



# (12)发明专利



(10)授权公告号 CN 104593693 B

(45)授权公告日 2019.06.28

(21)申请号 201410588814.1

(22)申请日 2014.10.28

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104593693 A

(43)申请公布日 2015.05.06

(30)优先权数据

2013-226545 2013.10.31 JP

2014-041332 2014.03.04 JP

2014-167260 2014.08.20 JP

(73)专利权人 精工爱普生株式会社

地址 日本东京

(72)发明人 石上秀树 中村英文 盐原幸彦

(74)专利代理机构 北京康信知识产权代理有限公司  
11240

代理人 余刚 吴孟秋

(51)Int.Cl.

B22F 1/00(2006.01)

B22F 3/10(2006.01)

C22C 33/02(2006.01)

C22C 38/50(2006.01)

(56)对比文件

CN 102656288 A,2012.09.05,

CN 102656288 A,2012.09.05,

CN 1621551 A,2005.06.01,

US 2011314965 A1,2011.12.29,

US 7070663 B2,2006.07.04,

JP 2013057094 A,2013.03.28,

审查员 余姣姣

权利要求书2页 说明书23页

(54)发明名称

粉末冶金用金属粉末、复合物、造粒粉末以及烧结体

(57)摘要

本发明提供粉末冶金用金属粉末、复合物、造粒粉末以及烧结体。本发明的粉末冶金用金属粉末的特征在于,Fe为主成分,并以按质量计10%以上30%以下的比例含有Cr,以按质量计0.15%以上1.5%以下的比例含有C,以按质量计0.3%以上1%以下的比例含有Si,以按质量计0.01%以上0.5%以下的比例含有Zr,以按质量计0.01%以上0.5%以下的比例含有Nb,以按质量计合计为0.05%以上1.6%以下的比例含有Mn和Ni。并且,优选具有马氏体类不锈钢的结晶结构。

1. 一种粉末冶金用金属粉末,其特征在于,  
在所述粉末冶金用金属粉末中,  
Fe为主成分,并且,  
以按质量计10%以上30%以下的比例含有Cr,  
以按质量计0.15%以上1.5%以下的比例含有C,  
以按质量计0.3%以上1%以下的比例含有Si,  
以按质量计0.01%以上0.5%以下的比例含有Zr,  
以按质量计0.01%以上0.5%以下的比例含有Nb,  
以按质量计合计为0.05%以上1.6%以下的比例含有Mn和Ni,  
其余部分仅由Fe和不可避免的杂质构成,  
在将Zr的含有率与Nb的含有率合计设为(Zr+Nb)时,(Zr+Nb)与Si的含有率之比(Zr+Nb)/Si为0.1以上0.5以下。
2. 根据权利要求1所述的粉末冶金用金属粉末,其特征在于,所述粉末冶金用金属粉末具有马氏体类不锈钢的结晶结构。
3. 根据权利要求1或2所述的粉末冶金用金属粉末,其特征在于,Zr的含有率与Nb的含有率之比Zr/Nb为0.3以上3以下。
4. 根据权利要求1或2所述的粉末冶金用金属粉末,其特征在于,Zr的含有率与Nb的含有率按质量计合计为0.05%以上0.6%以下。
5. 根据权利要求1或2所述的粉末冶金用金属粉末,其特征在于,所述粉末冶金用金属粉末以按质量计0.01%以上1.25%以下的比例含有Mn。
6. 根据权利要求1或2所述的粉末冶金用金属粉末,其特征在于,所述粉末冶金用金属粉末以按质量计0.05%以上0.6%以下的比例含有Ni。
7. 根据权利要求1或2所述的粉末冶金用金属粉末,其特征在于,所述粉末冶金用金属粉末的平均粒径为0.5 $\mu$ m以上30 $\mu$ m以下。
8. 一种复合物,其特征在于,含有:  
权利要求1至7中任一项所述的粉末冶金用金属粉末;以及  
将所述粉末冶金用金属粉末的粒子彼此粘结的粘合剂。
9. 一种造粒粉末,其特征在于,通过对权利要求1至7中任一项所述的粉末冶金用金属粉末造粒而得。
10. 一种烧结体,其特征在于,通过对粉末冶金用金属粉末进行烧结而制得,  
在所述粉末冶金用金属粉末中,  
Fe为主成分,并且,  
以按质量计10%以上30%以下的比例含有Cr,  
以按质量计0.15%以上1.5%以下的比例含有C,  
以按质量计0.3%以上1%以下的比例含有Si,  
以按质量计0.01%以上0.5%以下的比例含有Zr,  
以按质量计0.01%以上0.5%以下的比例含有Nb,  
以按质量计合计为0.05%以上1.6%以下的比例含有Mn和Ni,  
其余部分仅由Fe和不可避免的杂质构成,

