



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104889379 B

(45)授权公告日 2020.03.03

(21)申请号 201510091555.6

(51)Int.Cl.

(22)申请日 2015.02.28

B22F 1/00(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

C22C 38/50(2006.01)

申请公布号 CN 104889379 A

B22F 3/10(2006.01)

(43)申请公布日 2015.09.09

(56)对比文件

(30)优先权数据

JP H04168227 A,1992.06.16,全文.

2014-041337 2014.03.04 JP

US 3620690 A,1971.11.16,全文.

2015-000672 2015.01.06 JP

JP 2000063996 A,2000.02.29,全文.

(73)专利权人 精工爱普生株式会社

US 4675156 A,1987.06.23,全文.

地址 日本东京

审查员 宋卫华

(72)发明人 田村贵之 中村英文

(74)专利代理机构 北京康信知识产权代理有限

权利要求书2页 说明书26页

责任公司 11240

代理人 余刚 吴孟秋

(54)发明名称

粉末冶金用金属粉末、复合物、造粒粉末及  
烧结体

(57)摘要

本发明涉及粉末冶金用金属粉末、复合物、  
造粒粉末及烧结体。该粉末冶金用金属粉末，其  
特征在于，Fe为主要成分；含有15质量%以上26  
质量%以下比例的Cr；含有7质量%以上22质量%  
以下比例的Ni；含有0.3质量%以上1.2质量%  
以下比例的Si；含有0.005质量%以上0.3质量%  
以下比例的C；含有0.01质量%以上0.5质量%  
以下比例的Zr；以及含有0.01质量%以上0.5质量%  
以下比例的Nb。另外，优选具有奥氏体的  
晶体结构。

1. 一种烧结体，其特征在于，  
通过烧结粉末冶金用金属粉末而制得，  
所述粉末冶金用金属粉末中，  
Fe为主要成分；  
含有15质量%以上26质量%以下比例的Cr；  
含有7质量%以上22质量%以下比例的Ni；  
含有0.3质量%以上1.2质量%以下比例的Si；  
含有0.005质量%以上0.3质量%以下比例的C；  
含有0.01质量%以上0.5质量%以下比例的Zr；以及  
含有0.01质量%以上0.5质量%以下比例的Nb，  
Zr的含有率相对于Nb的含有率的比例Zr/Nb为0.3以上3以下，  
Zr的含有率与Nb的含有率的合计为0.12质量%以上0.24质量%以下，  
所述烧结体包括：  
第一区域，呈颗粒状且氧化硅的含有率相对高；以及  
第二区域，氧化硅的含有率与所述第一区域相比相对低，  
在所述第一区域中，Si的含有率与O的含有率之和为Fe的含有率的1.5倍以上10000倍以下，  
在所述第一区域中的Si、Zr及Nb的含有率为在所述第二区域中的Si、Zr及Nb的含有率的3倍以上10000倍以下。
2. 根据权利要求1所述的烧结体，其特征在于，  
所述粉末冶金用金属粉末具有奥氏体的晶体结构。
3. 根据权利要求1或2所述的烧结体，其特征在于，  
所述粉末冶金用金属粉末还含有1质量%以上5质量%以下比例的Mo。
4. 根据权利要求1或2所述的烧结体，其特征在于，  
所述烧结体的平均粒径为0.5μm以上30μm以下。
5. 根据权利要求1或2所述的烧结体，其特征在于，  
所述粉末冶金用金属粉末的Zr的含有率与Nb的含有率的合计相对于Si的含有率的比例(Zr+Nb)/Si为0.1以上0.7以下。
6. 根据权利要求1或2所述的烧结体，其特征在于，  
所述粉末冶金用金属粉末的Zr的含有率与Nb的含有率的合计相对于C的含有率的比例(Zr+Nb)/C为1以上16以下。
7. 根据权利要求1或2所述的烧结体，其特征在于，  
所述粉末冶金用金属粉末的Mn的含有率为0.01质量%以上3质量%以下。
8. 根据权利要求1或2所述的烧结体，其特征在于，  
所述粉末冶金用金属粉末的Mo的含有率为1质量%以上5质量%以下。
9. 根据权利要求1或2所述的烧结体，其特征在于，  
所述粉末冶金用金属粉末的Cu的含有率为1质量%以上5质量%以下。
10. 根据权利要求1或2所述的烧结体，其特征在于，  
所述粉末冶金用金属粉末的N的含有率为0.03质量%以上1质量%以下。

11. 根据权利要求1或2所述的烧结体，其特征在于，  
所述粉末冶金用金属粉末的S的含有率为0.01质量%以上0.5质量%以下。
12. 根据权利要求1或2所述的烧结体，其特征在于，  
所述粉末冶金用金属粉末的V、W、Co、B、Ti、Se、Te、Pd、Al的含有率分别不足0.1质量%  
且合计不足0.2质量%。
13. 根据权利要求1或2所述的烧结体，其特征在于，  
所述粉末冶金用金属粉末的O的含有率为0.03质量%以上0.8质量%以下。

## 粉末冶金用金属粉末、复合物、造粒粉末及烧结体

### 技术领域

[0001] 本发明涉及粉末冶金用金属粉末、复合物、造粒粉末及烧结体。

### 背景技术

[0002] 在粉末冶金法中,将含有金属粉末与粘合剂的组成物成形为所希望的形状而得到成形体后,通过对成形体进行脱脂、烧结,从而制造出烧结体。在这样的烧结体的制造过程中,金属粉末的颗粒彼此之间产生原子的扩散现象,由此成形体渐渐致密化而完成烧结。

[0003] 例如,在专利文献1中,提出一种粉末冶金用金属粉末,含有Zr及Si,剩余部分由从Fe、Co及Ni构成的组中选择的至少一种和不可避免元素构成。根据这样的粉末冶金用金属粉末,由于Zr的作用使烧结性提高,从而能够容易地制造高密度的烧结体。

[0004] 如此得到的烧结体在近年被广泛用于各种机械部件和结构部件等。

[0005] 然而,根据烧结体的用途,有时也要求更加致密化。此时,虽然通过对烧结体进一步进行热等静压处理(HIP处理)这样的附加处理从而实现高密度化,但是工作量显著增加的同时高成本也不可避免。

[0006] 因此,对在不施加附加处理的情况下,实现可以制造出高密度的烧结体的金属粉末的期望不断提高。

[0007] 在先技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:日本专利特开2012-87416号公报

### 发明内容

[0010] 本发明的目的在于提供可以制造高密度的烧结体的粉末冶金用金属粉末、复合物及造粒粉末,以及使用上述粉末冶金用金属粉末而制造成的高密度的烧结体。

[0011] 上述目的通过下述的本发明实现。

[0012] 本发明的粉末冶金用金属粉末,其特征在于,Fe为主要成分;含有15质量%以上26质量%以下比例的Cr;含有7质量%以上22质量%以下比例的Ni;含有0.3质量%以上1.2质量%以下比例的Si;含有0.005质量%以上0.3质量%以下比例的C;含有0.01质量%以上0.5质量%以下比例的Zr;以及含有0.01质量%以上0.5质量%以下比例的Nb。

[0013] 由此,能够实现合金组成的最优化,并能够促进粉末冶金用金属粉末在烧结时的致密化。其结果,能够在不施加附加处理的情况下,得到可以制造高密度的烧结体的粉末冶金用金属粉末。

[0014] 在本发明的粉末冶金用金属粉末中优选具有奥氏体的晶体结构。

[0015] 由此,能够对制造的烧结体赋予高耐腐蚀性和高延伸率。即,能够得到可以制造尽管为高密度但是具有高耐腐蚀性和高延伸率的烧结体的粉末冶金用金属粉末。

[0016] 在本发明的粉末冶金用金属粉末中,相对于Nb的含有率的Zr的含有率的比例Zr/Nb优选为0.3以上3以下。

[0017] 由此,烧成粉末冶金用金属粉末时,能够最优化Nb碳化物的析出与Zr碳化物的析出的定时偏差。其结果,由于能够将残存在成形体中的空孔从内侧依次扫出地排出,所以能够将烧结体中生成的空孔抑制为最小限度。因此,能够得到可以制造出高密度且烧结体特性优异的烧结体的粉末冶金用金属粉末。

[0018] 在本发明的粉末冶金用金属粉末中,Zr的含有率与Nb的含有率的合计优选为0.05质量%以上0.6质量%以下。

[0019] 由此,制造的烧结体成为高密度化必要且充分的烧结体。

[0020] 在本发明的粉末冶金用金属粉末中,更优选为含有1质量%以上5质量%以下比例的Mo。

[0021] 由此,能够不造成制造的烧结体的密度大幅度降低,从而能够更加强化烧结体的耐腐蚀性。

[0022] 在本发明的粉末冶金用金属粉末中,平均粒径优选为0.5μm以上3.0μm以下。

[0023] 由此,由于在烧结体中残存的空孔变得极少,所以能够制造出特别高密度且机械性能优异的烧结体。

[0024] 本发明的复合物,其特征在于,含有:本发明的粉末冶金用金属粉末;以及将上述粉末冶金用金属粉末的颗粒彼此粘合的粘合剂。

[0025] 由此,能够得到可以制造高密度的烧结体的复合物。

[0026] 本发明的造粒粉末,其特征在于,通过对本发明的粉末冶金用金属粉末进行造粒而形成。

[0027] 由此,能够得到可以制造高密度的烧结体的造粒粉末。

[0028] 本发明的烧结体,其特征在于,通过烧结粉末冶金用金属粉末而制得,该粉末冶金用金属粉末的主要成分为Fe;含有15质量%以上26质量%以下比例的Cr;含有7质量%以上22质量%以下比例的Ni;含有0.3质量%以上1.2质量%以下比例的Si;含有0.005质量%以上0.3质量%以下比例的C;含有0.01质量%以上0.5质量%以下比例的Zr;以及含有0.01质量%以上0.5质量%以下比例的Nb。

[0029] 由此,不施加附加处理的情况下,也能够得到高密度的烧结体。

[0030] 本发明的烧结体优选包括呈颗粒状且氧化硅的含有率相对高的第一区域;以及氧化硅的含有率比上述第一区域相对低的第二区域。

[0031] 由此,能够实现晶体内部的氧化物浓度降低,并实现抑制晶粒的显著增长,能够得到高密度且机械性能优异的烧结体。

## 具体实施方式

[0032] 下面,对本发明的粉末冶金用金属粉末、复合物、造粒粉末及烧结体进行详细说明。

[0033] 粉末冶金用金属粉末

[0034] 首先,对本发明的粉末冶金用金属粉末进行说明。

[0035] 在粉末冶金中,通过将含有粉末冶金用金属粉末与粘合剂的组成物成形为所希望的形状后进行脱脂、烧结,从而能够得到所希望形状的烧结体。根据这样的粉末冶金技术,与其他的冶金技术相比,具有能够在近净形状下(接近于最终形状的形状)制造出复杂且微

细形状的烧结体的优点。

[0036] 作为用于粉末冶金的粉末冶金用金属粉末，现有技术中，通过适当改变其组成，不断尝试实现制造的烧结体的高密度化。但是，由于烧结体容易形成空孔，所以为了得到与锭材相同的机械性能，需要烧结体实现进一步高密度化。

[0037] 因此，现有技术中，通过对得到的烧结体进一步施加热等静压处理(HIP处理)等附加处理，从而实现高密度化。然而，这样的附加处理由于伴随着大量的精力与成本，所以成为扩大烧结体用途时的障碍。

