(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第4257690号
(P4257690)

(45)発行日　平成21年4月22日(2009.4.22)　(24)登録日　平成21年2月13日(2009.2.13)

(51)Int.Cl.			F I		
B22F	***9/22***	***(2006.01)***	B22F	9/22	G
C22B	*5/12*	*(2006.01)*	B22F	9/22	F
			B22F	9/22	Z
			C22B	5/12	

請求項の数 4　(全 10 頁)

(21)出願番号　特願2000-549408 (P2000-549408)
(86)(22)出願日　平成11年5月8日(1999.5.8)
(65)公表番号　特表2002-515543 (P2002-515543A)
(43)公表日　平成14年5月28日(2002.5.28)
(86)国際出願番号　PCT/EP1999/003170
(87)国際公開番号　WO1999/059755
(87)国際公開日　平成11年11月25日(1999.11.25)
審査請求日　平成15年2月21日(2003.2.21)
(31)優先権主張番号　198 22 663.2
(32)優先日　平成10年5月20日(1998.5.20)
(33)優先権主張国　ドイツ(DE)

前置審査

(73)特許権者　591007228
エイチ・シー・スタルク・ゲゼルシヤフト・ミツト・ベシユレンクテル・ハフツング
Ｈ．Ｃ．Ｓｔａｒｃｋ　Ｇｍｂｈ
ドイツ連邦共和国デー３８６４２ゴスラー・イムシユレーケ７８－９１
(74)代理人　110000741
特許業務法人小田島特許事務所
(72)発明者　メンデ，ベルント
ドイツ・デー－３８６６７バトハルツブルク・ゾネンベーク４９
(72)発明者　ギレ，ゲルハルト
ドイツ・デー－３８６４０ゴスラー・シユピツタルシユトラーセ８

最終頁に続く

(54)【発明の名称】粉末冶金用途のための焼結活性金属粉末及び合金粉末、それらの製造方法並びにそれらの使用

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

水性金属塩溶液（Ａ）を水性カルボン酸溶液（Ｂ）と混合し、沈殿反応の終了後、沈殿生成物（Ｃ）を母液（Ｄ）から分離しそして沈殿生成物（Ｃ）を金属に還元することにより、鉄、銅、錫、コバルト及びニッケルよりなる群から選ばれる少なくとも１種の金属を含有する金属粉末又は合金粉末を製造する方法であって、

水性カルボン酸溶液（Ｂ）が、水性金属塩溶液（Ａ）中の金属に対して化学量論的に過剰な量で固体カルボン酸を含有し、ここで、該化学量論的に過剰な量は、沈殿生成物（Ｃ）を分離した後の母液（Ｄ）が、カルボン酸の水中における飽和濃度の少なくとも１０％の濃度でカルボン酸を依然として含有する量である

ことを特徴とする方法。

【請求項２】

金属合金粉末への還元の前に、沈殿生成物（Ｃ）を酸素含有雰囲気中で２００℃～１０００℃において熱分解に付すことを特徴とする請求項１に記載の方法。

【請求項３】

水性金属塩溶液（Ａ）と水性カルボン酸溶液（Ｂ）との混合を、水性金属塩溶液（Ａ）を水性カルボン酸溶液（Ｂ）に添加することにより行うことを特徴とする請求項１又は２に記載の方法。

【請求項４】

水性金属塩溶液（Ａ）及び水性カルボン酸溶液（Ｂ）を沈殿反応器中に連続的に導入し

、そして沈殿生成物（Ｃ）を含有する母液（Ｄ）を連続的に取り出すことを特徴とする請求項１～３のいずれかに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

本発明は元素　Ｆｅ、Ｎｉ、Ｃｏ、Ｃｕ、Ｓｎの１種もしくはそれ以上及び場合により少量のＡｌ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｍｏ、Ｗから成る金属粉末、その製造方法及びその使用に関する。