在将Zr的含有率与Nb的含有率合计设为(Zr+Nb)时,(Zr+Nb)与Si的含有率之比(Zr+Nb)/Si为0.1以上0.5以下。

11.根据权利要求10所述的烧结体,其特征在于,所述烧结体的相对密度为97%以上,并且,表面的维氏硬度为570以上。

12.一种粉末冶金用金属粉末,其特征在于,  
在所述粉末冶金用金属粉末中,  
Fe为主成分,并且,  
以按质量计10%以上30%以下的比例含有Cr,  
以按质量计0.15%以上1.5%以下的比例含有C,  
以按质量计0.3%以上1%以下的比例含有Si,  
以按质量计合计为0.05%以上1.6%以下的比例含有Mn和Ni,  
所述粉末冶金用金属粉末还含有由按质量计0.01%以上0.5%以下的Zr和按质量计0.01%以上0.5%以下的Nb构成的碳化物形成元素,  
其余部分仅由Fe和不可避免的杂质构成,  
在将Zr的含有率与Nb的含有率之比设为Zr/Nb时,Zr/Nb为0.3以上3以下。

## 粉末冶金用金属粉末、复合物、造粒粉末以及烧结体

### 技术领域

[0001] 本发明涉及粉末冶金用金属粉末、复合物、造粒粉末以及烧结体。

### 背景技术

[0002] 在粉末冶金法中,将含有金属粉末和粘合剂的组合物成形为期望的形状而获得成形体之后,对成形体进行脱脂、烧结,从而制造烧结体。在这种烧结体的制造过程中,在金属粉末的粒子彼此之间产生原子的扩散现象,由此,成形体逐渐地致密化,从而达到烧结。

[0003] 例如,在专利文献1中,提出了一种含有Zr及Si、其余部分由选自Fe、Co及Ni所组成的组中的至少1种和不可避免元素构成的粉末冶金用金属粉末。根据这种粉末冶金用金属粉末,通过Zr的作用,烧结性提高,能够容易地制造高密度的烧结体。

[0004] 近年来,通过如此获得的烧结体正在被广泛地应用于各种机械部件和结构件等。

[0005] 可是,根据烧结体的用途不同,有时也需要更进一步的致密化。在这种情况下,对烧结体再进行热等静压处理(HIP处理)这样的附加处理,以谋求高密度化,但是,导致工作量大幅增加,同时不可避免地导致高成本化。

[0006] 因此,对于不实施附加处理等即可制造高密度的烧结体的金属粉末的实现,期待正在不断地提高。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:日本特开2012-87416号公报

### 发明内容

[0010] 发明要解决的技术问题

[0011] 本发明的目的在于,提供能够制造高密度烧结体的粉末冶金用金属粉末、复合物及造粒粉末、以及使用所述粉末冶金用金属粉末而制造的高密度烧结体。

[0012] 用于解决技术问题的方案

[0013] 上述目的通过下述的本发明而达到:

[0014] 根据本发明的粉末冶金用金属粉末,其特征在于,在所述粉末冶金用金属粉末中,Fe为主成分,并且,以按质量计10%以上30%以下的比例含有Cr,以按质量计0.15%以上1.5%以下的比例含有C,以按质量计0.3%以上1%以下的比例含有Si,以按质量计0.01%以上0.5%以下的比例含有Zr,以按质量计0.01%以上0.5%以下的比例含有Nb,以按质量计合计为0.05%以上1.6%以下的比例含有Mn和Ni。

[0015] 由此,通过适度添加Zr和Nb,从而获得烧结时晶粒的显著生长被抑制、在烧结体中不易生成空孔、且晶粒的肥大化被防止、能够制造高密度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,优选,具有马氏体类不锈钢的结晶结构。

[0017] 马氏体类不锈钢的结晶结构是C、N过饱和固溶的体心立方晶格,因此,与通常的体心立方晶格相比,处于稍微歪扭的状态。因此,具有这样的结晶结构的粉末冶金用金属粉末

可制造反映了该结晶结构的歪扭(歪み)的高硬度的烧结体。

[0018] 在本发明的粉末冶金用金属粉末中,优选,Zr的含有率与Nb的含有率之比Zr/Nb为0.3以上3以下。

[0019] 由此,能够在以Nb碳化物为核的区域和以Zr碳化物为核的区域间使结晶生长开始的时机最优化地错开。其结果,能够将残留于成形体中的空孔犹如从内侧依次扫除样地排出。由此,能够将烧结体中产生的空孔抑制到最小限度。因此,通过将Zr/Nb设定在所述范围内,从而能够获得可制造高密度且机械特性卓越的烧结体的金属粉末。

[0020] 在本发明的粉末冶金用金属粉末中,优选,Zr的含有率与Nb的含有率按质量计合计为0.05%以上0.6%以下。

[0021] 由此,被制造的烧结体的高密度化必要且充分。

[0022] 在本发明的粉末冶金用金属粉末中,优选,在将Zr的含有率与Nb的含有率合计设为(Zr+Nb)时,(Zr+Nb)与Si的含有率之比(Zr+Nb)/Si为0.1以上0.7以下。

[0023] 由此,添加了Si时的韧性的下降等可以通过Zr以及Nb的添加来充分地弥补。其结果,获得可制造高密度、韧性等机械特性卓越、且由来源于Si的耐腐蚀性也卓越的烧结体的金属粉末。