[0038] 鉴于上述的问题，本发明人对不施加附加处理而得到高密度的烧结体的条件进行了反复研究。其结果，通过将构成金属粉末的合金的组成进行最优化，从而发现能够实现烧结体的高密度化的组成，完成了本发明。

[0039] 具体而言，本发明的粉末冶金用金属粉末是如下的金属粉末：含有15质量%以上26质量%以下比例的Cr；含有7质量%以上22质量%以下比例的Ni；含有0.3质量%以上1.2质量%以下比例的Si；含有0.005质量%以上0.3质量%以下比例的C；含有0.01质量%以上0.5质量%以下比例的Zr；含有0.01质量%以上0.5质量%以下比例的Nb；剩余部分由Fe及其他元素构成。根据这样的金属粉末，实现合金组成的最优化的结果，能够特别提高烧结时的致密化。其结果，能够在不施加附加处理的情况下，制造高密度的烧结体。

[0040] 而且，通过实现烧结体的高密度化，能够得到机械性能优异的烧结体。这样的烧结体也可以广泛的适用于例如机械部件和结构部件这种施加外力(负荷)的用途。

[0041] 下面，对本发明的粉末冶金用金属粉末的合金组成进一步进行详细说明。另外，在下面的说明中，有时将粉末冶金用金属粉末简单地称为“金属粉末”。

[0042] Cr(铬)是对制造的烧结体赋予耐腐蚀性的元素，通过使用含有Cr的金属粉末，能够得到可以长期维持高机械性能的烧结体。

[0043] 金属粉末中Cr的含有率为15质量%以上26质量%以下，优选为15.5质量%以上25质量%以下，更优选为16质量%以上21质量%以下，进一步优选为16质量%以上20质量%以下。Cr的含有率低于上述下限值时，根据整体的组成，制造的烧结体的耐腐蚀性变得不充分。另一方面，Cr的含有率超过上述上限值时，根据整体的组成，烧结性降低，烧结体的高密度化变得困难。

[0044] 另外，根据后述Ni与Mo的含有率，规定Cr的含有率进一步优选的范围。例如，Ni的含有率为7质量%以上22质量%以下，并且，Mo的含有率小于1.2质量%时，Cr的含有率进一步优选为18质量%以上20质量%以下。另一方面，Ni的含有率为10质量%以上22质量%以下，并且，Mo的含有率在1.2质量%以上5质量%以下时，Cr的含有率进一步优选为16质量%以上且小于18质量%。

[0045] Ni同样是对制造的烧结体赋予耐腐蚀性与耐热性的元素。

[0046] 在金属粉末中Ni的含有率为7质量%以上22质量%以下，优选为7.5质量%以上17质量%以下，更优选为8质量%以上15质量%以下。通过将Ni的含有率设定在上述范围内，能够得到长期机械性能优异的烧结体。

[0047] 另外，Ni的含有率低于上述下限值时，根据整体的组成，存在制造的烧结体的耐腐蚀性与耐热性不能被充分提高的可能性，另一方面，Ni的含有率超过上述上限值时，反而存在耐腐蚀性与耐热性降低的可能性。

[0048] Si(硅)是对制造的烧结体赋予耐腐蚀性及高机械性能的元素,通过使用含有Si的金属粉末,能够得到可以长期维持高机械性能的烧结体。

[0049] 金属粉末中Si的含有率为0.3质量%以上1.2质量%以下,优选为0.4质量%以上1质量%以下,更优选为0.5质量%以上0.9质量%以下。Si的含有率低于上述下限值时,根据整体的组成,由于添加Si的效果变得不足,所以制造的烧结体的耐腐蚀性与机械性能降低。另一方面,Si的含有率超过上述上限值时,根据整体的组成,由于Si变得过多,反而耐腐蚀性与机械性能降低。

[0050] C(碳)通过与后述Zr与Nb并用,能够特别提高烧结性。具体而言,Zr和Nb通过分别与C结合,生成ZrC和NbC等碳化物。通过该ZrC和NbC这样的碳化物分散析出,产生防止晶粒显著增长的效果。虽然能够得到这种效果的明确的理由不明,但是作为理由之一,可以考虑由于分散后的析出物成为障碍而阻碍晶粒的显著增长,所以抑制了晶粒的尺寸的偏差。由此,由于烧结体中难以生成空孔,并且防止了晶粒的膨胀,因此能够得到高密度且机械性能高的烧结体。

[0051] 在金属粉末中C的含有率为0.005质量%以上0.3质量%以下,优选为0.008质量%以上0.15质量%以下,更优选为0.01质量%以上0.08质量%以下。C的含有率低于上述下限值时,根据整体的组成,晶粒变得容易增长,烧结体的机械性能变得不充分。另一方面,C的含有率超过上述上限值时,根据整体的组成,由于C变得过多,反而烧结性降低。

[0052] Zr(锆)虽然相对于Fe固溶并形成低熔点相,但是该低熔点相在金属粉末的烧结时造成快速的原子扩散。并且,该原子扩散成为驱动力使金属粉末的颗粒间距离急速收缩,在颗粒间形成颈部。其结果,成形体的致密化不断进展,快速烧结。

[0053] 另一方面,Zr的原子半径比Fe的原子半径稍大。具体而言,Fe的原子半径大约为0.117nm,Zr的原子半径大约为0.145nm。因此,虽然Zr相对于Fe固溶,但是达不到完全固溶,一部分的Zr作为ZrC等Zr碳化物或ZrO<sub>2</sub>等Zr氧化物(下面,统一称为“Zr碳化物”)析出。并且可以认为,当金属粉末烧结时,该析出的Zr碳化物等阻碍了晶粒的显著增长。其结果,如上所述,在烧结体中难以生成空孔,并且防止了晶粒的膨胀,能够得到高密度且机械性能高的烧结体。

[0054] 此外,详细情况后述,析出的Zr碳化物等在晶界促进氧化硅的积累,其结果,既抑制了晶粒的膨胀,又实现了烧结的促进与高密度化。

[0055] 另外,由于Zr是铁素体形成元素,所以析出体心立方晶格相。该体心立方晶格相由于比其他的结晶晶格相烧结性优异,所以有助于烧结体的高密度化。

[0056] 另外,Zr在金属粉末中作为除去作为氧化物被含有的氧的脱氧剂发挥作用。由此,能够使成为烧结性降低的一个原因的氧含有率降低,能够进一步提高烧结体的高密度化。

[0057] 金属粉末中Zr的含有率为0.01质量%以上0.5质量%以下,优选为0.03质量%以上0.2质量%以下,更优选为0.05质量%以上0.1质量%以下。Zr的含有率低于上述下限值时,根据整体的组成,由于添加Zr的效果变得不足,所以制造的烧结体的高密度化变得不充分。另一方面,Zr的含有率超过上述上限值时,根据整体的组成,由于Zr过多,所以上述碳化物的比例变得过多,反而损害高密度化。

[0058] Nb(铌)的原子半径也比Fe的原子半径稍大,但比Zr的原子半径略小。具体而言,Fe的原子半径大约为0.117nm,Nb的原子半径大约为0.134nm。因此,一部分的Nb作为NbC等Nb

碳化物或Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>等Nb氧化物(下面,统一称为“Nb碳化物”)析出。因此可以认为,当烧结时,Zr碳化物等与Nb碳化物等分别析出,这些析出物阻碍晶粒的显著增长,并且在晶界促进氧化硅的积累。

[0059] 另一方面,这样的Zr碳化物等与Nb碳化物等的析出,与Nb碳化物等的析出相比,Zr碳化物等的析出在更低温区域开始。虽然其理由不明确,但是可以认为与Zr与Nb的原子半径的差有关。并且,通过这样碳化物析出的温度区域不同,推测当金属粉末烧结时,Nb碳化物等的析出所产生的效果与Zr碳化物等析出所产生的效果体现的时机产生偏差。可以认为由于这样碳化物析出的时机产生偏差,能够抑制空洞的生成,并能够得到致密的烧结体。即,可以认为由于Nb碳化物等与Zr碳化物等的双方存在,可以实现高密度化,并抑制晶粒的膨胀。

[0060] 金属粉末中Nb的含有率为0.01质量%以上0.5质量%以下,优选为0.03质量%以上0.2质量%以下,更优选为0.05质量%以上0.1质量%以下。Nb的含有率低于上述下限值时,根据整体的组成,由于添加Nb的效果变得不足,所以制造的烧结体的高密度化变得不充分。另一方面,Nb的含有率超过上述上限值时,根据整体的组成,由于Nb变得过多,所以上述碳化物的比例变得过多,反而损失高密度化。

[0061] 另外,将相对于Nb的含有率的Zr的含有率的比例设为Zr/Nb时,Zr/Nb优选为0.3以上3以下,更优选为0.5以上2以下。通过将Zr/Nb设定在上述范围内,能够最优化Nb碳化物等的析出与Zr碳化物等的析出的时机的偏差。由此,由于能够从内侧将残存在成形体中的空洞依次扫出地排出,所以能够将烧结体中产生的空洞抑制到最小限度。因此,通过将Zr/Nb设定为上述范围内,能够得到可以制造高密度且机械性能优异的烧结体的金属粉末。

[0062] 另外,Zr的含有率与Nb的含有率分别如上所述,这些含有率的合计优选为0.05质量%以上0.6质量%以下,更优选为0.10质量%以上0.48质量%以下,进一步优选为0.12质量%以上0.24质量%以下。通过将Zr的含有率与Nb的含有率的合计设定在上述范围内,制造的烧结体的高密度化变得必要且充分。

[0063] 另外,将Zr的含有率与Nb的含有率的合计相对于Si的含有率的比例设为(Zr+Nb)/Si时,(Zr+Nb)/Si优选为0.1以上0.7以下,更优选为0.15以上0.6以下,进一步优选为0.2以上0.5以下。通过将(Zr+Nb)/Si设定在上述范围内,通过Zr及Nb的添加充分弥补了添加Si时的韧性降低等。其结果,尽管为高密度,但是也能够得到可以制造韧性这种机械性能优异,且起因于Si的耐腐蚀性也优异的烧结体的金属粉末。

[0064] 此外,可以认为通过适量添加Zr及Nb,在烧结体中的晶界,如上所述的Zr碳化物等及如上所述的Nb碳化物等成为“核”,发生氧化硅的积累。通过氧化硅积累在晶界,由于结晶内部的氧化物浓度降低,所以实现促进烧结。其结果,可以认为进一步促进烧结体的高密度化。

[0065] 并且,析出的氧化硅由于积累过程中容易向晶界的三相点移动,因此抑制了在该点的结晶增长(钉扎效应)。其结果,能够抑制晶粒的显著增长,得到具有更微细结晶的烧结体。这样的烧结体具有特别高的机械性能。

[0066] 另外,积累的氧化硅如上所述容易位于晶界的三相点,因此,存在成形为颗粒状的倾向。因此,在烧结体,容易形成第一区域以及第二区域,该第一区域形成这样的颗粒状、氧化硅的含有率相对高,第二区域比第一区域的氧化硅的含有率相对低。由于存在第一区域,

如上所述,可以实现结晶内部的氧化物浓度降低和抑制晶粒的显著增长。

[0067] 另外,在第一区域及第二区域,分别通过电子束显微分析仪(EPMA)进行定性定量分析时,在第一区域,O(氧)成为主要元素,而在第二区域,Fe成为主要元素。如上所述,第一区域主要存在于晶界,而第二区域存在于结晶内部。因此,在第一区域,对O及Si两元素的含有率之和与Fe的含有率进行比较时,两元素的含有率之和比Fe的含有率多。另一方面,在第二区域,O及Si两元素的含有率之和比Fe的含有率绝对得小。由此可知,在第一区域中实现Si及O的积累。具体而言,在第一区域,Si的含有率与O的含有率之和优选为Fe的含有率的1.5倍以上10000倍以下。另外,第一区域中的Si的含有率优选为第二区域中Si的含有率的3倍以上10000倍以下。