【０００２】

合金粉末（ａｌｌｏｙ　ｐｏｗｄｅｒｓ）は、粉末冶金による焼結された材料の製造において多様な用途を有する。粉末冶金の主な特徴は、適当な金属粉末及び合金粉末を圧縮し（ｃｏｍｐａｃｔｅｄ）、次いで高められた温度で焼結させるということである。この方法は、他の方法では製造できないか又は極めて高価な仕上げを伴ってのみ製造することができる複雑な物品の製造のために工業的規模で導入された。焼結は、例えば硬質金属（ｈａｒｄ　ｍｅｔａｌｓ）又は重金属におけるように、固相焼結（ｓｏｌｉｄ　ｓｔａｔｅ　ｓｉｎｔｅｒｉｎｇ）として又は液相の形成下に行うことができる。合金粉末及び純粋な金属の粉末の非常に重要な用途は金属、石及び木材を切断及び加工するための工具としての用途である。この場合に、それは硬質成分（例えば、炭化物又はダイアモンド）が金属マトリックスに埋め込まれている二相材料であり、金属マトリックスは必要な強度及びこれらの複合体の強靱性を受け持つ。このようにして製造された硬質金属（炭化物又は窒化炭素の場合）又はダイアモンド工具（ダイアモンドの場合）は相当経済的に重要である。

【０００３】

元素コバルトは特に重要である。何故ならば、それはダイアモンド及び硬質金属工具中の金属マトリックスとして或る特有の且つ独特の性質を有するからである。それは炭化タングステン及びダイアモンドを特によく濡らすので、伝統的に両方のタイプの工具に好ましく使用されている。炭化タングステン又はダイアモンドをベースとする複合体中の金属結合剤相のためにコバルトを使用することにより、金属結合剤相中の硬質化成分（ｈａｒｄｅｎｉｎｇ　ｃｏｎｓｔｉｔｕｅｎｔｓ）の特に良好な接着が達成される。コバルトの場合には、硬質金属における脆化をもたらすタイプCo_3W_3C（η相）の炭化物を形成する傾向は、例えば鉄の場合よりも著しくないということは重要である。更に、ダイアモンドは、例えば容易にFe_3Cを形成する鉄によるよりもＣｏによる攻撃が少ない。これらの技術的な理由により、コバルトは硬質金属及びダイアモンド工具工業において伝統的に使用されている。

【０００４】

硬質金属の製造のために、通常０．８～２μｍＦＳＳＳ（ＡＳＴＭ　Ｂ３３０）のコバルト金属粉末から出発し、これを硬質材料、圧縮助剤及び粉砕液（ｇｒｉｎｄｉｎｇ　ｌｉｑｕｉｄ）と共に粉砕媒体（ｇｒｉｎｄｉｎｇ　ｍｅｄｉａ）として硬質金属のボールを含む摩砕機（ａｔｔｒｉｔｏｒｓ）又はボールミル中の混合粉砕（ｍｉｘｅｄ　ｇｒｉｎｄｉｎｇ）に付される。次いで得られる懸濁液を粉砕媒体から分離し、噴霧乾燥しそして得られる粒状材料をモールド中に圧縮成形する（ｐｒｅｓｓｅｄ）。Ｗ－Ｃｏ－Ｃ共融混合物の融点より高い温度でのその後の液相焼結はち密な焼結体（硬質金属）を生成する。かくして製造された硬質金属の重要な性質はそれらの強度であり、それは多孔率（ｐｏｒｏｓｉｔｙ）により弱められる。工業的硬質金属はＡＳＴＭ　Ｂ２７６（又はＤＩＮ　ＩＳＯ　４５０５）に従ってＡ０２Ｂ００Ｃ００より良好な又はそれに等しい多孔率を有する。ミクロ多孔率（ｍｉｃｒｏｐｏｒｏｓｉｔｙ）はＡ多孔率と呼ばれ、これに対してＢ多孔率はマクロ多孔率（ｍａｃｒｏｐｏｒｏｓｉｔｙ）を示す。硬質材料と違って、コバルト金属粉末は延性であり、そして混合粉砕中、粒子は可塑的に変形されそして凝集した粒子は脱凝集されるであろう。使用されるコバルト金属粉末が大きな圧密焼結された凝集体（ｃｏｍｐａｃｔｌｙ　ｓｉｎｔｅｒｅｄ　ａｇｇｌｏｍｅｒａｔｅｓ）を含有するならば、これらは変形された形態で噴霧乾燥された粒状材料に移され、そして焼結された硬

