 質量%以上 0 . 2 質量%以下の割合で含まれていることを特徴とする粉末冶金用金属粉末。

【請求項 3】

C o が主成分であり、

C r が 2 8 質量%以上 3 3 質量%以下の割合で含まれ、

S i が 0 . 6 質量%以上 0 . 9 質量%以下の割合で含まれ、

T i、V、Y、Z r、N b 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、N b、H f および T a 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（ただし、前記第 1 元素が Y で前記第 2 元素が Z r の組み合わせを除く。）とき、

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

前記第 2 元素が 0 . 0 5 質量%以上 0 . 1 質量%以下の割合で含まれていることを特徴とする粉末冶金用金属粉末。

【請求項 4】

さらに、M o が 3 質量%以上 1 2 質量%以下の割合で含まれている請求項 1 ないし 3 のいずれか 1 項に記載の粉末冶金用金属粉末。

【請求項 5】

さらに、M o が 4 質量%以上 1 1 質量%以下の割合で含まれている請求項 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】

さらに、M o が 5 質量%以上 9 質量%以下の割合で含まれている請求項 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 7】

さらに、N が 0 . 0 9 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 6 のいずれか 1 項に記載の粉末冶金用金属粉末。

【請求項 8】

さらに、N が 0 . 1 2 質量%以上 0 . 4 質量%以下の割合で含まれている請求項 1 ないし 6 のいずれか 1 項に記載の粉末冶金用金属粉末。

【請求項 9】

さらに、N が 0 . 1 4 質量%以上 0 . 2 5 質量%以下の割合で含まれている請求項 1 ないし 6 のいずれか 1 項に記載の粉末冶金用金属粉末。

【請求項 10】

さらに、N が 0 . 1 5 質量%以上 0 . 2 2 質量%以下の割合で含まれている請求項 1 ないし 6 のいずれか 1 項に記載の粉末冶金用金属粉末。

【請求項 11】

前記第 2 元素の含有率 E 2 を前記第 2 元素の原子量で除した値を X 2 とし、前記第 1 元素の含有率 E 1 を前記第 1 元素の原子量で除した値を X 1 としたとき、 $X 1 / X 2$  は、0 . 3 以上 3 以下である請求項 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。

【請求項 12】

前記第 2 元素の含有率 E 2 を前記第 2 元素の原子量で除した値を X 2 とし、前記第 1 元素の含有率 E 1 を前記第 1 元素の原子量で除した値を X 1 としたとき、 $X 1 / X 2$  は、0 . 5 以上 2 以下である請求項 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。

【請求項 13】

前記第 2 元素の含有率 E 2 を前記第 2 元素の原子量で除した値を X 2 とし、前記第 1 元素の含有率 E 1 を前記第 1 元素の原子量で除した値を X 1 としたとき、 $X 1 / X 2$  は、0 . 7 5 以上 1 . 3 以下である請求項 1 ないし 10 のいずれか 1 項に記載の粉末冶金用金属

10

20

30

40

50

粉末。

【請求項 1 4】

前記第 1 元素の含有率と前記第 2 元素の含有率の合計が 0.05 質量%以上 0.6 質量%以下である請求項 1 ないし 1 3 のいずれか 1 項に記載の粉末冶金用金属粉末。

【請求項 1 5】

前記第 1 元素の含有率と前記第 2 元素の含有率の合計が 0.1 質量%以上 0.48 質量%以下である請求項 1 ないし 1 3 のいずれか 1 項に記載の粉末冶金用金属粉末。

【請求項 1 6】

前記第 1 元素の含有率と前記第 2 元素の含有率の合計が 0.12 質量%以上 0.24 質量%以下である請求項 1 ないし 1 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 1 7】

平均粒径が 0.5 μm 以上 30 μm 以下である請求項 1 ないし 1 6 のいずれか 1 項に記載の粉末冶金用金属粉末。

【請求項 1 8】

請求項 1 ないし 1 7 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 9】

請求項 1 ないし 1 7 のいずれか 1 項に記載の粉末冶金用金属粉末を含むことを特徴とする造粒粉末。

【請求項 2 0】

20

C o が主成分であり、

C r が 16 質量%以上 35 質量%以下の割合で含まれ、

S i が 0.3 質量%以上 2.0 質量%以下の割合で含まれ、

T i、V、Y、Z r、N b 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、N b、H f および T a 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(ただし、前記第 1 元素が Y で前記第 2 元素が Z r の組み合わせを除く。)とき、

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

前記第 2 元素が 0.01 質量%以上 0.5 質量%以下の割合で含まれていることを特徴とする焼結体。

30

【請求項 2 1】

請求項 2 0 に記載の焼結体で構成されている部位を含むことを特徴とする装飾品。

【請求項 2 2】

当該装飾品は、時計用外装部品である請求項 2 1 に記載の装飾品。

【請求項 2 3】

当該装飾品は、装身具である請求項 2 1 に記載の装飾品。

【請求項 2 4】

当該装飾品は、食器である請求項 2 1 に記載の装飾品。

【発明の詳細な説明】

40

【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、焼結体および装飾品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。

50

## 【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。このような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】

また、例えば、特許文献2には、C 0.03重量%以下、Ni 8~32重量%、Cr 12~32重量%、Mo 1~7重量%、残部がFeおよび不可避不純物からなるステンレス鋼粉100重量部と、平均粒径10~60 $\mu$ mのTiまたは/およびNbからなる粉の1種以上の0.1~5.5重量部と、からなることを特徴とする金属射出成形用組成物が開示されている。このような2種類の粉末を混合した組成物を用いることにより、焼結密度が高く、優れた耐食性を有する焼結体を得られる。

10

## 【0005】

さらに、例えば、特許文献3には、C : 0.95~1.4質量%、Si : 1.0質量%以下、Mn : 1.0質量%以下、Cr : 16~18質量%、Nb : 0.02~3質量%を含み、残部がFeおよび不可避的不純物からなる組成であり、焼結後の密度が7.65~7.75 g/cm<sup>3</sup>であり、金属射出成形法により成形されてなることを特徴とするニードルバルブ用ニードルシールが開示されている。これにより、高密度のニードルシールが得られる。

## 【0006】

20

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。

## 【0007】

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。

## 【0008】

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。

30

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0009】

【特許文献1】特開2012-87416号公報

【特許文献2】特開平6-279913号公報

【特許文献3】特開2007-177675号公報

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0010】

本発明の目的は、高密度の焼結体を製造可能な粉末冶金用金属粉末、コンパウンドおよび造粒粉末、ならびに前記粉末冶金用金属粉末を用いて製造された高密度の焼結体および装飾品を提供することにある。

40

## 【課題を解決するための手段】

## 【0011】

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、Coが主成分であり、

Crが16質量%以上35質量%以下の割合で含まれ、

Siが0.3質量%以上2.0質量%以下の割合で含まれ、

Ti、V、Y、Zr、NbおよびHfからなる群から選択される1種の元素を第1元素とし、V、Zr、Nb、HfおよびTaからなる群から選択される1種の元素であって元

50

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（ただし、前記第 1 元素が Y で前記第 2 元素が Z r の組み合わせを除く。）とき、  
前記第 1 元素が 0 . 0 1 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 . 0 1 質量%以上 0 . 5 質量%以下の割合で含まれていることを特徴とする。

本発明の粉末冶金用金属粉末は、C o が主成分であり、  
C r が 2 7 質量%以上 3 4 質量%以下の割合で含まれ、  
S i が 0 . 5 質量%以上 1 . 0 質量%以下の割合で含まれ、  
T i、V、Y、Z r、N b 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、N b、H f および T a 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（ただし、前記第 1 元素が Y で前記第 2 元素が Z r の組み合わせを除く。）とき、  
前記第 1 元素が 0 . 0 3 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 . 0 3 質量%以上 0 . 2 質量%以下の割合で含まれていることを特徴とする。

本発明の粉末冶金用金属粉末は、C o が主成分であり、  
C r が 2 8 質量%以上 3 3 質量%以下の割合で含まれ、  
S i が 0 . 6 質量%以上 0 . 9 質量%以下の割合で含まれ、  
T i、V、Y、Z r、N b 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、N b、H f および T a 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（ただし、前記第 1 元素が Y で前記第 2 元素が Z r の組み合わせを除く。）とき、  
前記第 1 元素が 0 . 0 5 質量%以上 0 . 1 質量%以下の割合で含まれ、  
前記第 2 元素が 0 . 0 5 質量%以上 0 . 1 質量%以下の割合で含まれていることを特徴とする。

#### 【 0 0 1 2 】

これにより、合金組成の最適化が図られ、粉末冶金用金属粉末の焼結時の緻密化を促進することができる。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可能な粉末冶金用金属粉末が得られる。

#### 【 0 0 1 3 】

本発明の粉末冶金用金属粉末では、さらに、M o が 3 質量%以上 1 2 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、さらに、M o が 4 質量%以上 1 1 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、さらに、M o が 5 質量%以上 9 質量%以下の割合で含まれていることが好ましい。

これにより、焼結体の耐食性をより高めることができる。

#### 【 0 0 1 4 】

本発明の粉末冶金用金属粉末では、さらに、N が 0 . 0 9 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、さらに、N が 0 . 1 2 質量%以上 0 . 4 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、さらに、N が 0 . 1 4 質量%以上 0 . 2 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、さらに、N が 0 . 1 5 質量%以上 0 . 2 2 質量%以下の割合で含まれていることが好ましい。

これにより、焼結体の靱性および耐衝撃性をより高めることができる。

10

20

30

40

50

## 【0015】

本発明の粉末冶金用金属粉末では、前記第2元素の含有率E2を前記第2元素の原子量で除した値をX2とし、前記第1元素の含有率E1を前記第1元素の原子量で除した値をX1としたとき、 $X1/X2$ は、0.3以上3以下であることが好ましい。

本発明の粉末冶金用金属粉末では、前記第2元素の含有率E2を前記第2元素の原子量で除した値をX2とし、前記第1元素の含有率E1を前記第1元素の原子量で除した値をX1としたとき、 $X1/X2$ は、0.5以上2以下であることが好ましい。

本発明の粉末冶金用金属粉末では、前記第2元素の含有率E2を前記第2元素の原子量で除した値をX2とし、前記第1元素の含有率E1を前記第1元素の原子量で除した値をX1としたとき、 $X1/X2$ は、0.75以上1.3以下であることが好ましい。

10

## 【0016】

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

## 【0017】

本発明の粉末冶金用金属粉末では、前記第1元素の含有率と前記第2元素の含有率の合計が0.05質量%以上0.6質量%以下であることが好ましい。

本発明の粉末冶金用金属粉末では、前記第1元素の含有率と前記第2元素の含有率の合計が0.1質量%以上0.48質量%以下であることが好ましい。

20

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

これにより、製造される焼結体の高密度化が必要かつ十分なものとなる。

## 【0018】

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

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

## 【0020】

30

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。

## 【0021】

本発明の造粒粉末は、本発明の粉末冶金用金属粉末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造粒粉末が得られる。

## 【0022】

本発明の焼結体は、Coが主成分であり、

Crが16質量%以上35質量%以下の割合で含まれ、

Siが0.3質量%以上2.0質量%以下の割合で含まれ、

40

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

前記第1元素が0.01質量%以上0.5質量%以下の割合で含まれ、

前記第2元素が0.01質量%以上0.5質量%以下の割合で含まれていることを特徴とする。

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。

## 【0023】

50

本発明の装飾品は、本発明の焼結体で構成されている部位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、高密度の装飾品が得られる。

【0024】

本発明の装飾品は、時計用外装部品であることが好ましい。  
これにより、追加処理を施すことなく、高密度の時計用外装部品が得られる。

【0025】

本発明の装飾品は、装身具であることが好ましい。  
これにより、追加処理を施すことなく、高密度の装身具が得られる。

【0026】

本発明の装飾品は、食器であることが好ましい。  
これにより、追加処理を施すことなく、高密度の食器が得られる。

10

【図面の簡単な説明】

【0027】

【図1】本発明の装飾品の実施形態を適用した時計ケースを示す斜視図である。  
【図2】本発明の装飾品の実施形態を適用したベゼルを示す部分断面斜視図である。  
【図3】本発明の装飾品の実施形態を適用した指輪を示す斜視図である。  
【図4】本発明の装飾品の実施形態を適用したナイフを示す平面図である。  
【図5】ターボチャージャー用ノズルペーンを示す側面図（翼部を平面視したときの図）である。

【図6】図5に示すノズルペーンの平面図である。

20

【図7】図5に示すノズルペーンの背面図である。

【発明を実施するための形態】

【0028】

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、焼結体および装飾品について詳細に説明する。

【0029】

〔粉末冶金用金属粉末〕

まず、本発明の粉末冶金用金属粉末について説明する。

【0030】

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・焼結することにより、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（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。

30

【0031】

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。

【0032】

そこで、従来では、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もあった。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。

40

【0033】

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の条件について鋭意検討を重ねた。その結果、金属粉末を構成する合金の組成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。

【0034】

具体的には、本発明の粉末冶金用金属粉末は、Crが16質量%以上35質量%以下の割合で含まれ、Siが0.3質量%以上2.0質量%以下の割合で含まれ、後述する第1

50

元素が0.01質量%以上0.5質量%以下の割合で含まれ、後述する第2元素が0.01質量%以上0.5質量%以下の割合で含まれ、残部がC oおよびその他の元素で構成されている金属粉末である。このような金属粉末によれば、合金組成の最適化が図られた結果、焼結時の緻密化を特に高めることができる。その結果、追加処理を施すことなく、高密度の焼結体を製造することができる。

【0035】

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を得られることになる。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外力（荷重）が加わる用途にも幅広く適用可能なものとなる。

【0036】

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。

【0037】

以下、本発明の粉末冶金用金属粉末の合金組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」ということもある。

【0038】

(Cr)

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を得られる。このため、例えば得られた焼結体が皮膚と接触した場合でも金属イオンがより溶出し難くなるため、生体への適合性をより高めることができる。

【0039】

金属粉末におけるCrの含有率は、16質量%以上35質量%以下とされるが、好ましくは27質量%以上34質量%以下とされ、より好ましくは28質量%以上33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。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。

【0040】

(Mo)

本発明の粉末冶金用金属粉末は、必要に応じてMo（モリブデン）を含んでいてもよい。

【0041】

Moは、製造される焼結体の耐食性をより高めるように作用する元素である。すなわち、Moの添加によってCrの添加による耐食性をより強化することができる。これは、Moを添加することにより、Crの酸化物を主材料とする不動態被膜をより緻密化されるためであると考えられる。したがって、Moが添加された金属粉末を用いて製造された焼結体は、さらに金属イオンが溶出し難くなり、生体への適合性をさらに高めることができる。

【0042】

金属粉末におけるMoの含有率は、好ましくは3質量%以上12質量%以下とされ、より好ましくは4質量%以上11質量%以下とされ、さらに好ましくは5質量%以上9質量%以下とされる。Moの含有率が前記下限値を下回ると、CrやSiの含有量によっては、CrやSiに対するMoの量が相対的に多くなり過ぎて、含有元素のバランスが崩れるため、焼結体の機械的特性が低下するおそれがある。

【0043】

(Si)



