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

特許第3765633号

(P3765633)

(45)発行日　平成18年4月12日(2006.4.12)　(24)登録日　平成18年2月3日(2006.2.3)

(51)Int.Cl.		F I		
C22C 38/00	(2006.01)	C22C	38/00	304
B22F 7/06	(2006.01)	B22F	7/06	C
C22C 33/02	(2006.01)	C22C	33/02	A
C22C 38/02	(2006.01)	C22C	38/02	

請求項の数 13　(全 18 頁)

(21)出願番号　特願平9-25378
(22)出願日　平成9年2月7日(1997.2.7)
(65)公開番号　特開平10-219410
(43)公開日　平成10年8月18日(1998.8.18)
審査請求日　平成15年2月27日(2003.2.27)

(73)特許権者　000001236
株式会社小松製作所
東京都港区赤坂二丁目３番６号
(74)代理人　100097755
弁理士　井上　勉
(72)発明者　高山　武盛
大阪府枚方市上野３－１－１　株式会社小松製作所生産技術研究所内
(72)発明者　大西　哲雄
大阪府枚方市上野３－１－１　株式会社小松製作所生産技術研究所内

審査官　木村　孔一

最終頁に続く

(54)【発明の名称】高密度焼結合金材料およびその製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

シリコン粉末を素原料として、シリコン含有量が２．０～６．０ｗｔ％，炭素含有量が０～０．５ｗｔ％，残部が鉄および不可避不純物からなる合金組成で、１０００℃以上の真空，還元性もしくは中性雰囲気中で焼結するときの組織がα相単相または（α＋γ）二相領域になり、焼結後の相対密度が９０％以上であり、かつα相単相または（α＋γ）二相領域から冷却してなることを特徴とする高密度焼結合金材料。

【請求項２】

さらに、Ｃｒ，Ｍｏ，Ｖ，Ｔｉ，Ａｌ，Ｐ，Ｓｎのうちの１種以上が２ｗｔ％まで添加されていることを特徴とする請求項１に記載の高密度焼結合金材料。

【請求項３】

高強度化，耐摩耗性の付与および摺動特性の改善を目的として、浸炭，浸炭浸窒，窒化，軟窒化の各種熱処理が施されてなる
ことを特徴とする請求項１または２に記載の高密度焼結合金材料。

【請求項４】

シリコン含有量が３．０～５．０ｗｔ％，Ｍｎ，Ｎｉ，Ｃｕの１種または２種以上が２．０～６．０ｗｔ％，炭素含有量が０．０５～０．４ｗｔ％，残部が鉄および不可避不純物からなる合金組成で、１０００℃以上の真空，還元性もしくは中性雰囲気中で焼結するときの組織がα相単相または（α＋γ）二相領域になり、焼結後の相対密度が９０％以上であり、かつ焼き入れ温度においてγ単相領域を確保してなることを特徴とする高密度焼

結合金材料。
【請求項５】
さらに、Ｃｒ，Ｍｏ，Ｖ，Ｔｉ，Ａｌ，Ｐ，Ｓｎのうちの１種以上が２ｗｔ％まで添加されていることを特徴とする請求項４に記載の高密度焼結合金材料。
【請求項６】
高強度化，耐摩耗性の付与および摺動特性の改善を目的として、浸炭，浸炭浸窒，窒化，軟窒化の各種熱処理が施されてなることを特徴とする請求項４または５に記載の高密度焼結合金材料。
【請求項７】
シリコン含有量が２．０～６．０ｗｔ％，Ｃｒが５．０～１５．０ｗｔ％，炭素含有量が０．０５～１．０ｗｔ％，残部が鉄および不可避不純物からなる合金組成で、１０００℃以上の真空，還元性もしくは中性雰囲気中で焼結するときの組織がα相単相または（α＋γ）二相領域になり、焼結後の相対密度が９０％以上であり、かつ焼き入れ温度においてγ単相領域を確保してなることを特徴とする高密度焼結合金材料。
【請求項８】
さらに、Ｃｒ，Ｍｏ，Ｖ，Ｔｉ，Ａｌ，Ｐ，Ｓｎのうちの１種以上が２ｗｔ％まで添加されていることを特徴とする請求項７に記載の高密度焼結合金材料。
【請求項９】
高強度化，耐摩耗性の付与および摺動特性の改善を目的として、浸炭，浸炭浸窒，窒化，軟窒化の各種熱処理が施されてなることを特徴とする請求項７または８に記載の高密度焼結合金材料。
【請求項１０】
使用される鉄系粉末として平均粒径が４５μｍ以下のものが用いられることを特徴とする請求項１～９のうちのいずれか１項に記載の高密度焼結合金材料。
【請求項１１】
請求項１～９のうちのいずれかに記載の高密度焼結合金材料の製造方法であって、平均粒径が１０μｍ以下のシリコン素粉末と、平均粒径が４５μｍ以下の鉄系粉末との混合物にバインダーを４０～６０体積％混合・混練し、この混合・混練により得られる組成物を射出成形もしくは押出し成形した後、添加したバインダーを除去して焼結することを特徴とする高密度焼結合金材料の製造方法。
【請求項１２】
請求項１１に記載の高密度焼結合金材料を銅系材料と接合焼結することを特徴とする高密度焼結合金材料の製造方法。
【請求項１３】
請求項１１に記載の高密度焼結合金材料を二層成形，組立接合，ロー付け接合もしくは溶接接合によって接合することを特徴とする高密度焼結合金材料の製造方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、Ｆｅ－Ｓｉ－Ｃ系の高密度焼結合金材料およびその製造方法に関するものである。
【０００２】
【従来の技術】
従来より、主として高強度・強靱化、耐摩耗性の向上もしくは空／油圧に対する気密性の向上等を図ることを目的として高密度焼結合金が製造されており、その製造方法としてもそれぞれの目的に合わせた種々の方法が採られている。このうち、代表的な製造方法として、▲１▼高炭素Ｆｅ合金もしくはＣｕを混合して高温の焼結温度で液相化させる液相焼結法を利用する方法、▲２▼再圧・再焼結のように最初の成形体を低温度（７００～９００℃）で焼鈍した後に、再度加圧成形して高密度化し再度焼結する方法、▲３▼成形体またはプリフォームを加熱状態で熱間成形する焼結鍛造法などが知られている。