質金属においてＡ及びＢ多孔率を生じ、これらは結合剤相の局所的濃厚化、所謂結合剤レーキ（ｂｉｎｄｅｒ　ｌａｋｅｓ）としばしば関連している。

【０００５】

使用される第２の重要なグループとして、ダイアモンド工具は、切削又は研削部品として、金属結合剤相、主としてコバルト内に埋め込まれた主としてダイアモンドからなる焼結部品（ｓｉｎｔｅｒｅｄ　ｐａｒｔｓ）（セグメント）を含む。その外に、結合剤の耐摩耗性をダイアモンド及び加工されるべき材料に合わせるために場合により更なる硬質材料又は他の金属粉末が添加される。セグメントを製造するために、金属粉末、ダイアモンド及び場合により硬質材料粉末を一緒に混合し、場合により粒状化させそして増加した圧力及び高められた温度でホットプレスにおいてち密に焼結させる。必要な化学的純度の外に、結合剤金属粉末に対してなされる要求は、良好な圧縮性、高い焼結活性、焼結後の粒度（ｐａｒｔｉｃｌｅ　ｓｉｚｅ　ｏｒ　ｇｒａｉｎ　ｓｉｚｅ）を介して調節される、ダイアモンド及び加工されるべき媒体に合わせられる硬度並びに焼結温度で準安定性である（ｍｅｔａｓｔａｂｌｅ）（黒鉛化）ダイアモンドに対する少ない攻撃である。

【０００６】

多孔率は増加する焼結温度と共に一般に減少し、即ち、焼結部品の密度は高い十分な温度でその理論値に近づく。それ故、強度の理由で、選ばれる焼結温度はできるだけ高い。しかしながら、他方、金属マトリックスの硬度は、粒子（ｇｒａｉｎｓ）の粗化（ｃｏａｒｓｅｎｉｎｇ）が起こるので、最適温度より上で再び減少する。更に、高められた温度でダイアモンドに対する攻撃が増加することが考慮されるべきである。これらの理由で、セグメントに対する好ましい結合剤粉末はできる限り低い焼結温度でそれらの理論的密度を達成しそして容易に成形されうる結合剤粉末である。

【０００７】

コバルトの限定された入手可能性、大きな価格変動、環境的面及び技術改良の所望のため、硬質金属及びダイアモンド工具工業においてコバルトを置き換えるための多くの努力がなされた。

【０００８】

かくして、結合剤金属として鉄及び／又はニッケル又はそれらの合金によりコバルトを少なくとも部分的に置き換えるための多くの提案があった（Ｍｅｔａｌｌ，４０，（１９８６），１３３－１４０；Ｉｎｔ　Ｊ．ｏｆ　Ｒｅｆｒａｃｔｏｒｙ　Ｍｅｔａｌｓ　＆　Ｈａｒｄ　Ｍａｔｅｒｉａｌｓ　１５（１９９７），１３９～１４９）。

【０００９】

単一元素の金属粉末及び青銅粉末の使用によりダイアモンド工具を製造する際の欠点は金属組成、分布及び結合が焼結後非常に不均一なことである。何故ならば焼結温度及び焼結時間が均一化を達成するのに不十分であるからである。更に、商業的に入手可能な鉄金属粉末が使用されるならば、これらの粉末の悪い圧縮成形性（ｃｏｍｐａｃｔｉｂｉｌｉｔｙ）により大きな力及び高い圧力が生じ、この悪い圧縮成形性は成形用具を摩耗させそして低い強度（例えば縁の破断）を有する生圧縮成形品（ｇｒｅｅｎ　ｃｏｍｐａｃｔｓ）をもたらす。これは、面心立方型のコバルト及びニッケル又は銅金属粉末よりも少ない滑り面（ｇｌｉｄｉｎｇ　ｐｌａｎｅ）を有する主として体心立方格子型の鉄に起因しうる。更に、入手可能なより微細なカルボニル鉄粉末は高い量の炭素を含み、これはセグメントの強度の損失をもたらすことがある。微粉化された（ａｔｏｍｉｓｅｄ）金属粉末又は合金は不十分な焼結活性を有し、そのため圧縮成形（ｃｏｍｐａｃｔｉｏｎ）はダイアモンドに対しては正当化されうる温度でまだ不十分である。カルボニル鉄粉末による硬質金属の製造において、結合剤の分布に関する問題がある（Ａ多孔率及び／又はＢ多孔率）。これは強力な粉砕により補償されうるが、しかしながら、粒径分布の広がりをもたらす。

