(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3980084号
(P3980084)
(45)発行日　平成19年9月19日(2007.9.19)　(24)登録日　平成19年7月6日(2007.7.6)

(51)Int.Cl.			F I		
B22F	3/02	(2006.01)	B22F	3/02	L
B22F	3/00	(2006.01)	B22F	3/00	A

請求項の数 10　(全 7 頁)

(21)出願番号　特願平7-260447
(22)出願日　平成7年10月6日(1995.10.6)
(65)公開番号　特開平8-209204
(43)公開日　平成8年8月13日(1996.8.13)
審査請求日　平成14年7月9日(2002.7.9)
(31)優先権主張番号　P4435904.7
(32)優先日　平成6年10月7日(1994.10.7)
(33)優先権主張国　ドイツ(DE)

(73)特許権者　595123069
ビーエーエスエフ　アクチェンゲゼルシャフト
ＢＡＳＦ　Ａｋｔｉｅｎｇｅｓｅｌｌｓｃｈａｆｔ
ドイツ連邦共和国　デー－６７０５６　ルートビヒシャフェン（番地なし）
Ｄ－６７０５６　Ｌｕｄｗｉｇｓｈａｆｅｎ，　Ｇｅｒｍａｎｙ
(74)代理人　100061815
弁理士　矢野　敏雄
(74)代理人　100094798
弁理士　山崎　利臣
(74)代理人　230100044
弁護士　ラインハルト・アインゼル
最終頁に続く

(54)【発明の名称】金属成形体の製法、射出成形材料及び焼結金属成形体

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

鉄カルボニル金属粉末と合金粉末少なくとも１種とを含有する射出成形材料を成形し、バインダーを除去し、かつ成形体を焼結し、この際、合金粉末は、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｖ、Ｓｉ、Ｔｉ、Ｎｉ、Ｍｏの群からの金属少なくとも１種を含有し、ただし、合金粉末がＦｅを含有する場合を除き、更に、金属としてＮｉのみを含む場合を除く、焼結金属成形体の製法。

【請求項２】

鉄カルボニル金属粉末が射出成形材料中に少なくとも３０重量％の量で存在している、請求項１に記載の方法。

【請求項３】

鉄カルボニル金属粉末の平均粒径対合金粉末の平均粒径の比は多くとも１：２である、請求項１または２に記載の方法

【請求項４】

合金金属が焼結金属成形体中に少なくとも５重量％の量で存在している、請求項１から３までのいずれか１項記載の方法。

【請求項５】

焼結を減圧下で又は還元保護ガス雰囲気中で又は不活性保護ガス雰囲気中で実施する、請求項１から４までのいずれか１項記載の方法。

【請求項６】

鉄カルボニル金属粉末と合金粉末少なくとも１種とを含有し、その際、合金粉末は、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｖ、Ｓｉ、Ｔｉ、Ｎｉ、Ｍｏの群からの金属少なくとも１種を含有し、ただし、合金粉末がＦｅを含有する場合を除き、更に、金属としてＮｉのみを含む場合を除く、金属成形体を製造するための射出成形材料。

【請求項７】

鉄カルボニル金属粉末の平均粒径対合金粉末の平均粒径の比は多くとも１：２である、請求項６に記載の射出成形材料。

【請求項８】

鉄カルボニル金属粉末少なくとも３０重量％を含有する、請求項６または７に記載の射出成形材料。

【請求項９】

請求項６から８までのいずれか１項記載の射出成形材料を成形し、バインダーを除去し、かつ焼結することによって製造された、焼結金属成形体。

【請求項１０】

合金金属が焼結金属成形体中に少なくとも５重量％の量で存在している、請求項９に記載の焼結金属成形体。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は、金属成形体（metallic shaped bodies）の製法及びこのような成形体を製造するために使用することができる射出成形材料（injection-molding composition）に関する。特に、酸化敏感性金属を含有する金属成形体が製造される。

【０００２】

金属成形体は、コンパウンドを成形し、バインダーを除去し、かつ焼結することによって製造されうる。粉末射出成形において、射出成形材料を、金型中へ射出し、かつ成形後に、バインダーを除去し、かつ焼結する。射出成形材料は、形態学及び粒径に関する一定の要求を満たすべきである。球形幾何学を有する粒子は、良好な流動特性を示し、かつ従って射出成形法で、特に容易に加工される。微粉末は焼結活性であり、かつ良好な機械的特性を有する特に均一な合金をもたらす。