【０００３】
また、特に機械構造部品分野においては、より良好な疲労強度および耐摩耗性の向上を図るために、各種の合金鋼粉末もしくは拡散合金鋼粉末に炭素を含有させて、再圧・再焼結もしくは焼結鍛造によって高密度に焼結した後に、さらに後処理として浸炭焼き入れもしくはガス軟窒化，窒化を施して使用することが行われている。
【０００４】
【発明が解決しようとする課題】
しかしながら、高炭素Ｆｅ合金を使用する液相焼結法は、一般にその溶融開始温度が１１５０℃近傍であり、焼結温度は１１５０℃以上の高温で実施されることが多い（例えば特公昭５８－１９７２２号公報参照）。特に、高炭素でＣｒ，Ｍｏを多量に含有させた焼結合金鋼においては、焼結温度が１１５０℃以下では高密度化しないことが一般に知られている。
【０００５】
このことから、鉄系合金をＣｕ系焼結合金材料と二層成形して同時に焼結する、または溶製Ｃｕ系材料に鉄系焼結材料を接合焼結するような、焼結技術の本来的な特性を利用する場合などには利用が制限されるという問題点がある。つまり、Ｃｕ系焼結材料との二層接合焼結を可能とするためには、少なくとも１０００～１１５０℃レベルの低温度域での高密度化が必要となる。
【０００６】
また、一般的に、焼結鋼の高強度化（疲労強度の向上）を図るためには、工具などの耐摩耗性の改善とは異なり、焼結合金鋼中の炭素濃度を低く抑えて、浸炭もしくは窒化等の表面硬化処理を実施し、素地組織中の炭化物などの析出を極力少なくすることが必要であるため、高密度化のための焼結温度はより高温度化し、前述のＣｕ系焼結材料との二層成形接合焼結はもとより、焼結時のエネルギーコストがかかるとともに、治具も安価な黒鉛材料ではなくより高価なものとなり、焼結コストが高価なものとならざるを得ない。
【０００７】
一方、低温度域での高密度化を実現する方法として、溶解開始温度がより低温度域にあるＣｕ系材料を混合してＣｕ系の液相を利用する液相焼結技術を用いることが考えられるが、このようにした場合には、Ｃｕ合金を１５～２５重量％もの多量に含有する、例えばＳＭＦ６種相当の機械的性質からも分かるように、延性および靱性に乏しく、また例えば回転曲げ疲労強度の疲労限を３０ｋｇ／ｍｍ^2 以上に向上させることがほとんど期待できないほか、非常にコスト高になるといった欠点がある。
【０００８】
また、再圧・再焼結法もしくは焼結鍛造法においても、製造工程が顕著に増えることから非常にコスト高になるという問題点がある。ただ、例えば回転曲げ疲労強度面においては前述のＣｕ系液相焼結材料に比べると顕著に改善されており、特にＮｉ，Ｍｏを合金元素に含む機械構造用焼結鋼を用いて再圧・再焼結後にガス浸炭焼き入れ焼き戻し処理を施した場合には約５５ｋｇ／ｍｍ^2 レベルの高い疲労限界強度を示すまでになっている。しかし、この場合においても、溶製材料の同じ処理鋼と比べても約７０％程度の強度しか改善されておらず、依然として焼結体内に含まれる空隙が測定される空隙率以上に粉末粒界に面欠陥となって残存し、強度低下要因になっていると考えられる。
【０００９】
さらに、浸炭焼き入れのように焼き入れ歪みを嫌う部品群においては通常低温度での熱処理が行える窒化もしくはガス軟窒化を実施することが溶製材では一般的であるが、焼結鋼材料では再圧・再焼結後であっても、ガス軟窒化処理時に粉末粒界空隙部を伝わって粒界部に窒化物相（ε相またはγ’相）が析出し、顕著に強度劣化が生じることが欠点となっている。
【００１０】
一般的には表面層部を閉空孔化させる、例えばショットピーニングもしくはスチーム処理を施すことが必要となるが、これらは完全には強度向上の決め手とはならない。

【００１１】
本発明は、これら従来技術の有する欠点を解消するためになされたもので、Ｃｕを用いずに、また高炭素Ｆｅ合金を用いずに、良好な機械的性質を有する高密度焼結合金材料を低コストで提供し、さらに良好な疲労強度および摺動特性等を発現させ、かつ接合性を確保により接合部材に適用することができるようにすることを目的とするものである。
【００１２】
【課題を解決するための手段および作用・効果】
前述の目的を達成するために、第１発明による高密度焼結合金材料は、
シリコン粉末を素原料として、シリコン含有量が２．０～６．０ｗｔ％，炭素含有量が０～０．５ｗｔ％，残部が鉄および不可避不純物からなる合金組成で、１０００℃以上の真空，還元性もしくは中性雰囲気中で焼結するときの組織がα相単相または（α＋γ）二相領域になり、焼結後の相対密度が９０％以上であり、かつα相単相または（α＋γ）二相領域から冷却してなることを特徴とするものである。
【００１３】
本発明によれば、
（１）焼結温度においてα相単相またはα＋γ相の二相が分散共存した状態が得られるように合金組成が調整されているので、α相の拡散性の速さによる低温度（１０００～１１５０℃）での高密度化性を高めることができる。
（２）高シリコン含有により固溶体を強化させるとともに、偏平状の空隙形状を球状化させて空隙の表面との繋がりを断つことができる。
（３）α相単相領域からの冷却時に二相共存領域を通してγ相を析出させることにより結晶粒を微細化することができ、また二相の共存領域での焼結時の二相共存効果（ピンニング効果）により結晶粒の粗大化を防止することができる。
（４）焼結時もしくは冷却時に析出しているγ相を急速に冷却し、マルテンサイトやベーナイト等の組織に制御できるようにされているので、熱処理性を付加することができる。
（５）低温度焼結性だけでなく、１１５０℃以上の高温度での焼結による長時間の焼結によっても結晶粒の粗大化を防止することより、より一層の緻密化と結晶粒の微細化効果を強度の向上に利用させることができる。
【００１４】
次に、第２発明による高密度焼結合金材料は、
シリコン含有量が３．０～５．０ｗｔ％，Ｍｎ，Ｎｉ，Ｃｕの１種または２種以上が２．０～６．０ｗｔ％，炭素含有量が０．０５～０．４ｗｔ％，残部が鉄および不可避不純物からなる合金組成で、１０００℃以上の真空，還元性もしくは中性雰囲気中で焼結するときの組織がα相単相または（α＋γ）二相領域になり、焼結後の相対密度が９０％以上であり、かつ焼き入れ温度においてγ単相領域を確保してなることを特徴とするものである。
【００１５】
本発明においては、Ｍｎ，Ｎｉ，Ｃｕが１１５０℃以下においてγ相領域を拡大し、オーステナイト単相領域からの熱処理性を調整するために添加される。その添加量は２．０～６．０ｗｔ％の範囲内で制御すれば、本発明の目的を十分に達成することができ、これ以上添加するとコスト的に高くなると考えられる。
【００１６】
さらに、第３発明による高密度焼結合金材料は、
シリコン含有量が２．０～６．０ｗｔ％，Ｃｒが５．０～１５．０ｗｔ％，炭素含有量が０．０５～１．０ｗｔ％，残部が鉄および不可避不純物からなる合金組成で、１０００℃以上の真空，還元性もしくは中性雰囲気中で焼結するときの組織がα相単相または（α＋γ）二相領域になり、焼結後の相対密度が９０％以上であり、かつ焼き入れ温度においてγ単相領域を確保してなることを特徴とするものである。
【００１７】

本発明においては、Ｃｒは高温度側ではフェライト安定元素として作用するが、約１０００℃以下ではオーステナイト安定化元素として機能する特別な元素と考えられるので、５．０～１５．０ｗｔ％で利用できることを提案する。

【００１８】

前記各発明においては、鉄のＢＣＣ相（体心立方格子の構造）を安定化させるシリコン以外のＣｒ，Ｍｏ，Ｖ，Ｔｉ，Ａｌ，Ｐ，Ｓｎのうちの１種以上が２ｗｔ％まで添加されるのが好ましい。この添加量を２ｗｔ％以内とする理由は、コスト的な観点から高価になりすぎることや、Ｐ，Ａｌ，Ｓｎなどを多量に添加すると脆くなり易いと考えられるからである。

【００１９】

また、高強度化，耐摩耗性の付与および摺動特性の改善を目的として、浸炭，浸炭浸窒，窒化，軟窒化等の各種熱処理を施すのが好ましい。これらの処理を行えば、空隙部への各種の粗大な化合物の析出を防止して、より高強度化を図ることが可能となる。

【００２０】

また、第４発明による高密度焼結合金材料の製造方法は、

前述の高密度焼結合金材料の製造方法であって、平均粒径が１０μｍ以下のシリコン素粉末と、平均粒径が４５μｍ以下の鉄系粉末との混合物にバインダーを４０～６０体積％混合・混練し、この混合・混練により得られる組成物を射出成形もしくは押出し成形した後、添加したバインダーを除去して焼結することを特徴とするものである。

【００２１】

本発明においては、シリコン素原料が微細に破砕され易いことから、鉄原料粉末を約４５μｍ以下にすることによって混合粉末の見かけ密度を高めることができ、４０～６０体積％のバインダーを加えて混練して射出成形原料として利用することで、射出成形部品の低コスト化に大きく寄与することができる。