[0068] 并且,虽然根据组成比例存在不同的情况,但Zr的含有率及Nb的含有率中的至少一方满足第一区域>第二区域的关系。由此示出如下情况:在第一区域,上述Zr碳化物等和Nb碳化物等成为碳化硅积累时的核。作为具体例,第一区域中Zr的含有率优选为第二区域中Zr的含有率的3倍以上10000倍以下。同样的,第一区域中Nb的含有率优选为第二区域中Nb的含有率的3倍以上10000倍以下。

[0069] 另外,可以认为如上所述的氧化硅的积累是烧结体的致密化的一个原因。因此可以认为,即使是根据本发明实现的高密度化的烧结体,根据组成比例,也存在氧化硅不积累的情况。

[0070] 另外,形成颗粒状的第一区域的直径虽然随着烧结体整体中的Si含有率而不同,但是都大约为0.5μm以上15μm以下,优选为大约1μm以上10μm以下。由此,能够抑制伴随着氧化硅的积累的烧结体的机械性能降低,并能够充分促进烧结体的高密度化。

[0071] 另外,第一区域的直径,在烧结体的截面的电子显微镜照片中,能够作为具有与根据浓淡确定的第一区域的面积相同面积的圆的直径(圆当量直径)的平均值而求得。求平均值时使用10个以上的测定值。

[0072] 并且,将Zr的含有率与Nb的含有率的合计相对于C的含有率的比例设为 $(Zr+Nb)/C$ 时, $(Zr+Nb)/C$ 优选为1以上16以下,更优选为2以上13以下,进一步优选为3以上10以下。通过将 $(Zr+Nb)/C$ 设定在上述范围内,能够兼顾添加C时的硬度上升及韧性的降低和由Zr及Nb的添加带来的高密度化。其结果,能够得到可以制造抗拉强度和韧性这种机械性能优异的烧结体的金属粉末。

[0073] 本发明的粉末冶金用金属粉末除了这些元素之外,根据需要可以含有Mn、Mo、Cu、N及S中的至少一种。另外,有时也不可避免地含有这些元素。

[0074] Mn与Si相同,是对制造的烧结体赋予耐腐蚀性及高机械性能的元素。

[0075] 金属粉末中Mn的含有率并未特别限定,优选为0.01质量%以上3质量%以下,更优选0.05质量%以上1质量%以下。通过将Mn的含有率设定在上述范围内,能够得到高密度且机械性能优异的烧结体。

[0076] 另外,当Mn的含有率低于上述下限值时,根据整体的组成,存在不能充分提高制造的烧结体的耐腐蚀性和机械性能的可能性,另一方面,当Mn的含有率超过上述上限值时,反而存在耐腐蚀性和机械性能降低的可能性。

[0077] Mo是强化制造的烧结体的耐腐蚀性的元素。

[0078] 金属粉末中Mo的含有率并未特别限定,优选为1质量%以上5质量%以下,更优选

为1.2质量%以上4质量%以下,进一步优选为2质量%以上3质量%以下。通过将Mo的含有率设定在上述范围内,能够不导致制造的烧结体的密度大幅度降低,而更强化烧结体的耐腐蚀性。

[0079] Cu是强化制造的烧结体的耐腐蚀性的元素。

[0080] 金属粉末中Cu的含有率并未特别限定,优选为5质量%以下,更优选为1质量%以上4质量%以下。通过将Cu的含有率设定在上述范围内,能够不导致制造的烧结体的密度大幅度降低,而更强化烧结体的耐腐蚀性。

[0081] N是提高制造的烧结体的屈服强度等机械性能的元素。

[0082] 金属粉末中N的含有率并未特别限定,优选为0.03质量%以上1质量%以下,更优选为0.08质量%以上0.3质量%以下,进一步优选为0.1质量%以上0.25质量%以下。通过将N的含有率设定在上述范围内,能够不导致制造的烧结体的密度的大幅度降低,而更加提高烧结体的屈服强度等机械性能。

[0083] 另外,制造添加有N的金属粉末时,使用例如,使用氮化后的原料的方法、对熔融金属导入氮气的方法、对制造的金属粉末施加氮化处理的方法等。

[0084] S是提高制造的烧结体的切削性能的元素。

[0085] 金属粉末中S的含有率并未特别限定,优选为0.5质量%以下,更优选为0.01质量%以上0.3质量%以下。通过将S的含有率设定在上述范围内,能够不导致制造的烧结体的密度的大幅度降低,而更加提高制造的烧结体的切削性能。

[0086] 另外,在本发明的粉末冶金用金属粉末中可以添加V、W、Co、B、Ti、Se、Te、Pd、Al等。此时,这些元素的含有率并未特别限定,分别优选为小于0.1质量%,即使合计也优选为小于0.2质量%。另外,有时也不可避免地含有这些元素。

[0087] 并且,在本发明的粉末冶金用金属粉末中可以含有杂质。作为杂质可以举出上述的Fe、Cr、Ni、Si、C、Zr、Nb、Mn、Mo、Cu、N、S、V、W、Co、B、Ti、Se、Te、Pd、Al以外的全部元素,具体而言,例如可以举出Li、Be、Na、Mg、P、K、Ca、Sc、Zn、Ga、Ge、Y、Ag、In、Sn、Sb、Hf、Ta、Os、Ir、Pt、Au、Bi等。这些杂质的混入量优选设定为各个元素比Fe、Cr、Ni、Si、C、Zr及Nb的各含有率少。另外,这些杂质的混入量优选设定为各个元素小于0.03质量%,更优选设定为小于0.02质量%。另外,即使合计也优选为小于0.3质量%,更优选为小于0.2质量%。另外,这些元素,如果其含有率在上述范围内,则由于如上所述效果不受阻碍,因此可以有意识地添加。

[0088] 另一方面,虽然O(氧)也可以有意识地添加或不可避免地混入,但是其量优选为大约0.8质量%以下,更优选为大约0.5质量%以下。通过吸收金属粉末中的氧量至此程度,从而烧结性变高,能够得到高密度且机械性能优异的烧结体。另外,虽然下限值并未特别设定,但是从量产容易性等的观点出发优选为0.03质量%以上。

[0089] Fe是构成本发明的粉末冶金用金属粉末的合金中含有率最高的成分(主要成分),对烧结体的特性造成很大影响。Fe的含有率并未特别限定,优选为50质量%以上。

[0090] 另外,粉末冶金用金属粉末的组成比例,例如,能够通过JIS G 1257(2000)规定的铁及铜-原子吸收光谱分析法,JIS G 1258(2007)规定的铁及铜-ICP发射光谱分析法,JIS G 1253(2002)规定的铁及钢-火花放电发射光谱分析法,JIS G 1256(1997)规定的铁及钢-X射线荧光光谱法,JIS G 1211~G 1237规定的重量、滴定、吸光光度法等确定。具体而言,例如可以举出斯派克公司制造的固体发射光谱分析装置(火花放电发射光谱分析装置,模

型:SPECTROLAB,类型:LAVMB08A),和(株式会社)Rigaku制造的ICP装置(CIROS120型)。

- [0091] 另外,JIS G 1211~G 1237如下所述。
- [0092] JIS G 1211(2011)铁及钢-碳定量方法
- [0093] JIS G 1212(1997)铁及钢-硅定量方法
- [0094] JIS G 1213(2001)铁及钢中的锰定量方法
- [0095] JIS G 1214(1998)铁及钢-磷定量方法
- [0096] JIS G 1215(2010)铁及钢-硫定量方法
- [0097] JIS G 1216(1997)铁及钢-镍定量方法
- [0098] JIS G 1217(2005)铁及钢-铬定量方法
- [0099] JIS G 1218(1999)铁及钢-钼定量方法
- [0100] JIS G 1219(1997)铁及钢-铜定量方法
- [0101] JIS G 1220(1994)铁及钢-钨定量方法
- [0102] JIS G 1221(1998)铁及钢-钒定量方法
- [0103] JIS G 1222(1999)铁及钢-钴定量方法
- [0104] JIS G 1223(1997)铁及钢-钛定量方法
- [0105] JIS G 1224(2001)铁及钢中的铝定量方法
- [0106] JIS G 1225(2006)铁及钢-砷定量方法
- [0107] JIS G 1226(1994)铁及钢-锡定量方法
- [0108] JIS G 1227(1999)铁及钢中的硼定量方法
- [0109] JIS G 1228(2006)铁及钢-氮定量方法
- [0110] JIS G 1229(1994)钢-铅定量方法
- [0111] JIS G 1232(1980)钢中的锆定量方法
- [0112] JIS G 1233(1994)钢-硒定量方法
- [0113] JIS G 1234(1981)钢中的碲定量方法
- [0114] JIS G 1235(1981)铁及钢中的锑定量方法
- [0115] JIS G 1236(1992)钢中的钽定量方法
- [0116] JIS G 1237(1997)铁及钢-铌定量方法
- [0117] 另外,当确定C(碳)及S(硫)时,特别也使用JIS G 1211(2011)规定的氧气流燃烧(高频感应加热炉燃烧)-红外吸收法。具体而言,可以举出LECO公司制造的碳/硫分析装置CS-200。
- [0118] 并且,当确定N(氮气)及O(氧气)时,特别也使用JIS G 1228(2006)规定的铁及钢的氮定量方法,JIS Z 2613(2006)规定的金属材料的氧定量方法。具体而言,可以举出LECO公司制造的氧/氮分析装置TC-300/EF-300。
- [0119] 另外,本发明的粉末冶金用金属粉末优选具有奥氏体的晶体结构。奥氏体的晶体结构对烧结体赋予高耐腐蚀性并赋予高延伸率。因此,具有这种晶体结构的粉末冶金用金属粉末尽管为高密度,但是也能够制造具有高耐腐蚀性与高延伸率的烧结体。
- [0120] 另外,粉末冶金用金属粉末是否具有奥氏体的晶体结构,例如能够通过X射线衍射法进行判定。
- [0121] 另外,本发明的粉末冶金用金属粉末的平均粒径优选为0.5μm以上30μm以下,更优

选为 $1\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为 $2\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下。通过使用这样的粒径的粉末冶金用金属粉末,由于残存在烧结体中的空孔极少,所以能够制造特别高密度且机械性能优异的烧结体。

[0122] 另外,平均粒径在通过激光衍射法得到质量基准下的累积粒度分布中,作为累积量从小径侧成为50%时的粒径而求得。

[0123] 另外,当粉末冶金用金属粉末的平均粒径低于上述下限值时,成形难的形状的情况下,存在成形性降低,烧结密度降低的可能性,当超过上述上限值时,由于成形时颗粒间的间隙变大,终究也存在烧结密度降低的可能性。

[0124] 另外,粉末冶金用金属粉末的粒度分布优选尽量狭窄。具体而言,如果粉末冶金用金属粉末的平均粒径在上述范围内,则最大粒径优选在 $200\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $150\mu\text{m}$ 以下。通过将粉末冶金用金属粉末的最大粒径控制在上述范围内,能够使粉末冶金用金属粉末的粒度分布更狭窄,能够实现烧结体的更高密度化。