【０００３】

カルボニル金属粉末、すなわち、相当する金属カルボニルの分解によるカルボニル加工によって製造される粉末は、その微細に粉砕された性質及びその球形粒子の形故に、射出成形法で金属成形体を製造するために非常に適している。カルボニル粉末が二三の金属にのみ得られることは不利であり、ガス又は水のジェット流で金属溶融物を噴霧することにより製造される「噴霧された粉末(Atomized powders)」も適当である。しかしながら、噴霧は、高い融点の金属又は反応性金属の場合に、又は溶融の際にデミックス（demix）する合金の場合には不可能である。ガス噴霧された粉末は、さらさらしている。それというのも、これらの粉末は、球形粒子構造を有するからである；しかしながら、噴霧された完成合金粉末（finished-alloy powders）は粗粒であり、かつ従ってほとんど焼結活性を有しない。

【０００４】

ツァング・アンド・ジャーマン（Zhang and German；The International Journal of Powder Metallurgy,Vol.27,No.3,1991,249～254頁)は、カルボニル鉄及びカルボニルニッケル粉末の混合物を基礎とする元素のニッケル粉末を用いる射出成形材料の使用を記載している。米国特許第５０５５１２８号明細書は、軟磁性合金を製造するためのコバルト元素粉末の使用を記載している。しかしながら、双方の場合において、使用された粉末は、ほとんど酸化敏感性を有しない元素のものである。

【０００５】

高い重量割合の酸化敏感性金属を有する均一合金は、完成合金粉末を用いてのみ製造されうることが一般的に認められている。そうでなければ、形成される酸化物膜が、元素の形

で添加される金属相の微細な分布を妨げるであろう。その結果、損なわれた特性が得られるであろう。

【０００６】

【発明が解決しようとする課題】

酸化敏感性金属を含有する金属成形体を製造するための簡単な方法、及び製造するために簡単な射出成形材料を提供することが本発明の課題である。特に、酸化敏感性金属を含有する高合金鋼（high-alloy steels）が製造される。

【０００７】

【課題を解決するための手段】

この課題は、請求の範囲に記載された方法を用いることにより達成されることが分かった。ここで、カルボニル金属粉末少なくとも１種と、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｖ、Ｓｉ、Ｔｉの群からの金属の又は少なくとも酸化敏感性である他の金属の元素粉末少なくとも１種とを含有する射出成形材料を成形し、バインダーを除去し、かつ成形体(body)を焼結する。課題は、カルボニル金属粉末少なくとも１種と合金粉末少なくとも１種とを含有する射出成形材料を成形し、バインダーを除去し、かつ成形体を焼結することによっても達成される。合金粉末は、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｖ、Ｓｉ、Ｔｉの群の金属少なくとも１種又は／及び少なくとも酸化敏感性である他の金属少なくとも１種を含有する。ここで、高価ではないカルボニル金属粉末の使用は、製造費において著しい経費利点をもたらす。請求の範囲に記載した方法は、その高い融点又は溶融物中で生じるデミキシング作用故にそれから完成合金粉末を製造することができない合金の製造も可能にする。

【０００８】

カルボニル金属粉末は、有利には、射出成形材料中に、少なくとも３０重量％の量で存在する。鉄族の金属から製造されたカルボニル金属粉末を使用することは更に有利である。カルボニル金属粉末としてカルボニル鉄粉末を使用することは有利である。カルボニル金属粉末の平均粒径対元素及び合金粉末の平均粒径の比は、有利には、多くとも１：２である。合金金属は、有利には、金属成形体中に、少なくとも５重量％の量で存在する。合金金属は、ここでは、元素又は合金粉末によって混合された金属のものである。減圧下で、又は還元保護ガス雰囲気中で、特に水素、水素／アルゴン又は水素／窒素中で、又は不活性保護ガス雰囲気中で、特に窒素又はアルゴン中での焼結法は、有利である。

【０００９】

本発明の課題は、請求の範囲に記載した射出成形材料によっても達成される。これは、カルボニル金属粉末少なくとも１種と、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｖ、Ｓｉ、Ｔｉの群からの金属の又は少なくとも酸化敏感性である他の金属の元素粉末少なくとも１種とを含有する。元素粉末の代わりに、材料は、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｖ、Ｓｉ、Ｔｉの群の金属少なくとも１種又は／及び酸化敏感性である金属少なくとも１種を含有する合金粉末を含有していてもよい。