【００２２】

さらに、前記高密度焼結合金材料を銅系材料と接合焼結するようにでき、またこの高密度焼結合金材料を二層成形，組立接合，ロー付け接合もしくは溶接接合によって接合するようにもできる。このように、本発明では、シリコンの高濃度添加によって低温度域においても高密度化を可能とすることができるので、Ｃｕ系焼結材料との二層成形・焼結や溶製Ｃｕ材料への接合焼結への適用が可能となった。

【００２３】

さらに、本発明によれば、再圧・再焼結法のように二度のプレスと焼結を必要とせず、各一度の工程で高密度化が達成できることから、気密性が必要となる空圧部品や油圧部品への適用において封孔処理が必要でなくなり、低コストなプロセスとすることが可能となる。また、前記再圧・再焼結法においては、再圧・再焼結後においても偏平な空隙が残存し、例えばガス軟窒化時に窒化物が元の粉末粒界上に析出するため強度が劣化するのに対して、本発明では、空隙形状が球状化され、表面部との繋がりが断たれるため、顕著な強度改善効果が得られ、かつ、この効果により再圧・再焼結の強度以上の改善効果が可能となる。

【００２４】

また、本発明によれば、Ｍｎ，Ｎｉ，Ｃｕが１１５０℃以下においてγ相領域を拡大するので、焼結時もしくは冷却途中の温度域においてα相とγ相が共存するかまたは冷却途中の温度域においてγ相が単独で存在することによって、従来のＦｅ－Ｓｉ系軟磁性材料にない熱処理性が付加され、機械構造用焼結合金としての強化機能を有している。

【００２５】

こうして、比較的低コストなシリコンを添加主成分として、低温度域での焼結によって高密度化鉄系焼結体を得ることによって、銅系材料との二層成形・焼結や接合焼結を可能とし、例えば摺動材料としての部品群に適用すれば、強度の向上と機能性の向上と低コスト化に大きく寄与することができる。また、焼結材単体にあっても、高強度に大きく寄与し、さらに浸炭，浸炭浸窒，窒化，軟窒化等の各種熱処理と組み合わせることによって高疲

労強度化が可能となり、焼結技術の適用拡大に大きく寄与することが可能となる。

【００２６】

【発明の実施の形態】

本発明において、シリコンの添加方法としては、鉄粉末に予め所定のシリコン量を添加し合金化処理した粉末やシリコン濃度のＦｅ－Ｓｉ合金を母合金として鉄粉末と混合させるなどの方法があるが、シリコン素材粉末を利用することが混合粉末のプレス成形性および焼結時の収縮性に優れるために望ましい。さらに、使用する鉄粉末の５０ｗｔ％以上が４５μｍ以下の鉄粉末で構成されていることが望ましい。

【００２７】

さらに、本発明材料成分系を射出成形用の原料として利用するときは、原料中に含まれるバインダーとの分離性を考慮すれば、鉄粉末は４５μｍ以下であることが望ましく、シリコン素原料粉末も１０μｍ以下の微粉末で混合添加することによって射出成形時の原料の流動性を改善することができる。

【００２８】

なお、シリコンの含有量は２．５～５．０ｗｔ％とするのがより好ましい。その理由は、５ｗｔ％を越えると延性が急激に低下し、２．５ｗｔ％未満では高密度化のための成分調整が難しくなるためである。

【００２９】

【実施例】

次に、本発明による高密度焼結合金材料およびその製造方法の具体的実施例につき、図面を参照しつつ説明する。

【００３０】

（実施例１）

Ｓｉ添加による焼結緻密化の影響を調べるために、－１００メッシュ以下（平均粒径約１５０μｍ）の鉄粉末，－３００メッシュ以下（平均粒径約６０μｍ）の鉄粉末，－３００メッシュ以下のＳｉ粉末，－３５０メッシュ以下のフェロシリコン（５１ｗｔ％），平均粒径１０μｍのＳＵＳ４３０（１７ｗｔ％Ｃｒ），平均粒径５μｍの黒鉛，燐鉄合金（２７ｗｔ％Ｐ）を使って表１に示される配合で各粉末を混合し、さらに潤滑剤のステアリン酸Ｚｎを０．５ｗｔ％添加、混合した後、成形圧力５ｔｏｎ／ｃｍ^2 で粉末冶金用引っ張り試験片をプレス成形した。焼結は真空雰囲気（10^{-2}ｔｏｒｒ）下で１１００℃と１２００℃で１５分間，１時間および４時間焼結した後、６００ｔｏｒｒの窒素ガスで冷却した。なお、Ｎｏ．１～Ｎｏ．３１は－３００メッシュ以下の鉄粉末，Ｎｏ．３２は－１００メッシュ以下の鉄粉末の場合をそれぞれ示している。

【００３１】

【表１】

実施例１の供試材組成と各焼結水準での寸法変化率（－：収縮）

No	Si	C	P	1100°C 1hr ΔL/L%	1100°C 4hr ΔL/L%	1200°C 15分 ΔL/L%	1200°C 1hr ΔL/L%	1200°C 4hr ΔL/L%	1250°C 1hr ΔL/L%
1	0	0.3	0	-0.26	-0.63	-0.31	-0.52	-1.06	-0.7
2	0	0.6	0	-0.28	-0.66	-0.31	-0.62	-1.29	-0.88
3	1.5	0	0	-0.16	-0.28	-0.21	-0.36	-0.6	-0.7
4	1.5	0.1	0	-0.41	-0.76	-0.41	-0.65	-1.06	-0.94
5	1.5	0.3	0	-0.52	-1.07	-0.57	-1.01	-1.68	-1.3
6	1.5	0.6	0	-0.65	-1.32	-0.73	-1.35	-2.28	-1.81
7	1.5	0.9	0	-0.67	-1.54	-0.83	-1.61	-2.64	-2.18
8	1.5	0.2	1	-0.93	-1.95	-1.09	-1.81	-2.8	-2.56
9	1.5	0.3	1	-0.78	-1.64	-0.91	-1.53	-2.43	-2.12
10	2.2	0	0	-1.45	-2.51	-1.92	-3.21	-4.25	-3.99
11	3	0	0	-2.69	-3.76	-3.08	-4.25	-4.82	-4.58
12	3	0.1	0	-1.92	-3.35	-2.18	-3.52	-4.69	-4.3
13	3	0.2	0	-1.09	-2.12	-1.14	-1.81	-2.64	-2.36
14	3	0.3	0	-0.91	-1.95	-1.04	-1.55	-2.36	-1.97
15	3	0.6	0	-0.85	-2.07	-0.98	-1.71	-2.72	-2.23
16	3	0.9	0	-0.85	-2.39	-1.09	-2.07	-3.34	-2.69
17	4.5	0	0	-3.63	-4.57	-1.09	-5.08	-5.18	-5.41
18	4.5	0.1	0	-3.99	-5.27	-4.45	-5.59	-6.45	-6.03
19	4.5	0.2	0	-2.64	-4.25	-2.95	-4.32	-5.49	-4.92
20	4.5	0.3	0	-1.92	-3.44	-2.12	-3.11	-4.27	-3.91
21	4.5	0.4	0	-1.48	-2.86	-1.61	-2.41	-3.37	-3.03
22	4.5	0.6	0	-1.06	-2.48	-1.22	-2.07	-3.13	-2.69
23	4.5	0.9	0	-1.19	-2.55	-1.45	-2.43	-3.78	
24	6	0	0	-4.35	-5.18	-4.92	-5.75	-5.96	-6.37
25	6	0.1	0	-5.31	-6.44	-5.64	-6.97	-7.61	-7.15
26	6	0.2	0	-4.38	-5.93	-5.13	-6.73	-7.64	-7.2
27	6	0.3	0	-3.06	-4.71	-3.5	-5.08	-6.42	-6.06
28	6	0.4	0	-2.18	-3.8	-2.54	-3.86	-5.39	-5
29	6	0.5	0	-1.61	-2.92	-1.89	-2.95	-4.35	
30	6	0.6	0	-1.24	-2.47	-1.53	-2.19	-3.88	
31	6	0.9	0	-0.93	-1.93	-1.55	-1.61	-1.61	
32	4.5	0.2	0	-2.01	-3.52	-2.25	-3.25	-4.35	