Si (ケイ素) は、製造される焼結体の機械的特性を高めるように作用する元素である。Si の添加によって合金中には、Si の一部が酸化した酸化ケイ素が生成される。酸化ケイ素としては、 $\text{SiO}$ 、 $\text{SiO}_2$  等が挙げられる。このような酸化ケイ素は、金属粉末の焼結時において金属結晶が成長する際に、金属結晶が著しく肥大化するのを抑制する。このため、Si が添加された合金では、金属結晶の粒径が小さく抑えられることとなり、焼結体の機械的特性をより高めることができる。特に、Si 原子が置換型元素として Co 原子を置換することにより、結晶構造がやや歪み、ヤング率が高くなる。したがって、Si を添加することにより、優れた機械的特性、特に優れたヤング率を得ることができる。その結果、より高い耐変形性を有する焼結体を得られる。

#### 【0044】

10

金属粉末における Si の含有率は、0.3 質量% 以上 2.0 質量% 以下とされるが、0.5 質量% 以上 1.0 質量% 以下であるのが好ましく、0.6 質量% 以上 0.9 質量% 以下であるのがより好ましい。Si の含有率が前記下限値を下回ると、焼成条件によっては、酸化ケイ素の量が少なくなり過ぎるため、金属粉末の焼結時において金属結晶が肥大し易くなるおそれがある。一方、Si の含有率が前記上限値を上回ると、焼成条件によっては、酸化ケイ素の量が多くなり過ぎるため、酸化ケイ素が空間的に連続して分布する領域が生じ易くなる。この領域では、機械的特性が低下する可能性が高くなる。

#### 【0045】

また、Si のうちの一部は、前述したように酸化ケイ素の状態で存在していることが好ましいが、その存在量は、Si の全量に対して酸化ケイ素として含まれる Si の比率が 10 質量% 以上 90 質量% 以下であるのが好ましく、20 質量% 以上 80 質量% 以下であるのがより好ましく、30 質量% 以上 70 質量% 以下であるのがさらに好ましく、35 質量% 以上 65 質量% 以下であるのが特に好ましい。全 Si のうちの酸化ケイ素として含まれる Si の比率を前記範囲内に設定することで、焼結体には、上述したような機械的特性の向上といった効果がもたらされる一方、酸化ケイ素が一定量存在することにより、この焼結体の内部に含まれる Co、Cr、Mo といった遷移金属元素の酸化物量を十分に抑えることができる。これはすなわち、Si が、Co、Cr および Mo よりも酸化し易く、これらの遷移金属元素に結合している酸素を Si が奪うことによって還元反応を生じさせることが可能であるから、Si の全量が酸化ケイ素でないということは、遷移金属元素に対して十分な還元反応を生じさせたことに等しいと考えられるからである。したがって、Si のうちの酸化ケイ素として含まれる Si の比率が前記範囲内であることにより、焼結体では、上述したような高い機械的特性といった効果が、Co、Cr または Mo の酸化物によって阻害されることが抑制される。その結果、より信頼性の高い焼結体の実現が図られる。

20

30

#### 【0046】

加えて、一定量の酸化ケイ素は、焼結体の表面において、酸化クロムや酸化モリブデンとともに化学的に安定な被膜を形成することに寄与すると考えられる。このため、焼結体の表面には化学的安定性が付与され、焼結体の耐食性をより高めることにつながる。

#### 【0047】

また、Si のうちの酸化ケイ素として含まれる Si の比率を前記範囲内に設定することで、焼結体に対して適度な硬度が与えられることとなる。すなわち、酸化ケイ素でない Si が一定量存在することにより、Co、Cr および Mo のうちの少なくとも 1 種と Si とが硬質の金属間化合物を生成し、これが焼結体の硬度を高めると考えられる。焼結体の硬度が高くなることで、耐久性や耐摩耗性を高めることができる。

40

#### 【0048】

この金属間化合物としては、特に限定されないが、一例を挙げると、 $\text{CoSi}_2$ 、 $\text{Cr}_3\text{Si}$ 、 $\text{MoSi}_2$ 、 $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  等が挙げられる。

#### 【0049】

なお、金属間化合物の析出量を考慮すると、Mo の含有率に対する Si の含有率の割合 ( $\text{Si} / \text{Mo}$ ) は、質量比で 0.05 以上 0.2 以下であるのが好ましく、0.08 以上

50

0.15以下であるのがより好ましい。これにより、焼結体に対してより高い機械的特性（例えば硬度と靱性との良好なバランス）を付与することができる。

【0050】

また、酸化ケイ素は、いかなる位置に分布していてもよいが、粒界（金属結晶同士の界面）に偏析するように分布しているのが好ましい。酸化ケイ素がこのような位置に偏析していることで、金属結晶の肥大化がより確実に抑制されることとなり、より機械的特性に優れた焼結体を得られる。また、粒界に偏析した酸化ケイ素の析出物同士は、自ずと適度な距離を保つことになるため、焼結体中において酸化ケイ素の析出物をより均一に分散させることができる。その結果、酸化ケイ素が空間的に連続して分布する確率が低下することとなり、このような酸化ケイ素に基づく機械的特性の低下を避けることができる。

10

【0051】

また、偏析した酸化ケイ素の析出物については、定性分析の面分析により、その大きさや分布等を特定することができる。具体的には、電子線マイクロアナライザー（EPMA）によるSiの組成像において、Siが偏析している領域の平均径は0.1 μm以上10 μm以下であるのが好ましく、0.3 μm以上8 μm以下であるのがより好ましい。Siが偏析している領域の平均径が前記範囲内であれば、酸化ケイ素の析出物の大きさが前述したような各効果を奏するにあたって最適なものとなる。すなわち、Siが偏析している領域の平均径が前記下限値を下回ると、酸化ケイ素の析出物が十分な大きさに偏析しておらず、前記各効果が十分に得られないおそれがあり、一方、Siが偏析している領域の平均径が前記上限値を上回ると、焼結体の機械的特性が低下するおそれがある。

20

【0052】

なお、Siが偏析している領域の平均径は、Siの組成像において、Siが偏析している領域の面積と同じ面積を持つ円の直径（投影面積円相当径）の平均値として求めることができる。

【0053】

また、本発明の粉末冶金用金属粉末を用いて製造された焼結体は、主にCoで構成された第1相と、主にCo<sub>3</sub>Moで構成された第2相と、を含んでいる。このうち、第2相が含まれていることにより、前述したSiを含む金属間化合物と同様、焼結体に対して適度な硬度が付与される。一方、第2相が過剰に含まれている場合、それが著しく偏析し易くなり、機械的特性の低下を招くおそれがある。

30

【0054】

したがって、第1相と第2相は、上記の観点から適度な比率で含まれていることが好ましい。具体的には、焼結体について、CuK $\alpha$ 線を用いたX線回折法による結晶構造解析を行い、Coに起因するピークのうち最も高いピークの高さを1としたとき、Co<sub>3</sub>Moに起因するピークのうち最も高いピークの高さは0.01以上0.5以下であるのが好ましく、0.02以上0.4以下であるのがより好ましい。

【0055】

また、Coの前記ピークの高さを1としたときのCo<sub>3</sub>Moの前記ピークの高さの比率が前記下限値を下回ると、合金の組成によっては、焼結体中においてCoに対するCo<sub>3</sub>Moの比率が低下するので、硬度が低下するおそれがある。一方、Co<sub>3</sub>Moの前記ピークの高さの比率が前記上限値を上回ると、合金の組成によっては、Co<sub>3</sub>Moの存在量が過剰になり、Co<sub>3</sub>Moが著しく偏析し易くなって焼結体の機械的特性が低下するおそれがある。

40

なお、CuK $\alpha$ 線は、通常、エネルギーが8.048 keVの特性X線である。

【0056】

また、Coに起因するピークを同定するにあたっては、ICDD（The International Centre for Diffraction Data）カードのCoのデータベースに基づいて同定される。同様に、Co<sub>3</sub>Moに起因するピークを同定するにあたっては、ICDDカードのCo<sub>3</sub>Moのデータベースに基づいて同定される。

【0057】

50

また、焼結体においては、 $\text{Co}_3\text{Mo}$ の存在比率が0.01質量%以上10質量%以下であるのが好ましく、0.05質量%以上5質量%以下であるのがより好ましい。これにより、高い硬度と高い機械的特性（靱性等）とを両立させた焼結体を得られる。

【0058】

なお、これらの存在比率は、結晶構造解析の結果から $\text{Co}_3\text{Mo}$ の存在比率を定量化することにより求められる。

【0059】

ここで、デンドライト相は、樹枝状に成長した結晶組織のことであるが、このようなデンドライト相が多量に含まれると焼結体の機械的特性が低下する。したがって、デンドライト相の含有率を小さくすることは、焼結体の機械的特性を高めるにあたって有効である。具体的には、焼結体の断面を走査型電子顕微鏡で観察し、得られた観察像においてデンドライト相が占める面積率が20%以下であるのが好ましく、10%以下であるのがより好ましい。このような条件を満足する焼結体は、機械的特性において特に優れたものとなる。

【0060】

また、金属粉末は、各粒子の体積が非常に小さいため、熔融状態から製造される際、冷却速度が高く、冷却の均一性も高い。このため、このような金属粉末から製造された焼結体では、デンドライト相の生成が抑えられている。一方、鑄造や鍛造、圧延等の方法では、熔融金属を冷却する際、冷却すべき体積が大きくなるため、冷却速度が小さくなり、冷却の均一性も低くなる。その結果、このような方法で製造された焼結体には、比較的多くのデンドライト相が生成すると考えられる。

【0061】

なお、上述した面積率は、観察像の面積に対するデンドライト相が占める面積の割合として算出され、観察像の一辺は50 $\mu\text{m}$ 以上1000 $\mu\text{m}$ 以下程度に設定される。

【0062】

(N)

本発明の粉末冶金用金属粉末は、必要に応じてN（窒素）を含んでいてもよい。

【0063】

Nは、製造される焼結体の機械的特性を高めるように作用する元素である。Nはオーステナイト化元素であるので、焼結体の結晶構造のオーステナイト化を促進し、靱性を高めるように作用する。

【0064】

また、Nを含むことにより、焼結体ではデンドライト相の生成が抑えられ、デンドライト相の含有率が非常に小さくなる。このような観点からも、靱性を高めることができる。

【0065】

したがって、得られる焼結体は、適度な硬度を有するとともに、靱性が高く、かつ、デンドライト相の含有率が小さいものとなる。このため、かかる焼結体は、耐衝撃性等にも富んだものとなる。

【0066】

金属粉末におけるNの含有率は、0.09質量%以上0.5質量%以下であるのが好ましく、0.12質量%以上0.4質量%以下であるのがより好ましく、0.14質量%以上0.25質量%以下であるのがさらに好ましく、0.15質量%以上0.22質量%以下であるのが特に好ましい。Nの含有率が前記下限値を下回ると、合金の組成によっては、焼結体の結晶構造のオーステナイト化が不十分になり、焼結体の靱性が低下し易くなるおそれがある。これは、焼結体中に過度のhcp構造（相）が析出するためであると考えられる。一方、Nの含有率が前記上限値を上回ると、合金の組成によっては、各種の窒化物が多量に生成されるとともに、焼結し難い組成になるおそれがある。このため、焼結体の焼結密度が低下し、耐食性や機械的特性が低下するおそれがある。生成される窒化物としては、例えば $\text{Cr}_2\text{N}$ 等が挙げられる。

【0067】

とりわけ0.15質量%以上0.22質量%以下の範囲内では、オーステナイト相が特に支配的となり、硬度の低下に伴って靱性の顕著な向上が認められる。このような含有率でNを含む金属粉末を用いて製造された焼結体を、CrK線を用いたX線回折法による結晶構造解析に供すると、オーステナイト相に起因する主ピークが非常に強く認められる一方、hcp構造に起因するピークおよびその他のピークは、いずれも主ピークの高さの5%以下になっている。このことからオーステナイト相が支配的であることが分かる。

【0068】

また、Siの含有率に対するNの含有率の割合( $N/Si$ )は、質量比で0.1以上0.8以下であるのが好ましく、0.2以上0.6以下であるのがより好ましい。これにより、焼結体における高い機械的特性と高い耐食性とを両立させることができる。すなわち、Siが適量添加されることにより、適量の酸化ケイ素が生成され、Co、CrおよびMoの酸化物量が減少するため、前述したように機械的特性が高くなるとともに、表面における耐食性がより高くなる。その一方、Siの添加量が多過ぎると、酸化ケイ素の生成量が多くなり過ぎるため、焼結体の機械的特性が低下するおそれがある。そこで、前記範囲内の割合でNが添加されると、Siを添加したことによる高い耐食性と、Nを添加したことによる上述した効果を、それぞれ互いに相殺することなく発揮させることができるので、高い耐食性と高い機械的特性とを両立させることができる。これは、SiとCo等の金属元素とが置換型固溶体を生成するのに対し、NとCo等の金属元素とは侵入型固溶体を生成するため、互いに共存し得るからであると考えられる。しかも、Siが固溶したことによる結晶構造の歪みが、Nが固溶することによって抑えられることも起因していると考えられ、これによって機械的特性の低下が防止されることが考えられる。

【0069】

また、Siが添加されると、上述したように結晶構造に歪みが生じるが、この状態では熱膨張および熱収縮の挙動にヒステリシスが生じ易くなる。熱膨張および熱収縮の挙動に大きなヒステリシスがあると、経時的に焼結体の熱的特性が変化してしまうおそれがある。

【0070】

これに対し、前述した割合でNが添加されていることにより、Nが結晶構造中に侵入して固溶するため、結晶構造の歪みが抑制される。その結果、熱膨張および熱収縮の挙動におけるヒステリシスが抑えられ、焼結体の熱的特性の安定化を図ることができる。

【0071】

以上のことから、SiとNとが適度に添加されることによって、焼結体の機械的特性の安定化および熱的特性の安定化をそれぞれ図ることができる。

【0072】

なお、Siの含有率に対するNの含有率の割合が前記下限値を下回ると、合金の組成によっては、結晶構造の歪みを十分に抑制することができず、靱性等が低下するおそれがある。一方、前記上限値を上回ると、合金の組成によっては、焼結し難い組成になり、焼結体の焼結密度が低下し、機械的特性も低下するおそれがある。

【0073】

(C)

本発明の粉末冶金用金属粉末は、必要に応じてC(炭素)を含んでいてもよい。

【0074】

Cは、製造される焼結体の機械的特性を高めるように作用する元素である。Cの添加によって焼結体の硬度や引張強さがより高められる。また、このCが第1元素や第2元素と結合して炭化物を生成することによっても、焼結体の機械的特性の向上が図られる。

【0075】

金属粉末におけるCの含有率は、1.5質量%以下であるのが好ましく、0.7質量%以下であるのがより好ましい。Cの含有率が前記上限値を上回ると、合金の組成によっては、焼結体の脆性が大きくなり、機械的特性が低下するおそれがある。

【0076】

また、添加量の下限値は特に設定されないが、上述した効果が十分に発揮されるためには、下限値が0.05質量%程度に設定されるのが好ましい。

【0077】

また、Cの含有率はSiの含有率の0.02倍以上0.5倍以下程度であるのが好ましく、0.05倍以上0.3倍以下程度であるのがより好ましい。Siに対するCの比率を前記範囲内に設定することにより、酸化ケイ素や炭化物が焼結体の硬度や機械的特性に及ぼす悪影響を最小限に抑えることができる。

【0078】

さらに、Nの含有率はCの含有率の0.3倍以上10倍以下程度であるのが好ましく、2倍以上8倍以下程度であるのがより好ましい。Cに対するNの比率を前記範囲内に設定することにより、焼結体の硬度と機械的特性とのバランスを最適化することができる。

10

【0079】

(第1元素および第2元素)