【００１０】

射出成形材料は、有利には、少なくとも３０重量％の割合のカルボニル金属粉末を含有している。射出成形材料は、有利には、鉄族の金属のカルボニル金属粉末、更に有利にはカルボニル鉄粉末を含有する。カルボニル金属粉末の平均粒径対元素及び合金粉末の平均粒径の比は、有利には、多くとも１：２である。

【００１１】

更に、有利には方法請求項のいずれかに記載したような方法を用いて、射出成形材料に関する請求の範囲のいずれかに記載したような射出成形材料を成形し、バインダーを除去し、かつ焼結することにより製造される焼結金属成形体が提供される。合金金属の割合は、有利には少なくとも５重量％である。

【００１２】

このようにして製造された成形体は、より低い表面粗さ及びより高い表面光沢を有し、これは、更なる機械加工の出費を著しく減少する。

【００１３】

【実施例】

例１
グレード(grade)ＡＩＳＩ３１６Ｌのステンレス鋼の成形体を製造するために、粒状材料を、加熱可能実験室配合機中での粉末混合物とバインダー材料との混合及び配合により製造した。
【００１４】
粉末混合物は、炭素含有率０．７重量％及び平均粒径４μｍを有するカルボニル鉄粉末６９００ｇと、プレ合金（prealloy）の平均粒径が２５μｍより小さい、Ｃｒ５５重量％、Ｎｉ３８重量％及びＭｏ７重量％からのガス噴霧されたプレ合金３１００ｇとからなった。使用したバインダー材料は、ポリオキシメチレン９５２ｇ及びポリエチレン１０４ｇであった。
【００１５】
得られた粒状材料を、スクリュー式射出成形機中で加工して、長さ８５．５ｍｍ及び直径４ｍｍを有する引張試験棒を得た（ＭＰＩＦ標準５０、１９９２に従って）。
【００１６】
比較のために、粒状材料を、平均粒径＜２５μｍを有する合金ＡＩＳＩ３１６Ｌの完成合金粉末８８８６ｇ、ポリメチレン１００３ｇ及びポリエチレン１１６ｇから、記載された方法で製造し、かつ加工して、射出成形見本を得た。
【００１７】
よりよい比較可能性のために、双方の粒状材料は、全粒状組成物を基礎として金属粉末６２容量％を含有した。
【００１８】
全ての射出成形見本を、１１０℃で、その中に濃縮された$HNO_3$２０ｍｌ／ｈを計り入れた５００ｌ／ｈの窒素流中で、触媒作用によるバインダーの除去に至らせた。引き続き、見本を、電気的に加熱した炉中で、－４５℃の露点に相当する残留含水量を有する乾燥水素中で焼結した。この目的のために、これらを、５Ｋ／ｍｉｎの加熱率で１３６０℃まで到らせ、かつこの温度で１時間保持した。
【００１９】
焼結された見本の密度は、水中でのアルキメデス法により測定して、双方の場合に、７．７ｇ／ｃｍ^{3}より多かった。双方の場合に、つや出しされた区分（sections)の光学顕微鏡試験は、小さな閉じた細孔の形の、低い残留多孔度を有する均一オーステナイト微細構造を示した。
【００２０】
第１表は、異なる方法で製造された射出成形部材(parts)の機械的特性、及び焼結後のその炭素、窒素及び酸素含有率を示す。
【００２１】

第１表
グレード３１６Ｌの射出成形され、焼結された合金の特性
（ＭＰＦＩ標準５０、１９９２及びＡＳＴＭ　Ｅ２に従って）

	C%	N%	O%	降伏点 $R_{p0.2}$ (MPa)	引張強さ R_m (MPa)	破断点伸び A_6 (%)
カルボニル鉄＋ＣｒＮｉＭｏプレ合金	0.001	0.0007	0.007	150-180	450-500	45-57
完成合金３１６Ｌ粉末	0.05	0.0006	0.001	170-190	480-530	48-69

比較は、比較可能な機械的特性を有する射出成形部材が、双方の方法により得られることを示す。炭素、窒素及び酸素含有率は、双方の場合において、良好な耐食性に必要な最大値より低い。しかしながら、本発明方法により製造された射出成形部材は、著しくより良好な表面品質を有する。

【００２２】
図１は、異なる方法により製造された合金の縮み特性の比較を示す。この目的のために、射出成形された未処理部材（green parts）を、バインダー除去後に、膨張計中で焼結した。

【００２３】
円筒状の射出成形された未処理部材の相対的長さ変化を、焼結の間にわたって座標に記す。付随する焼結温度は、温度曲線Ｔ（℃）によって、温度軸と共に示される。