[0024] 在本发明的粉末冶金用金属粉末中,优选,以按质量计0.01%以上1.25%以下的比例含有Mn。

[0025] 由此,获得高密度且机械特性卓越的烧结体。

[0026] 在本发明的粉末冶金用金属粉末中,优选,以按质量计0.05%以上0.6%以下的比例含有Ni。

[0027] 由此,获得机械特性长期卓越的烧结体。

[0028] 在本发明的粉末冶金用金属粉末中,优选,平均粒径为0.5 $\mu$ m以上30 $\mu$ m以下。

[0029] 由此,残存于烧结体中的空孔变得极少,因而能够制造特别高密度且机械特性卓越的烧结体。

[0030] 根据本发明的复合物,其特征在于,含有:本发明的粉末冶金用金属粉末;以及将所述粉末冶金用金属粉末的粒子彼此粘结的粘合剂。

[0031] 由此,获得能够制造高密度的烧结体的复合物。

[0032] 根据本发明的造粒粉末,其特征在于,通过对本发明的粉末冶金用金属粉末造粒而得。由此,获得能够制造高密度的烧结体的造粒粉末。

[0033] 根据本发明的烧结体,其特征在于,通过对粉末冶金用金属粉末进行烧结而制得,在所述粉末冶金用金属粉末中,Fe为主成分,并且,以按质量计10%以上30%以下的比例含有Cr,以按质量计0.15%以上1.5%以下的比例含有C,以按质量计0.3%以上1%以下的比例含有Si,以按质量计0.01%以上0.5%以下的比例含有Zr,以按质量计0.01%以上0.5%以下的比例含有Nb,以按质量计合计为0.05%以上1.6%以下的比例含有Mn和Ni。

[0034] 由此,获得高密度的烧结体。

[0035] 在本发明的烧结体中,优选,相对密度为97%以上,且表面的维氏硬度为570以上。

[0036] 由此,尽管是具有无限接近于目标形状的形状的烧结体,但仍具有与熔炼材料(溶製材)相媲美的卓越的机械特性,因此,几乎不用实施后加工即得到可适用于各种机械部件、结构件等的烧结体。

## 具体实施方式

[0037] 以下,对本发明的粉末冶金用金属粉末、复合物、造粒粉末以及烧结体进行详细说明。

[0038] [粉末冶金用金属粉末]

[0039] 首先,对本发明的粉末冶金用金属粉末进行说明。

[0040] 在粉末冶金中,通过在将含有粉末冶金用金属粉末和粘合剂的组合物成形为期望的形状之后进行脱脂、烧结,从而能够获得期望形状的烧结体。根据这种粉末冶金技术,与其它的冶金技术相比,具有能够以近终型(接近于最终形状的形状)制造复杂且细微形状的烧结体的优点。

[0041] 作为被用于粉末冶金的粉末冶金用金属粉末,在现有技术中,进行了通过适当改变其组成来谋求所被制造的烧结体的高密度化的尝试。然而,由于在烧结体中易于形成空孔,因而要获得与铸块材料(溶製材)同等的机械特性,就必须谋求更进一步的高密度化。

[0042] 于是,在现有技术中,通过对所获得的烧结体进一步实施热等静压处理(HIP处理)等附加处理来谋求高密度化。然而,这种附加处理伴随太多的繁琐和成本,因此成为扩大烧结体用途时的束缚。

[0043] 鉴于上述问题,本发明人对不实施附加处理即获得高密度烧结体的条件反复进行了认真研究。其结果,发现:通过使构成金属粉末的合金的组成最优化,可以谋求烧结体的高密度化,从而完成了本发明。

[0044] 具体而言,本发明的粉末冶金用金属粉末是一种下述的金属粉末:其中,Fe为主要成分,以按质量计10%以上30%以下的比例含有Cr,以按质量计0.15%以上1.5%以下的比例含有C,以按质量计0.3%以上1%以下的比例含有Si,以按质量计0.01%以上0.5%以下的比例含有Zr,以按质量计0.01%以上0.5%以下的比例含有Nb,并且,Mn和Ni以按质量计合计为0.05%以上1.6%以下的比例而被含有。根据这样的金属粉末,实现了合金组成的最优化,其结果,能够特别地提高烧结时的致密化。因此,不实施附加处理即可制造高密度的烧结体。

[0045] 而且,通过谋求烧结体的高密度化,从而获得机械特性卓越的烧结体。这样的烧结体也可以广泛用于诸如机械部件、结构件等被施加有外力(负荷)的用途。

[0046] 以下,对本发明的粉末冶金用金属粉末的合金组成进一步详细说明。此外,在以下的说明中,有时也将粉末冶金用金属粉末只称为“金属粉末”。

[0047] Cr(铬)是向所被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,从而能够获得可长期维持高的机械特性的烧结体。

[0048] Cr在金属粉末中的含有率被设定为按质量计10%以上30%以下,但优选被设定为按质量计10.5%以上20%以下,更优选被设定为按质量计11%以上18%以下。如果Cr的含有率低于所述下限值,则根据整体的组成,所制造的烧结体的耐腐蚀性会变得不足。另一方面,如果Cr的含有率超过所述上限值,则根据整体的组成,烧结性会下降,烧结体的高密度化变得困难。

[0049] C(碳)通过与后述的Zr、Nb同时使用,从而能够特别地提高烧结性。具体而言,Zr、Nb各自与C结合,从而生成ZrC、NbC等碳化物。通过该ZrC、NbC等碳化物分散并析出,产生防止晶粒的显著生长的效果。虽然取得这种效果的明确的理由尚不清楚,但作为理由之一,认