第1元素および第2元素は、成形体中のバインダーや金属粉末に含まれた酸素等と結合し、合金中に炭化物や酸化物(以下、まとめて「炭化物等」ともいう。)を析出させる。そして、この析出した炭化物等は、金属粉末が焼結するとき、結晶粒の著しい成長を阻害すると考えられる。その結果、前述したように、焼結体中に空孔が生じ難くなるとともに、結晶粒の肥大化が防止され、高密度でかつ機械的特性の高い焼結体を得られる。

【0080】

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。

20

【0081】

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

【0082】

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

30

【0083】

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。

40

【0084】

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

50

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。

【0085】

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。

【0086】

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。

【0087】

また、これらの元素のうち、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。

【0088】

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0.2質量%以下とされ、より好ましくは0.05質量%以上0.1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。

【0089】

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0.2質量%以下とされ、より好ましくは0.05質量%以上0.1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。

【0090】

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互い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、緻密な焼結体を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。

【0091】

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

【0092】

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元素として選択された元素の原子量および第2元素として選択された元素の原子量を考慮して設定されるのが好ましい。

【0093】

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指数X

10

20

30

40

50

1とし、第2元素の含有率 $E_2$ （質量％）を第2元素の原子量で除した値を指数 $X_2$ としたとき、指数 $X_2$ に対する指数 $X_1$ の比率 $X_1/X_2$ 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のタイミングと第2元素の炭化物等の析出のタイミングとのずれ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。また、第1元素の原子数と第2元素の原子数とのバランスが最適化されるため、第1元素によってもたらされる効果と第2元素によってもたらされる効果とが相乗的に発揮され、とりわけ高密度の焼結体を得ることができる。

10

【0094】

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、上述した比率 $X_1/X_2$ の範囲に基づき、含有率 $E_1$ （質量％）と含有率 $E_2$ （質量％）の比率 $E_1/E_2$ についても算出する。

【0095】

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

【0096】

20

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

【0097】

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

【0098】

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、 $E_1/E_2$ 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。

30

【0099】

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、 $E_1/E_2$ 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。

【0100】

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、 $E_1/E_2$ 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。

【0101】

40

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、 $E_1/E_2$ 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。

【0102】

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、 $E_1/E_2$ は0.15以上1.51以下であるのが好ましく、0.25以上1.01以下であるのがより好ましい。

【0103】

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、 $E_1/E_2$ は0.54以上5.38以下であ

50

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。

【0104】

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。

【0105】

また、第1元素の含有率E1と第2元素の含有率E2の合計(E1+E2)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。

10

【0106】

また、Siの含有率に対する第1元素の含有率と第2元素の含有率の合計の比率を(E1+E2)/Siとしたとき、(E1+E2)/Siは0.1以上0.7以下であるのが好ましく、0.15以上0.6以下であるのがより好ましく、0.2以上0.5以下であるのがさらに好ましい。(E1+E2)/Siを前記範囲内に設定することで、Siを添加した場合の靱性の低下等が、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、靱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。

【0107】

加えて、第1元素および第2元素が適量添加されることにより、焼結体中の結晶粒界において、第1元素の炭化物等および第2元素の炭化物等が「核」となり、酸化ケイ素の集積が起これと考えられる。酸化ケイ素が結晶粒界に集積することにより、結晶粒内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、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。

20

【0108】

さらには、析出した酸化ケイ素は、集積する過程において結晶粒界の三重点に移動し易いので、この点での結晶成長が抑制される(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を得られる。このような焼結体は、機械的特性が特に高いものとなる。

【0109】

また、集積した酸化ケイ素は、前述したように結晶粒界の三重点に位置し易く、そのため、粒状に成形される傾向にある。したがって、焼結体には、このような粒状をなし、酸化ケイ素の含有率が相対的に高い第1領域と、第1領域よりも酸化ケイ素の含有率が相対的に低い第2領域と、が形成され易くなる。第1領域が存在することで、前述したような、結晶内部の酸化物濃度の低下と、結晶粒の著しい成長の抑制とが図られる。

30

【0110】

なお、第1領域および第2領域について、それぞれ電子線マイクロアナライザー(EPMA)による定性定量分析を行うと、第1領域では、O(酸素)が主元素となっている一方、第2領域では、Co(コバルト)が主元素となる。前述したように、第1領域は、主に結晶粒界に存在する一方、第2領域は、主に結晶粒内に存在する。そこで、第1領域において、OおよびSiの2元素の含有率の和とCoの含有率とを比較すると、2元素の含有率の和はCoの含有率より多くなっている。一方、第2領域では、OおよびSiの2元素の含有率の和は、Coの含有率より圧倒的に小さい。これらのことから、第1領域では、SiおよびOの集積が図られていることがわかる。具体的には、第1領域では、Siの含有率とOの含有率との和は、Coの含有率の1.5倍以上10000倍以下になっているのが好ましい。また、第1領域におけるSiの含有率は、第2領域におけるSiの含有率の3倍以上10000倍以下になっているのが好ましい。

40

【0111】

さらに、組成比によって異なる場合もあるが、第1元素の含有率および第2元素の含有率の少なくとも一方は、第2領域における含有率よりも第1領域における含有率の方が大

50



きいという関係を満足する。このことから、第1領域において、前述した第1元素の炭化物等や第2元素の炭化物等が、酸化ケイ素が集積する際の核になっていることを示している。具体例としては、第1領域における第1元素の含有率は、第2領域における第1元素の含有率の3倍以上10000倍以下になっているのが好ましい。同様に、第1領域における第2元素の含有率は、第2領域における第2元素の含有率の3倍以上10000倍以下になっているのが好ましい。

#### 【0112】

なお、上述したような酸化ケイ素の集積は、焼結体の緻密化の原因の1つと考えられる。したがって、本発明により高密度化が図られた焼結体であっても、組成比によっては、酸化ケイ素が集積していない場合もあると考えられる。すなわち、組成比によっては、第1領域および第2領域が含まれていなくてもよい。

10

#### 【0113】

また、粒状をなす第1領域の直径は、焼結体全体におけるSi含有率に応じて異なるものの、0.5μm以上15μm以下程度とされ、好ましくは1μm以上10μm以下程度とされる。これにより、酸化ケイ素の集積に伴う焼結体の機械的特性の低下を抑えつつ、焼結体の高密度化を十分に促進させることができる。

#### 【0114】

なお、第1領域の直径は、焼結体の断面の電子顕微鏡写真において、濃淡から特定される第1領域の面積と同じ面積を持つ円の直径（円相当径）の平均値として求めることができる。平均値を求める際には10個以上の測定値が用いられる。

20

#### 【0115】

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靱性の低下と、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、引張強さや靱性といった機械的特性に優れた焼結体を製造可能な金属粉末が得られる。

#### 【0116】

（その他の元素）

30

本発明の粉末冶金用金属粉末は、上述した元素の他、必要に応じてFe、Ni、Mn、W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、不可避免的に含まれる場合もある。

#### 【0117】

Feは、製造される焼結体に高い機械的特性を付与する元素である。

金属粉末におけるFeの含有率は、特に限定されないが、0.01質量%以上25質量%以下であるのが好ましく、0.03質量%以上5質量%以下であるのがより好ましい。Feの含有率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得られる。

#### 【0118】

40

Niは、製造される焼結体に高い靱性を付与する元素である。

金属粉末におけるNiの含有率は、特に限定されないが、0.01質量%以上40質量%以下であるのが好ましく、0.02質量%以上37質量%以下であるのがより好ましい。Niの含有率を前記範囲内に設定することで、高密度で靱性に優れた焼結体を得られる。

#### 【0119】

Mnは、Siと同様、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。

#### 【0120】

金属粉末におけるMnの含有率は、特に限定されないが、0.05質量%以上1.5質

50

量%以下であるのが好ましく、0.1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、高密度で機械的特性に優れた焼結体を得られる。また、伸びの低減を抑えつつ、機械的強度を高めることができる。さらに、高温時（赤熱時）の脆性の増大を抑制することができる。

【0121】

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、かえって耐食性や機械的特性が低下するおそれがある。

【0122】

Wは、製造される焼結体の耐熱性を強化する元素である。

10

金属粉末におけるWの含有率は、特に限定されないが、1質量%以上20質量%以下であるのが好ましく、2質量%以上16質量%以下であるのがより好ましい。Wの含有率を前記範囲内に設定することで、製造される焼結体の密度の大幅な低下を招くことなく、焼結体の耐熱性をより強化することができる。

【0123】

Sは、製造される焼結体の被削性を高める元素である。

金属粉末における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。

20

【0124】

この他、本発明の粉末冶金用金属粉末には、B、Se、Te、Pd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、不可避免的に含まれる場合もある。

【0125】

さらに、本発明の粉末冶金用金属粉末には、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、具体的には、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、各々の元素がCo、Cr、Si、第1元素および第2元素の各含有量よりも少なくなるように設定されているのが好ましい。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。

30

【0126】

一方、O（酸素）も、意図的に添加されたり不可避免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を得られる。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。

40

【0127】

Coは、本発明の粉末冶金用金属粉末を構成する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。Coの含有率は、特に限定されないが、50質量%以上であるのが好ましく、55質量%以上67.5質量%以下であるのがより好ましい。

【0128】

また、粉末冶金用金属粉末の組成比は、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

50

鉄及び鋼 - I C P 発光分光分析法、J I S G 1 2 5 3 ( 2 0 0 2 ) に規定された鉄及び鋼 - スパーク放電発光分光分析法、J I S G 1 2 5 6 ( 1 9 9 7 ) に規定された鉄及び鋼 - 蛍光 X 線分析法、J I S G 1 2 1 1 ~ G 1 2 3 7 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 S P E C T R O 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 : S P E C T R O L A B、タイプ : L A V M B 0 8 A ) や、( 株 ) リガク製 I C P 装置 ( C I R O S 1 2 0 型 ) が挙げられる。

#### 【 0 1 2 9 】

なお、J I S G 1 2 1 1 ~ G 1 2 3 7 は、下記の通りである。

J I S G 1 2 1 1 ( 2 0 1 1 )	鉄及び鋼 - 炭素定量方法	10
J I S G 1 2 1 2 ( 1 9 9 7 )	鉄及び鋼 - けい素定量方法	
J I S G 1 2 1 3 ( 2 0 0 1 )	鉄及び鋼中のマンガン定量方法	
J I S G 1 2 1 4 ( 1 9 9 8 )	鉄及び鋼 - リン定量方法	
J I S G 1 2 1 5 ( 2 0 1 0 )	鉄及び鋼 - 硫黄定量方法	
J I S G 1 2 1 6 ( 1 9 9 7 )	鉄及び鋼 - ニッケル定量方法	
J I S G 1 2 1 7 ( 2 0 0 5 )	鉄及び鋼 - クロム定量方法	
J I S G 1 2 1 8 ( 1 9 9 9 )	鉄及び鋼 - モリブデン定量方法	
J I S G 1 2 1 9 ( 1 9 9 7 )	鉄及び鋼 - 銅定量方法	
J I S G 1 2 2 0 ( 1 9 9 4 )	鉄及び鋼 - タングステン定量方法	
J I S G 1 2 2 1 ( 1 9 9 8 )	鉄及び鋼 - バナジウム定量方法	20
J I S G 1 2 2 2 ( 1 9 9 9 )	鉄及び鋼 - コバルト定量方法	
J I S G 1 2 2 3 ( 1 9 9 7 )	鉄及び鋼 - チタン定量方法	
J I S G 1 2 2 4 ( 2 0 0 1 )	鉄及び鋼中のアルミニウム定量方法	
J I S G 1 2 2 5 ( 2 0 0 6 )	鉄及び鋼 - ひ素定量方法	
J I S G 1 2 2 6 ( 1 9 9 4 )	鉄及び鋼 - すず定量方法	
J I S G 1 2 2 7 ( 1 9 9 9 )	鉄及び鋼中のほう素定量方法	
J I S G 1 2 2 8 ( 2 0 0 6 )	鉄及び鋼 - 窒素定量方法	
J I S G 1 2 2 9 ( 1 9 9 4 )	鋼 - 鉛定量方法	
J I S G 1 2 3 2 ( 1 9 8 0 )	鋼中のジルコニウム定量方法	
J I S G 1 2 3 3 ( 1 9 9 4 )	鋼 - セレン定量方法	30
J I S G 1 2 3 4 ( 1 9 8 1 )	鋼中のテルル定量方法	
J I S G 1 2 3 5 ( 1 9 8 1 )	鉄及び鋼中のアンチモン定量方法	
J I S G 1 2 3 6 ( 1 9 9 2 )	鋼中のタンタル定量方法	
J I S G 1 2 3 7 ( 1 9 9 7 )	鉄及び鋼 - ニオブ定量方法	

#### 【 0 1 3 0 】

また、C ( 炭素 ) および S ( 硫黄 ) の特定に際しては、特に、J I S G 1 2 1 1 ( 2 0 1 1 ) 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、L E C O 社製炭素・硫黄分析装置、C S - 2 0 0 が挙げられる。

#### 【 0 1 3 1 】

さらに、N ( 窒素 ) および O ( 酸素 ) の特定に際しては、特に、J I S G 1 2 2 8 ( 2 0 0 6 ) に規定された鉄および鋼の窒素定量方法、J I S Z 2 6 1 3 ( 2 0 0 6 ) 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、L E C O 社製酸素・窒素分析装置、T C - 3 0 0 / E F - 3 0 0 が挙げられる。

#### 【 0 1 3 2 】

また、本発明の粉末冶金用金属粉末の平均粒径は、0 . 5  $\mu$  m 以上 3 0  $\mu$  m 以下であるのが好ましく、1  $\mu$  m 以上 2 0  $\mu$  m 以下であるのがより好ましく、2  $\mu$  m 以上 1 0  $\mu$  m 以下であるのがさらに好ましい。このような粒径の粉末冶金用金属粉末を用いることにより、焼結体中に残存する空孔が極めて少なくなるため、特に高密度で機械的特性に優れた焼結体を製造することができる。

#### 【 0 1 3 3 】

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。

【0134】

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、成形し難い形状を成形する際に成形性が低下し、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。

【0135】

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

【0136】

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いう。

【0137】

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

【0138】

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。

【0139】

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

【0140】

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。

【0141】

また、本発明の粉末冶金用金属粉末は、例えば、JIS T 6115(2013)に規定されているコバルトクロム合金の化学成分を含んでいるのが好ましい。

40

【0142】

なお、上記「化学成分」とは、JIS T 6115(2013)に規定されている化学成分のことを指す。具体的には、例えば、JIS T 6115(2013)の4.3に規定された含有量(単位:質量%)で含まれた元素の組み合わせのことを指す。

【0143】

[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。

【0144】

50

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。

【 0 1 4 5 】

[ A ] 組成物調製工程

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

【 0 1 4 6 】

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。

【 0 1 4 7 】

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。

【 0 1 4 8 】

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。

【 0 1 4 9 】

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  $7.5 \text{ MPa}$  以上  $120 \text{ MPa}$  以下（ $750 \text{ kgf/cm}^2$  以上  $1200 \text{ kgf/cm}^2$  以下）程度とされ、より好ましくは、 $90 \text{ MPa}$  以上  $120 \text{ MPa}$  以下（ $900 \text{ kgf/cm}^2$  以上  $1200 \text{ kgf/cm}^2$  以下）程度とされる。

【 0 1 5 0 】

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。

【 0 1 5 1 】

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、 $10^\circ$  以上  $40^\circ$  以下程度であるのが好ましく、 $15^\circ$  以上  $35^\circ$  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。