【００３２】

図１～図４には、Ｓｉおよび炭素添加量と焼結による高密度化（収縮率）との代表的な関係が示されている。これらの図から明らかなように、１１００℃，１２００℃のいずれの温度域においてもＳｉが２ｗｔ％以上において急激に高密度化し始め、しかもＳｉが４．５ｗｔ％，６．０ｗｔ％では、炭素量が０．１～０．２ｗｔ％で最大に高密度化することがわかる。炭素の添加は焼結素材に熱処理性を付加する上で重要な要因となることは良く知られており、例えば浸炭処理用鋼では約０．２ｗｔ％レベルの添加が実施されている。

【００３３】

また、図１において、例えば４．５ｗｔ％Ｓｉおよび６．０ｗｔ％Ｓｉの合金では炭素添加量０．６～０．９ｗｔ％付近で収縮性が明らかに減少しており、これが黒鉛の析出による焼結の遅滞現象と考えられ、このことは１２００℃の高温度側でもより顕著に現れている。このような現象は高強度材料では望ましくない現象である。この現象は、例えばフェライト安定化元素であり、かつ炭素との親和力の高いＣｒ，Ｖ，Ｍｏ，Ｔｉ等の微量添加によって効果的に防止できることが良く知られており、通常は０．２ｗｔ％以上の添加で認められているので、これらＣｒ，Ｖ，Ｍｏ，Ｔｉ等のフェライトを安定化し、炭素との親和力に優れた合金元素を添加するのが好ましい。また、後の熱処理性を付加するためにも、これら元素を最大で２ｗｔ％以内の添加を考慮するのが良い。なお、これ以上の合金元素の添加はコスト的に高くなる。また、Ｍｎ，Ｎｉ，Ｃｕ等のオーステナイト安定化元素については、オーステナイトの焼き入れ性等の後の熱処理性確保の観点から上記元素と同様に最大で２ｗｔ％以内の添加とするのが良い。

【００３４】
さらに、後述するようにＭｎ，Ｎｉ，Ｃｕ等のオーステナイト安定化元素の添加はＳｉ添加量との関係でコントロールされ、特に１０００℃以下のオーステナイト領域を拡大し、本発明のオーステナイト単相領域を形成させるために２．０～６．０ｗｔ％の範囲で添加する。
【００３５】
また、前述のように浸炭・浸窒や浸窒，窒化，軟窒化などの窒素化合物の析出による硬化，強化機構を使うために、フェライト安定化元素であるＡｌの添加が効果的であることは良く知られた事実であるので、２ｗｔ％を上限として利用する。なお、このように上限を設定するのは、このＡｌの添加量を多くするとＳｉとの相乗効果によって脆化する危険が大きいためである。また、Ｐは低温域において液相を示すとともに、強力なフェライト安定化元素であるため、Ｓｉの補佐的効果が認められるが、多量の添加によって脆化することから２ｗｔ％を上限として定めるのが良い。なお、Ｓｉが共存しないときには、ＰはＣが共存する時には膨張元素として機能することが知られているが、Ｓｉが共存するときには、すなわちフェライトもしくはフェライトとオーステナイトが共存する焼結条件域では、Ｐは収縮元素として寄与するが、Ｓｉ以上には収縮に寄与せず、あくまでも補佐的な特徴を持っている。
【００３６】
図５，図６にはＳｉ含有量が４．５，６．０ｗｔ％での１１００℃，１２００℃における焼結時間の影響が示されている。これらの図から、実用的な焼結時間が１０ｈｒの範囲内においては１１００℃においても１２００℃で達成する収縮率に達することがわかり、本発明の合金系が低温度域における高密度化に非常に有効であることがわかる。なお、これら図５，図６において、実線は１２００℃におけるデータを示し、破線は１１００℃におけるデータを示している。また、図６には、１０００℃におけるＦｅ－６Ｓｉ－０．４Ｃに係るデータが一点鎖線にて併せて示されている。
【００３７】
また、図７，図８には、各焼結温度における収縮率の温度依存性が示されている。これらの図から１０００℃での１ｈｒ，４ｈｒでの収縮率がそれぞれ１．２％，２．５％と推定でき、また、図６に示されているのと同じ関係から１０ｈｒでの収縮率が４％と求まる。これにより本発明範囲において、低温度域での焼結緻密化性の優れていることがわかる。このことから、例えばＣｕ系焼結合金（純Ｃｕの融点は約１０７０℃，コルソン合金系の焼結温度約１０５０～１０７０℃）との二層成形・焼結や溶製Ｃｕ合金系との接合焼結が可能になることが理解できる。特に、二層成形・焼結時に銅系焼結層のみが顕著に収縮すると二層成形界面でクラックが入ることや反りなどの大きな変形要因となることが報告されており、このような不具合を解消できる点は本発明の大きな成果と言える。
【００３８】
図９，図１０には、１１００℃－４ｈｒ，１２００℃－４ｈｒ焼結後の各試験片の引っ張り強度が示されている。１１００℃の結果で特徴的なのは、Ｓｉの添加とともに強度は向上し、また炭素添加量が０．４ｗｔ％以下において急激に強度の向上が認められることである。また、１２００℃ではほぼ同様の傾向が認められるが、４．５ｗｔ％以上のＳｉの添加によっても明確な強度の向上が認められないことである。したがって、１２００℃以上の焼結温度域ではＳｉの添加最大量を約５ｗｔ％とすることが望ましい。
【００３９】
図１１には、炭素を添加しない１１００℃－４ｈｒと１２００℃－１ｈｒの焼結体の引っ張り強度と破断後の伸び（％）に対するＳｉ量の影響が示されているが、基本的には６ｗｔ％Ｓｉの添加によって顕著に脆化しており、強度を重視した製品に適用する場合には５ｗｔ％以下に抑えて使うことが望ましい。また、炭素添加量に関しても０．５ｗｔ％を越えるときには伸びが５％以下に低下するので、できれば０．４ｗｔ％以下に抑えておくことが望ましい。
【００４０】

使用する鉄粉末のサイズの影響については、表１のＮｏ．３２に示されているように、－１００メッシュ以下（平均粒径約６０μｍ）を用いて４．５ｗｔ％Ｓｉについて検討したが、基本的にはサイズ効果は多少の時間的遅れが認められるだけで、本発明の主旨に大きく影響するとは考えられなかった。

【００４１】

図１２は、Ｆｅ－４．５Ｓｉ合金に炭素を添加したときのフェライト相とオーステナイト相の安定領域を示す状態図である。図１，図３の結果と対比してみれば、顕著な焼結収縮を示す領域がフェライト相の析出している範囲と良く一致していることがわかる。

【００４２】

次に、同様の手法で前述の代表的な合金元素添加の影響を状態図的に検討した計算結果を図１３～図１５に示した。これら図１３～図１５においては、フェライト安定化元素の代表としてのＭｏ，オーステナイト安定化元素の代表としてのＭｎおよびＣｒの添加効果についての検討結果が示されている。図１３に示されているＭｏ添加の影響は単純なフェライト相領域の拡大であり、（α＋γ）二相領域の拡大である。図１４に示されているＭｎの影響は明らかに低温度域でのオーステナイト（γ相）の領域を顕著に拡大しており、例えば０．１ｗｔ％炭素以上で、１０００℃以上の温度域では（α＋γ）二相領域での焼結を可能とし、かつそれ以下の温度領域ではオーステナイト単相領域状態を実現し、この温度領域からの熱処理による完全なマルテンサイトが得られ、有効な熱処理性が実現できることがわかる。また、Ｍｎを６ｗｔ％以上添加した場合には（α＋γ）二相領域が急激に狭くなり、実質的に前述の効果が実現できなくなる。