【００１０】

かくして、また、部分的に有機相の存在下の沈殿及びその後の還元により金属合金粉末を製造するための多数の提案があった（ＷＯ９２／１８，６５６、ＷＯ９６／０４，０８８、ＷＯ９７／２１，８４４）。

【００１１】
本発明の目的は、硬質金属及びダイアモンド工具のための結合剤金属に対してなされた上記要求を満足させる金属　鉄、銅、錫、コバルト又はニッケルの少なくとも１つを含む金属粉末及び合金粉末を提供することである。
【００１２】
本発明の目的に従う金属及び合金粉末は少量の元素　Ａｌ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｍｏ及びＷによりドープすることができ、そしてこのようにして変性させそして特定の要求に適合させることができる。
【００１３】
本発明は、先ず第一に、水性金属塩溶液をカルボン酸溶液と混合し、母液から沈殿生成物を分離しそして沈殿生成物を金属に還元することにより金属粉末及び合金粉末を製造する方法であって、カルボン酸を化学量論的量より多い量で且つ濃厚水性溶液として使用することを特徴とする方法を提供する。
【００１４】
母液からの分離の後、沈殿生成物を好ましくは水で洗浄しそして乾燥する。
【００１５】
沈殿生成物は４００℃～６００℃の温度で水素を含有する雰囲気中で好ましくは還元される。還元は間接加熱式ロータリーキルン又はプッシャー型キルン（ｐｕｓｈｅｒ　ｔｙｐｅ　ｋｉｌｎ）中で行うことができる。例えば、ダブルデッキオーブン又は流動床で還元を行う他の可能な方法は当業者にはよく知られている。
【００１６】
本発明の好ましい態様では、還元の前に、乾燥した沈殿生成物を酸素含有雰囲気中で２５０℃～５００℃の温度でか焼する（ｃａｌｃｉｎｅｄ）。最初に、か焼は多結晶粒子又は凝集体（ａｇｇｌｏｍｅｒａｔｅｓ）から成る沈殿生成物をカルボン酸の残りの分解期間中放出されるガスによって焙焼すること（ｄｅｃｒｅｐｉｔａｔｉｏｎ）により粉砕させる（ｃｏｍｍｉｎｕｔｅｄ）。故に、その後の気相反応（還元）のために大きな表面を利用することができる、そしてより微細な最終生成物が得られる。第二に、酸素含有雰囲気中でのか焼は、直接還元で得られる多孔率と比較して相当減少した多孔率を有する金属粉末又は合金粉末を生成させる。（混合）金属炭酸塩の金属粉末又は合金粉末への転化中に実際に粒子の相当な収縮があり、これは細孔の包含（ｉｎｃｌｕｓｉｏｎ）をもたらす。酸素含有雰囲気中での中間か焼段階により、（混合）金属カルボン酸塩は先ず第一に（混合）金属酸化物に転化されそして焼き戻され（ｔｅｍｐｅｒｅｄ）、それにより格子空隙（ｌａｔｔｉｃｅ　ｖａｃａｎｃｉｅｓ）の焼きなまし（ａｎｎｅａｌｉｎｇ）による先行する圧密が起こる。従って、水素含有雰囲気中でのその後の還元期間中、酸化物の金属への体積収縮のみがまだ達成されなければならない。中間か焼段階により、各収縮段階の後の結晶の構造的安定化を伴って徐々に容積収縮が達成される。
【００１７】
適当なカルボン酸は、脂肪族又は芳香族の飽和又は不飽和モノもしくはジカルボン酸、特に１～８個の炭素原子を有するそれらである。好ましくはギ酸、シュウ酸、アクリル酸及びクロトン酸がそれらの還元作用の故に使用される。特にギ酸及びシュウ酸はそれらの入手可能性の故に使用され、シュウ酸が特に好ましい。過剰の還元性カルボン酸は、沈殿中に問題を生じるＦｅ（ＩＩＩ）イオンの形成を防止する。
【００１８】
カルボン酸は金属に対して好ましくは１．１～１．６倍の化学量論的過剰で使用される。１．２～１．５倍の過剰が特に好ましい。
【００１９】
本発明の他の好ましい態様では、カルボン酸溶液は懸濁した溶解していないカルボン酸を含有する懸濁液の形態で使用される。好ましく使用されるカルボン酸懸濁液は溶解していないカルボン酸の貯蔵部（ｄｅｐｏｔ）を含み、それから沈殿により溶液から取り去られたカルボン酸は補充され、その結果沈殿全体にわたって高い濃度のカルボン酸が母液中に