【 0 1 5 2 】

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。

【 0 1 5 3 】

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る。

【 0 1 5 4 】

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、分級を行ってもよい。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。

## 【0155】

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。

## 【0156】

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る。また、これにより、成形体と脱脂体との大きさの差、いわゆる収縮率を最適化して、最終的に得られる焼結体の寸法精度の低下を防止することができる。すなわち、高密度でかつ寸法精度の高い焼結体を得ることができる。

## 【0157】

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。

## 【0158】

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。

## 【0159】

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。

## 【0160】

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。

## 【0161】

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。

## 【0162】

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。

## 【0163】

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。

## 【0164】

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。

## 【0165】

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

## 【0166】

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。

## 【0167】

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

## 【0168】

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。

## 【0169】

造粒粉末の平均粒径は、特に限定されないが、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $200\text{ }\mu\text{m}$ 以下程度であるのが好ましく、 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下程度であるのがより好ましく、 $25\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $60\text{ }\mu\text{m}$ 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

## 【0170】

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。

## 【0171】

## 〔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。

## 【0172】

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

## 【0173】

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

## 【0174】

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50MPa以上500MPa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。

【0175】

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50MPa以上500MPa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。

【0176】

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に、バインダーが一様に分布した状態となる。

【0177】

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。

【0178】

[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。

【0179】

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。

【0180】

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。

【0181】

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。

【0182】

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。

【0183】

一方、バインダーを分解するガスとしては、例えば、オゾンガス等が挙げられる。

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

【0184】

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 low、かつ比較的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。

【0185】

[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。

【0186】

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

【0187】

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1450 以下程度とされる。また、好ましくは1050 以上1350 以下程度とされる。

【0188】

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。

【0189】

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ようにしてもよい。

【0190】

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。

【0191】

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易く、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。

【0192】

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。

【0193】

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。

【0194】

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。

【0195】

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。

【0196】

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。

【0197】

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。

【0198】

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

10

20

30

40

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、一例として、表面のビッカース硬度が300以上780以下になることが期待される。また、好ましくは340以上600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、耐摩耗性と耐衝撃性とを併せ持つものとなるので、特に高い耐久性を有するものとなる。

【0199】

また、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。

【0200】

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、各種焼き鈍し処理等であってもよい。これらの追加処理は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。

10

【0201】

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。

【0202】

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。

20

【0203】

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。

【0204】

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

【0205】

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の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。

【0206】

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。

40

【0207】

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

【0208】

なお、このようにして製造された焼結体では、その表面近傍における空孔率が内部にお

50

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

#### 【0209】

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

#### 【0210】

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

#### 【0211】

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

#### 【0212】

##### 〔装飾品〕

本発明の焼結体は、例えば装飾品に適用可能である。本発明の装飾品の実施形態は、その少なくとも一部が前述した焼結体（本発明の焼結体の実施形態）で構成されている。

#### 【0213】

本発明の装飾品の実施形態は、例えば、時計ケース（胴、裏蓋、胴と裏蓋とが一体化されたワンピースケース等）、時計バンド（バンド中留、バンド・バングル着脱機構等を含む。）、ベゼル（例えば、回転ベゼル等）、りゅうず（例えば、ネジロック式りゅうず等）、ボタン、ガラス縁、ダイヤルリング、見切板、パッキン等の時計用外装部品、メガネ（例えば、メガネフレーム）、ネクタイピン、カフスボタン、指輪、ネックレス、ブレスレット、アンクレット、ブローチ、ペンダント、イヤリング、ピアス等の装身具、スプーン、フォーク、箸、ナイフ、バターナイフ、栓抜き等の食器、ライターまたはそのケース、ゴルフクラブのようなスポーツ用品、銘板、パネル、賞杯、その他ハウジング（例えば携帯電話、スマートフォン、タブレット端末、モバイル型コンピューター、音楽プレイヤー、カメラ、シェーバー等のハウジング）の各種機器部品、各種容器等に適用可能である。これらの物品はいずれも、人体の皮膚に接して使用される可能性がある物であり、かつ、優れた美的外観が必要であるとともに、汗や唾液のような体液、食品、洗剤、その他の薬品等に対する耐性も必要とされる。したがって、これらの物品に本発明の装飾品を適用することで、高密度化に起因する耐食性に優れた装飾品、すなわち長期にわたって優れた美的外観を維持し得るとともに、体液等に対して変質等を生じ難い装飾品を実現することができる。また、これらの装飾品は、高密度の焼結体に起因する優れた機械的特性を有するため、とりわけ耐食性や硬度が高くキズ付き難いものとなり、かかる観点からも長期にわたって優れた美的外観を維持することができる。

#### 【0214】

以下、本発明の装飾品の実施形態の例として、時計用外装部品、装身具および食器を挙げて説明する。

#### 【0215】

##### （時計用外装部品）

まず、本発明の装飾品の実施形態を適用した時計用外装部品について説明する。

#### 【0216】

図１は、本発明の装飾品の実施形態を適用した時計ケースを示す斜視図であり、図２は、本発明の装飾品の実施形態を適用したベゼルを示す部分断面斜視図である。

【０２１７】

図１に示す時計ケース１１は、ケース本体１１２と、ケース本体１１２から突出するように設けられ、時計バンドを取り付けるためのバンド取付部１１４と、を備えている。このような時計ケース１１は、図示しないガラス板や裏蓋とともに、容器を構築することができる。この容器内には、図示しないムーブメントや文字盤等が収納される。したがって、この容器は、ムーブメント等を外部環境から保護するとともに、時計の美的外観に大きな影響を及ぼす。

【０２１８】

図２に示すベゼル１２は、環状をなしており、時計ケースに装着され、必要に応じて時計ケースに対して回転可能になっている。時計ケースにベゼル１２が装着されると、ベゼル１２が時計ケースの外側に位置するため、ベゼル１２が時計の美的外観を左右することになる。

【０２１９】

また、このような時計ケース１１やベゼル１２は、人の腕等に触れた状態で使用されるため、長い期間にわたって汗に触れることになる。このため、時計ケース１１やベゼル１２の耐食性が低い場合には、汗によって錆の発生を招き、美的外観の悪化や機械的特性の低下等を引き起こすおそれがある。したがって、このような時計用外装部品の構成材料として前述した焼結体を用いることにより、耐食性に優れた時計用外装部品が得られる。また、このような時計ケース１１やベゼル１２は、高密度の焼結体に起因する優れた機械的特性を有するため、とりわけ耐食性や硬度が高くキズ付き難いものとなり、かかる観点からも長期にわたって優れた美的外観を維持することができる。

【０２２０】

（装身具）

次に、本発明の装飾品の実施形態を適用した装身具について説明する。

【０２２１】

図３は、本発明の装飾品の実施形態を適用した指輪を示す斜視図である。

図３に示す指輪２１は、リング本体２１２と、リング本体２１２に設けられた台座２１４と、台座２１４に取り付けられた宝石２１６と、を備えている。この指輪２１のうち、リング本体２１２および台座２１４は、前述した焼結体により一体的に構成されている。また、宝石２１６は、台座２１４が備えるかしめ爪２１８により固定されている。

【０２２２】

リング本体２１２および台座２１４は、人の指等に触れた状態で使用されるため、やはり長い期間にわたって汗に触れることになる。このため、リング本体２１２や台座２１４の耐食性が低い場合には、汗によって錆の発生を招き、美的外観の悪化や機械的特性の低下を引き起こすおそれがある。したがって、リング本体２１２および台座２１４の構成材料として前述した焼結体を用いることにより、耐食性に優れた装身具が得られる。また、このようなリング本体２１２や台座２１４は、高密度の焼結体に起因する優れた機械的特性を有するため、とりわけ耐食性や硬度が高くキズ付き難いものとなり、かかる観点からも長期にわたって優れた美的外観を維持することができる。

【０２２３】

（食器）

次に、本発明の装飾品の実施形態を適用した食器について説明する。

【０２２４】

図４は、本発明の装飾品の実施形態を適用したナイフを示す平面図である。

図４に示すナイフ３１は、把持部３１２と、把持部３１２から延出する刃部３１４と、を備えている。これらの把持部３１２および刃部３１４は、前述した焼結体により一体的に構成されている。また、把持部３１２は、人の手等に触れた状態で使用されるため、やはり長い期間にわたって汗に触れることになる。さらに、刃部３１４は、食品等に触れた

状態で使用されるため、酸等に触れることになる。このため、把持部 3 1 2 や刃部 3 1 4 の耐食性が低い場合には、汗や酸によって錆の発生を招き、美的外観の悪化や機械的特性の低下を引き起こすおそれがある。したがって、把持部 3 1 2 および刃部 3 1 4 の構成材料として前述した焼結体を用いることにより、耐食性に優れた食器が得られる。また、このようなナイフ 3 1 は、高密度の焼結体に起因する優れた機械的特性を有するため、とりわけ耐食性や硬度が高くキズ付き難いものとなり、かかる観点からも長期にわたって優れた美的外観を維持することができる。

#### 【 0 2 2 5 】

なお、以上説明したような時計用外装部品、装身具および食器の各形状は、一例に過ぎず、本発明の装飾品の実施形態は、図示した形状に限定されるものではない。例えば、時計用外装部品は、腕時計用の外装部品に限定されるものではなく、懐中時計用の外装部品にも適用可能である。

10

#### 【 0 2 2 6 】

##### [ 過給機用部品 ]

本発明の焼結体は、例えば過給機用部品に適用可能である。後述する過給機用部品は、その少なくとも一部が前述した焼結体（本発明の焼結体の実施形態）で構成されている。

#### 【 0 2 2 7 】

このような過給機用部品としては、例えば、ターボチャージャー用ノズルベーン、ターボチャージャー用タービンホイール、ウェストゲートバルブ、タービンハウジング等が挙げられる。これらの物品はいずれも、長期にわたって高温に曝されるとともに、他の部品との間で摺動するため、耐摩耗性が要求される。前述したように、本発明の焼結体は、高密度であるため、優れた機械的特性を有し、耐候性や硬度が高い。このため、長期にわたる耐久性に優れた過給機用部品が得られる。

20

#### 【 0 2 2 8 】

以下、過給機用部品の例として、ターボチャージャー用ノズルベーン（以下、省略して「ノズルベーン」ともいう。）について説明する。

#### 【 0 2 2 9 】

図 5 は、ターボチャージャー用ノズルベーンを示す側面図（翼部を平面視したときの図）であり、図 6 は、図 5 に示すノズルベーンの平面図であり、図 7 は、図 5 に示すノズルベーンの背面図である。

30

#### 【 0 2 3 0 】

図 5 に示すノズルベーン 4 1 は、軸部 4 1 1 および翼部 4 1 2 を有している。

軸部 4 1 1 は、その主要部の横断面形状が軸線 4 1 3 を中心軸とする円形をなしている。この軸部 4 1 1 は、その翼部 4 1 2 側（図 5 にて左側）の部分が図示しないノズルマウントに回動可能に支持され、翼部 4 1 2 とは反対側（図 5 にて右側）の部分が図示しないノズルプレートに固定される。

#### 【 0 2 3 1 】

そして、軸部 4 1 1 の一端面（図 5 にて右側の端面）には、センター穴 4 1 4 が形成されている。このセンター穴 4 1 4 は、その横断面形状が円形をなし、その中心が軸線 4 1 3 に一致するように形成されている。

40

#### 【 0 2 3 2 】

また、軸部 4 1 1 の一端側（図 5 にて右側）の外周面には、軸線 4 1 3 を介して互に対向する一对の平坦部 4 1 5（2 面カット部）が設けられている（図 7 参照）。

このような各平坦部 4 1 5 は、図示しないレバークラケットに形成された当て付け面に当て付けられた状態で用いられる。軸部 4 1 1 の軸線 4 1 3 まわりの回動角が規制され、ノズルベーン 4 1 の軸部 4 1 1 まわりの回動角を高精度に調整することができる。また、各平坦部 4 1 5 は、翼部 4 1 2 の突出方向（翼面）に対して角度にて傾斜するように形成されている（図 7 参照）。

#### 【 0 2 3 3 】

一方、軸部 4 1 1 の他端部（図 5 にて左側の端部）には、翼部 4 1 2 が設けられている

50

。すなわち、翼部 4 1 2 は、軸部 4 1 1 の一端部から突出するように設けられている。

また、軸部 4 1 1 の他端部には、軸部 4 1 1 の外側に突出するフランジ部 4 1 6 が形成されている。

【0234】

このような翼部 4 1 2 は、その平面視にて、図 5 に示すように、軸部 4 1 1 の軸線 4 1 3 に垂直な方向に延在する帯状をなしている。また、軸部 4 1 1 からの翼部 4 1 2 の突出長さは、一端側（図 5 にて下側）が他端側（図 5 にて上側）よりも長くなっている。

【0235】

また、翼部 4 1 2 の平面視での幅方向（図 5 にて左右方向）での両端部における縁部には、面取り 4 1 7、4 1 8 が施されている。

10

また、図 6、7 に示すように、翼部 4 1 2 は、その厚さ方向に若干湾曲している。また、翼部 4 1 2 は、その厚さが延在方向（突出方向）で各端へ向け漸減している。

【0236】

以上のようなノズルペーン 4 1 は、本発明の焼結体で構成されている。本発明の焼結体は高密度であるため、ノズルペーン 4 1 は優れた機械的特性を有し、耐摩耗性に優れたものとなる。その結果、長期にわたる耐久性に優れた過給機を実現することができる。

【0237】

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、焼結体および装飾品について、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。

20

【0238】

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、手術用器具、人工骨、人工歯、人工歯根、歯列矯正用部品のような医療機器の他、あらゆる構造部品に用いられる。

【実施例】

30

【0239】

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。

また、表 1 に示す粉末の組成は、誘導結合高周波プラズマ発光分析法（ICP分析法）により同定、定量した。なお、ICP分析には、（株）リガク製、ICP装置（CIRO S120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。

40

【0240】

[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。

【0241】

[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。

【0242】

<成形条件>

・材料温度：150

50

・射出圧力：11MPa (110kgf/cm<sup>2</sup>)

【0243】

[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。

【0244】

<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

【0245】

10

[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。

【0246】

<焼成条件>

- ・焼成温度：1300
- ・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

【0247】

（サンプルNo. 2～29）

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. 29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. 14～16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。