为,由于分散的析出物成为障碍而阻碍晶粒的显著生长,因而晶粒尺寸的差异受到抑制。由此,在烧结体中不易产生空孔,且防止了晶粒的肥大化,因此获得高密度且机械特性高的烧结体。

[0050] C在金属粉末中的含有率被设定为按质量计0.15%以上1.5%以下,但优选被设定为按质量计0.35%以上1.15%以下,更优选被设定为按质量计0.4%以上1.1%以下。如果C的含有率低于所述下限值,则根据整体的组成,晶粒变得易于显著地生长,烧结体的机械特性不充分。另一方面,如果C的含有率超过所述上限值,则根据整体的组成,C会变得过多,烧结性反而下降。

[0051] Si(硅)是向所被制造的烧结体赋予耐腐蚀性以及高机械特性的元素,通过使用含有Si的金属粉末,从而能够获得可以长期维持高的机械特性的烧结体。

[0052] Si在金属粉末中的含有率被设定为按质量计0.3%以上0.9%以下,但优选被设定为按质量计0.4%以上0.85%以下,更优选被设定为按质量计0.5%以上0.8%以下。如果Si的含有率低于所述下限值,则根据整体的组成,添加Si的效果会变得微乎其微,因此所制造的烧结体的耐腐蚀性、机械特性下降。另一方面,如果Si的含有率超过所述上限值,则根据整体的组成,Si会变得过多,反而耐腐蚀性、机械特性下降。

[0053] Zr(锆)固溶于Fe,形成低熔点相(低融点相),而该低熔点相在金属粉末的烧结时带来快速的原子扩散。于是,该原子扩散成为驱动力,金属粉末的粒子间距离急速缩短,在粒子间形成颈(ネック)。其结果,成形体的致密化得以进展,迅速地烧结。

[0054] 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是固溶的,但是还未达到完全的固溶,一部分的Zr以ZrC等Zr碳化物的形式析出。因此,该析出的Zr碳化物阻碍晶粒的显著生长。其结果,如上所述,在烧结体中难以产生空孔,且晶粒的肥大化得到防止,获得高密度且机械特性高的烧结体。

[0055] 此外,后面将详述,析出的Zr碳化物在晶粒界面(結晶粒界)处促进氧化硅集积,其结果,在抑制晶粒的肥大化的同时,促进烧结并实现高密度化。

[0056] 另外,由于Zr是铁素体生成元素,因此使体心立方晶格相(体心立方格子相)析出。该体心立方晶格相与其它晶格相相比,烧结性卓越,因而有助于烧结体的高密度化。

[0057] 另外,Zr作为除去在金属粉末中作为氧化物含有的氧的脱氧剂而发挥作用。因此,能够使成为烧结性下降的一个原因的氧的含量减少,能够进一步提高烧结体的高密度化。

[0058] Zr在金属粉末中的含有率被设定为按质量计0.01%以上0.5%以下,但优选被设定为按质量计0.03%以上0.2%以下,更优选被设定为按质量计0.05%以上0.1%以下。如果Zr的含有率低于所述下限值,则根据整体的组成,添加Zr的效果会变得微乎其微,因此所被制造的烧结体的高密度化不充分。另一方面,如果Zr的含有率超过所述上限值,则根据整体的组成,Zr会变得过多,反而有损高密度化。

[0059] Nb(铌)的原子半径比Fe的原子半径稍大,但比Zr的原子半径却小一点。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以NbC等Nb碳化物的形式而析出。因此,认为,烧结时,Zr碳化物和Nb碳化物分别析出,这些析出物阻碍晶粒的显著生长的同时,还在晶粒界面处促进氧化硅集积。

[0060] 另一方面,在这种Zr碳化物、Nb碳化物的析出中,与Nb碳化物的析出相比,Zr碳化

物的析出在更低温区域开始。该理由虽然尚不明确,但认为与Zr和Nb的原子半径的差异有关。于是,推测,由于像这样地析出碳化物的温度区域不同,所以在金属粉末的烧结时,析出Nb碳化物的效果与析出Zr碳化物的效果所体现的时机错开。认为,由于像这样地析出碳化物的时机错开,所以空孔的生成被抑制,可获得致密的烧结体。即,认为,由于存在Nb碳化物与Zr碳化物两者,所以在实现高密度化的同时,使抑制晶粒的肥大化成为可能。

[0061] Nb在金属粉末中的含有率被设定为按质量计0.01%以上0.5%以下,但优选被设定为按质量计0.03%以上0.2%以下,更优选被设定为按质量计0.05%以上0.1%以下。如果Nb的含有率低于所述下限值,则根据整体的组成,添加Nb的效果会变得微乎其微,因此,所制造的烧结体的高密度化不充分。另一方面,如果Nb的含有率超过所述上限值,则根据整体的组成,Nb会变得过多,反而有损高密度化。

[0062] 并且,在将Zr的含有率与Nb的含有率之比设为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设定为所述范围内,能够使析出Nb碳化物的时机与析出Zr碳化物的时机最优化地错开。由此,能够犹如从内侧依次扫除样地排出残留于成形体中的空孔。由此,能够将烧结体中产生的空孔抑制到最小限度。因此,通过将Zr/Nb设定为所述范围内,从而能够获得可制造高密度且机械特性卓越的烧结体的金属粉末。