[0125] 另外,上述最大粒径是指在通过激光衍射法得到的质量基准下的累积粒度分布中,累积量从小径侧成为99.9%时的粒径。

[0126] 另外,将粉末冶金用金属粉末的颗粒的短径设为 $S[\mu\text{m}]$ ,长径设为 $L[\mu\text{m}]$ 时,以 $S/L$ 定义的长宽比的平均值优选为大约0.4以上1以下,更优选为大约0.7以上1以下。这样的长宽比的粉末冶金用金属粉末由于其形状比较接近球形,所以提高成形时的填充率。其结果,能够实现烧结体的更高密度化。

[0127] 另外,上述长径是指在颗粒的投影图像中能够取得的最大长度,上述短径是指在与长径正交方向上能够取得的最大长度。另外,长宽比的平均值作为测定100个以上颗粒的长宽比的值的平均值而求得。

[0128] 另外,本发明的粉末冶金用金属粉末的振实密度优选为 $3.5\text{g}/\text{cm}^3$ 以上,更优选为 $4\text{g}/\text{cm}^3$ 以上。如果是这样振实密度大的粉末冶金用金属粉末,则得到成形体时,颗粒间的填充性变得特别高。因此,最终能够得到特别致密的烧结体。

[0129] 另外,本发明的粉末冶金用金属粉末的比表面积并未特别限定,优选为 $0.1\text{m}^2/\text{g}$ 以上,更优选为 $0.2\text{m}^2/\text{g}$ 以上。如果是这样比表面积大的粉末冶金用金属粉末,则由于表面的活性(表面能量)增高,所以即使赋予较少的能量也能够容易地烧结。因此,烧结成形体时,难以产生成形体的内侧与外侧烧结速度的差,能够抑制在内侧残留空孔而烧结密度降低。

### [0130] 烧结体的制造方法

[0131] 下面,对使用这样的本发明的粉末冶金用金属粉末制造烧结体的方法进行说明。

[0132] 制造烧结体的方法具有:A准备烧结体制造用的组成物的组成物配制工序;B制造成形体的成形工序;C施加脱脂处理的脱脂工序;以及D进行烧成的烧成工序。下面,依次对各个工序进行说明。

### [0133] A组成物配制工序

[0134] 首先,准备本发明的粉末冶金用金属粉末和粘合剂,通过混炼机将其混炼,从而得到混炼物(组成物)。

[0135] 在该混炼物(本发明的复合物的实施方式)中,粉末冶金金属粉末均匀分散。

[0136] 本发明的粉末冶金用金属粉末,通过例如,雾化法(例如,水雾化法、气体雾化法、高速旋转水流雾化法等)、还原法、羰基法、粉碎法等各种粉末化方法而制造。

[0137] 其中,本发明的粉末冶金用金属粉末优选为通过雾化法制造,更优选为通过水雾化法或高速旋转水流雾化法而制造。雾化法是通过使熔融金属(金属溶液)与高速喷射的流体(液体或气体)碰撞,使熔融金属粉末化并冷却,从而制造金属粉末的方法。通过这样的雾化法制造粉末冶金用金属粉末,由此能够有效制造极其细小的粉末。另外,得到的粉末的颗粒形状由于表面张力的作用而接近球形。因此,成形时能够得到高填充率。即,能够得到可以制造高密度的烧结体的粉末。

[0138] 另外,作为雾化法,当使用水雾化法时,向熔融金属喷射水(下面,成为“雾化水”)。的压力并未特别限定,优选为大约75MPa以上120MPa以下( $750\text{kgf/cm}^2$ 以上 $1200\text{kgf/cm}^2$ 以下),更优选为大约90MPa以上120MPa以下( $900\text{kgf/cm}^2$ 以上 $1200\text{kgf/cm}^2$ 以下)。

[0139] 另外,雾化水的水温也未特别限定,优选为大约1℃以上20℃以下。

[0140] 并且,雾化水在熔融金属的下落路径上具有顶点,以外径向下方渐减的圆锥状喷射的情况为多。此时,雾化水形成的圆锥的顶角θ优选为大约10°以上40°以下,更优选为大约15°以上35°以下。由此,能够可靠地制造如上所述的组成的粉末冶金用金属粉末。

[0141] 另外,根据水雾化法(特别是高速旋转水流雾化法),能够特别快速冷却熔融金属。因此,在广泛的合金组成中能够得到高品质的粉末。

[0142] 另外,在雾化法中冷却熔融金属时的冷却速度优选为 $1 \times 10^4\text{°C/s}$ 以上,更优选为 $1 \times 10^5\text{°C/s}$ 以上。通过这种快速的冷却,能够得到均质的粉末冶金用金属粉末。其结果能够得到高品质的烧结体。

[0143] 另外,根据需要,可以对如此得到的粉末冶金用金属粉末进行分级。作为分级的方法,例如可以举出筛选分级、惯性分级、离心分级之类的干式分级、沉降分级之类的湿式分级等。

[0144] 另一方面,作为粘合剂,例如可以举出聚乙烯、聚丙烯、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物等聚烯烃、聚甲基丙烯酸甲酯、聚甲基丙烯酸丁酯等丙烯酸类树脂、聚苯乙烯等苯乙烯类树脂、聚氯乙烯、聚偏氯乙烯、聚酰胺、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯等聚酯、聚醚、聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮或这些的共聚物等各种树脂、各种蜡、石蜡、高级脂肪酸(例如硬脂酸)、高级醇、高级脂肪酸酯、高级脂肪酸酰胺等各种有机粘合剂,并且能够混合使用这些中的一种或两种以上。

[0145] 另外,粘合剂的含有率优选为大约混炼物整体的2质量%以上20质量%以下,更优选为大约5质量%以上10质量%以下。通过粘合剂的含有率在上述范围内,能够形成成形好的成形体,并能够提高密度,能够使成形体的形状的安定性等特别优异。另外,能够使成形体与脱脂体的大的差、所谓的收缩率最优化,防止最终得到的烧结体的尺寸精度降低。即,能够得到高密度且尺寸精度高的烧结体。

[0146] 另外,在混炼物中,根据需要,可以添加增塑剂。作为该增塑剂例如可以举出邻苯二甲酸酯(例如:DOP、DEP、DBP)、己二酸酯、偏苯三酸酯、癸二酸酯等,能够将这些中的一种或两种以上进行混合使用。

[0147] 而且,在混炼物中,除了粉末冶金用金属粉末、粘合剂、增塑剂之外,根据需要,例如能够添加润滑剂、抗氧化剂、脱脂促进剂、表面活性剂等各种添加剂。

[0148] 另外,混炼条件随着使用的粉末冶金用金属粉末的金属组成、粒径、粘合剂的组成及这些调配量等诸多条件不同而不同,列举其中一例,混炼温度能够设为大约50℃以上200

℃以下，混炼时间能够设为大约15分以上210分以下。

[0149] 另外，根据需要，对混炼物进行颗粒(小块)化。颗粒的粒径例如大约为1mm以上15mm以下。

[0150] 另外，根据后述的成形方法，代替混炼物，可以制造造粒粉末。这些的混炼物及造粒粉末等是提供给后述成形工序的组成物的一个例子。

[0151] 本发明的造粒粉末的实施方式是通过对本发明的粉末冶金用金属粉末施加造粒处理，利用粘合剂将多个金属颗粒彼此粘结而成。

[0152] 作为用于造粒粉末的制造的粘合剂，例如可以举出聚乙烯、聚丙烯、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物等聚烯烃、聚甲基丙烯酸甲酯、聚甲基丙烯酸丁酯等丙烯酸类树脂、聚苯乙烯等苯乙烯类树脂、聚氯乙烯、聚偏氯乙烯、聚酰胺、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯等聚酯、聚醚、聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮或这些共聚物等各种树脂、各种蜡、石蜡、高级脂肪酸(例如硬脂酸)、高级醇、高级脂肪酸酯、高级脂肪酸酰胺等各种有机粘合剂，并且能够混合使用这些中的一种或两种以上。

[0153] 其中，作为粘合剂优选含有聚乙烯醇或聚乙烯吡咯烷酮。这些粘合剂成分由于粘结性高，即使较少量也能够高效率地形成造粒粉末。另外，由于热分解性也高，所以脱脂及烧成时，可以可靠地在短时间分解、去除。

[0154] 另外，粘合剂的含有率优选为大约造粒粉末整体的0.2质量%以上10质量%以下，更优选为大约0.3质量%以上5质量%以下，进一步优选为0.3质量%2质量%以下。通过粘合剂的含有率在上述范围内，能够造粒非常大的颗粒，抑制没有造粒的金属颗粒大量残存，并能够有效形成造粒粉末。另外，由于成形性提高，能够使成形体的形状的安定性等特别优异。另外，通过使粘合剂的含有率在上述范围内，能够使成形体与脱脂体的大小之间的差、所谓的收缩率最优化，能够防止最终得到的烧结体的尺寸精度的降低。

[0155] 并且，在造粒粉末中，根据必需，可以添加增塑剂、润滑剂、抗氧化剂、脱脂促进剂、表面活性剂等各种添加剂。

[0156] 另一方面，作为造粒处理，例如可以举出喷雾干燥法、旋转造粒法、流动层造粒法、旋转流动造粒法等。

[0157] 另外，在造粒处理中，根据需要，使用溶解粘合剂的溶剂。这样的溶剂包括，例如可以举出水、四氯化碳之类的无机溶剂、酮溶剂、醇溶剂、醚溶剂、溶纤剂类溶剂、脂肪族烃类溶剂、芳香族烃类溶剂、芳香族杂环化合物类溶剂、酰胺类溶剂、卤素化合物类溶剂、酯溶剂、胺溶剂、腈溶剂、硝基类溶剂、乙醛类溶剂之类的有机溶剂等，并且能够使用从这些中选择的一种或两种以上的混合物。

[0158] 造粒粉末的平均粒径并未特别限定，优选为大约10μm以上200μm以下，更优选为大约20μm以上100μm以下，进一步优选为大约25μm以上60μm以下。这样的粒径的造粒粉末具有良好的流动性，并能够更忠实地反映成形模具的形状。

[0159] 另外，平均粒径在根据激光衍射法得到的质量基准下的累积粒度分布中，作为累积量从小径侧变为50%时的粒径而求得。

[0160] B成形工序

[0161] 下面，使混炼物或造粒粉末成形，制造与目标烧结体相同形状的成形体。

[0162] 作为成形体的制造方法(成形方法)并未特别限定，例如能够使用压粉成形(压缩

成形)法、金属粉末注射成形(MIM: Metal Injection Molding)法、挤出成形法等各种成形法。

[0163] 其中,压粉成形法时的成形条件随着使用的粉末冶金用金属粉末的组成、粒径、粘合剂的组成、以及这些的调配量等的诸多条件不同而不同,成形压力优选为200MPa以上1000Mpa以下( $2\text{t}/\text{cm}^2$ 以上 $10\text{t}/\text{cm}^2$ 以下)程度。

[0164] 另外,金属粉末注射成形法时的成形条件虽然随着诸多条件而不同,但是材料温度优选为大约80℃以上210℃以下,注射压力优选为大约50MPa以上500MPa以下( $0.5\text{t}/\text{cm}^2$ 以上 $5\text{t}/\text{cm}^2$ 以下)。

[0165] 另外,挤出成形法时的成形条件虽然随着诸多条件而不同,材料温度优选大约为80℃以上210℃以下,挤出压力优选大约为50MPa以上500MPa以下( $0.5\text{t}/\text{cm}^2$ 以上 $5\text{t}/\text{cm}^2$ 以下)。