20

【0248】

<HIP処理条件>

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

【0249】

30

【表 1】

表1

		粉末冶金用金属粉末														
		合金組成										E1/E2	E1+E2	(E1+E2) /Si	Si/Mo	備考
サンプル No.	—	Cr	Mo	Si	N	C	E1 (Zr)	E2 (Nb)	Fe	O	Co					
		質量%										—	質量%	—	—	—
No.1	実施例	28.55	6.06	0.70	0.180	0.010	0.12	0.10	0.08	0.23	残部	1.20	0.22	0.31	0.12	
No.2	実施例	29.62	5.54	0.56	0.156	0.021	0.08	0.09	0.12	0.31	残部	0.89	0.17	0.30	0.10	
No.3	実施例	27.38	6.85	0.85	0.215	0.038	0.15	0.09	0.05	0.19	残部	1.67	0.24	0.28	0.12	
No.4	実施例	28.34	5.89	0.32	0.176	0.012	0.03	0.05	0.22	0.38	残部	0.60	0.08	0.25	0.05	
No.5	実施例	27.79	6.97	1.38	0.238	0.045	0.24	0.21	0.09	0.21	残部	1.14	0.45	0.33	0.20	
No.6	実施例	28.81	5.23	0.65	0.124	0.050	0.13	0.15	0.09	0.28	残部	0.87	0.28	0.43	0.12	
No.7	実施例	29.14	4.76	0.72	0.365	0.080	0.09	0.10	0.25	0.45	残部	0.90	0.19	0.26	0.15	
No.8	実施例	33.25	4.56	0.86	0.105	0.000	0.06	0.05	0.15	0.48	残部	1.20	0.11	0.13	0.19	
No.9	実施例	26.57	6.89	0.79	0.000	0.029	0.06	0.03	0.03	0.15	残部	2.00	0.09	0.11	0.11	
No.10	実施例	20.21	10.32	0.75	0.031	0.012	0.07	0.08	0.38	0.24	残部	0.88	0.15	0.20	0.07	Ni : 35.26 Mn : 0.09
No.11	実施例	19.34	0.00	0.67	0.036	0.090	0.10	0.11	0.46	0.46	残部	0.91	0.21	0.31	—	Ni : 10.12 Mn : 1.54 W : 15.12
No.12	実施例	29.41	0.00	0.74	0.025	0.223	0.15	0.11	0.95	0.51	残部	1.36	0.26	0.35	—	Ni : 9.78 W : 7.14
No.13	実施例	25.64	0.00	0.67	0.041	0.186	0.13	0.11	0.95	0.46	残部	1.18	0.24	0.36	—	Ni : 10.45 W : 6.79
No.14	実施例	28.46	6.12	0.68	0.221	0.014	0.15	0.12	0.05	0.28	残部	1.25	0.27	0.40	0.11	ガス
No.15	実施例	29.77	5.41	0.58	0.152	0.023	0.08	0.06	0.15	0.33	残部	1.33	0.14	0.24	0.11	ガス
No.16	実施例	27.46	6.94	0.86	0.208	0.034	0.07	0.05	0.08	0.19	残部	1.40	0.12	0.14	0.12	ガス
No.17	比較例	28.46	6.11	0.72	0.185	0.011	0.00	0.09	0.07	0.22	残部	0.00	0.09	0.13	0.12	
No.18	比較例	29.54	5.47	0.61	0.157	0.031	0.09	0.00	0.13	0.32	残部	—	0.09	0.15	0.11	
No.19	比較例	27.45	6.92	0.84	0.221	0.025	0.00	0.00	0.08	0.19	残部	—	0.00	0.00	0.12	
No.20	比較例	28.41	6.31	0.71	0.197	0.014	0.75	0.12	0.15	0.41	残部	6.25	0.87	1.23	0.11	
No.21	比較例	27.97	5.87	0.65	0.158	0.023	0.08	0.78	0.22	0.36	残部	0.10	0.86	1.32	0.11	
No.22	比較例	28.65	6.42	0.17	0.194	0.034	0.07	0.05	0.03	0.15	残部	1.40	0.12	0.71	0.03	
No.23	比較例	28.69	5.91	2.29	0.112	0.060	0.06	0.07	0.09	0.16	残部	0.86	0.13	0.06	0.39	
No.24	比較例	26.75	6.98	0.97	0.000	0.027	0.00	0.03	0.05	0.13	残部	—	0.03	0.03	—	
No.25	比較例	20.34	10.41	0.45	0.025	0.011	0.07	0.00	0.09	0.24	残部	—	0.07	0.16	—	Ni : 35.47 Mn : 0.11
No.26	比較例	19.36	0.00	0.78	0.035	0.087	0.08	0.00	0.12	0.27	残部	—	0.08	0.10	—	Ni : 10.23 Mn : 1.48 W : 14.82
No.27	比較例	29.54	0.00	0.72	0.023	0.215	0.15	0.00	0.89	0.42	残部	—	0.15	0.21	—	Ni : 9.65 W : 6.87
No.28	比較例	25.53	0.00	0.65	0.039	0.174	0.13	0.00	0.93	0.47	残部	—	0.13	0.20	—	Ni : 10.21 W : 6.64
No.29	比較例	28.46	6.11	0.72	0.185	0.011	0.00	0.09	0.07	0.22	残部	0.00	0.09	0.13	0.12	HIP処理

10

20

30

40

## 【 0 2 5 0 】

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

また、各焼結体には、微量の不純物が含まれていたが、表 1 への記載は省略した。

## 【 0 2 5 1 】

( サンプル No. 3 0 )

50



〔 1 〕まず、表 2 に示す組成の金属粉末を、サンプル N o . 1 の場合と同様、水アトマイズ法により製造した。

【 0 2 5 2 】

〔 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 1 0 0 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 5 0 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 5 0  $\mu$  m の造粒粉末を得た。

【 0 2 5 3 】

〔 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、2 0 m m 角の立方体形状とした。

10

【 0 2 5 4 】

< 成形条件 >

- ・材料温度：9 0
- ・成形圧力：6 0 0 M P a ( 6 t / c m <sup>2</sup> )

【 0 2 5 5 】

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

【 0 2 5 6 】

< 脱脂条件 >

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

20

【 0 2 5 7 】

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

【 0 2 5 8 】

< 焼成条件 >

- ・焼成温度：1 2 0 0
- ・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

【 0 2 5 9 】

〔 6 〕次に、得られた焼結体に対し、以下に示す条件で固溶化熱処理と析出硬化熱処理とを順次施した。

【 0 2 6 0 】

< 固溶化熱処理条件 >

- ・加熱温度：1 0 5 0
- ・加熱時間：1 0 分
- ・冷却方法：水冷

【 0 2 6 1 】

< 析出硬化熱処理条件 >

- ・加熱温度：4 8 0
- ・加熱時間：6 0 分
- ・冷却方法：空冷

40

【 0 2 6 2 】

（サンプル N o . 3 1 ~ 4 0 ）

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 N o . 3 0 の場合と同様にして焼結体を得た。なお、サンプル N o . 4 0 の焼結体については、焼成後、下記の条件で H I P 処理を施した。

【 0 2 6 3 】

50

## &lt; H I P 処理条件 &gt;

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

【 0 2 6 4 】

【 表 2 】

表2

		粉末冶金用金属粉末														
		合金組成										E1/E2	E1+E2	(E1+E2) /Si	Si/Mo	備考
サンプル No.	—	Cr	Mo	Si	N	C	E1 (Zr)	E2 (Nb)	Fe	O	Co					
		質量%										—	質量%	—	—	—
No.30	実施例	28.55	6.06	0.70	0.180	0.01	0.12	0.10	0.08	0.23	残部	1.20	0.22	0.31	0.12	圧粉
No.31	実施例	29.62	5.54	0.56	0.156	0.02	0.08	0.09	0.12	0.31	残部	0.89	0.17	0.30	0.10	圧粉
No.32	実施例	27.38	6.85	0.85	0.215	0.04	0.15	0.09	0.05	0.19	残部	1.67	0.24	0.28	0.12	圧粉
No.33	実施例	28.34	5.89	0.32	0.176	0.01	0.03	0.05	0.22	0.38	残部	0.60	0.08	0.25	0.05	圧粉
No.34	実施例	27.79	6.97	1.38	0.238	0.05	0.24	0.21	0.09	0.21	残部	1.14	0.45	0.33	0.20	圧粉
No.35	比較例	28.46	6.11	0.72	0.185	0.01	0.00	0.09	0.07	0.22	残部	0.00	0.09	0.13	0.12	圧粉
No.36	比較例	29.54	5.47	0.61	0.157	0.03	0.09	0.00	0.13	0.32	残部	—	0.09	0.15	0.11	圧粉
No.37	比較例	27.45	6.92	0.84	0.221	0.03	0.00	0.00	0.08	0.19	残部	—	0.00	0.00	0.12	圧粉
No.38	比較例	28.41	6.31	0.71	0.197	0.01	0.75	0.12	0.15	0.41	残部	6.25	0.87	1.23	0.11	圧粉
No.39	比較例	27.97	5.87	0.65	0.158	0.02	0.08	0.78	0.22	0.36	残部	0.10	0.86	1.32	0.11	圧粉
No.40	比較例	28.46	6.11	0.72	0.185	0.01	0.00	0.09	0.07	0.22	残部	0.00	0.09	0.13	0.12	HIP処理

【 0 2 6 5 】

なお、表 2 においては、各サンプル N o . の粉末冶金用金属粉末および焼結体のうち、本発明に相当するものを「実施例」とし、本発明に相当しないものを「比較例」としている。

また、各焼結体には、微量の不純物が含まれていたが、表 2 への記載は省略した。

【 0 2 6 6 】

## 2 . 焼結体 ( Z r - N b 系 ) の評価

## 2 . 1 相対密度の評価

表 1、2 に示す各サンプル N o . の焼結体について、J I S Z 2 5 0 1 ( 2 0 0 0 ) 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 3、4 に示す。

【 0 2 6 7 】

## 2 . 2 硬度の評価

表 1、2 に示す各サンプル N o . の焼結体について、J I S Z 2 2 4 4 ( 2 0 0 9 ) に規定されたピッカース硬さ試験の試験方法に準じて、ピッカース硬さを測定した。

そして、測定した硬さについて、以下の評価基準にしたがって評価した。

【 0 2 6 8 】

## &lt; ピッカース硬さの評価基準 &gt;

A : ピッカース硬さが 3 0 0 以上である

F : ピッカース硬さが 3 0 0 未満である

評価結果を表 3、4 に示す。

【 0 2 6 9 】

10

20

30

40

50

## 2.3 引張強さ、0.2%耐力および伸びの評価

表1、2に示す各サンプルNo.の焼結体について、JIS Z 2241(2011)に規定された金属材料引張試験方法に準じて、引張強さ、0.2%耐力および伸びを測定した。

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

### 【0270】

#### <引張強さの評価基準>

- A：焼結体の引張強さが695MPa以上である
- B：焼結体の引張強さが685MPa以上695MPa未満である
- C：焼結体の引張強さが675MPa以上685MPa未満である
- D：焼結体の引張強さが665MPa以上675MPa未満である
- E：焼結体の引張強さが655MPa以上665MPa未満である
- F：焼結体の引張強さが655MPa未満である

10

### 【0271】

#### <0.2%耐力の評価基準>

- A：焼結体の0.2%耐力が490MPa以上である
- B：焼結体の0.2%耐力が480MPa以上490MPa未満である
- C：焼結体の0.2%耐力が470MPa以上480MPa未満である
- D：焼結体の0.2%耐力が460MPa以上470MPa未満である
- E：焼結体の0.2%耐力が450MPa以上460MPa未満である
- F：焼結体の0.2%耐力が450MPa未満である

20

### 【0272】

#### <伸びの評価基準>

- A：焼結体の伸びが16%以上である
- B：焼結体の伸びが14%以上16%未満である
- C：焼結体の伸びが12%以上14%未満である
- D：焼結体の伸びが10%以上12%未満である
- E：焼結体の伸びが8%以上10%未満である
- F：焼結体の伸びが8%未満である

以上の評価結果を表3、4に示す。

30

### 【0273】

## 2.4 疲労強度の評価

表1、2に示す各サンプルNo.の焼結体について、疲労強度を測定した。

### 【0274】

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

そして、測定した疲労強度について、以下の評価基準にしたがって評価した。

### 【0275】

#### <疲労強度の評価基準>

- A：焼結体の疲労強度が430MPa以上である
- B：焼結体の疲労強度が410MPa以上430MPa未満である
- C：焼結体の疲労強度が390MPa以上410MPa未満である
- D：焼結体の疲労強度が370MPa以上390MPa未満である
- E：焼結体の疲労強度が350MPa以上370MPa未満である
- F：焼結体の疲労強度が350MPa未満である

以上の評価結果を表3、4に示す。

40

### 【0276】

【表 3】

表3

		金 属 粉 末	焼結体の評価結果					
サン プル No.	—	平均 粒径	相対 密度	ビッカース 硬度	引張 強さ	0.2% 耐力	伸び	疲労 強度
		μm	%	—	—	—	—	—
No.1	実施例	4.12	99.5	A	A	A	A	A
No.2	実施例	3.79	99.4	A	A	A	A	A
No.3	実施例	4.23	99.3	A	A	A	A	A
No.4	実施例	10.23	98.3	A	B	B	C	B
No.5	実施例	9.56	98.6	A	B	B	B	B
No.6	実施例	16.35	98.1	A	B	B	B	B
No.7	実施例	24.21	97.7	A	B	B	C	B
No.8	実施例	2.15	98.7	A	A	A	A	A
No.9	実施例	3.64	98.9	A	B	B	A	B
No.10	実施例	3.78	99.2	A	A	A	A	A
No.11	実施例	4.59	99.1	A	A	A	A	A
No.12	実施例	6.87	98.8	A	A	A	A	B
No.13	実施例	7.54	99.0	A	A	A	A	A
No.14	実施例	11.23	99.2	A	A	A	A	A
No.15	実施例	10.56	99.0	A	A	A	A	B
No.16	実施例	14.23	99.1	A	A	A	A	A
No.17	比較例	4.25	96.8	A	B	C	C	D
No.18	比較例	3.98	96.9	A	C	C	B	C
No.19	比較例	4.36	96.2	A	E	E	C	E
No.20	比較例	10.34	95.2	A	D	D	D	D
No.21	比較例	10.21	95.3	A	D	D	E	D
No.22	比較例	16.89	95.8	A	C	C	D	C
No.23	比較例	23.41	95.1	A	D	D	E	D
No.24	比較例	3.58	96.8	A	E	E	C	E
No.25	比較例	3.84	96.7	A	C	C	C	C
No.26	比較例	4.58	96.6	A	C	C	C	C
No.27	比較例	6.89	96.4	A	D	D	C	D
No.28	比較例	7.48	96.5	A	C	C	C	C
No.29	比較例	4.25	98.9	A	A	A	B	B

10

20

30

40

【表 4】

表4

		金属粉末	焼結体の評価結果					
サンプル No.	—	平均粒径	相対密度	ビッカース硬度	引張強さ	0.2% 耐力	伸び	疲労強度
		μm	%	—	—	—	—	—
No.30	実施例	4.12	99.3	A	A	A	A	A
No.31	実施例	3.79	99.2	A	A	A	A	A
No.32	実施例	4.23	99.1	A	A	A	A	A
No.33	実施例	10.23	98.2	A	B	B	B	B
No.34	実施例	9.56	98.5	A	B	B	B	B
No.35	比較例	4.25	96.7	A	B	C	C	D
No.36	比較例	3.98	96.8	A	D	D	B	D
No.37	比較例	4.36	96.2	A	E	E	C	E
No.38	比較例	10.34	94.9	A	D	D	D	D
No.39	比較例	10.21	94.8	A	D	D	E	D
No.40	比較例	4.25	98.9	A	A	A	B	B

10

20

## 【0278】

表 3、4 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。

## 【0279】

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。

30

## 【0280】

3. 焼結体（Hf - Nb 系）の製造  
（サンプル No. 41 ~ 69）

粉末冶金用金属粉末の組成等を表 5 に示すように変更した以外は、それぞれサンプル No. 1 の焼結体の製造方法と同様にして焼結体を得た。なお、サンプル No. 69 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。