【００２４】
異なる方法で使用される粒状材料が容量による同様の金属含量を有する場合に、長さ変化から、直接、射出成形部材の密度増加（densification）が結論付けられる。従って、図１から、２つの異なる方法により製造された射出成形部材が、焼結後に、ほぼ同様の最終密度を獲得することが分かる。請求の範囲に記載の方法により製造された見本の場合に、縮みは６００℃の低さで始まる。このことは、この温度より上で、強度を増大された射出成形未処理部材を生じる。対照的に、比較見本は、認識できる縮みを、１１５０℃で示したにすぎない。

【００２５】
従って、複雑な形を有する薄い肉厚の（thin-walled）射出成形部材を、支持体なしに、焼結成形体のひずみを生じることなく、焼結することもできる。連続焼結炉中で生じうるような機械的衝撃に対する射出成形部材の感受性も減少される。

【００２６】
製造された成形体の再現正確性が、噴霧された粉末を用いる場合よりも著しく良好であることが意外にも分かった。この利点は、長い流路及び細い溝（thin channel）、すなわち高い流路／肉厚(wall thickness)－比を有する形の場合に、特に重要である。

【００２７】
例２
除去したバインダーを有する引張棒を、例１に記載したのと同様にして製造した。例１と対照的に、焼結サイクルを、６００℃又は１０００℃で中断した。こうして得られた円筒状見本の曲げ強さを、３０ｍｍのスパンでの３点曲げ試験で測定した。結果を、第２表中に示す。

【００２８】

第２表

中断された焼結サイクル後の、射出成形見本の曲げ強さ

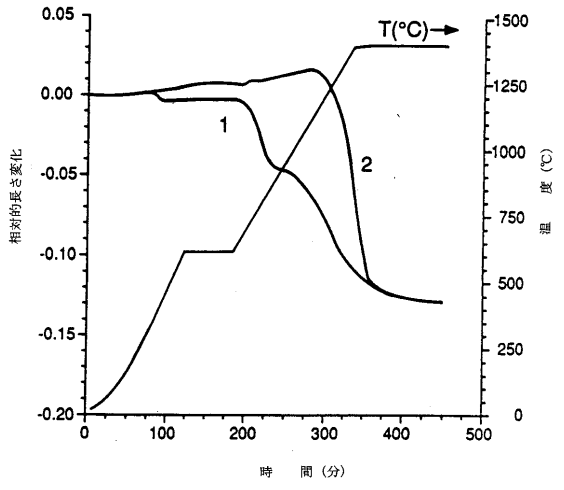
最大焼結温度	６００℃	１０００℃
カルボニル鉄＋ＣｒＮｉＭｏプレ合金	２３±１Ｍｐａ	１１６±２６ＭＰａ
完成合金３１６Ｌ粉末	＜１．５Ｍｐａ	１８±３ＭＰａ

本発明方法によりカルボニル鉄及びＣｒＮｉＭｏプレ合金から製造された合金の曲げ強さが、比較法で完成合金粉末から焼結された合金より、著しく高いことが分かる。この特性は、特に、工業的製造に有利である。それというのも、この射出成形部材は、機械的衝撃に対してより僅かに感受性であるからである。このことは、複雑な形の大きな射出成形部材の貯蔵も、より容易にする。

【図面の簡単な説明】

【図１】異なる方法により製造された合金の縮み特性の比較を示す。

【図１】



フロントページの続き

(72)発明者 ハンス ヴォールフロンム
ドイツ連邦共和国 ルートヴィッヒスハーフェン バーンホーフシュトラーセ 3
(72)発明者 ディーター ヴァイナント
ドイツ連邦共和国 ノイシュタット マコンリング 2
(72)発明者 マルティン ブレーマッハー
ドイツ連邦共和国 メッケンハイム アウフ デア ヘーエ ５６
(72)発明者 マンフレート シュヴァルツ
ドイツ連邦共和国 ルートヴィッヒスハーフェン シュテュッツェルシュトラーセ 2
(72)発明者 エーファーマリア ランガー
ドイツ連邦共和国 ヘムスバッハ アウル デア エンテンヴァイデ ３８

審査官 米田 健志

(56)参考文献 特開平０８－０２０８４８（ＪＰ，Ａ）
特開平０１－２９０７０３（ＪＰ，Ａ）
特開平０３－１２２２５８（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－１０５９０５（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
B22F 3/02
C22C 33/02