[0166] 由此得到的成形体形成在金属粉末的多个颗粒的间隙中粘合剂均匀分布的状态。

[0167] 另外,制作的成形体的形状尺寸通过预计之后的脱脂工序及烧成工序中的成形体的收缩率而决定。

[0168] C脱脂工序

[0169] 下面,对得到的成形体施加脱脂处理(脱粘合剂处理),得到脱脂体。

[0170] 具体而言,通过加热成形体,使粘合剂分解,从成形体中除去粘合剂,完成脱脂处理。

[0171] 该脱脂处理例如可以举出加热成形体的方法、将成形体暴露在使粘合剂分解的气体中的方法等。

[0172] 使用加热成形体的方法时,成形体的加热条件虽然随着粘合剂的组成和调配量不同而稍微不同,但是优选大约为温度100℃以上750℃以下×0.1小时以上20小时以下,更优选为150℃以上600℃以下×0.5小时以上15小时以下。由此,能够必要且充分地进行成形体的脱脂而不使成形体烧结。其结果,能够可靠地防止粘合剂成分大量残留在脱脂体的内部。

[0173] 另外,加热成形体时的气体气氛并未特别限定,可以举出氢气之类的还原性气体气氛,氮气、氩气之类的惰性气体气氛,大气之类的氧化性气体气氛,或者将这些气体减压后的减压气体气氛等。

[0174] 另一方面,作为使粘合剂分解的气体例如可以举出臭氧气体等。

[0175] 另外,这种脱脂工序通过分开进行脱脂条件不同的多个过程(步骤),能够更快速、且不残存在成形体中地分解、去除成形体中的粘合剂。

[0176] 另外,根据需要,可以对脱脂体施加切削、研磨、切断等机械加工。脱脂体由于硬度比较低,且可塑性较大,因此能够防止脱脂体的形状变形,且能够容易地施加机械加工。通过这种机械加工,最终能够容易地得到尺寸精度高的烧结体。

[0177] D烧成工序

[0178] 将上述工序C中得到的脱脂体在烧成炉中烧成从而得到烧结体。

[0179] 通过该烧结,粉末冶金用金属粉末在颗粒彼此的界面发生扩散,完成烧结。此时,通过如上所述的机理,脱脂体被快速烧结。其结果,能够得到整体的致密的高密度的烧结体。

[0180] 烧成温度虽然随着用于成形体及脱脂体的制造的粉末冶金用金属粉末的组成和

粒径等而不同,但是作为一个例子为大约980℃以上1330℃以下。另外,优选大约为1050℃以上1260℃以下。

[0181] 另外,烧成时间为0.2小时以上7小时以下,优选为大约1小时以上6小时以下。

[0182] 另外,在烧成工序中,可以中途改变烧成温度和后述的烧成气体气氛。

[0183] 通过将烧成条件设定在这种范围内,既能够防止烧结进行过度成为过度烧结、结晶组织膨胀,又能够使脱脂体整体充分烧结。其结果,能够得到高密度且机械性能特别优异的烧结体。

[0184] 另外,由于烧成温度比较低,所以通过烧成炉容易将加热温度控制为一定,因此,脱脂体的温度也容易为一定。其结果,能够制造更均质的烧结体。

[0185] 并且,如上所述的烧成温度由于是通过一般的烧成炉可以充分实现的烧成温度,所以可以使用廉价的烧成炉,也能够抑制运行成本。换言之,当超过上述烧成温度时,需要利用使用特殊耐热材料的高价烧成炉,而且也存在运行成本变高的可能性。

[0186] 另外,烧成时的气体气氛虽然并未特别限定,但是考虑防止金属粉末的显著氧化时,优选使用氢气这种还原性气体气氛,氩气这种惰性气体气氛,或者将这些气体气氛减压后的减压气体气氛等。

[0187] 如此得到的烧结体成为高密度且机械性能优异的烧结体。即,将含有本发明的粉末冶金用金属粉末与粘合剂的组成物成形后,进行脱脂、烧结后制造成的烧结体与烧结现有的金属粉末而成的烧结体相比,相对密度增高。因此,如果是本发明,则能够不施加HIP处理这种附加处理,而实现如果不施加附加处理则无法达到的高密度的烧结体。

[0188] 具体而言,根据本发明,虽然由于粉末冶金用金属粉末的组成而稍微不同,但是作为一个例子与现有技术相比能够期望2%以上的相对密度的提高。

[0189] 其结果,得到的烧结体的相对密度作为一个例子能够期望达到97%以上(优选为98%以上,更优选为98.5%以上)。具有这种范围的相对密度的烧结体,尽管通过利用粉末冶金技术而具有无限接近目标形状的形状,但是由于具有匹敌锭材的优异的机械性能,所以可以几乎不施加后加工而适用于各种机械部件和构造部件。

[0190] 另外,将含有本发明的粉末冶金用金属粉末与粘合物的组成物成形后,进行脱脂、烧结后制造成的烧结体,其抗拉强度和0.2%屈服强度比使用现有的金属粉末同样地烧结而成的烧结体的抗拉强度和0.2%屈服强度增大。可以认为,这是因为通过将合金组成最优化,从而提高了金属粉末的烧结性,由此制造的烧结体的机械性能提高。

[0191] 另外,如上所述制造而成的烧结体的表面为高硬度。具体而言,虽然随着粉末冶金用金属粉末的组成不同而稍微不同,但作为一个例子期望表面的维氏硬度为140以上500以下。另外,期望优选为150以上400以下。具有这样的硬度的烧结体具有特别高的耐久性。

[0192] 另外,即使不施加附加处理,烧结体也具有足够的高密度与机械性能,但是为了实现更高密度化及提高机械性能,也可以施加各种附加处理。

[0193] 作为该附加处理,例如可以是上述的HIP处理这样的实现高密度化的附加处理,也可以是各种淬火处理、各种深冷处理、各种回火处理等。这些附加处理可以单独进行,也可以多个组合进行。

[0194] 另外,上述的烧成工序和各种附加处理中,金属粉末中(烧结体中)的轻元素挥发,最终得到的烧结体的组成有时从金属粉末中的组成稍微改变。

[0195] 例如,关于C虽然随着工序条件和处理条件不同而不同,但是最终烧结体中的含有率存在在粉末冶金用金属粉末中的含有率的5%以上100%以下的范围内(优选30%以上100%以下的范围内)变化的可能性。

[0196] 另外,O也同样,虽然随着工序条件和处理条件不同而不同,但是最终烧结体中的含有率存在在粉末冶金用金属粉末中的含有率的1%以上50%以下的范围内(优选为3%以上50%以下的范围内)变化的可能性。

[0197] 另一方面,如上所述,制造成的烧结体可以在根据需要进行的附加处理的一环进行HIP处理,但有时即使进行HIP处理,也不能充分发挥效果。HIP处理虽然能够实现烧结体的更高密度化,但是最初本发明中得到烧结体在烧成工序结束时已经实现充分的高密度化。因此,即使进一步实施HIP处理,也很难进行进一步的高密度化。

[0198] 此外,在HIP处理中,由于需要通过压力介质加压被处理物,因此存在被处理物被污染,随着污染产生被处理物的组成与物理性质未预料的变化,以及随着污染被处理物变色的可能性。另外,还存在如下的可能性:由于被加压而在被处理物内产生或增加残留的应力,导致伴随着这些残留的应力随着时间被释放,而产生变形或尺寸精确度降低这样的问题。

[0199] 对此,根据本发明,由于可以不施加这样的HIP处理而制造充分密度高的烧结体,所以能够得到实现了与实施了HIP处理时相同的高密度化及高强度的烧结体。并且,这样的烧结体污染、变色、未预料的组成及物性的变化等少,变形和尺寸精度降低这种问题的发生也少。因此,根据本发明,能够有效地制造机械强度及尺寸精确度高,耐久性优异的烧结体。

[0200] 另外,本发明中制造出的烧结体由于几乎没有必要进行用于提高机械性能的附加处理,所以组成和结晶组织在整个烧结体中容易变得均匀。因此,结构各向同性高,无论形状如何对于来自所有方向的负荷耐久性都优异。

[0201] 另外已经确认,在这样制造出的烧结体中,其表面附近的空孔率比内部空孔率相对变小的情况多。出现这种情况的理由虽然不明确,但是可以列举出由于添加Zr和Nb,与成形体的内部相比,在表面附近烧结反应更容易进行。

[0202] 具体而言,将烧结体的表面附近的空孔率设为A1,烧结体的内部的空孔率设为A2时,A2-A1优选为0.5%以上10%以下,更优选为1%以上5%以下。A2-A1在这种范围的烧结体具有必要且充分的机械强度,另一方面,可以使表面容易平坦化。即,通过研磨这种烧结体的表面,能够得到镜面性高的表面。

[0203] 这样的镜面性高的烧结体不仅机械强度变高,而且具有优异的美感。因此,这种烧结体也适用于要求优美外观的用途。

[0204] 另外,烧结体的表面附近的空孔率A1是指烧结体的截面中,以距离表面50μm的深度的位置为中心半径25μm的范围内的空孔率。另外,烧结体的内部的空孔率A2是指烧结体的截面中,以距离表面300μm的深度的位置为中心半径25μm的范围内的空孔率。这些空孔率是通过扫描型电子显微镜观察烧结体的截面,上述范围内存在的空孔的面积用上述范围的面积除后所得到的值。

[0205] 以上,基于本发明的粉末冶金用金属粉末、复合物、造粒粉末及烧结体,虽然基于优选的实施方式进行了说明,但是本发明不限定于此。

[0206] 另外,本发明的烧结体用于例如汽车部件、自行车部件、铁路车辆部件、船舶部件、

飞机部件、宇宙运输机(例如机器人等)部件之类的输送设备部件、计算机部件、移动电话终端部件之类的电子设备部件、冰箱、洗衣机、空调之类的电气设备部件、工作机械、半导体制造装置之类的机械部件、核电厂、热电厂、水力发电厂、炼油厂、化学联合企业之类的工厂设备部件、手表部件、金属餐具、珠宝饰品、眼镜架之类的装饰品等等所有的构造部件。

[0207] 实施例

[0208] 下面,对本发明的实施例进行说明。

[0209] 1. 烧结体的制造

[0210] (样本No. 1)

[0211] 1、首先,准备通过水雾化法制造出的表1所示的组成的金属粉末。另外,该金属粉末的平均粒径为 $4.05\mu\text{m}$ ,振实密度为 $4.20\text{g/cm}^3$ ,比表面积为 $0.23\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0212] 另外,表1所示的粉末的组成通过电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP法)进行了鉴定、定量。另外,在ICP分析中,使用了(株式会社)Rigaku制造的ICP装置(CIROS120型)。另外,C的鉴定、定量使用了LECO公司制造的碳/硫分析装置(CS-200)。而且,O的鉴定、定量使用了LECO公司制造的氧/氮分析装置(TC-300/EF-300)。

[0213] 2、其次,将金属粉末与聚丙烯和蜡的混合物(有机粘合剂)称量混合达到质量比9:1,得到混合原料。

[0214] 3、然后,将该混合原料在混炼机中进行混炼,从而得到复合物。

[0215] 4、其次,将该复合物按照下面示出的成形条件,在注射成形机成形,制造出成形体。

[0216] 成形条件

[0217] 材料温度: $150^\circ\text{C}$

[0218] 注射压力: $11\text{MPa}$  ( $110\text{kgf/cm}^2$ )

[0219] 5、其次,对得到的成形体,按照下面示出的脱脂条件施加热处理(脱脂处理),得到脱脂体。

[0220] 脱脂条件

[0221] 脱脂温度: $500^\circ\text{C}$

[0222] 脱脂时间:1小时(脱脂温度下的保持时间)