【００４３】

また、図１５にはＣｒ添加の影響が示されている。この図から、高温度側ではＭｏと同様のフェライト領域の拡大に寄与すると同時に低温度側ではＭｎと同じオーステナイト領域の拡大に寄与するため、より顕著な前述の熱処理性の発現が認められる。Ｃｒの最大添加量を２０ｗｔ％以内としたのは、従来の高Ｃｒ鋼の強度特性から考えて必要性がないと判断したからである。また、最小添加量の設定は実質的な熱処理性の発現を考慮して設定した。

【００４４】

（実施例２）

疲労強度調査のため、－３００メッシュ以下の鉄粉末，－３００メッシュ以下のＳｉ粉末，平均粒径３μｍの黒鉛，平均粒径１０μｍのＳＵＳ４３０（１７ｗｔ％Ｃｒ）を使って、表２に示される配合で各粉末を混合し、さらに潤滑剤のステアリン酸Ｚｎを０．５ｗｔ％添加，混合した後、成形圧力５ｔｏｎ／ｃｍ^{2}で回転曲げ試験片素材を準備した。焼結は実施例１と同じ条件で、１１００℃で１０ｈｒ真空焼結した。焼結素材は８径の小野式回転曲げ疲労試験片形状に機械加工した後、ガス軟窒化処理を実施した。ガス軟窒化処理は５７０℃，５時間の処理とした。なお、参考の比較材として表３に示される各種合金鉄粉末を用いて、再圧・再焼結水準についても実施した。

【００４５】

【表２】

高密度焼結材の熱処理強度

焼結温度1100℃×10hr

No	Si	C	M	軟窒化前**	軟窒化後***	浸炭・浸窒	備考
1	3.0	0		28 (52)	37 (57)		As Sinter 後軟窒化
2	4.5	0		34 (68)	46 (72)		As Sinter 後軟窒化
3	4.5	0.3	1.0 Cr	37 (75)	51 (78)		As Sinter 後軟窒化
4*	4.5	0.15	3.0 Mn			63 (99)	
5	3.0	0.2	1.0 Cr			58 (103)	

* No4のみ焼結条件は1150℃×10hr

** As Sinter材

*** As Sinter材に軟窒化処理

軟窒化前および軟窒化後の欄の数字は疲労強度(kg/mm^2)を示す

( )の値は引張強度(kg/mm^2)

【表３】

代表的な機械構造用焼結材料(再圧・再焼結)の軟窒化強度

No		C	1P,2P	軟窒化前	軟窒化後	備考
1	純Fe	0.8	6ton/cm^2	22 (67)	32 (72)	素材調整後
2	0.5Ni-1Mo	0.4	6ton/cm^2	86 (95)	34 (99)	素材調整後
3	1.5Cu-4Ni-0.5Mo	0.4	8ton/cm^2	30 (85)	26 (99)	焼結後直接ガス焼入れ
4	2Cu-4Ni-1.5Mo	0.4	8ton/cm^2	38 (121)	27 (107)	焼結後直接ガス焼入れ

1P,2P;第1回目と第2回目の成形圧力

軟窒化前および軟窒化後の欄の数字は疲労強度(kg/mm^2)を示す

( )の値は引張強度(kg/mm^2)

【００４６】

この結果、従来の再圧・再焼結法によってはガス軟窒化による強度劣化が認められるが、本発明の鋼についてはガス軟窒化による顕著な疲労強度の改善が認められた。この理由は、焼結体にある空隙の表面とのつながりが断たれることによって窒化物の元の粉末粒界への析出による応力集中がないためであることが分かった。さらに、追加として実施した浸炭・浸窒処理により表面部に窒素を侵入させ、実施例１と同様の焼き入れ処理（６００ｔｏｒｒの窒素ガスで冷却）を施し、疲労強度を調査したところ（表２中のＮｏ．４，Ｎｏ．５の供試鋼）、さらに大きな疲労強度の改善効果が認められた。なお、浸炭は炭素ポテンシャル１．１％の条件で、９３０℃，８時間のN_2ベース浸炭法に準拠し、浸窒処理は８７０℃，１時間アンモニアを炉内に導入することによって実施した。結晶粒の細かい、オーステナイト単相領域から焼き入れたＮｏ．４のＭｎ添加焼結材料は、通常の溶製鋼

材料の浸炭材とほぼ同じ強度にまで強化されており、本発明の効果が確認できる。

【００４７】

（実施例３）

鉄粉末として－３００メッシュ以下のサイズのものを選定し、かつＳｉ粉末に平均粒径が４μｍのものを使って、金属射出成形用のコンパウンドを調整した。なお、鉄粉末とＳｉ粉末とは０．０，３．０，４．５，６．０ｗｔ％Ｓｉになるように混合して、さらにバインダーの添加量を前述の混合粉末と合わせて７～１４ｗｔ％になるように配合し、加熱混練して射出成形用のコンパウンドとした。コンパウンドの流れ特性を調査するために、フローメーター（島津製作所製）を用いて、１５０℃におけるフロー値（ｇｒ／ｓｅｃ）を測定した。

【００４８】

この結果が図１６に示されている。Ｓｉを添加しない鉄粉末では１２ｗｔ％のバインダーを添加した場合においても流動性は認められず、１４ｗｔ％で流動性が始まり出したが、粉末とバインダーとの分離（ダイラタンシー現象）が起こり、実質的に射出成形用コンパウンドとして使用できないことが分かった。しかし、平均粒径４μｍのＳｉ粉末を３．０，４．５，６．０ｗｔ％添加したものでは、ダイラタンシー現象も発生せずに良好な流動性を示し、また現状一般に使用されている射出成形用のコンパウンドが１１～１２ｗｔ％のバインダーを必要としているのに対してもほぼ同等の効果が発現されており、本発明の有効性が確認された。また、これらの成形体を大気中で３００℃まで２４ｈｒかけて徐々に加熱し、バインダーを熱分解脱脂した後、１１００℃で前記実施例と同様に１１００℃，１ｈｒ焼結した結果、ほぼ前述の１１００℃，４ｈｒに相当する焼結密度に達していることが確認できた。このことから、微細なＳｉ粉末を使用したことによる焼結時間の短縮効果が認められるが、本質的には本発明の低温焼結性に関する主旨と同じである。

【００４９】

なお、粗粒金属粉末と微細金属粉末とを混合して射出成形用原料の流動性を改善したものとしては、特公平４－４２４４１号公報に開示されているものがあるが、これらの発明のように微細な金属粉末に粗粒金属粉末を添加した場合には焼結性が顕著に悪くなることが知られており、このことは、「Ｒ．Ｍ．Ｇｅｒｍａｎ：ＭＥＴＡＲＡＧＩＣＡＬ　ＴＲＡＮＳＡＣＴＩＯＮ　Ａ，２３Ａ（１９９２），１４５５／１４６４」にもその詳細が報告されている。

【００５０】

比較例として、Ｆｅ－０．８ｗｔ％Ｃを配合組成になるように調整した－３００メッシュ以下の鉄粉末（６０ｗｔ％）と平均粒径５μｍのカーボニル鉄粉末（４０ｗｔ％）の配合例で焼結したものでは、１２２０℃，１ｈｒではカーボニル鉄粉末１００ｗｔ％の焼結体の密度が７．７５ｇｒ／ｃｍ^3 であるのに対して６．９３ｇｒ／ｃｍ^3 と、相対密度では約８９％しか緻密化しないことが分かっている。