[0063] 另外,虽然Zr的含有率和Nb的含有率分别如上述那样,但它们的合计优选为按质量计0.05%以上0.6%以下,更优选为按质量计0.10%以上0.48%以下,进一步优选为按质量计0.12%以上0.24%以下。通过将Zr的含有率与Nb的含有率的合计设定在所述范围内,从而所制造的烧结体的高密度化变得必要且充分。

[0064] 另外,在将Zr的含有率与Nb的含有率的合计与Si的含有率之比设为 $(Zr+Nb)/Si$ 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0.17以上0.5以下。通过将 $(Zr+Nb)/Si$ 设定在所述范围内,从而添加了Si时的韧性的下降等可以通过Zr以及Nb的添加来充分地弥补。其结果,获得可制造高密度、韧性等机械特性卓越、且由来自Si的耐腐蚀性也卓越的烧结体的金属粉末。

[0065] 而且,认为,通过适量地添加Zr以及Nb,在烧结体中的晶粒界面(crystal grain boundary)处,上述那样的Zr碳化物及Zr氧化物、以及上述那样的Nb碳化物及Nb氧化物(以下,将它们总称为“Zr碳化物等”)成“核”,发生氧化硅的集积。通过氧化硅集积于晶粒界面处,从而结晶内部的氧化物浓度下降,因而促进烧结。其结果,认为,烧结体的高密度化被进一步促进。

[0066] 进而,析出的氧化硅在集积的过程中易于移动到晶粒界面的三相点(三重点)处,因而在该点上的结晶生长受到抑制(钉扎效应(ピン留め効果))。其结果,晶粒的显著生长受到抑制,获得具有更细微的结晶的烧结体。这种烧结体的机械特性特别高。

[0067] 并且,如上所述,集积的氧化硅易于位于晶粒界面的三相点处,因此,具有成形为粒状的趋势。因此,在烧结体中,形成有呈这样的粒状的、氧化硅的含有率相对高的第一区域和氧化硅的含有率比第一区域相对低的第二区域。由于存在第一区域,从而如上所述地结晶内部的氧化物浓度下降,且晶粒的显著生长受到抑制。

[0068] 此外,如果对第一区域和第二区域分别进行电子探针显微分析仪(EPMA)的定性定量分析,则在第一区域中,O(氧)为主元素,而在第二区域中,Fe为主元素。如上所述,第一区域主要存在于晶粒界面,而第二区域存在于结晶内部。因此,在第一区域中,如果将O和Si两



元素的含有率之和与Fe的含有率进行比较,则两元素的含有率之和比Fe的含有率多。另一方面,在第二区域中,0和Si两元素的含有率之和比Fe的含有率小太多。由这些情况可知,在第一区域中,Si以及0被集积。具体而言,优选在第一区域中,Si的含有率与0的含有率之和为Fe的含有率的1.5倍以上。并且,优选,第一区域中的Si的含有率为第二区域中的Si的含有率的3倍以上。

[0069] 进而,虽然也有随组成比而不同的情况,但Zr的含有率以及Nb的含有率中的至少一方满足第一区域>第二区域的关系。这表明,在第一区域中,上述的Zr碳化物等充当氧化硅集积时的核。具体而言,优选,第一区域中的Zr的含有率为第二区域中的Zr的含有率的3倍以上。

[0070] 此外,上述那样的氧化硅的集积被认为是烧结体的致密化的原因之一。因此,认为,即使是根据本发明实现了高密度化的烧结体,根据组成比的不同,也有氧化硅不集积的情况。

[0071] 另外,呈粒状的第一区域的直径虽然根据整个烧结体中的Si含有率而不同,但设为 $0.05\mu\text{m}$ 以上 $15\mu\text{m}$ 以下左右,优选设为 $0.1\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下左右。由此,能够在抑制伴随氧化硅集积的烧结体的机械特性下降的同时,充分地促进烧结体的高密度化。

[0072] 此外,第一区域的直径在烧结体的截面的电子显微镜照片中可以作为具有与根据浓淡指定的第一区域的面积相同的面积的圆的直径(圆当量直径)的平均值而求出。在求平均值时,使用10个以上的测定值。

[0073] 进而,在将Zr的含有率与Nb的含有率的合计与C的含有率之比设为 $(\text{Zr}+\text{Nb})/\text{C}$ 时, $(\text{Zr}+\text{Nb})/\text{C}$ 优选为0.05以上0.7以下,更优选为0.1以上0.5以下,进一步优选为0.13以上0.35以下。通过将 $(\text{Zr}+\text{Nb})/\text{C}$ 设定在所述范围内,从而能够使添加了C时的硬度上升及韧性下降与通过Zr及Nb的添加所带来的高密度化并存。其结果,获得可制造拉伸强度、韧性等机械特性卓越的烧结体的金属粉末。

[0074] Mn与Si同样,是向所被制造的烧结体赋予耐腐蚀性及高机械特性的元素。

[0075] Mn在金属粉末中的含有率优选为按质量计0.01%以上1.25%以下,更优选为按质量计0.03%以上0.3%以下,进一步优选为按质量计0.05%以上0.2%以下。通过将Mn的含有率设定在所述范围内,从而获得高密度且机械特性卓越的烧结体。