[0223] 脱脂气体气氛:氮气气氛

[0224] 6、其次,将得到脱脂体,按照下面示出的烧成条件进行烧成。由此,得到烧结体。另外,烧结体的形状为直径 $10\text{mm}$ ,厚度 $5\text{mm}$ 的圆筒形状。

[0225] 烧成条件

[0226] 烧成温度: $1150^\circ\text{C}$

[0227] 烧成时间:3小时(烧成温度下的保持时间)

[0228] 烧成气体气氛:氩气气氛

[0229] (样本No. 2~30)

[0230] 除了如表1所示改变粉末冶金用金属粉末的组成等之外,其余分别与样本No.1的烧结体的制造方法相同地得到烧结体。另外,对于样本No.30的烧结体,烧成后,在下述条件下施加了HIP处理。另外,样本No.18~20的烧结体分别使用通过气体雾化法制造成的金属粉末而得到。另外,表1的备注栏中标明为“气体”。

- [0231] HIP处理条件  
 [0232] 加热温度:1100℃  
 [0233] 加热时间:2小时  
 [0234] 加压力:100MPa  
 [0235] 表1

样本 No.	—	粉末冶金用金属粉末											(Zr+Nb) /C	备注		
		合金组成														
		Cr	Ni	Si	C	Zr	Nb	Mo	Mn	O	Fe					
质量%																
No.1	实施例	16.43	12.48	0.73	0.018	0.09	0.07	2.11	0.06	0.28	剩余部分	1.29	0.16	0.22	8.89	
No.2	实施例	17.12	12.63	0.58	0.023	0.07	0.05	2.43	0.12	0.31	剩余部分	1.40	0.12	0.21	5.22	
No.3	实施例	17.87	13.24	0.65	0.029	0.05	0.09	2.04	0.07	0.42	剩余部分	0.56	0.14	0.22	4.83	
No.4	实施例	16.19	14.71	0.84	0.011	0.05	0.05	2.89	0.08	0.25	剩余部分	1.00	0.10	0.12	9.09	
No.5	实施例	17.55	13.88	0.75	0.026	0.09	0.10	2.61	0.11	0.36	剩余部分	0.90	0.19	0.25	7.31	
No.6	实施例	16.79	11.58	0.52	0.068	0.12	0.03	2.74	0.12	0.22	剩余部分	4.00	0.15	0.29	2.21	
No.7	实施例	17.49	13.21	0.69	0.054	0.03	0.12	2.15	0.79	0.41	剩余部分	0.25	0.15	0.22	2.78	
No.8	实施例	16.88	14.15	0.77	0.024	0.24	0.09	2.23	0.28	0.48	剩余部分	2.67	0.33	0.43	13.75	
No.9	实施例	17.32	12.65	0.48	0.021	0.08	0.26	2.81	0.17	0.29	剩余部分	0.31	0.34	0.71	16.19	
No.10	实施例	17.25	12.87	0.35	0.065	0.09	0.05	2.15	0.35	0.62	剩余部分	1.80	0.14	0.40	2.15	
No.11	实施例	17.66	12.55	0.96	0.017	0.07	0.07	2.24	0.05	0.25	剩余部分	1.00	0.14	0.15	8.24	
No.12	实施例	16.87	12.91	1.12	0.025	0.15	0.19	2.13	0.05	0.25	剩余部分	0.79	0.34	0.30	13.60	
No.13	实施例	16.78	12.19	0.54	0.019	0.36	0.42	2.25	0.07	0.58	剩余部分	0.86	0.78	1.44	41.05	
No.14	实施例	16.77	12.89	0.91	0.024	0.14	0.17	2.13	0.05	0.25	剩余部分	0.82	0.31	0.34	12.92	
No.15	实施例	16.47	12.57	0.87	0.023	0.13	0.15	2.04	0.05	0.25	剩余部分	0.87	0.28	0.32	12.17	
No.16	实施例	16.75	12.58	0.68	0.007	0.05	0.09	2.84	0.12	0.28	剩余部分	0.56	0.14	0.21	20.00	
No.17	实施例	17.22	13.54	0.84	0.152	0.08	0.05	2.84	0.12	0.28	剩余部分	1.60	0.13	0.15	0.86	
No.18	实施例	16.45	12.55	0.72	0.023	0.08	0.08	1.95	0.08	0.07	剩余部分	1.00	0.16	0.22	6.96 气体	
No.19	实施例	17.26	12.57	0.59	0.032	0.07	0.06	2.64	0.02	0.08	剩余部分	1.17	0.13	0.22	4.06 气体	
No.20	实施例	17.64	13.41	0.63	0.015	0.04	0.07	2.04	0.06	0.10	剩余部分	0.57	0.11	0.17	7.33 气体	
No.21	比较例	16.34	12.84	0.75	0.025	0.00	0.07	2.36	0.11	0.29	剩余部分	0.00	0.07	0.09	2.80	
No.22	比较例	17.22	13.32	0.79	0.032	0.05	0.00	2.28	0.09	0.31	剩余部分	—	0.05	0.06	1.56	
No.23	比较例	16.75	14.23	0.75	0.015	0.00	0.00	2.33	0.12	0.33	剩余部分	—	0.00	0.00	0.00	
No.24	比较例	16.43	12.45	0.88	0.021	0.68	0.07	2.58	0.11	0.38	剩余部分	9.71	0.75	0.85	35.71	
No.25	比较例	16.35	13.04	0.66	0.035	0.06	0.71	2.36	0.05	0.41	剩余部分	0.08	0.77	1.17	22.00	
No.26	比较例	17.56	13.25	0.15	0.011	0.06	0.07	2.77	0.11	0.27	剩余部分	0.86	0.13	0.87	11.82	
No.27	比较例	17.56	13.25	1.35	0.055	0.05	0.06	2.86	0.33	0.55	剩余部分	0.83	0.11	0.08	2.00	
No.28	比较例	17.56	13.25	0.66	0.002	0.01	0.01	2.77	0.11	0.27	剩余部分	1.00	0.02	0.03	10.00	
No.29	比较例	17.56	13.25	0.35	0.380	0.22	0.07	2.68	0.24	0.45	剩余部分	3.14	0.29	0.83	0.76	
No.30	比较例	16.34	12.84	0.75	0.025	0.00	0.07	2.36	0.11	0.29	剩余部分	—	0.07	0.09	2.80 HIP处理	
样本 No.	—	粉末冶金用金属粉末											(Zr+Nb) /C	备注		
		合金组成														
		Cr	Ni	Si	C	Zr	Nb	Mo	Mn	O	Fe					
质量%																
No.1	实施例	16.43	12.48	0.73	0.018	0.09	0.07	2.11	0.06	0.28	剩余部分	1.29	0.16	0.22	8.89	
No.2	实施例	17.12	12.63	0.58	0.023	0.07	0.05	2.43	0.12	0.31	剩余部分	1.40	0.12	0.21	5.22	
No.3	实施例	17.87	13.24	0.65	0.029	0.05	0.09	2.04	0.07	0.42	剩余部分	0.56	0.14	0.22	4.83	
No.4	实施例	16.19	14.71	0.84	0.011	0.05	0.05	2.89	0.08	0.25	剩余部分	1.00	0.10	0.12	9.09	
No.5	实施例	17.55	13.88	0.75	0.026	0.09	0.10	2.61	0.11	0.36	剩余部分	0.90	0.19	0.25	7.31	
No.6	实施例	16.79	11.58	0.52	0.068	0.12	0.03	2.74	0.12	0.22	剩余部分	4.00	0.15	0.29	2.21	
No.7	实施例	17.49	13.21	0.69	0.054	0.03	0.12	2.15	0.79	0.41	剩余部分	0.25	0.15	0.22	2.78	
No.8	实施例	16.88	14.15	0.77	0.024	0.24	0.09	2.23	0.28	0.48	剩余部分	2.67	0.33	0.43	13.75	
No.9	实施例	17.32	12.65	0.48	0.021	0.08	0.26	2.81	0.17	0.29	剩余部分	0.31	0.34	0.71	16.19	
No.10	实施例	17.25	12.87	0.35	0.065	0.09	0.05	2.15	0.35	0.62	剩余部分	1.80	0.14	0.40	2.15	
No.11	实施例	17.66	12.55	0.96	0.017	0.07	0.07	2.24	0.05	0.25	剩余部分	1.00	0.14	0.15	8.24	
No.12	实施例	16.87	12.91	1.12	0.025	0.15	0.19	2.13	0.05	0.25	剩余部分	0.79	0.34	0.30	13.60	
No.13	实施例	16.78	12.19	0.54	0.019	0.36	0.42	2.25	0.07	0.58	剩余部分	0.86	0.78	1.44	41.05	
No.14	实施例	16.77	12.89	0.91	0.024	0.14	0.17	2.13	0.05	0.25	剩余部分	0.82	0.31	0.34	12.92	
No.15	实施例	16.47	12.57	0.87	0.023	0.13	0.15	2.04	0.05	0.25	剩余部分	0.87	0.28	0.32	12.17	
No.16	实施例	16.75	12.58	0.68	0.007	0.05	0.09	2.84	0.12	0.28	剩余部分	0.56	0.14	0.21	20.00	
No.17	实施例	17.22	13.54	0.84	0.152	0.08	0.05	2.84	0.12	0.28	剩余部分	1.60	0.13	0.15	0.86	
No.18	实施例	16.45	12.55	0.72	0.023	0.08	0.08	1.95	0.08	0.07	剩余部分	1.00	0.16	0.22	6.96 气体	
No.19	实施例	17.26	12.57	0.59	0.032	0.07	0.06	2.64	0.02	0.08	剩余部分	1.17	0.13	0.22	4.06 气体	
No.20	实施例	17.64	13.41	0.63	0.015	0.04	0.07	2.04	0.06	0.10	剩余部分	0.57	0.11	0.17	7.33 气体	
No.21	比较例	16.34	12.84	0.75	0.025	0.00	0.07	2.36	0.11	0.29	剩余部分	0.00	0.07	0.09	2.80	
No.22	比较例	17.22	13.32	0.79	0.032	0.05	0.00	2.28	0.09	0.31	剩余部分	—	0.05	0.06	1.56	
No.23	比较例	16.75	14.23	0.75	0.015	0.00	0.00	2.33	0.12	0.33	剩余部分	—	0.00	0.00	0.00	
No.24	比较例	16.43	12.45	0.88	0.021	0.68	0.07	2.58	0.11	0.38	剩余部分	9.71	0.75	0.85	35.71	
No.25	比较例	16.35	13.04	0.66	0.035	0.06	0.71	2.36	0.05	0.41	剩余部分	0.08	0.77	1.17	22.00	
No.26	比较例	17.56	13.25	0.15	0.011	0.06	0.07	2.77	0.11	0.27	剩余部分	0.86	0.13	0.87	11.82	
No.27	比较例	17.56	13.25	1.35	0.055	0.05	0.06	2.86	0.33	0.55	剩余部分	0.83	0.11	0.08	2.00	
No.28	比较例	17.56	13.25	0.66	0.002	0.01	0.01	2.77	0.11	0.27	剩余部分	1.00	0.02	0.03	10.00	
No.29	比较例	17.56	13.25	0.35	0.380	0.22	0.07	2.68	0.24	0.45	剩余部分	3.14	0.29	0.83	0.76	
No.30	比较例	16.34	12.84	0.75	0.025	0.00	0.07	2.36	0.11	0.29	剩余部分	—	0.07	0.09	2.80 HIP处理	