維持される。沈殿反応の終わりにおける母液中の溶解したカルボン酸の濃度は好ましくはまだ水中のカルボン酸の飽和濃度の少なくとも２０％であるべきである。沈殿反応の終わりに、母液中の溶解したカルボン酸の濃度は更に好ましくは水中のカルボン酸の飽和濃度の２５～５０％であるべきである。

【００２０】

塩化物溶液は好ましくは金属塩溶液として使用される。金属塩溶液の濃度は好ましくは約１．６～２．５モル／リットルである。金属塩溶液は全金属含有率を基準として好ましくは１０～９０重量％の鉄含有率及び少なくとも１種の他の元素　銅、錫、ニッケル又はコバルトを有する。金属塩溶液の鉄含有率は特に好ましくは、各場合に全金属含有率を基準として、少なくとも２０重量％、更に好ましくは２５重量％以上、最も好ましくは少なくとも４０重量％であるが、しかしながら、８０重量％より少なく、更に好ましくは６０重量％より少ない。

【００２１】

金属塩溶液は好ましくは、また、全金属含有率を基準として１０～７０重量％、特に好ましくは４５重量％以下のコバルトを含有する。金属塩溶液のニッケル含有率は好ましくは０～５０重量％、特に１６重量％以下であることが好ましい。銅及び／又は錫は全金属含有率を基準として３０重量％以下、好ましくは１０重量％以下の量で使用することができる。本発明に従う方法の特に好ましい態様では、金属塩溶液は、金属塩溶液の導入中母液中の溶解したカルボン酸の濃度が水中のカルボン酸の溶解度の５０％の値を越えないような方法で、カルボン酸懸濁液に徐々に加えられる。特に好ましくは、金属塩溶液は、懸濁したカルボン酸が溶解される点まで、溶解したカルボン酸の濃度が水中溶解度の８０％以下に低下しないように徐々に加えられる。故に、金属塩溶液のカルボン酸懸濁液への添加の速度は、金属塩溶液と共に導入された水による希釈による濃度の低下を含めて母液からのカルボン酸の取り出しが、溶解していない懸濁したカルボン酸の溶解により主として補償されるような速度である。

【００２２】

金属塩の沈殿に関して、濃厚カルボン酸溶液は「活性１」を有し、半濃厚カルボン酸溶液は「活性０．５」を有する。従って本発明に従えば、母液の活性は金属塩溶液の添加中０．８より低く低下しないことが好ましい。