[0076] 此外,如果Mn的含有率低于所述下限值,则根据整体的组成,可能无法充分地提高所被制造的烧结体的耐腐蚀性、机械特性;另一方面,如果Mn的含有率超过所述上限值,则耐腐蚀性、机械特性反而有可能会下降。

[0077] Ni仍然是向被制造的烧结体赋予耐腐蚀性、耐热性的元素。

[0078] Ni在金属粉末中的含有率优选为按质量计0.05%以上0.6%以下,更优选为按质量计0.06%以上0.4%以下,进一步优选为按质量计0.07%以上0.25%以下。通过将Ni的含有率设定在所述范围内,从而获得机械特性长期卓越的烧结体。

[0079] 此外,如果Ni的含有率低于所述下限值,则根据整体的组成,可能无法充分地提高所被制造的烧结体的耐腐蚀性、耐热性;另一方面,如果Ni的含有率超过所述上限值,则耐腐蚀性、耐热性反而有可能会下降。

[0080] 另外,Mn和Ni以按质量计合计为0.05%以上1.6%以下的比例而被含有。由此,能够特别地提高烧结体的机械特性。此外,Mn的含有率与Ni的含有率的合计优选为按质量计

0.08%以上1.3%以下,更优选为按质量计0.1%以上1%以下。并且,Mn以及Ni只要其含有率的合计为所述范围内即可,任一个的含有率也可以为0。

[0081] 本发明的粉末冶金用金属粉末除了上述元素之外,还可以根据需要而含有Mo、Pb、S以及Al中的至少一种。此外,这些元素有时也不可避免地被含有。

[0082] Mo是强化所制造的烧结体的耐腐蚀性的元素。

[0083] Mo在金属粉末中的含有率优选为按质量计0.2%以上0.8%以下,更优选为按质量计0.3%以上0.6%以下。通过将Mo的含有率设定在所述范围内,从而能够进一步强化所被制造的烧结体的耐腐蚀性。

[0084] Pb是提高所被制造的烧结体的切削性的元素。

[0085] Pb在金属粉末中的含有率优选为按质量计0.03%以上0.5%以下,更优选为按质量计0.05%以上0.3%以下。通过将Pb的含有率设定在所述范围内,从而能够进一步提高所制造的烧结体的切削性。

[0086] S是提高所被制造的烧结体的切削性的元素。

[0087] S在金属粉末中的含有率虽然不被特别限定,但优选为按质量计0.5%以下,更优选为按质量计0.01%以上0.3%以下。通过将S的含有率设定在所述范围内,从而不会导致所制造的烧结体的密度大幅下降,可进一步提高所制造的烧结体的切削性。

[0088] Al是提高所被制造的烧结体的抗氧化性的元素。

[0089] Al在金属粉末中的含有率虽然不被特别限定,但优选为按质量计0.5%以下,更优选为按质量计0.05%以上0.3%以下。通过将Al的含有率设定在所述范围内,从而不会导致所制造的烧结体的密度大幅下降,可进一步提高所制造的烧结体的抗氧化性。

[0090] 此外,在本发明的粉末冶金用金属粉末中还可以含有杂质。作为杂质,可列举出上述的Fe、Cr、C、Si、Zr、Nb、Mn、Ni、Mo、Pb、S、Al以外的所有元素,具体而言,例如可列举:Li、Be、B、N、Na、Mg、P、K、Ca、Sc、Ti、V、Co、Zn、Ga、Ge、Y、Pd、Ag、In、Sn、Sb、Hf、Ta、W、Os、Ir、Pt、Au、Bi等。这些杂质的混入量优选被设定为各元素均比Fe、Cr、C、Si、Zr以及Nb的各含量少。并且,这些杂质的混入量优选被设定为各元素按质量计均小于0.03%,更优选被设定为按质量计小于0.02%。并且,合计也优选设为按质量计小于0.3%,更优选设为按质量计小于0.2%。此外,如果这些元素的含有率在上述范围内,那么就不会阻碍上述那样的效果,因此,也可以有意地添加。

[0091] 另一方面,O(氧)也可以有意地添加、或不可避免地混入,但其含量优选为按质量计0.8%以下的程度,更优选为按质量计0.5%以下的程度。通过将金属粉末中的氧含量控制在该程度,从而获得烧结性高、具有更高密度且机械特性卓越的烧结体。此外,虽然下限值不被特别设定,但从量产的容易性等观点出发,优选为按质量计0.03%以上。

[0092] 另外,本发明的粉末冶金用金属粉末优选实质上不含有Cu。虽然确切的理由尚不清楚,但已经发现,因为含有Cu,根据整体的组成,Zr、Nb所带来的上述那样的效果有可能变得微乎其微。具体而言,优选Cu的含有率为按质量计小于0.02%,更优选为按质量计小于0.01%。

[0093] Fe是本发明的粉末冶金用金属粉末中含有率最高的成分(主成分),对烧结体的特性带来很大的影响。这样的Fe的含有率按质量计为50%以上。

[0094] 此外,粉末冶金用金属粉末的组成比例如可通过JIS G 1257中规定的原子吸光

法、JIS G 1258中规定的ICP发光分析法、JIS G 1253中规定的火花放电发光分析法、JIS G 1256中规定的X射线荧光分析法、JIS G 1211~G 1237中规定的重量、滴定、吸光光度法等来确定。具体而言,例如可列举出:SPECTRO公司制造的固体发光光谱分析装置(火花放电发光分析装置,型号:SPECTROLAB、类型:LAVMB08A)、(株)日本理学制造的ICP装置(CIROS120型)。