## 【0281】

< HIP 処理条件 >

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

40

## 【0282】

【表 5】

表5

		粉末冶金用金属粉末														
		合金組成										E1/E2	E1+E2	(E1+E2) /Si	Si/Mo	備考
サンプル No.	—	Cr	Mo	Si	N	C	E1 (Hf)	E2 (Nb)	Fe	O	Co					
		質量%										—	質量%	—	—	—
No.41	実施例	28.48	6.15	0.70	0.182	0.012	0.15	0.09	0.07	0.25	残部	1.67	0.24	0.34	0.11	
No.42	実施例	29.75	5.51	0.53	0.162	0.024	0.08	0.04	0.12	0.31	残部	2.00	0.12	0.23	0.10	
No.43	実施例	27.38	6.85	0.85	0.215	0.038	0.09	0.09	0.07	0.21	残部	1.00	0.18	0.21	0.12	
No.44	実施例	28.45	5.83	0.33	0.179	0.018	0.05	0.03	0.20	0.41	残部	1.67	0.08	0.24	0.06	
No.45	実施例	27.85	6.91	1.34	0.231	0.048	0.21	0.16	0.07	0.18	残部	1.31	0.37	0.28	0.19	
No.46	実施例	28.79	5.18	0.63	0.118	0.056	0.13	0.05	0.09	0.25	残部	2.60	0.18	0.29	0.12	
No.47	実施例	29.25	4.71	0.74	0.368	0.089	0.10	0.08	0.23	0.42	残部	1.25	0.18	0.24	0.16	
No.48	実施例	33.38	4.65	0.87	0.114	0.000	0.07	0.04	0.25	0.48	残部	1.75	0.11	0.13	0.19	
No.49	実施例	26.74	6.82	0.78	0.000	0.035	0.18	0.09	0.05	0.16	残部	2.00	0.27	0.35	0.11	
No.50	実施例	20.34	10.28	0.73	0.039	0.015	0.09	0.05	0.35	0.21	残部	1.80	0.14	0.19	0.07	Ni : 35.26 Mn : 0.09
No.51	実施例	19.41	0.00	0.65	0.043	0.089	0.12	0.05	0.39	0.25	残部	2.40	0.17	0.26	—	Ni : 10.12 Mn : 1.54 W : 15.12
No.52	実施例	29.51	0.00	0.88	0.029	0.219	0.15	0.08	0.93	0.54	残部	1.88	0.23	0.26	—	Ni : 9.78 W : 7.14
No.53	実施例	25.46	0.00	0.76	0.018	0.175	0.11	0.13	0.89	0.45	残部	0.85	0.24	0.32	—	Ni : 10.45 W : 6.79
No.54	実施例	28.43	6.22	0.67	0.204	0.012	0.15	0.11	0.06	0.24	残部	1.36	0.26	0.39	0.11	ガス
No.55	実施例	29.65	5.36	0.56	0.158	0.025	0.09	0.05	0.18	0.28	残部	1.80	0.14	0.25	0.10	ガス
No.56	実施例	27.63	6.89	0.85	0.198	0.028	0.08	0.05	0.11	0.16	残部	1.60	0.13	0.15	0.12	ガス
No.57	比較例	28.38	6.07	0.75	0.189	0.010	0.00	0.07	0.06	0.26	残部	0.00	0.07	0.09	0.12	
No.58	比較例	29.58	5.43	0.59	0.155	0.029	0.08	0.00	0.11	0.33	残部	—	0.08	0.14	0.11	
No.59	比較例	27.46	6.94	0.83	0.235	0.024	0.00	0.00	0.13	0.17	残部	—	0.00	0.00	0.12	
No.60	比較例	28.34	5.97	0.75	0.203	0.013	0.81	0.11	0.16	0.38	残部	7.36	0.92	1.23	0.13	
No.61	比較例	27.92	5.66	0.62	0.148	0.028	0.18	0.71	0.18	0.17	残部	0.25	0.89	1.44	0.11	
No.62	比較例	28.54	6.36	0.14	0.199	0.011	0.08	0.04	0.02	0.21	残部	2.00	0.12	0.86	0.02	
No.63	比較例	28.79	5.87	2.34	0.123	0.078	0.06	0.06	0.08	0.15	残部	1.00	0.12	0.05	0.40	
No.64	比較例	26.77	7.10	0.96	0.000	0.028	0.00	0.05	0.09	0.18	残部	—	0.05	0.05	—	
No.65	比較例	20.55	10.32	0.48	0.024	0.016	0.12	0.00	0.11	0.19	残部	—	0.12	0.25	—	Ni : 35.47 Mn : 0.11
No.66	比較例	19.46	0.00	0.79	0.037	0.091	0.09	0.00	0.13	0.28	残部	—	0.09	0.11	—	Ni : 10.23 Mn : 1.48 W : 14.82
No.67	比較例	29.44	0.00	0.73	0.021	0.205	0.16	0.00	0.85	0.35	残部	—	0.16	0.22	—	Ni : 9.65 W : 6.87
No.68	比較例	25.69	0.00	0.64	0.037	0.171	0.12	0.00	0.88	0.43	残部	—	0.12	0.19	—	Ni : 10.21 W : 6.64
No.69	比較例	28.38	6.07	0.75	0.189	0.010	0.00	0.07	0.06	0.26	残部	0.00	0.07	0.09	0.12	HIP処理

10

20

30

40

## 【 0 2 8 3 】

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

また、各焼結体には、微量の不純物が含まれていたが、表 5 への記載は省略した。

## 【 0 2 8 4 】

## 4 . 焼結体 ( H f - N b 系 ) の評価

50

#### 4.1 相対密度の評価

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

算出結果を表6に示す。

【0285】

#### 4.2 硬度の評価

表5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方法に準じて、ピッカース硬さを測定した。

10

【0286】

そして、測定した硬さについて、2.2に記載した評価基準にしたがって評価した。

評価結果を表6に示す。

【0287】

#### 4.3 引張強さ、0.2%耐力および伸びの評価

表5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。

【0288】

そして、測定した物性値について、2.3に記載した評価基準にしたがって評価した。

20

評価結果を表6に示す。

【0289】

#### 4.4 疲労強度の評価

表5に示す各サンプルNo.の焼結体について、2.4と同様にして疲労強度を測定した。

【0290】

そして、測定した疲労強度について、2.4に記載した評価基準にしたがって評価した。

。

評価結果を表6に示す。

【0291】

30

【表 6】

表6

サン プル No.	—	金属 粉末	焼結体の評価結果					
		平均 粒径	相対 密度	ピッカース 硬度	引張 強さ	0.2% 耐力	伸び	疲労 強度
		$\mu\text{m}$	%	—	—	—	—	—
No.41	実施例	4.25	99.4	A	A	A	A	A
No.42	実施例	3.84	99.3	A	A	A	A	A
No.43	実施例	4.88	99.2	A	A	A	A	A
No.44	実施例	10.12	98.2	A	B	B	C	B
No.45	実施例	9.21	98.5	A	B	B	B	B
No.46	実施例	16.88	98.1	A	B	B	B	B
No.47	実施例	23.56	97.5	A	B	B	C	B
No.48	実施例	2.09	98.6	A	A	A	A	A
No.49	実施例	2.59	98.8	A	A	A	A	A
No.50	実施例	4.25	99.0	A	A	A	A	A
No.51	実施例	5.63	98.9	A	A	A	A	A
No.52	実施例	6.74	98.7	A	A	A	A	B
No.53	実施例	8.99	98.9	A	A	A	A	A
No.54	実施例	10.25	99.1	A	A	A	A	A
No.55	実施例	12.31	99.2	A	A	A	A	A
No.56	実施例	14.58	99.0	A	A	A	A	A
No.57	比較例	4.13	96.7	A	B	C	C	C
No.58	比較例	3.85	96.8	A	C	C	B	C
No.59	比較例	4.96	96.3	A	E	E	C	E
No.60	比較例	5.54	95.3	A	D	D	D	D
No.61	比較例	5.69	95.2	A	D	D	E	D
No.62	比較例	4.88	95.6	A	C	C	C	D
No.63	比較例	4.12	95.2	A	D	D	E	D
No.64	比較例	2.58	96.7	A	E	E	C	E
No.65	比較例	4.23	96.6	A	C	C	C	D
No.66	比較例	5.77	96.4	A	D	D	D	D
No.67	比較例	6.87	96.5	A	C	C	C	D
No.68	比較例	8.78	96.4	A	C	C	C	D
No.69	比較例	4.13	99.0	A	A	A	B	B

【 0 2 9 2 】

表 6 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

10

20

30

40

50



た特性についても、有意差があることが認められた。

【 0 2 9 3 】

一方、実施例に相当する焼結体と、H I P 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。

【 0 2 9 4 】

5 . 焼結体 ( T i - N b 系 ) の製造

( サンプル N o . 7 0 ~ 7 9 )

粉末冶金用金属粉末の組成等を表 7 に示すように変更した以外は、それぞれサンプル N o . 1 の焼結体の製造方法と同様にして焼結体を得た。

【 0 2 9 5 】

( サンプル N o . 8 0 )

金属粉末と、平均粒径 4 0 μ m の T i 粉末と、平均粒径 2 5 μ m の N b 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 7 に示す組成になるように、金属粉末、T i 粉末および N b 粉末の各混合量を調整した。

【 0 2 9 6 】

次いで、この混合粉を用い、サンプル N o . 1 の焼結体の製造方法と同様にして焼結体を得た。

【 0 2 9 7 】

【 表 7 】

表 7

サンプル No.		—		粉末冶金用金属粉末															
				合金組成								E1/E2	E1+E2	(E1+E2) /Si	Si/Mo	備考			
Cr	Mo	Si	N	C	E1 (Ti)	E2 (Nb)	Fe	O	Co	質量%					—	質量%	—	—	—
No.70	実施例	28.55	6.09	0.72	0.185	0.011	0.05	0.11	0.06	0.24	残部	0.45	0.16	0.22	0.12				
No.71	実施例	29.77	5.48	0.55	0.158	0.025	0.03	0.06	0.12	0.28	残部	0.50	0.09	0.16	0.10				
No.72	実施例	27.44	6.89	0.86	0.224	0.035	0.12	0.15	0.15	0.33	残部	0.80	0.27	0.31	0.12				
No.73	実施例	20.28	10.35	0.75	0.025	0.013	0.08	0.08	0.03	0.22	残部	1.00	0.16	0.21	0.07	Ni : 35.47 Mn : 0.11			
No.74	実施例	19.38	0.00	0.64	0.041	0.087	0.06	0.08	0.85	0.56	残部	0.75	0.14	0.22	—	Ni : 10.35 Mn : 1.47 W : 15.02			
No.75	比較例	28.29	6.01	0.76	0.182	0.012	0.00	0.11	0.08	0.29	残部	0.00	0.11	0.14	0.13				
No.76	比較例	29.67	5.40	0.56	0.153	0.024	0.08	0.00	0.15	0.36	残部	—	0.08	0.14	0.10				
No.77	比較例	27.43	6.87	0.81	0.223	0.045	0.00	0.00	0.25	0.35	残部	—	0.00	0.00	0.12				
No.78	比較例	28.59	5.89	0.73	0.102	0.065	0.76	0.08	0.19	0.25	残部	9.50	0.84	1.15	0.12				
No.79	比較例	27.74	5.34	0.64	0.093	0.028	0.16	0.74	0.17	0.15	残部	0.22	0.90	1.41	0.12				
No.80	比較例	28.34	6.21	0.77	0.192	0.012	0.15	0.22	0.07	0.28	残部	0.68	0.37	0.48	0.12	混合粉			

【 0 2 9 8 】

なお、表 7 では、各サンプル N o . 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 7 への記載は省略した。

【 0 2 9 9 】

6 . 焼結体 ( T i - N b 系 ) の評価

6 . 1 相対密度の評価

表 7 に示す各サンプル N o . の焼結体について、J I S Z 2 5 0 1 ( 2 0 0 0 ) 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 8 に示す。

#### 【 0 3 0 0 】

##### 6 . 2 硬度の評価

表 7 に示す各サンプル No . の焼結体について、J I S Z 2 2 4 4 ( 2 0 0 9 ) に規定されたピッカース硬さ試験の方法に準じて、ピッカース硬さを測定した。

#### 【 0 3 0 1 】

そして、測定した硬さについて、2 . 2 に記載した評価基準にしたがって評価した。

評価結果を表 8 に示す。

10

#### 【 0 3 0 2 】

##### 6 . 3 引張強さ、0 . 2 % 耐力および伸びの評価

表 7 に示す各サンプル No . の焼結体について、J I S Z 2 2 4 1 ( 2 0 1 1 ) 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。

#### 【 0 3 0 3 】

そして、測定した物性値について、2 . 3 に記載した評価基準にしたがって評価した。

評価結果を表 8 に示す。

#### 【 0 3 0 4 】

##### 6 . 4 疲労強度の評価

表 7 に示す各サンプル No . の焼結体について、2 . 4 と同様にして疲労強度を測定した。

20

#### 【 0 3 0 5 】

そして、測定した疲労強度について、2 . 4 に記載した評価基準にしたがって評価した。

。

評価結果を表 8 に示す。

#### 【 0 3 0 6 】

#### 【表 8】

表8

		金属 粉末	焼結体の評価結果					
サン プル No.	—	平均 粒径	相対 密度	ピッカ ース 硬度	引張 強さ	0.2% 耐力	伸び	疲労 強度
		μm	%	—	—	—	—	—
No.70	実施例	4.78	99.3	A	A	A	A	A
No.71	実施例	3.65	99.0	A	A	A	B	B
No.72	実施例	4.02	99.2	A	A	A	A	A
No.73	実施例	6.23	99.0	A	A	A	A	B
No.74	実施例	5.47	99.2	A	A	A	A	A
No.75	比較例	3.78	96.8	A	B	C	C	D
No.76	比較例	4.02	96.7	A	C	C	B	D
No.77	比較例	3.64	96.1	A	E	E	C	E
No.78	比較例	4.92	95.2	A	D	D	D	D
No.79	比較例	4.32	95.3	A	D	D	E	D
No.80	比較例	4.25	96.5	A	C	C	C	C

30

40

50

## 【 0 3 0 7 】

表 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。

## 【 0 3 0 8 】

## 7. 焼結体 (Nb-Ta系) の製造

(サンプル No. 81~90)

粉末冶金用金属粉末の組成等を表 9 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。

## 【 0 3 0 9 】

## 【表 9】

表9

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	Si/Mo	
		Cr	Mo	Si	N	C	E1 (Nb)	E2 (Ta)	Fe	O	Co					
質量%											—	質量%	—	—	—	
No.81	実施例	28.46	6.12	0.74	0.182	0.013	0.08	0.15	0.09	0.28	残部	0.53	0.23	0.31	0.12	
No.82	実施例	29.68	5.38	0.57	0.154	0.028	0.05	0.11	0.12	0.33	残部	0.45	0.16	0.28	0.11	
No.83	実施例	27.36	6.91	0.84	0.218	0.038	0.12	0.16	0.23	0.38	残部	0.75	0.28	0.33	0.12	
No.84	実施例	20.45	10.48	0.72	0.033	0.021	0.14	0.25	0.11	0.22	残部	0.56	0.39	0.54	0.07	Ni : 35.74 Mn : 0.16
No.85	実施例	19.32	0.00	0.62	0.043	0.089	0.06	0.08	0.82	0.62	残部	0.75	0.14	0.23	—	Ni : 10.12 Mn : 1.51 W : 15.13
No.86	比較例	28.23	5.89	0.78	0.178	0.011	0.00	0.13	0.11	0.25	残部	0.00	0.13	0.17	0.13	
No.87	比較例	29.73	5.38	0.53	0.157	0.028	0.10	0.00	0.17	0.41	残部	—	0.10	0.19	0.10	
No.88	比較例	27.40	6.79	0.85	0.234	0.052	0.00	0.00	0.29	0.34	残部	—	0.00	0.00	0.13	
No.89	比較例	28.63	5.76	0.72	0.123	0.078	0.81	0.11	0.25	0.18	残部	7.36	0.92	1.28	0.13	
No.90	比較例	27.87	5.24	0.63	0.096	0.026	0.18	0.79	0.18	0.25	残部	0.23	0.97	1.54	0.12	