- [0237] 另外,在表1中,各样本No.的烧结体中,相当于本发明的为“实施例”,不相当于本发明的为“比较例”。
- [0238] 另外,在各烧结体虽然包含微量的杂质,但在表1中省略记载。
- [0239] (样本No.31~48)
- [0240] 除了如表2所示改变粉末冶金用金属粉末的组成等之外,其余分别与样本No.1的烧结体的制造方法相同地得到烧结体。另外,对于样本No.48的烧结体,烧成后,在下述条件下施加了HIP处理。另外,样本No.41~43的烧结体分别使用通过气体雾化法制造的金属粉末而得到。另外,在表2的备注栏中标明为“气体”。

- [0241] HIP处理条件
- [0242] 加热温度:1100℃
- [0243] 加热时间:2小时
- [0244] 加压力:100MPa
- [0245] 表2

		粉末冶金用金属粉末												$Zr/Nb$	$Zr+Nb$	$(Zr+Nb)/Si$	$(Zr+Nb)/C$	备注
		合金组成										-	质量%	-	-	-		
样本 No.	-	Cr	Ni	Si	C	Zr	Nb	Mo	Mn	O	Fe	-	质量%	-	-	-		
		质量%										-	质量%	-	-	-		
No.31	实施例	18.94	13.59	0.77	0.048	0.11	0.09	3.48	0.08	0.48	剩余部分	1.22	0.20	0.26	4.17			
No.32	实施例	18.15	14.75	0.51	0.021	0.08	0.08	3.08	0.95	0.42	剩余部分	1.00	0.16	0.31	7.62			
No.33	实施例	19.63	11.39	0.32	0.074	0.09	0.05	3.92	0.35	0.62	剩余部分	1.80	0.14	0.44	1.89			
No.34	实施例	18.67	13.44	0.98	0.065	0.18	0.04	3.32	0.07	0.28	剩余部分	4.50	0.22	0.22	3.38			
No.35	实施例	18.03	14.87	0.51	0.005	0.04	0.08	3.15	0.02	0.35	剩余部分	0.50	0.12	0.24	24.00			
No.36	实施例	19.78	12.35	0.42	0.178	0.09	0.08	3.87	0.35	0.62	剩余部分	1.13	0.17	0.40	0.96			
No.37	实施例	18.65	13.42	0.87	0.061	0.17	0.04	3.29	0.07	0.28	剩余部分	4.25	0.21	0.24	3.44			
No.38	实施例	18.63	13.46	0.94	0.063	0.16	0.05	3.27	0.07	0.28	剩余部分	3.20	0.21	0.22	3.33			
No.39	实施例	22.54	13.59	0.86	0.066	0.08	0.08	0.00	0.09	0.26	剩余部分	1.00	0.16	0.19	2.42	SUS309S		
No.40	实施例	25.41	21.36	1.16	0.053	0.06	0.08	0.00	0.07	0.27	剩余部分	0.75	0.14	0.12	2.64	SUS310S		
No.41	实施例	18.88	13.54	0.87	0.056	0.12	0.11	3.52	0.11	0.12	剩余部分	1.09	0.23	0.26	4.11	气体		
No.42	实施例	18.21	14.81	0.48	0.025	0.07	0.09	3.11	0.98	0.11	剩余部分	0.78	0.16	0.33	6.40	气体		
No.43	实施例	19.57	11.44	0.31	0.068	0.08	0.06	4.02	0.51	0.16	剩余部分	1.33	0.14	0.45	2.06	气体		
No.44	比较例	18.87	11.24	0.57	0.056	0.00	0.07	3.47	0.22	0.29	剩余部分	0.00	0.07	0.12	1.25			
No.45	比较例	19.56	14.15	0.79	0.032	0.15	0.00	3.75	0.09	0.31	剩余部分	—	0.15	0.19	4.69			
No.46	比较例	18.78	11.42	0.88	0.012	0.58	0.07	2.58	0.11	0.38	剩余部分	8.29	0.65	0.74	54.17			
No.47	比较例	19.65	14.51	0.66	0.053	0.06	0.89	2.36	0.05	0.41	剩余部分	0.07	0.95	1.44	17.92			
No.48	比较例	18.87	11.24	0.57	0.056	0.00	0.07	3.47	0.22	0.29	剩余部分	0.00	0.07	0.12	1.25	HIP处理		

[0246] [0247] 另外,在表2中,各样本No.的烧结体中,相当于本发明的为“实施例”,不相当于本发明的为“比较例”。

[0248] 另外,各烧结体虽然含有微量的杂质,但在表2中省略记载。

[0249] (样本No. 49~66)

[0250] 除了如表3所示改变粉末冶金用金属粉末的组成等以外,其余分别与样本No.1的烧结体的制造方法相同地得到烧结体。另外,对于样本No.66的烧结体,烧成后,在下述的条件下施加了HIP处理。另外,样本No.59~61的烧结体分别使用通过气体雾化法制造成的金属粉末而得到。另外,在表3的备注栏中标明为“气体”。

[0251] HIP处理条件

[0252] 加热温度:1100℃

[0253] 加热时间:2小时

[0254] 加压力:100MPa

[0255] 表3

[0256]

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

[0257] 另外,在表3中,各样本No.的烧结体中,相当于本发明的为“实施例”,不相当于本发明的为“比较例”。

[0258] 另外,各烧结体虽然含有微量的杂质,但是表3中省略记载。

[0259] (样品No.67)

[0260] 1、首先,与样品No.1的情况相同地,通过水雾化法制造出如表4所示的组成的金属粉末。

[0261] 2、其次,通过喷雾干燥法,对金属粉末进行造粒。此时使用的粘合剂是聚乙烯醇,使用了相对于金属粉末100质量部为1质量部的量。另外,相对于聚乙烯醇1质量部使用了50质量部的溶剂(离子交换水)。由此,得到平均粒径50μm的造粒粉末。

[0262] 3、然后,将该造粒粉末在如下所示的成形条件下压粉成形。另外,该成形使用了加压成形机。另外,制造的成形体的形状为20mm见方的立方体形状。

[0263] 成形条件

[0264] 材料温度:90°C

[0265] 成形压力:600MPa (6t/cm<sup>2</sup>)

[0266] 4、其次,对于得到的成形体,在如下所示的脱脂条件下施加热处理(脱脂处理),得到脱脂体。

[0267] 脱脂条件

[0268] 脱脂温度:450°C

[0269] 脱脂时间:2小时(脱脂温度下的保持时间)

[0270] 脱脂气体气氛:氮气气氛

[0271] 5、其次,将得到的脱脂体在如下所示的烧成条件下进行烧成。由此,得到烧结体。

- [0272] 烧成条件
- [0273] 烧成温度:1150℃
- [0274] 烧成时间:3小时(烧成温度下的保持时间)
- [0275] 烧成气体气氛:氩气气氛
- [0276] (样本No.68~87)
- [0277] 除了如表4所示改变粉末冶金用金属粉末的组成等之外,其余分别与样品No.67时相同地得到烧结体。另外,对样品No.87的烧结体,烧成后,按照下述的条件实施HIP处理。
- [0278] HIP处理条件
- [0279] 加热温度:1100℃
- [0280] 加热时间:2小时
- [0281] 加压力:100MPa
- [0282] 表4

		粉末冶金用金属粉末											(Zr+Nb)/Si	(Zr+Nb)/C	备注	
		合金组成										Zr/Nb	Zr+Nb			
样本 No.	—	Cr	Ni	Si	C	Zr	Nb	Mo	Mn	O	Fe	—	质量%	—	—	—
		质量%										—	质量%	—	—	—
No.67	实施例	16.43	12.48	0.73	0.018	0.09	0.07	2.11	0.06	0.28	剩余部分	1.29	0.16	0.22	8.89	压粉
No.68	实施例	17.12	12.63	0.58	0.023	0.07	0.05	2.43	0.12	0.31	剩余部分	1.40	0.12	0.21	5.22	压粉
No.69	实施例	17.87	13.24	0.65	0.029	0.05	0.09	2.04	0.07	0.42	剩余部分	0.56	0.14	0.22	4.83	压粉
No.70	实施例	16.19	14.71	0.84	0.011	0.05	0.05	2.89	0.08	0.25	剩余部分	1.00	0.10	0.12	9.09	压粉
No.71	实施例	17.55	13.88	0.75	0.026	0.09	0.10	2.61	0.11	0.36	剩余部分	0.90	0.19	0.25	7.31	压粉
No.72	实施例	16.79	11.58	0.52	0.068	0.12	0.03	2.74	0.12	0.22	剩余部分	4.00	0.15	0.29	2.21	压粉
No.73	实施例	17.49	13.21	0.69	0.054	0.03	0.12	2.15	0.79	0.41	剩余部分	0.25	0.15	0.22	2.78	压粉
No.74	实施例	16.88	14.15	0.77	0.024	0.24	0.09	2.23	0.28	0.48	剩余部分	2.67	0.33	0.43	13.75	压粉
No.75	实施例	17.32	12.65	0.48	0.021	0.08	0.26	2.81	0.17	0.29	剩余部分	0.31	0.34	0.71	16.19	压粉
No.76	实施例	17.25	12.87	0.35	0.065	0.09	0.05	2.15	0.35	0.62	剩余部分	1.80	0.14	0.40	2.15	压粉
No.77	实施例	17.66	12.55	0.96	0.017	0.07	0.07	2.24	0.05	0.25	剩余部分	1.00	0.14	0.15	8.24	压粉
No.78	实施例	16.87	12.91	1.12	0.025	0.15	0.19	2.13	0.05	0.25	剩余部分	0.79	0.34	0.30	13.60	压粉
No.79	实施例	16.78	12.19	0.54	0.019	0.36	0.42	2.25	0.07	0.58	剩余部分	0.86	0.78	1.44	41.05	压粉
No.80	实施例	16.77	12.89	0.91	0.024	0.14	0.17	2.13	0.05	0.25	剩余部分	0.82	0.31	0.34	12.92	压粉
No.81	实施例	16.47	12.57	0.87	0.023	0.13	0.15	2.04	0.05	0.25	剩余部分	0.87	0.28	0.32	12.17	压粉
No.82	比较例	16.34	12.84	0.75	0.025	0.00	0.07	2.36	0.11	0.29	剩余部分	0.00	0.07	0.09	2.80	压粉
No.83	比较例	17.22	13.32	0.79	0.032	0.05	0.00	2.28	0.09	0.31	剩余部分	—	0.05	0.06	1.56	压粉
No.84	比较例	16.75	14.23	0.75	0.015	0.00	0.00	2.33	0.12	0.33	剩余部分	—	0.00	0.00	0.00	压粉
No.85	比较例	16.43	12.45	0.88	0.021	0.68	0.07	2.58	0.11	0.38	剩余部分	9.71	0.75	0.85	35.71	压粉
No.86	比较例	16.35	13.04	0.66	0.035	0.06	0.71	2.36	0.05	0.41	剩余部分	0.08	0.77	1.17	22.00	压粉
No.87	比较例	16.34	12.84	0.75	0.025	0.00	0.07	2.36	0.11	0.29	剩余部分	—	0.07	0.09	2.80	HIP处理

[0284] 另外,在表4中,各样本No.的粉末冶金用金属粉末及烧结体中,相当于本发明的为“实施例”,不相当于本发明的为“比较例”。

## 2. 烧结体的评价

### 2.1 相对密度的评价

[0285] 以在JIS Z 2501(2000)规定的测定烧结金属材料的密度的方法为基准,对各样本No.的烧结体测定了烧结密度,并参考制造各烧结体使用的粉末冶金用金属粉末的真密度,算出各烧结体的相对密度。