【００２３】

例として、水中の好ましく使用されるシュウ酸の溶解度は約１モル／水１リットル（室温）であり、従って１２６ｇのシュウ酸（結晶水２分子）である。本発明に従う好ましい方法では、シュウ酸は水１リットル当たり２．３～４．５モルのシュウ酸を含有する水性懸濁液として導入されるべきである。この懸濁液は水１リットル当たり約１．３～３．５モルの溶解していないシュウ酸を含有する。金属塩溶液の導入及び沈殿の終結の後、母液中のシュウ酸の濃度はまだ２０～５５ｇ／水１ｌであるべきである。シュウ酸懸濁液への金属塩溶液の導入中、沈殿において消耗されたシュウ酸は懸濁したシュウ酸の溶解により絶えず補充される。母液は均一化を達成するために絶えず撹拌されている。好ましい態様では、金属塩溶液は徐々に加えられるので、添加中の母液のシュウ酸濃度は母液１リットル当たり７５ｇ以下に低下せず、特に好ましくは１００ｇ以下には低下しない。これを行う結果として、金属塩溶液の添加中、核の形成、即ち更なる沈殿した粒子の生成のために十分である十分に高い過飽和がむらなく達成される。この手段によって、一方では、対応して小さな粒子のみをもたらす高い核生成速度が保証され、他方母液中に存在する金属イオンの低い濃度により、部分溶解による粒子の凝集は大きく阻止される。

【００２４】

沈殿期間中、本発明に従う好ましい高いカルボン酸濃度はまた、沈殿生成物に金属の相対的含有率に関して金属塩溶液と同じ組成を持たせ、即ち、その組成に関して均一な沈殿生成物、従って金属合金粉末が形成される。

【００２５】

本発明は、元素　鉄、銅、錫、ニッケル又はコバルトの少なくとも１種を含有しそして元

素　Ａｌ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｍｏ、Ｗの１種以上により二次的量（ｓｅｃｏｎｄａｒｙ　ａｍｏｕｎｔ）においてドープされることができそして０．５～７μｍ、好ましくは３μｍ以下のＡＳＴＭ　Ｂ　３３０（ＦＳＳＳ）に従う平均粒径を有する金属粉末及び合金粉末も提供する。本発明に従う合金粉末は、それらが粉砕（ｇｒｉｎｄｉｎｇ）により引き起こされる破面（ｆｒａｃｔｕｒｅｄ　ｓｕｒｆａｃｅｓ）を持たないことを特徴とする。それらは、粉砕工程（ｍｉｌｌｉｎｇ　ｐｒｏｃｅｄｕｒｅ）なしで還元の直後にこの粒径範囲において入手可能である。本発明に従う好ましい金属粒子又は合金粒子は、０．０４重量％未満、好ましくは０．０１重量％未満の非常に低い炭素含有率を有する。これは、沈殿と還元の間に行われた酸素含有雰囲気における温度処理に起因する可能性があり、その期間中沈殿の後に存在する有機炭素が除去される。本発明に従う好ましい金属粉末又は合金粉末は１重量％未満、好ましくは０．５重量％未満の酸素含有率も有する。本発明に従う合金粉末の好ましい組成は上記した如く使用される金属塩溶液の好ましい相対的金属含有率に相当する。本発明に従う金属粉末及び合金粉末は、硬質金属又はダイアモンド工具のための結合剤金属として極めて好適である。それらは、粉末冶金により製造される構造部品及び耐摩耗部品にも好適である。

【００２６】

硬質金属の製造において、本発明に従う金属粉末及び合金粉末はより高い焼結活性、より完全な合金の形成及び硬質成分のより良好な湿潤を示し、従って多孔率のない硬質金属をもたらす。

【００２７】

本発明に従う金属粉末及び合金粉末は、それらが比較的低い温度で特にち密な焼結体に焼結されうるという点で更に独特である。

【００２８】

従って、本発明の目的は、また、３分の時間中に３５ＭＰａの圧縮圧力下に６５０℃で焼結した後、材料の理論的密度の９６％より多い、好ましくは９７％より多い密度を有する焼結体を形成する金属粉末又は合金粉末である。特に好ましい合金粉末は６２０℃の焼結温度で既に材料の理論的密度の９７％より多い密度に到達する。「材料の理論的密度」は、真空下の溶融から得られた対応する組成の合金の密度を意味する。