## 【 0 3 1 0 】

なお、表 9 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 9 への記載は省略した。

## 【 0 3 1 1 】

## 8. 焼結体 (Nb-Ta系) の評価

## 8.1 相対密度の評価

表 9 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 10 に示す。

## 【 0 3 1 2 】

## 8.2 硬度の評価

表 9 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方法に準じて、ピッカース硬さを測定した。

## 【 0 3 1 3 】

そして、測定した硬さについて、2.2 に記載した評価基準にしたがって評価した。

評価結果を表 10 に示す。

## 【 0 3 1 4 】

8 . 3 引張強さ、0 . 2 %耐力および伸びの評価

表 9 に示す各サンプル No . の焼結体について、J I S Z 2 2 4 1 ( 2 0 1 1 ) 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。

## 【 0 3 1 5 】

そして、測定した物性値について、2 . 3 に記載した評価基準にしたがって評価した。  
評価結果を表 1 0 に示す。

## 【 0 3 1 6 】

8 . 4 疲労強度の評価

表 9 に示す各サンプル No . の焼結体について、2 . 4 と同様にして疲労強度を測定した。

## 【 0 3 1 7 】

そして、測定した疲労強度について、2 . 4 に記載した評価基準にしたがって評価した。  
評価結果を表 1 0 に示す。

## 【 0 3 1 8 】

## 【 表 1 0 】

表10

サ ン プ ル No.	—	金 属 粉 末	焼結体の評価結果					
		平均 粒径	相 対 密 度	ピ ッ カ ー ス 硬 度	引 張 強 さ	0.2% 耐 力	伸 び	疲 労 強 度
		μ m	%	—	—	—	—	—
No.81	実施例	4.35	99.0	A	A	A	A	B
No.82	実施例	3.98	98.9	A	A	A	A	B
No.83	実施例	5.24	98.8	A	A	A	B	B
No.84	実施例	6.25	98.6	A	A	A	B	B
No.85	実施例	5.78	98.7	A	A	A	B	B
No.86	比較例	4.02	96.8	A	B	C	C	D
No.87	比較例	4.25	96.7	A	C	C	B	D
No.88	比較例	3.55	96.1	A	E	E	C	E
No.89	比較例	5.41	95.2	A	D	D	D	D
No.90	比較例	5.89	95.3	A	D	D	E	D

## 【 0 3 1 9 】

表 1 0 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。

## 【 0 3 2 0 】

9 . 焼結体 ( Y - N b 系 ) の製造

( サンプル No . 9 1 ~ 1 0 0 )

粉末冶金用金属粉末の組成等を表 1 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。

## 【 0 3 2 1 】

【表 1 1】

表11

		粉末冶金用金属粉末														
		合金組成										E1/E2	E1+E2	(E1+E2) /Si	Si/Mo	備考
サン プル No.	—	Cr	Mo	Si	N	C	E1 (Y)	E2 (Nb)	Fe	O	Co					
		質量%										—	質量%	—	—	—
No.91	実施例	28.51	6.11	0.74	0.192	0.012	0.12	0.13	0.08	0.21	残部	0.92	0.25	0.34	0.12	
No.92	実施例	29.69	5.42	0.54	0.157	0.026	0.07	0.05	0.25	0.31	残部	1.40	0.12	0.22	0.10	
No.93	実施例	27.41	6.88	0.87	0.234	0.037	0.18	0.24	0.16	0.39	残部	0.75	0.42	0.48	0.13	
No.94	実施例	20.35	10.28	0.73	0.031	0.026	0.08	0.09	0.13	0.25	残部	0.89	0.17	0.23	0.07	Ni : 35.21 Mn : 0.18
No.95	実施例	19.48	0.00	0.67	0.052	0.091	0.06	0.08	0.97	0.62	残部	0.75	0.14	0.21	—	Ni : 10.12 Mn : 1.39 W : 14.87
No.96	比較例	28.31	5.89	0.78	0.177	0.019	0.00	0.09	0.12	0.31	残部	0.00	0.09	0.12	0.13	
No.97	比較例	29.76	5.39	0.58	0.149	0.027	0.10	0.00	0.16	0.29	残部	—	0.10	0.17	0.11	
No.98	比較例	27.39	6.75	0.83	0.218	0.047	0.00	0.00	0.28	0.37	残部	—	0.00	0.00	0.12	
No.99	比較例	28.54	5.74	0.71	0.114	0.069	0.79	0.11	0.21	0.32	残部	7.18	0.90	1.27	0.12	
No.100	比較例	27.68	5.28	0.63	0.098	0.031	0.15	0.81	0.19	0.17	残部	0.19	0.96	1.52	0.12	

10

20

## 【 0 3 2 2 】

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

また、各焼結体には、微量の不純物が含まれていたが、表 1 1 への記載は省略した。

## 【 0 3 2 3 】

## 1 0 . 焼結体 ( Y - N b 系 ) の評価

## 1 0 . 1 相対密度の評価

表 1 1 に示す各サンプル No. の焼結体について、J I S Z 2 5 0 1 ( 2 0 0 0 ) 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 1 2 に示す。

## 【 0 3 2 4 】

## 1 0 . 2 硬度の評価

表 1 1 に示す各サンプル No. の焼結体について、J I S Z 2 2 4 4 ( 2 0 0 9 ) に規定されたピッカース硬さ試験の方法に準じて、ピッカース硬さを測定した。

## 【 0 3 2 5 】

そして、測定した硬さについて、2 . 2 に記載した評価基準にしたがって評価した。

評価結果を表 1 2 に示す。

## 【 0 3 2 6 】

## 1 0 . 3 引張強さ、0 . 2 % 耐力および伸びの評価

表 1 1 に示す各サンプル No. の焼結体について、J I S Z 2 2 4 1 ( 2 0 1 1 ) 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。

## 【 0 3 2 7 】

そして、測定した物性値について、2 . 3 に記載した評価基準にしたがって評価した。

評価結果を表 1 2 に示す。

## 【 0 3 2 8 】

30

40

50

#### 10.4 疲労強度の評価

表11に示す各サンプルNo.の焼結体について、2.4と同様にして疲労強度を測定した。

##### 【0329】

そして、測定した疲労強度について、2.4に記載した評価基準にしたがって評価した。

評価結果を表12に示す。

##### 【0330】

##### 【表12】

表12

サンプル No.	—	金属 粉末	焼結体の評価結果					
		平均 粒径	相対 密度	ビッカース 硬度	引張 強さ	0.2% 耐力	伸び	疲労 強度
		$\mu\text{m}$	%	—	—	—	—	—
No.91	実施例	4.57	99.1	A	A	A	A	A
No.92	実施例	3.64	99.0	A	A	A	A	B
No.93	実施例	5.21	98.9	A	A	A	B	B
No.94	実施例	2.25	99.1	A	A	A	A	B
No.95	実施例	7.69	99.0	A	A	A	A	A
No.96	比較例	4.65	96.7	A	B	C	C	D
No.97	比較例	3.54	96.6	A	C	C	B	D
No.98	比較例	5.32	96.1	A	E	E	C	E
No.99	比較例	2.21	95.2	A	D	D	D	D
No.100	比較例	7.88	95.3	A	D	D	E	D

##### 【0331】

表12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。

##### 【0332】

#### 11. 焼結体(V-Nb系)の製造

(サンプルNo.101~110)

粉末冶金用金属粉末の組成等を表13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。

##### 【0333】

【表 13】

表13

		粉末冶金用金属粉末														
		合金組成										E1/E2	E1+E2	(E1+E2) /Si	Si/Mo	備考
		Cr	Mo	Si	N	C	E1 (V)	E2 (Nb)	Fe	O	Co					
サン プル No.	—	質量%										—	質量%	—	—	—
No.101	実施例	28.54	6.14	0.76	0.189	0.015	0.08	0.13	0.08	0.18	残部	0.62	0.21	0.28	0.12	
No.102	実施例	29.64	5.38	0.53	0.154	0.031	0.05	0.09	0.23	0.29	残部	0.56	0.14	0.26	0.10	
No.103	実施例	27.36	6.79	0.89	0.221	0.036	0.15	0.22	0.15	0.37	残部	0.68	0.37	0.42	0.13	
No.104	実施例	20.33	10.25	0.73	0.028	0.024	0.03	0.08	0.13	0.25	残部	0.38	0.11	0.15	0.07	Ni : 35.19 Mn : 0.16
No.106	実施例	19.53	0.00	0.65	0.048	0.087	0.06	0.06	0.88	0.55	残部	1.00	0.12	0.18	—	Ni : 10.01 Mn : 1.42 W : 15.02
No.106	比較例	28.25	5.84	0.79	0.175	0.017	0.00	0.08	0.09	0.25	残部	0.00	0.08	0.10	0.14	
No.107	比較例	29.79	5.24	0.59	0.146	0.027	0.09	0.00	0.18	0.31	残部	—	0.09	0.15	0.11	
No.108	比較例	27.36	6.72	0.85	0.209	0.045	0.00	0.00	0.27	0.36	残部	—	0.00	0.00	0.13	
No.109	比較例	28.53	5.71	0.69	0.125	0.071	0.81	0.09	0.23	0.29	残部	9.00	0.90	1.30	0.12	
No.110	比較例	27.61	5.24	0.65	0.102	0.029	0.10	0.78	0.18	0.21	残部	0.13	0.88	1.35	0.12	

10

20

## 【0334】

なお、表13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13への記載は省略した。

## 【0335】

## 12. 焼結体(V-Nb系)の評価

## 12.1 相対密度の評価

表13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14に示す。

## 【0336】

## 12.2 硬度の評価

表13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方法に準じて、ピッカース硬さを測定した。

## 【0337】

そして、測定した硬さについて、2.2に記載した評価基準にしたがって評価した。

評価結果を表14に示す。

## 【0338】

## 12.3 引張強さ、0.2%耐力および伸びの評価

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

## 【0339】

そして、測定した物性値について、2.3に記載した評価基準にしたがって評価した。

評価結果を表14に示す。

## 【0340】

30

40

50

## 12.4 疲労強度の評価

表13に示す各サンプルNo.の焼結体について、2.4と同様にして疲労強度を測定した。

### 【0341】

そして、測定した疲労強度について、2.4に記載した評価基準にしたがって評価した。

評価結果を表14に示す。

### 【0342】

### 【表14】

表14

		金属粉末	焼結体の評価結果					
サンプルNo.	—	平均粒径	相対密度	ビッカース硬度	引張強さ	0.2%耐力	伸び	疲労強度
		μm	%	—	—	—	—	—
No.101	実施例	4.45	99.0	A	A	A	A	B
No.102	実施例	3.64	98.9	A	A	A	A	B
No.103	実施例	4.25	98.7	A	A	A	B	B
No.104	実施例	3.58	98.9	A	A	A	B	B
No.106	実施例	3.69	98.8	A	A	A	B	B
No.106	比較例	3.96	96.5	A	B	C	C	D
No.107	比較例	4.21	96.6	A	C	C	B	D
No.108	比較例	3.57	96.2	A	E	E	C	E
No.109	比較例	5.21	95.4	A	D	D	D	D
No.110	比較例	5.36	95.5	A	D	D	E	D

### 【0343】

表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。

### 【0344】

#### 13.焼結体(Ti-Zr系)の製造

(サンプルNo.111~120)

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。

### 【0345】



【表 15】

表15

		粉末冶金用金属粉末														
		合金組成										E1/E2	E1+E2	(E1+E2) /Si	Si/Mo	備考
サンプル No.	—	Cr	Mo	Si	N	C	E1 (Ti)	E2 (Zr)	Fe	O	Co					
		質量%										—	質量%	—	—	—
No.111	実施例	28.48	6.09	0.78	0.191	0.014	0.07	0.12	0.09	0.21	残部	0.58	0.19	0.24	0.13	
No.112	実施例	29.71	5.29	0.52	0.153	0.029	0.04	0.08	0.22	0.31	残部	0.50	0.12	0.23	0.10	
No.113	実施例	27.34	6.74	0.86	0.225	0.037	0.16	0.20	0.16	0.36	残部	0.80	0.36	0.42	0.13	
No.114	実施例	20.29	10.22	0.74	0.031	0.026	0.03	0.06	0.14	0.24	残部	0.50	0.09	0.12	0.07	Ni : 35.26 Mn : 0.14
No.115	実施例	19.48	0.00	0.63	0.051	0.085	0.05	0.06	0.86	0.54	残部	0.83	0.11	0.17	—	Ni : 9.87 Mn : 1.51 W : 14.89
No.116	比較例	28.31	5.79	0.76	0.178	0.015	0.00	0.12	0.08	0.26	残部	0.00	0.12	0.16	0.13	
No.117	比較例	29.75	5.21	0.56	0.138	0.029	0.08	0.00	0.16	0.29	残部	—	0.08	0.14	0.11	
No.118	比較例	27.40	6.74	0.83	0.215	0.046	0.00	0.00	0.29	0.29	残部	—	0.00	0.00	0.12	
No.119	比較例	28.59	5.73	0.66	0.129	0.074	0.78	0.11	0.24	0.31	残部	7.09	0.89	1.35	0.12	
No.120	比較例	27.63	5.26	0.63	0.096	0.027	0.10	0.82	0.16	0.19	残部	0.12	0.92	1.46	0.12	

10

20

## 【 0 3 4 6 】

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。

## 【 0 3 4 7 】

## 1 4 . 焼結体 ( T i - Z r 系 ) の評価

## 1 4 . 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、J I S Z 2 5 0 1 ( 2 0 0 0 ) 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 1 6 に示す。

## 【 0 3 4 8 】

## 1 4 . 2 硬度の評価

表 15 に示す各サンプル No. の焼結体について、J I S Z 2 2 4 4 ( 2 0 0 9 ) に規定されたピッカース硬さ試験の方法に準じて、ピッカース硬さを測定した。

## 【 0 3 4 9 】

そして、測定した硬さについて、2 . 2 に記載した評価基準にしたがって評価した。

評価結果を表 1 6 に示す。

## 【 0 3 5 0 】

## 1 4 . 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、J I S Z 2 2 4 1 ( 2 0 1 1 ) 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。

## 【 0 3 5 1 】

そして、測定した物性値について、2 . 3 に記載した評価基準にしたがって評価した。

評価結果を表 1 6 に示す。

## 【 0 3 5 2 】

30

40

50

#### 14.4 疲労強度の評価

表15に示す各サンプルNo.の焼結体について、2.4と同様にして疲労強度を測定した。

##### 【0353】

そして、測定した疲労強度について、2.4に記載した評価基準にしたがって評価した。

評価結果を表16に示す。

##### 【0354】

##### 【表16】

表16

		金属粉末	焼結体の評価結果					
サンプルNo.	—	平均粒径	相対密度	ピッカース硬度	引張強さ	0.2%耐力	伸び	疲労強度
		μm	%	—	—	—	—	—
No.111	実施例	4.23	98.9	A	A	A	A	A
No.112	実施例	3.69	98.7	A	A	A	A	A
No.113	実施例	5.84	98.8	A	A	A	B	B
No.114	実施例	2.05	98.7	A	A	A	B	B
No.115	実施例	3.69	98.8	A	A	A	A	A
No.116	比較例	3.99	96.7	A	B	C	C	D
No.117	比較例	4.66	96.5	A	C	C	B	D
No.118	比較例	3.12	96.0	A	E	E	C	E
No.119	比較例	5.26	95.2	A	D	D	D	D
No.120	比較例	4.25	95.4	A	D	D	E	D