【００５１】

本発明は上述のように高密度化を低温度域において実現するものであり、かつ上述の先行発明とは異なり、微粉末として、非金属元素であるＳｉを使用し、かつＳｉに鉄粉末を融着させるのではなく、Ｓｉを鉄粉末中に拡散，固溶させる独自の発想に基づく効果的なものである。さらに、本発明によって、高価な金属微粉末の使用を必要としないこと、低温度域の焼結によって著しく緻密化を達成できることから、高密度焼結体を低コストで提供できる特徴を有している。

【００５２】

（実施例４）

銅系焼結材料との二層成形・焼結性調査のため、－３００メッシュ以下の鉄粉末，－３００メッシュ以下のＳｉ粉末，平均粒径５μｍの黒鉛，平均粒径１０μｍのＳＵＳ４３０（１７ｗｔ％Ｃｒ）を使って表４に示した配合で各粉末を混合し、さらに潤滑剤のステアリン酸Ｚｎを０．５ｗｔ％添加，混合した素材を用意した。また、銅系材料として－１５０メッシュ以下の電解Ｃｕ粉末（福田金属箔粉（株）製，ＣＥ１５）と電解Ｎｉ粉末（－２

５０メッシュ以下），－２５０メッシュ以下のＳｉ粉末とを用いて、表４に示した配合で各粉末を混合し、さらにステアリン酸Ｚｎを０．５ｗｔ％添加，混合した素材を用意した。試験片の形状は図１７に示されるような円盤状のものとし、成形圧力５ｔｏｎ／ｃｍ^{2}で二層成形・焼結試験片素材を用意した。このような試験片を用い、焼結を１０５０℃，４ｈｒで真空条件下で行った。

【００５３】

【表４】

実施例４に供した焼結材料組成

	Ｆｅ	Ｓｉ	Ｃ	Ｃｕ	Ｎｉ
1	Ｂａｌ	3.0			
2	Ｂａｌ	4.5	0.2		
3	Ｂａｌ	4.5	0.10		3.0
4		0.5		Ｂａｌ	7.0

【００５４】

この結果、円盤状の平面部のそり量と接合面でのクラックの有無を調査した結果、そり量は、個体Ｎ＝１０個のうちの最大で０．０７ｍｍで非常に精度良く焼結されており、かつ接合部界面でのクラックの発生もなかった。

【００５５】

以上の結果は、二種類の異種材料を接合するときの収縮量を合わせることによって変形や接合界面でのクラックの発生が防止できることを示しており、銅系材料の低温域での焼結性に鉄系焼結材料の収縮性を合わせた本発明の有効性が証明されている。以上の結果はまた、溶製したＣｕ系材料に対する鉄系焼結体の接合にも適用できることがわかる。

【図面の簡単な説明】

【図１】図１は、１１００℃，４ｈｒ後の焼結による寸法収縮率と炭素濃度との関係を示すグラフである。

【図２】図２は、１１００℃，４ｈｒ後の焼結による寸法収縮率とＳｉ濃度との関係を示すグラフである。

【図３】図３は、１２００℃，１ｈｒ後の焼結による寸法収縮率と炭素濃度との関係を示すグラフである。

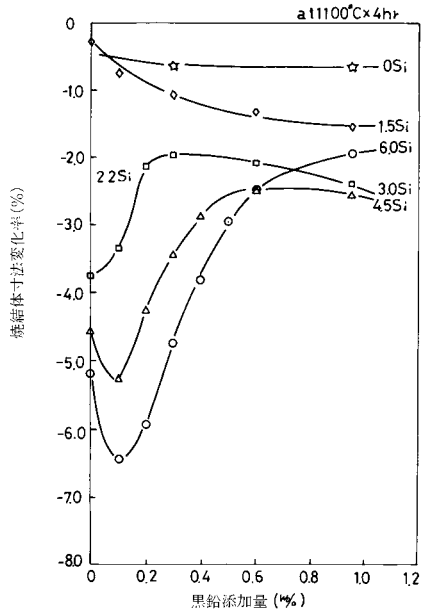
【図４】図４は、１２００℃，１ｈｒ後の焼結による寸法収縮率とＳｉ濃度との関係を示すグラフである。

【図５】図５は、１１００℃，１２００℃における４．５ｗｔ％Ｓｉ－Ｆｅ系の寸法収縮率と焼結時間との関係を示すグラフである。

【図６】図６は、１１００℃，１２００℃における６．０ｗｔ％Ｓｉ－Ｆｅ系の寸法収縮率と焼結時間との関係を示すグラフである。
【図７】図７は、４．５ｗｔ％Ｓｉ－Ｆｅ系の寸法収縮率に及ぼす焼結温度の影響を示すグラフである。
【図８】図８は、６．０ｗｔ％Ｓｉ－Ｆｅ系の寸法収縮率に及ぼす焼結温度の影響を示すグラフである。
【図９】図９は、１１００℃，４ｈｒ焼結体の引っ張り強度に対するＳｉ，Ｃの影響を示すグラフである。
【図１０】図１０は、１２００℃，１ｈｒ焼結体の引っ張り強度に対するＳｉ，Ｃの影響を示すグラフである。
【図１１】図１１は、１１００℃，１２００℃焼結体の破断伸びとＳｉ添加量の関係を示すグラフである。
【図１２】図１２は、Ｆｅ－４．５ｗｔ％Ｓｉ－Ｃ系合金の計算切断状態図である。
【図１３】図１３は、Ｆｅ－４．５ｗｔ％Ｓｉ－Ｃ系合金の相安定性に対するＭｏ添加の影響を示すグラフである。
【図１４】図１４は、Ｆｅ－４．５ｗｔ％Ｓｉ－Ｃ系合金の相安定性に対するＭｎ添加の影響を示すグラフである。
【図１５】図１５は、Ｆｅ－４．５ｗｔ％Ｓｉ－Ｃ系合金の相安定性に対するＣｒ添加の影響を示すグラフである。
【図１６】図１６は、金属射出成形用コンパウンドの流動性とＳｉ微粉末の混合比率の関係を示すグラフである。
【図１７】図１７は、接合試験用試験片の断面図である。