【００２９】

本発明を実施例１～７により更に詳細に説明する。

【００３０】

実施例１～４

各実施例において、７５ｇ／ｌＦｅ、１５ｇ／ｌＮｉ及び１０ｇ／ｌＣｏを含有する金属塩化物溶液６．３ｌを、表１に与えられた量の水中のシュウ酸１９５４ｇ（金属塩を基準として化学量論的量の１．４倍）の懸濁液中に撹拌しながら徐々に導入した。沈殿が完了した後、混合物を更に３０分間撹拌し、次いで沈殿をろ別しそして水で洗浄した。シュウ酸塩を１０５℃で一定重量となるように乾燥した。乾燥した混合シュウ酸塩の粒径（ＦＳＳＳ）は表１に与えられる。次いで混合シュウ酸塩を３００℃で３時間マッフル炉でか焼し、次いでスライディングバットキルン（ｓｌｉｄｉｎｇ－ｂａｔｔ　ｋｉｌｎ）中で５００℃で水素下に金属合金粉末に還元した。

【００３１】

混合金属粉末２７ｇ部分を０．３ｇのカーボンブラックを添加して、２７３ｇのＷＣ（ＶＣ０．１５％を含有するグレードＤＳ８０、製造者ＨＣＳｔ、Ｇｏｓｌａｒ）と共にヘキサン下に摩砕機において粉砕した。粉砕ボールを除去しそして粉砕された材料が乾燥した後、生圧縮成形体（ｇｒｅｅｎ　ｃｏｍｐａｃｔ）を製造し、そして１５００ｋｇ／ｃｍ^{3}の成形圧力で、下記の如く、即ち、２０℃／分で１１００℃とし、この温度で６０分間保持し、更に２０℃／分の速度で１４００℃に更に加熱し、この温度で４５分間保持し、１１００℃に冷却し、この温度で６０分間保持し、そして室温に冷却することにより焼結した。焼結された圧縮成形体（ｓｉｎｔｅｒｅｄ　ｃｏｍｐａｃｔ）は表１に与えられた性質を有していた。

【００３２】
【表１】

表1

	実施例			
	1	2	3	4
水の量 ｼｭｳ酸懸濁液(1)	15.6*)	7.8	5.9	3.9
混合ｼｭｳ酸塩の粒径 (μm, FSSS)	25.7	21.0	11.5	7.6
金属合金粉末: 粒径 (μm, FSSS)	2.1**)	1.73	0.72	0.7
物理的密度 (g/cm^3)	6.49	7.51	7.53	7.53
嵩密度 (g/cm^3)	0.44	0.38	0.26	0.24
酸素含有率 (重量%)	0.96	0.81	0.69	0.70
焼結成体: 密度 (g/cm^3)	14.36	14.38	14.43	14.41
ﾋﾞｯｶｰｽ硬度 HV_{30} (kg/mm^2)	1785	1797	1814	1812
多孔率 ASTM B 276	A04B02C00	A04B00C00	<A02B00C00	<A02B00C00

* 透明な溶液
** 一様でない粒径分布

【００３３】
実施例５
５０ｇ／ｌＦｅ、４２．３ｇ／ｌＣｏ及び７．７ｇ／ｌＮｉを含有する金属塩化物溶液３９ｌを水４５ｌ中のシュウ酸１２．８７７ｋｇの懸濁液中に絶えず撹拌しながら３０分の期間にわたり室温で導入し、次いで更に６０分間撹拌を続けた。この後、ろ過しそして洗浄し、シュウ酸塩を１１０℃で一定の重量となるまで乾燥した。シュウ酸塩を３００℃で３時間マッフル炉でか焼し、かくして生成した酸化物を次いでスライディンクバットキルンで４８０／５００／５３０℃の３つの引き続く加熱ゾーンで１３０分の全期間にわたり水素下に（露点１０℃）金属粉末に還元した。金属粉末に関する測定は０．７１μｍのＦＳＳＳ値、７．７６ｇ／ｃｍ^{3}の物理的密度及び０．２４ｇ／ｃｍ^{3}の嵩密度を示した。酸素含有率は０．７１％であることが見いだされた。