##### 【0355】

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。

##### 【0356】

#### 15.焼結体(Zr-Ta系)の製造

(サンプルNo.121~130)

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。

##### 【0357】

【表 17】

表17

		粉末冶金用金属粉末														
		合金組成										E1/E2	E1+E2	(E1+E2) /Si	Si/Mo	備考
サンプル No.	—	Cr	Mo	Si	N	C	E1 (Zr)	E2 (Ta)	Fe	O	Co					
		質量%										—	質量%	—	—	—
No.121	実施例	28.54	6.12	0.76	0.187	0.012	0.07	0.12	0.09	0.21	残部	0.58	0.19	0.25	0.12	
No.122	実施例	29.75	5.31	0.54	0.156	0.031	0.05	0.11	0.18	0.29	残部	0.45	0.16	0.30	0.10	
No.123	実施例	27.31	6.78	0.87	0.218	0.036	0.12	0.18	0.15	0.34	残部	0.67	0.30	0.34	0.13	
No.124	実施例	20.31	10.18	0.76	0.032	0.024	0.04	0.08	0.19	0.25	残部	0.50	0.12	0.16	0.07	Ni : 35.05 Mn : 0.16
No.125	実施例	19.42	0.00	0.62	0.048	0.082	0.06	0.06	0.79	0.48	残部	1.00	0.12	0.19	—	Ni : 10.03 Mn : 1.47 W : 14.82
No.126	比較例	28.35	5.74	0.78	0.175	0.016	0.00	0.11	0.07	0.27	残部	0.00	0.11	0.14	0.14	
No.127	比較例	29.78	5.24	0.55	0.136	0.027	0.09	0.00	0.14	0.31	残部	—	0.09	0.16	0.10	
No.128	比較例	27.36	6.78	0.84	0.221	0.042	0.00	0.00	0.27	0.26	残部	—	0.00	0.00	0.12	
No.129	比較例	28.56	5.78	0.65	0.127	0.071	0.75	0.11	0.23	0.29	残部	6.82	0.86	1.32	0.11	
No.130	比較例	27.61	5.24	0.61	0.093	0.027	0.12	0.89	0.18	0.20	残部	0.13	1.01	1.66	0.12	

10

20

## 【0358】

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。

## 【0359】

## 16. 焼結体(Zr-Ta系)の評価

## 16.1 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、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。

## 【0360】

## 16.2 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)に規定されたピッカース硬さ試験の方法に準じて、ピッカース硬さを測定した。

## 【0361】

そして、測定した硬さについて、2.2に記載した評価基準にしたがって評価した。

評価結果を表18に示す。

## 【0362】

## 16.3 引張強さ、0.2%耐力および伸びの評価

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。

## 【0363】

そして、測定した物性値について、2.3に記載した評価基準にしたがって評価した。

評価結果を表18に示す。

## 【0364】

30

40

50

#### 16.4 疲労強度の評価

表17に示す各サンプルNo.の焼結体について、2.4と同様にして疲労強度を測定した。

【0365】

そして、測定した疲労強度について、2.4に記載した評価基準にしたがって評価した。

評価結果を表18に示す。

【0366】

【表18】

表18

		金属粉末	焼結体の評価結果					
サンプルNo.	—	平均粒径	相対密度	ビッカース硬度	引張強さ	0.2%耐力	伸び	疲労強度
		μm	%	—	—	—	—	—
No.121	実施例	3.97	99.1	A	A	A	A	A
No.122	実施例	5.24	99.0	A	A	A	A	A
No.123	実施例	6.78	99.2	A	A	A	B	B
No.124	実施例	1.89	99.0	A	A	A	A	B
No.125	実施例	9.86	99.0	A	A	A	A	B
No.126	比較例	3.75	96.8	A	B	C	C	D
No.127	比較例	4.12	96.4	A	C	C	B	D
No.128	比較例	3.88	95.8	A	E	E	C	E
No.129	比較例	5.24	95.9	A	D	D	D	D
No.130	比較例	5.12	95.9	A	D	D	E	D

【0367】

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。

【0368】

#### 17. 焼結体（Zr-V系）の製造

（サンプルNo. 131～140）

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。

【0369】

【表 19】

表19

		粉末冶金用金属粉末														
		合金組成										E1/E2	E1+E2	(E1+E2) /Si	Si/Mo	備考
サン プル No.	—	Cr	Mo	Si	N	C	E1 (Zr)	E2 (V)	Fe	O	Co					
		質量%										—	質量%	—	—	—
No.131	実施例	28.56	6.18	0.74	0.183	0.016	0.12	0.08	0.09	0.21	残部	1.50	0.20	0.27	0.12	
No.132	実施例	29.72	5.28	0.55	0.153	0.028	0.08	0.07	0.13	0.29	残部	1.14	0.15	0.27	0.10	
No.133	実施例	27.28	6.68	0.88	0.209	0.034	0.18	0.12	0.14	0.35	残部	1.50	0.30	0.34	0.13	
No.134	実施例	20.34	10.08	0.72	0.036	0.030	0.08	0.04	0.21	0.24	残部	2.00	0.12	0.17	0.07	Ni : 35.12 Mn : 0.13
No.135	実施例	19.36	0.00	0.64	0.045	0.078	0.06	0.07	0.79	0.46	残部	0.86	0.13	0.20	—	Ni : 10.03 Mn : 1.47 W : 14.82
No.136	比較例	28.31	5.58	0.76	0.173	0.014	0.00	0.09	0.09	0.25	残部	0.00	0.09	0.12	0.14	
No.137	比較例	29.76	5.21	0.53	0.134	0.027	0.10	0.00	0.16	0.32	残部	—	0.10	0.19	0.10	
No.138	比較例	27.41	6.75	0.85	0.219	0.043	0.00	0.00	0.28	0.26	残部	—	0.00	0.00	0.13	
No.139	比較例	28.65	5.71	0.64	0.128	0.073	0.78	0.12	0.24	0.28	残部	6.50	0.90	1.41	0.11	
No.140	比較例	27.65	5.26	0.63	0.093	0.026	0.11	0.84	0.17	0.22	残部	0.13	0.95	1.51	0.12	

10

20

## 【0370】

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。

## 【0371】

## 18. 焼結体(Zr-V系)の評価

## 18.1 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。

30

算出結果を表20に示す。

## 【0372】

## 18.2 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方法に準じて、ビッカース硬さを測定した。

## 【0373】

そして、測定した硬さについて、2.2に記載した評価基準にしたがって評価した。

評価結果を表20に示す。

40

## 【0374】

## 18.3 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。

## 【0375】

そして、測定した物性値について、2.3に記載した評価基準にしたがって評価した。

評価結果を表20に示す。

## 【0376】

## 18.4 疲労強度の評価

50

表 19 に示す各サンプル No. の焼結体について、2.4 と同様にして疲労強度を測定した。

【0377】

そして、測定した疲労強度について、2.4 に記載した評価基準にしたがって評価した。

評価結果を表 20 に示す。

【0378】

【表 20】

表20

サンプル No.	—	金属 粉末	焼結体の評価結果					
		平均 粒径	相対 密度	ピッカース 硬度	引張 強さ	0.2% 耐力	伸び	疲労 強度
		$\mu\text{m}$	%	—	—	—	—	—
No.131	実施例	4.56	99.1	A	A	A	A	A
No.132	実施例	3.05	99.0	A	A	A	A	B
No.133	実施例	5.87	98.9	A	A	A	B	B
No.134	実施例	2.23	98.9	A	A	A	A	B
No.135	実施例	10.24	99.0	A	A	A	A	B
No.136	比較例	4.51	96.5	A	B	C	C	D
No.137	比較例	4.36	96.8	A	C	C	B	D
No.138	比較例	3.29	96.0	A	E	E	D	E
No.139	比較例	5.24	95.3	A	D	D	D	D
No.140	比較例	5.36	95.4	A	D	D	E	D

【0379】

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。

【0380】

19. 焼結体の鏡面性の評価

19.1 表面近傍と内部の空孔率の評価

まず、表 21 に示すサンプル No. の焼結体を切断し、断面を研磨した。

【0381】

次いで、表面近傍の空孔率 A1 と、内部の空孔率 A2 とを算出するとともに、A2 - A1 を算出した。

以上の算出結果を表 21 に示す。

【0382】

19.2 鏡面光沢度の評価

まず、表 21 に示すサンプル No. の焼結体について、バレル研磨処理を施した。

【0383】

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

## 【 0 3 8 4 】

< 鏡面光沢度の評価基準 >

A : 表面の鏡面性が非常に高い ( 鏡面光沢度が 2 0 0 以上 )

B : 表面の鏡面性が高い ( 鏡面光沢度が 1 5 0 以上 2 0 0 未満 )

C : 表面の鏡面性がやや高い ( 鏡面光沢度が 1 0 0 以上 1 5 0 未満 )

D : 表面の鏡面性がやや低い ( 鏡面光沢度が 6 0 以上 1 0 0 未満 )

E : 表面の鏡面性が低い ( 鏡面光沢度が 3 0 以上 6 0 未満 )

F : 表面の鏡面性が非常に低い ( 鏡面光沢度が 3 0 未満 )

以上の評価結果を表 2 1 に示す。

## 【 0 3 8 5 】

10

## 【表 2 1 】

表21

サンプル No.	実／比	合金組成		評価結果	
		E1	E2	A2-A1 [%]	鏡面 光沢度
1	実施例	Zr	Nb	0.9	A
17	比較例			0.1	E
41	実施例	Hf	Nb	0.8	A
57	比較例			0.1	E
70	実施例	Ti	Nb	1.0	A
75	比較例			0.2	E
81	実施例	Nb	Ta	0.4	C
86	比較例			0.1	E
91	実施例	Y	Nb	1.1	A
96	比較例			0.1	E
101	実施例	V	Nb	0.8	C
106	比較例			0.2	E
111	実施例	Ti	Zr	0.5	C
116	比較例			0.1	E
121	実施例	Zr	Ta	0.7	B
126	比較例			0.1	E
131	実施例	Zr	V	0.7	B
136	比較例			0.1	E

20

30

## 【 0 3 8 6 】

表 2 1 から明らかなように、実施例に相当する焼結体は、比較例に相当する焼結体に比べて、鏡面光沢度が高いことが認められた。これは、焼結体の表面近傍における空孔率が特に小さいことにより、光の散乱が抑制される一方、正反射の割合が多くなっていることに起因するものと考えられる。

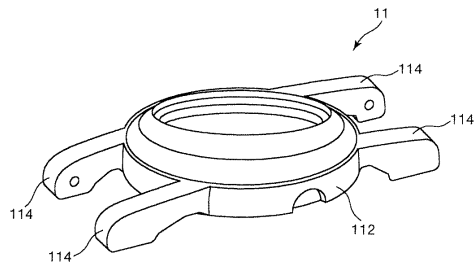
40

## 【符号の説明】

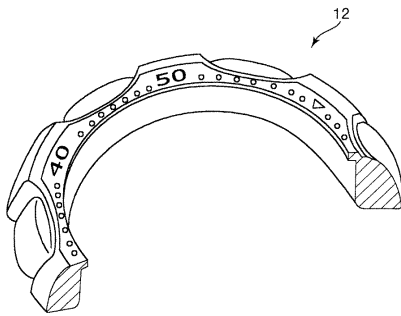
## 【 0 3 8 7 】

1 1 ... 時計ケース、 1 2 ... ベゼル、 2 1 ... 指輪、 3 1 ... ナイフ、 4 1 ... ノズルペン、 1 1 2 ... ケース本体、 1 1 4 ... バンド取付部、 2 1 2 ... リング本体、 2 1 4 ... 台座、 2 1 6 ... 宝石、 2 1 8 ... 爪、 3 1 2 ... 把持部、 3 1 4 ... 刃部、 4 1 1 ... 軸部、 4 1 2 ... 翼部、 4 1 3 ... 軸線、 4 1 4 ... センター穴、 4 1 5 ... 平坦部、 4 1 6 ... フランジ部、 4 1 7 ... 面取り、 4 1 8 ... 面取り、 ... 角度

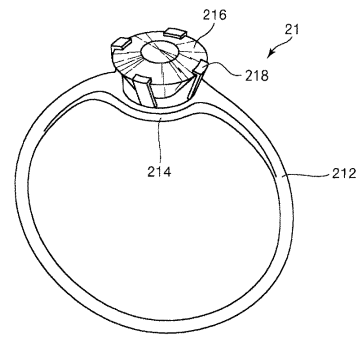
【図 1】



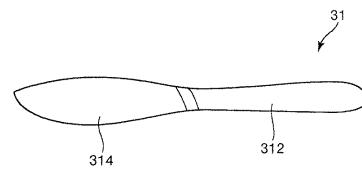
【図 2】



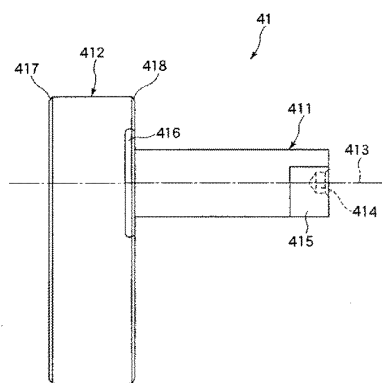
【図 3】



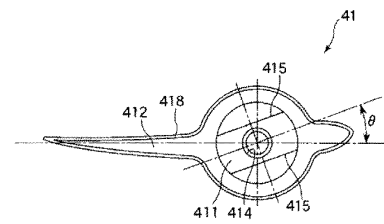
【図 4】



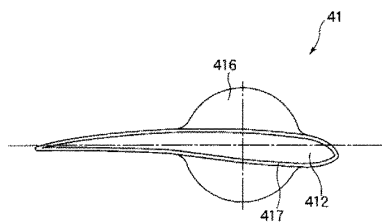
【図 5】



【図 7】



【図 6】





## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
G 0 4 B 37/22 (2006.01) B 2 6 B 3/02  
G 0 4 B 37/22 V

(56)参考文献 特開 2 0 0 9 - 1 3 8 2 5 9 ( J P , A )  
特開 2 0 1 0 - 1 5 0 5 8 7 ( J P , A )  
特開昭 5 2 - 0 8 5 9 0 5 ( J P , A )  
特公昭 6 2 - 0 0 9 1 7 2 ( J P , B 2 )  
特開 2 0 0 3 - 0 2 7 1 0 9 ( J P , A )  
特開 2 0 0 8 - 0 0 1 9 4 2 ( J P , A )  
特開 2 0 1 5 - 1 8 0 7 6 3 ( J P , A )  
特開平 0 3 - 1 4 6 6 3 1 ( J P , A )  
特開平 1 0 - 2 0 4 5 6 4 ( J P , A )  
特開平 1 1 - 2 7 7 6 6 9 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)  
B 2 2 F 1 / 0 0  
B 2 6 B 3 / 0 2  
C 2 2 C 1 / 0 4 , 1 9 / 0 7  
G 0 4 B 3 7 / 2 2