- [0288] 将测定结果在表5~8示出。
- [0289] 2.2维度硬度的评价
- [0290] 以JIS Z 2244(2009)规定的维度硬度试验的试验方法为基准,对各样本No.的烧结体测定了维度硬度。
- [0291] 2.3抗拉强度、0.2%屈服强度及延伸率的评价
- [0292] 以JIS Z 2241(2011)规定的金属材料拉伸试验方法为基准,对各样本No.的烧结体测定了抗拉强度,0.2%屈服强度及延伸率。
- [0293] 并且,根据以下的评价标准对测定的这些物性值进行了评价。
- [0294] 抗拉强度的评价标准(表5、8)
- [0295] A:烧结体的抗拉强度为520MPa以上
- [0296] B:烧结体的抗拉强度为510MPa以上小于520MPa
- [0297] C:烧结体的抗拉强度为500MPa以上小于510MPa
- [0298] D:烧结体的抗拉强度为490MPa以上小于500MPa
- [0299] E:烧结体的抗拉强度为480MPa以上小于490MPa
- [0300] F:烧结体的抗拉强度小于480MPa
- [0301] 抗拉强度的评价标准(表6、7)
- [0302] A:烧结体的拉伸强度为560MPa以上
- [0303] B:烧结体的抗拉强度为550MPa以上小于560MPa
- [0304] C:烧结体的抗拉强度为540MPa以上小于550MPa
- [0305] D:烧结体的抗拉强度为530MPa以上小于540MPa
- [0306] E:烧结体的抗拉强度为520MPa以上小于530MPa
- [0307] F:烧结体的抗拉强度小于520MPa
- [0308] 0.2%屈服强度的评价标准(表5、8)
- [0309] A:烧结体的0.2%屈服强度为195MPa以上
- [0310] B:烧结体的0.2%屈服强度为190MPa以上小于195MPa
- [0311] C:烧结体的0.2%屈服强度为185MPa以上小于190MPa
- [0312] D:烧结体的0.2%屈服强度为180MPa以上小于185MPa
- [0313] E:烧结体的0.2%屈服强度为175MPa以上小于180MPa
- [0314] F:烧结体的0.2%屈服强度小于175MPa
- [0315] 0.2%屈服强度的评价标准(表6、7)
- [0316] A:烧结体的0.2%屈服强度为225MPa以上
- [0317] B:烧结体的0.2%屈服强度为220MPa以上小于225MPa
- [0318] C:烧结体的0.2%屈服强度为215MPa以上小于220MPa
- [0319] D:烧结体的0.2%屈服强度为210MPa以上小于215MPa
- [0320] E:烧结体的0.2%屈服强度为205MPa以上小于210MPa
- [0321] F:烧结体的0.2%屈服强度小于205MPa
- [0322] 延伸率的评价标准
- [0323] A:烧结体的延伸率为48%以上
- [0324] B:烧结体的延伸率为46%以上小于48%

[0325] C:烧结体的延伸率为44%以上小于46%

[0326] D:烧结体的延伸率为42%以上小于44%

[0327] E:烧结体的延伸率为40%以上小于42%

[0328] F:烧结体的延伸率为小于40%

[0329] 以上的评价结果示于表5~8。另外,如上所述,根据物性值不同,表5、8与表6、7中评价基准不同。

[0330] 表5

[0331]

		金属粉末	烧结体的评价结果				
样本 No.	—	平均 粒径	相对 密度	维度 硬度	抗拉 强度	0.2% 屈服强度	延伸率
		$\mu m$	%	—	—	—	—
No.1	实施例	4.05	99.5	165	A	A	A
No.2	实施例	3.79	99.6	175	A	A	A
No.3	实施例	3.84	99.3	171	A	A	A
No.4	实施例	3.92	98.8	153	B	A	A
No.5	实施例	4.56	99.7	182	A	A	A
No.6	实施例	3.68	98.7	154	B	B	A
No.7	实施例	3.77	98.8	156	B	B	A
No.8	实施例	3.81	98.3	149	B	B	A
No.9	实施例	3.85	98.1	148	B	B	B
No.10	实施例	4.23	98.5	152	B	B	A
No.11	实施例	3.21	98.1	146	B	B	B
No.12	实施例	3.36	97.8	144	B	B	C
No.13	实施例	6.18	97.6	142	C	C	C
No.14	实施例	10.8	97.5	144	B	C	C
No.15	实施例	15.4	97.2	141	C	C	C
No.16	实施例	5.23	97.8	141	B	B	B
No.17	实施例	4.42	97.3	163	B	B	C
No.18	实施例	8.11	99.3	161	A	A	A
No.19	实施例	7.65	99.4	171	A	A	A
No.20	实施例	7.25	99.1	164	A	A	A
No.21	比较例	3.77	96.4	128	D	D	B
No.22	比较例	3.94	96.8	134	D	D	B
No.23	比较例	3.65	96.2	123	E	E	C
No.24	比较例	4.87	94.7	115	D	D	D
No.25	比较例	4.25	94.6	118	D	D	E
No.26	比较例	3.64	94.5	102	E	E	C
No.27	比较例	3.25	93.5	135	F	F	E
No.28	比较例	4.87	95.3	118	D	D	B
No.29	比较例	4.66	93.2	138	E	E	F
No.30	比较例	3.77	99.2	175	A	A	B

[0332] 表6

[0333]

		金属粉末	烧结体的评价结果					
样本 No.	—		平均 粒径	相对 密度	维度 硬度	抗拉 强度	0.2% 屈服强度	延伸率
		$\mu m$	%	—	—	—	—	
No.31	实施例	5.68	99.3	178	A	A	A	
No.32	实施例	4.79	99.5	185	A	A	A	
No.33	实施例	4.05	98.6	167	B	B	A	
No.34	实施例	3.81	98.8	158	B	B	A	
No.35	实施例	3.05	98.2	162	B	B	B	
No.36	实施例	4.25	97.6	154	B	B	C	
No.37	实施例	9.86	97.8	158	B	B	B	
No.38	实施例	14.2	97.5	154	B	C	C	
No.39	实施例	2.56	98.6	171	B	B	A	
No.40	实施例	14.2	98.3	173	B	B	A	
No.41	实施例	11.53	99.1	174	A	A	A	
No.42	实施例	9.64	99.2	180	A	A	A	
No.43	实施例	8.25	98.3	163	B	B	A	
No.44	比较例	5.32	96.4	127	D	D	B	
No.45	比较例	5.48	96.7	136	D	D	B	
No.46	比较例	4.23	95.2	121	D	D	D	
No.47	比较例	4.51	94.8	105	E	E	F	
No.48	比较例	5.32	99.2	174	A	A	B	

[0334] 表7

[0335]

		金属粉末	烧结体的评价结果				
样本 No.	—	平均 粒径	相对 密度	维度 硬度	抗拉 强度	0.2% 屈服强度	延伸率
		$\mu m$	%	—	—	—	—
No.49	实施例	3.97	99.6	172	A	A	A
No.50	实施例	3.25	99.3	167	A	A	B
No.51	实施例	6.54	98.4	142	A	A	B
No.52	实施例	5.48	98.2	157	B	B	B
No.53	实施例	3.92	98.4	161	B	B	B
No.54	实施例	3.74	97.3	148	B	B	C
No.55	实施例	16.45	97.1	137	C	C	C
No.56	实施例	22.1	97.0	135	C	C	C
No.57	实施例	10.05	97.5	138	B	B	B
No.58	实施例	7.23	98.8	165	B	B	A
No.59	实施例	8.12	99.3	165	A	A	A
No.60	实施例	7.22	99.0	160	A	A	B
No.61	实施例	13.65	98.2	134	A	A	B
No.62	比较例	3.89	96.3	127	D	D	B
No.63	比较例	3.47	96.7	136	D	D	B
No.64	比较例	4.25	94.7	116	D	D	D
No.65	比较例	3.64	95.2	119	D	D	E
No.66	比较例	3.89	99.4	170	A	A	B

[0336] 表8

		金属粉末	烧结体的评价结果					
样本 No.	—	平均 粒径	相对 密度	维度 硬度	抗拉 强度	0.2% 屈服强度	延伸率	
		$\mu\text{m}$	%	—	—	—	—	
No.67	实施例	4.05	99.6	168	A	A	A	
No.68	实施例	3.79	99.6	177	A	A	A	
No.69	实施例	3.84	99.4	172	A	A	A	
No.70	实施例	3.92	98.9	155	B	A	A	
No.71	实施例	4.56	99.7	183	A	A	A	
No.72	实施例	3.68	98.9	158	B	B	A	
No.73	实施例	3.77	99.0	162	B	B	A	
No.74	实施例	3.81	98.5	155	B	B	A	
No.75	实施例	3.85	98.4	156	B	B	B	
No.76	实施例	4.23	98.7	157	B	B	A	
No.77	实施例	3.21	98.4	159	B	B	B	
No.78	实施例	3.36	98.1	150	B	B	C	
No.79	实施例	6.18	97.9	146	C	C	C	
No.80	实施例	10.8	97.8	147	B	C	C	
No.81	实施例	15.4	97.5	144	C	C	C	
No.82	比较例	3.77	96.6	129	D	D	B	
No.83	比较例	3.94	96.9	136	D	D	B	
No.84	比较例	3.65	96.4	128	E	E	C	
No.85	比较例	4.87	94.9	119	D	D	D	
No.86	比较例	4.25	94.8	125	D	D	E	
No.87	比较例	3.77	99.3	180	A	A	B	

[0338] 由表5~8明确可知,相当于实施例的烧结体与相当于比较例的烧结体(除了施加了HIP处理的烧结体。)相比,相对密度及维度硬度高。另外,也确认抗拉强度、0.2%屈服强度及延伸率这些特性存在显著差异。

[0339] 另一方面,在相当于实施例的烧结体与施加了HIP处理的烧结体之间比较各物性值后,可以确认全都是同等程度。

[0340] 2.4通过扫描型电子显微镜(SEM)进行的烧结体的截面观察

[0341] 对相当于实施例的烧结体的截面,通过扫描型电子显微镜(日本电子制造、JXA-8500F)取得观察图像。另外,拍摄时的加速电压为15kV,放大倍率为1万倍。

[0342] 观察的结果,各烧结体的截面上,在观察图像上呈深色的颗粒状区域(第一区域),以及位于包围第一区域的位置且呈浅色的区域(第二区域)被确认。因此,求得的第一区域的当量圆直径的平均值,在任何烧结体中都大约为2 $\mu\text{m}$ 以上8 $\mu\text{m}$ 以下。

[0343] 然后,通过电子束显微分析仪进行观察区域的定性定量分析。其结果,在第一区域,Si的含有率与O的含有率之和为Fe的含有率的2.5倍至3.5倍之间。另外,第一区域中Si的含有率为第二区域中Si的含有率的14倍以上。另外,第一区域中Zr的含有率为第二区域中Zr的含有率的3倍以上。

[0344] 由上述情况可以确认,在相当于实施例的烧结体中,氧化硅以Zr碳化物等为核而积累。

[0345] 由此可以确认,根据本发明,即使不施加HIP处理之类的实现高密度化的附加处理,也可以对烧结体赋予与施加了HIP处理的烧结体相同的高密度和优异的机械性能。

[0346] 另外,根据X射线衍射进行晶体结构分析后可以确认,相当于实施例的烧结体都具有以奥氏体的晶体结构为主的结构。