【００３４】
実施例１～４の条件と同じ条件下にこの金属粉末に関して硬質金属試験を行った。試験片に関する測定は１４．５４ｇ／ｃｍ^{3}の密度、ビッカース硬度HV_{30}＝１８１７ｋｇ／ｍｍ^{2}及びＡＳＴＭ　Ｂ　２７６に従う＜Ａ０２Ｂ００Ｃ００の多孔率（２００倍の倍率において光学顕微鏡下の可視ミクロ多孔率なし）を示した。
【００３５】
実施例６
４２．７ｇ／ｌＣｏ及び５６．３ｇ／ｌＦｅを含有する塩化物溶液を使用して、実施例５におけると同様にシュウ酸塩沈殿を行った。
【００３６】
マッフル炉におけるか焼を２５０℃で行った。水素化の３段階還元を５２０／５５０／５７０℃で行った。
【００３７】
このＦｅ－Ｃｏ合金粉末２５ｇ部分を３５ＭＰａの成形圧力で３分の成形時間の間真空中でグラファイトマトリックス中で種々の温度で焼結した（ホットプレス、Ｄｒ．Ｆｒｉｔｓｃｈ社の製品、タイプＴＳＰ）。
【００３８】
得られた結果を表２に示す。
【００３９】
【表２】

表2

焼結温度℃	硬度 ロックウェルB	焼結密度 g/cm^3	理論的密度の%*
580	116.9	7.87	93.98
620	116.3	8.07	96.37
660	113.5	8.15	97.32
700	109.4	8.16	97.44
740	109.5	8.16	97.44
780	110.1	8.11	96.84
820	109.4	8.16	97.44
860	109.7	8.10	96.72

*)理論的密度=Co及びFeの百分率に相当するCo及びFeの密度の平均値=8.37g/cm^3

【００４０】
実施例７
実施例１と同様にして、４５ｇ／ｌＦｅ、４５ｇ／ｌＣｏ及び１０ｇ／ｌＣｕを含有する金属塩化物溶液を使用して沈殿、洗浄及び乾燥により鉄／コバルト銅シュウ酸塩を製造する。
【００４１】
混合金属シュウ酸塩１部（部分Ａ）を５２０℃で６時間にわたり水素流中で直接還元する。
【００４２】
混合金属シュウ酸塩の他の部分（部分Ｂ）を最初に３００℃で３時間にわたり大気下に処理し、しかる後５２０℃で１３０分にわたり水素流中で還元する。得られた金属粉末の性

質を表３に示す。

【００４３】

【表３】

表3

実施例	7A	7B
粒径 FS 55 μm	4.67	4.8
Mastersizer D 10 μm	12.91	14.43
D 50 μm	35.23	36.72
D 90 μm	430.22	419.9
密度 g/cm^3	7.91	8.04
O_2-含有率ppm	3210	2100
C- 含有率ppm	200	50

【００４４】

実施例６に記載の如くしてホットプレス試験を行った。結果を表４に示す（ＨＲＢ＝ロックウエル硬度Ｂ、ＳＤ＝焼結密度ｇ／ｃｍ^3、％ＴＤ＝理論的密度の％）

【００４５】

【表４】

表4

	実施例7A			実施例7B		
焼結温度℃	HRB	SD	%TD	HRB	SD	%TD
580	105.8	7.55	88.95	110.9	7.92	93.83
620	111.1	8.05	94.84	111.3	8.22	97.38
660	111.2	8.19	96.49	110.6	8.22	97.38
700	110.6	8.19	96.49	109.8	8.22	97.38
740	109.6	8.20	96.6	107.5	8.22	97.38
780	109.6	8.19	96.49	108.6	8.24	97.62
820	108.6	8.18	96.37	104.4	8.24	97.62
860	106.6	8.20	96.60	106.2	8.23	97.5

フロントページの続き

(72)発明者　グリーズ，ベンノ
ドイツ・デー－３８３０２ボルフエンビユツテル・アンデアトングルーベ１０アー
(72)発明者　アウリヒ，ペーター
ドイツ・デー－３８６４０ゴスラー・インデンクレーネン１
(72)発明者　ミユンコウ，イエルク
ドイツ・デー－３８７２９ハハウゼン・アムプラツツ１８

審査官　米田　健志

(56)参考文献　特開平０６－１６３２３１（ＪＰ，Ａ）
特表平０８－５０３９９９（ＪＰ，Ａ）
特表昭６３－５０１９４８（ＪＰ，Ａ）
国際公開第９７／０２１８４４（WO，Ａ１）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
B22F　9/00～9/30