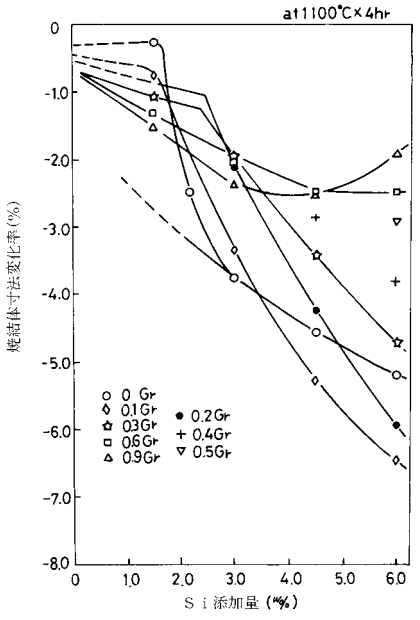
【図１】

1100℃，４ｈｒ後の焼結による寸法収縮率と炭素濃度との関係を示すグラフ



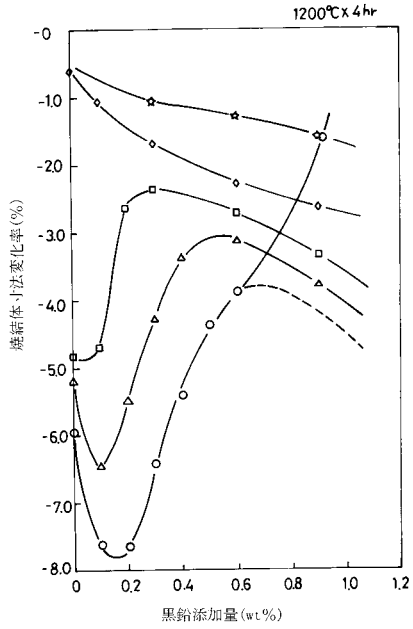
【図２】

1100℃，４ｈｒ後の焼結による寸法収縮率とＳｉ濃度との関係を示すグラフ



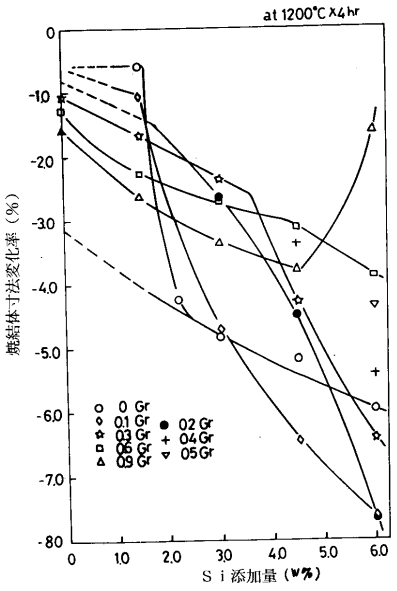
【図３】

1200℃，１ｈｒ後の焼結による寸法収縮率と炭素濃度との関係を示すグラフ



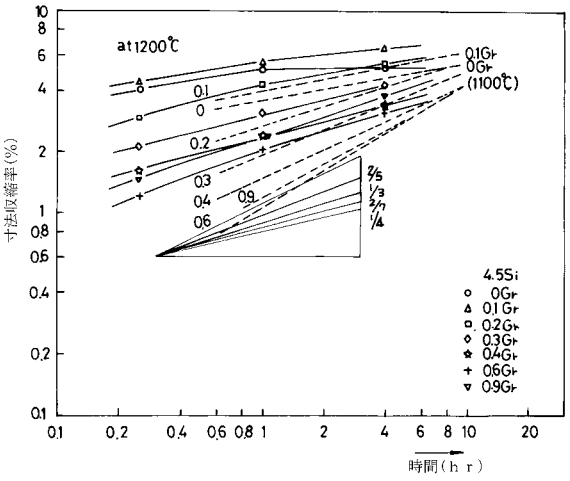
【図４】

１２００℃，１ｈｒ後の焼結による寸法収縮率とＳｉ濃度との関係を示すグラフ



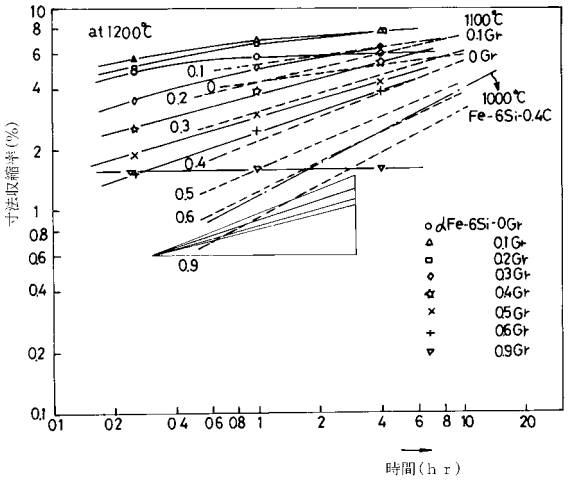
【図５】

1100℃，1200℃における4.5ｗｔ％Ｓｉ－Ｆｅ系の寸法収縮率と焼結時間との関係を示すグラフ



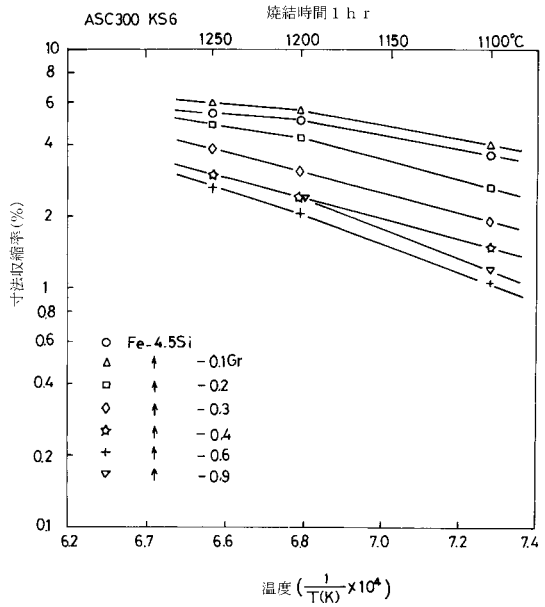
【図６】

1100℃，1200℃における6.0ｗｔ％Ｓｉ－Ｆｅ系の寸法収縮率と焼結時間との関係を示すグラフ



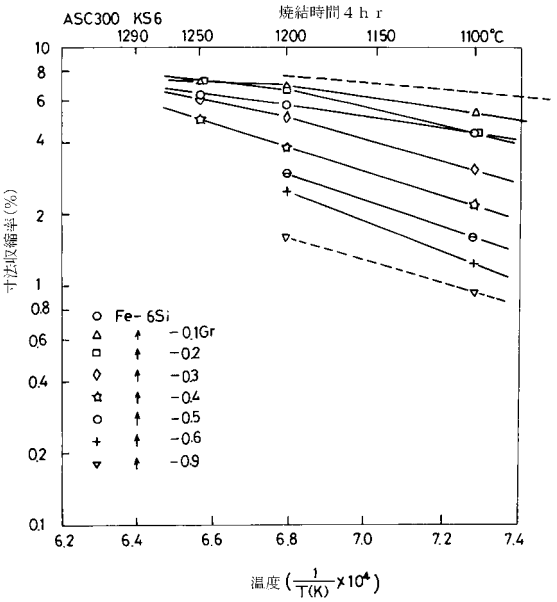
【図７】

4.5ｗｔ％Ｓｉ－Ｆｅ系の寸法収縮率に及ぼす焼結温度の影響を示すグラフ



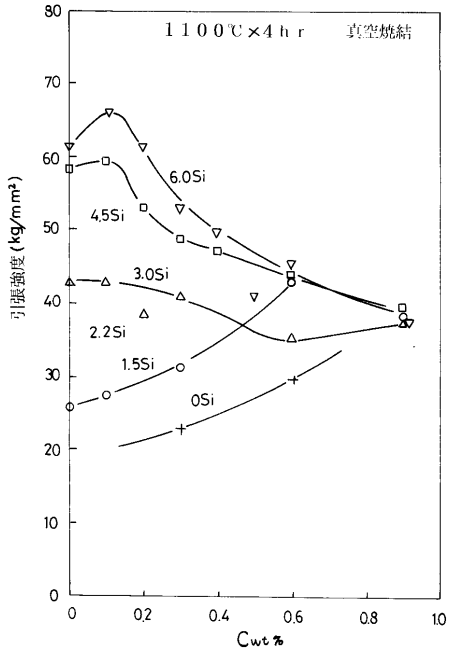
【図８】

６．０ｗｔ％Ｓｉ－Ｆｅ系の寸法収縮率に及ぼす焼結温度の影響を示すグラフ