[0095] 另外,在确定C(碳)以及S(硫)时,也特别采用JIS G 1211中规定的氧气流中燃烧(高频感应加热炉燃烧)-红外线吸收法。具体而言,可以列举出:LECO公司制造的碳、硫分析装置CS-200。

[0096] 并且,在确定N(氮)以及O(氧)时,也特别采用JIS G 1228中规定的铁及钢的氮定量方法、JIS Z 2613中规定的金属材料的氧定量方法。具体而言,可以列举出:LECO公司制造的氧、氮分析装置TC-300/EF-300。

[0097] 另外,本发明的粉末冶金用金属粉末优选具有马氏体类不锈钢(マルテンサイト系ステンレス鋼)的结晶结构。马氏体类不锈钢的结晶结构是C、N过饱和地固溶的体心立方晶格,因此,与通常的体心立方晶格相比,处于稍微歪扭的状态。因此,具有这样的结晶结构的粉末冶金用金属粉末可制造反映了该结晶结构的歪扭的高硬度的烧结体。

[0098] 此外,粉末冶金用金属粉末是否具有马氏体类不锈钢的结晶结构可通过例如X射线衍射法来判定。

[0099] 并且,本发明的粉末冶金用金属粉末的平均粒径优选为 $0.5\mu\text{m}$ 以上 $30\mu\text{m}$ 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。通过使用这样粒径的粉末冶金用金属粉末,从而残存于烧结体中的空孔变得极少,因此,尤其能够制造高密度且机械特性卓越的烧结体。

[0100] 此外,平均粒径在通过激光衍射法得到的按质量基准的累积粒度分布中,作为累积量从小直径侧起达到50%时的粒径而求出。

[0101] 另外,在粉末冶金用金属粉末的平均粒径小于所述下限值的情况下,当是难以成形的形状时,成形性下降,烧结密度有可能降低;在超过所述上限值的情况下,由于成形时粒子间的间隙变大,因此烧结密度仍然有可能降低。

[0102] 另外,粉末冶金用金属粉末的粒度分布优选尽可能地窄。具体而言,如果粉末冶金用金属粉末的平均粒径为上述范围内,则优选最大粒径为 $200\mu\text{m}$ 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,从而能够使粉末冶金用金属粉末的粒度分布变得更窄,能够谋求烧结体的更进一步的高密度化。

[0103] 此外,上述的最大粒径是指,在通过激光衍射法得到的以质量基准计的累积粒度分布中,累积量从小直径侧起达到99.9%时的粒径。

[0104] 并且,在将粉末冶金用金属粉末的粒子的短径设为 $S[\mu\text{m}]$ 、长径设为 $L[\mu\text{m}]$ 时,由 $S/L$ 定义的纵横比(アスペクト比)的平均值优选为0.4以上1以下程度,更优选为0.7以上1以下程度。这种纵横比的粉末冶金用金属粉末其形状比较接近于球形,因而成形时的填充率提高。其结果,能够谋求烧结体的更进一步的高密度化。

[0105] 此外,上述长径是指在粒子的投影像中所能取得的最大长度,上述短径是指在正交于该最大长度的方向上所能取得的最大长度。并且,纵横比的平均值作为对100个以上的粒子测得的纵横比的值的平均值而求出。

[0106] 并且,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。如果是振实密度这样大的粉末冶金用金属粉末,则在获得成形体时,粒子间的填充性会变得特别高。因此,能够最终获得特别致密的烧结体。

[0107] 另外,本发明的粉末冶金用金属粉末的比表面积虽然不被特别限定,但优选为 $0.1\text{m}^2/\text{g}$ 以上,更优选为 $0.2\text{m}^2/\text{g}$ 以上。如果是比表面积这样大的粉末冶金用金属粉末,则表面的活性(表面能)提高,因此,赋予更少的能量即可容易地烧结。因此,在烧结成形体时,在成形体的内侧和外侧不易产生烧结速度的差异,能够抑制空孔残留于内侧而使烧结密度下降。

[0108] [烧结体的制造方法]

[0109] 接下来,对使用这种本发明的粉末冶金用金属粉末来制造烧结体的方法进行说明。

[0110] 制造烧结体的方法包括:[A]准备烧结体制造用的组合物的组合物调配工序、[B]制造成形体的成形工序、[C]实施脱脂处理的脱脂工序、以及[D]进行烧成的烧成工序。以下,对各工序依次进行说明。

[0111] [A]组合物调配工序

[0112] 首先,准备本发明的粉末冶金用金属粉末和粘合剂,通过混揉机将它们混制(混練),进而获得混制物(组合物)。

[0113] 在该混制物(本发明的复合物的实施方式)中,粉末冶金用金属粉末均匀地分散。

[0114] 本发明的粉末冶金用金属粉末例如通过雾化法(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法来制造。