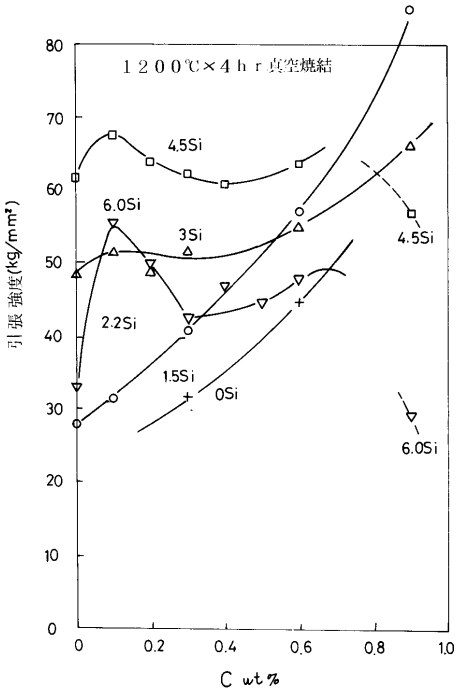
【図９】

１１００℃，４ｈｒ焼結体の引っ張り強度に体するＳｉ，Ｃの影響を示す図



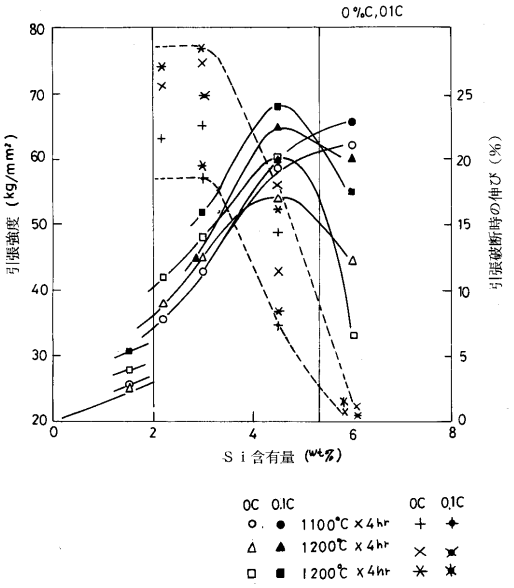
【図１０】

１２００℃，１ｈｒ焼結体の引っ張り強度に対するＳｉ，Ｃの影響を示すグラフ

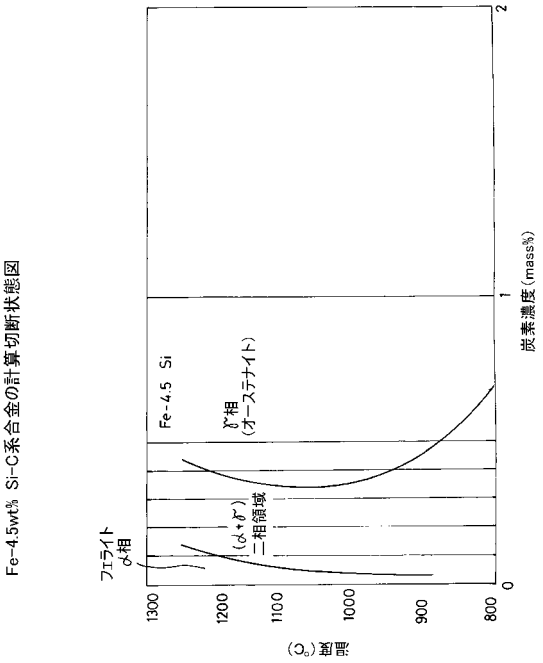


【図１１】

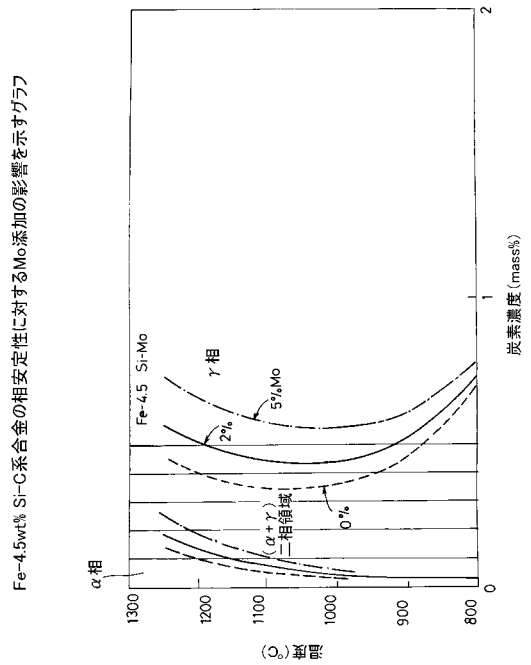
１１００℃，１２００℃焼結体の破断伸びと
Ｓｉ添加量の関係を示すグラフ



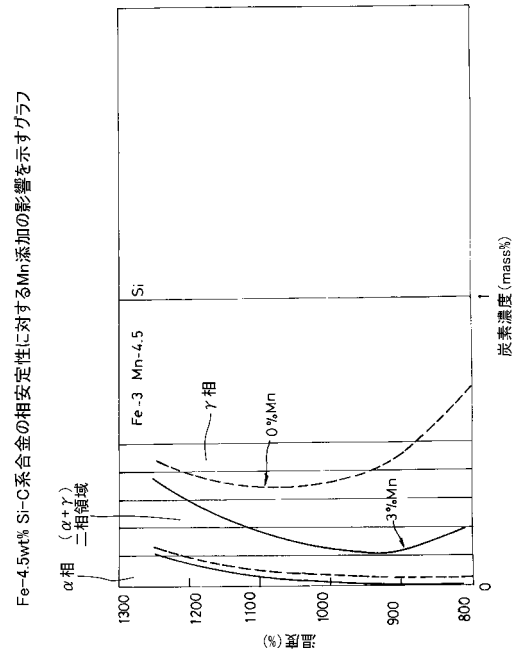
【図１２】



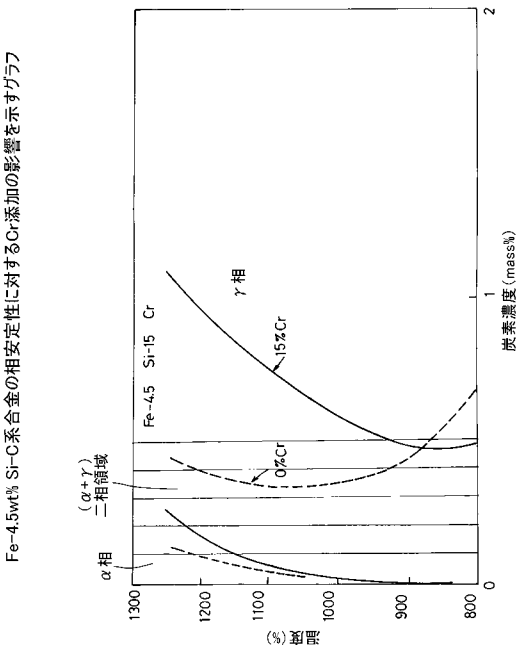
【図１３】



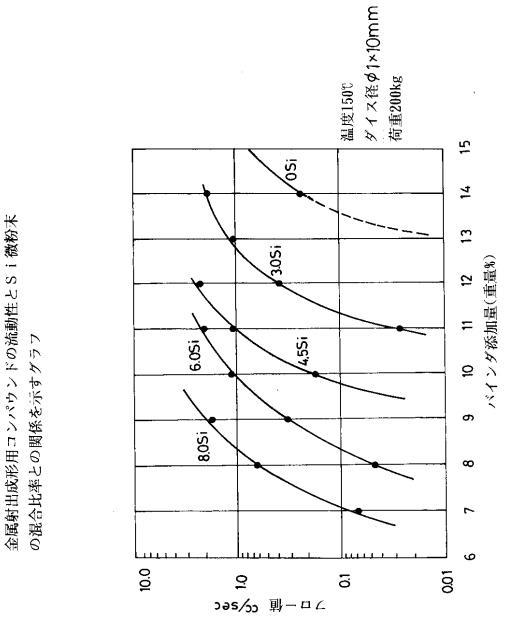
【図１４】



【図１５】

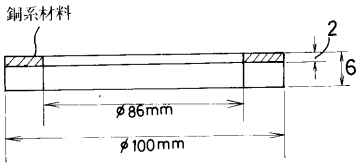


【図１６】



【図１７】

接合試験用試験片の断面図



フロントページの続き

(56)参考文献 特開平０７－３０５１０１（ＪＰ，Ａ）
特開昭５０－０３８６１３（ＪＰ，Ａ）
特開昭５０－０３９２０５（ＪＰ，Ａ）
特開昭５９－１１８８５５（ＪＰ，Ａ）
特開昭６０－１５５６５０（ＪＰ，Ａ）
特開昭５８－０２２３５８（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C22C 38/00
B22F 7/06
C22C 33/02
C22C 38/02