[0115] 其中,本发明的粉末冶金用金属粉末优选通过雾化法制造,更优选通过水雾化法或高速旋转水流雾化法制造。雾化法是一种使熔融金属(金属熔体)与高速喷射的流体(液体或气体)碰撞,从而使金属熔体微粉化并冷却来制造金属粉末的方法。通过利用这种雾化法制造粉末冶金用金属粉末,可高效地制造非常微小的粉末。并且,由于表面张力的作用,所得粉末的粒子形状接近于球形。因此,可以获得在成形时填充率高的粉末。即,能够获得可制造高密度的烧结体的粉末。

[0116] 此外,作为雾化法,当采用水雾化法时,向熔融金属喷射的水(以下称“雾化水”)的压力并无特别限定,优选为 $75\text{MPa}$ 以上 $120\text{MPa}$ 以下( $750\text{kgf}/\text{cm}^2$ 以上 $1200\text{kgf}/\text{cm}^2$ 以下)左右,更优选为 $90\text{MPa}$ 以上 $120\text{MPa}$ 以下( $900\text{kgf}/\text{cm}^2$ 以上 $1200\text{kgf}/\text{cm}^2$ 以下)左右。

[0117] 而且,雾化水的水温也不受特别限定,优选为 $1^\circ\text{C}$ 以上 $20^\circ\text{C}$ 以下左右。

[0118] 而且,雾化水多数情况下以在金属熔体的下落路径上具有顶点且外径向下方逐渐减小的圆锥形喷射。这种情况下,雾化水形成的圆锥的顶角 $\theta$ 优选为 $10^\circ$ 以上 $40^\circ$ 以下左右,更优选为 $15^\circ$ 以上 $35^\circ$ 以下左右。由此,可以可靠地制造上述组成的粉末冶金用金属粉末。

[0119] 而且,根据水雾化法(尤其是高速旋转水流雾化法),能够特别迅速地冷却金属熔体。因此,可在宽泛的合金组成中获得高品质的粉末。

[0120] 而且,采用雾化法冷却金属熔体时的冷却速度优选为 $1 \times 10^4^\circ\text{C}/\text{s}$ 以上,更优选为 $1 \times 10^5^\circ\text{C}/\text{s}$ 以上。通过这种快速的冷却,在例如为具有马氏体类不锈钢的结晶结构的粉末冶金用金属粉末的情况下,由于可抑制残余奥氏体的比例,因此,获得特性差异少的粉末。其结果,能够获得高品质的烧结体。

[0121] 此外,对于通过这种方式得到的粉末冶金用金属粉末,也可以根据需要进行分级。作为分级的方法,可举例如:筛网分级、惯性分级、离心分级这样的干式分级、沉降分级这样的湿式分级等。

[0122] 另一方面,作为粘合剂,例如可列举出:聚乙烯、聚丙烯、乙烯-醋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系树脂;聚苯乙烯等苯乙烯系树脂;聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、聚酰胺、聚对苯二甲酸乙二酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯等聚酯;聚醚、聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮或它们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,并可混合它们中的1种或2种以上使用。

[0123] 其中,作为粘合剂,优选以聚烯烃为主成分的粘合剂。聚烯烃由还原性气体引起的分解性较高。因此,在将聚烯烃用作粘合剂的主成分时,能够在更短时间内可靠地进行成形体的脱脂。

[0124] 另外,粘合剂的含有率优选按质量计为整个混制物的2%以上20%以下程度,更优选按质量计为5%以上10%以下程度。通过粘合剂的含有率在上述范围内,从而能够成形性好地形成成形体的同时,能够提高密度,使成形体的形状的稳定性等特别优异。并且,由此,能够将成形体与脱脂体的大小差异、所谓的收缩率最优化,能够防止最终所获得的烧结体的尺寸精度下降。即,能够获得高密度且尺寸精度高的烧结体。

[0125] 另外,在混制物中,根据需要,也可以添加增塑剂。作为增塑剂,可以列举出:例如,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,可混合它们中的1种或2种以上而使用。

[0126] 并且,在混制物中,除了粉末冶金用金属粉末、粘合剂、增塑剂以外,例如还可以根据需要添加润滑剂、抗氧化剂、脱脂促进剂、表面活性剂等各种添加物。

[0127] 并且,混制条件虽然根据所使用的粉末冶金用金属粉末的金属组成、粒径、粘合剂的组成以及它们的配合量等各条件而不同,但列举其一例的话,可举出混制温度:50℃以上200℃以下左右;混制时间:15分钟以上210分钟以下左右。

[0128] 另外,混制物根据需要被小球(小块)化。小球的粒径设为例如1mm以上15mm以下左右。

[0129] 此外,根据后述的成形方法,也可以代替混制物,而制造造粒粉末。

[0130] 造粒粉末是通过对金属粉末实施造粒处理,从而利用粘合剂将多个金属粒子彼此粘结而成。

[0131] 作为用于造粒粉末的制造的粘合剂,可以列举出:例如,聚乙烯、聚丙烯、乙烯-醋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系树脂;聚苯乙烯等苯乙烯系树脂;聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、聚酰胺、聚对苯二甲酸乙二酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯等聚酯;聚醚、聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮或它们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,并可混合它们中的1种或2种以上使用。

[0132] 其中,作为粘合剂,优选的是包括聚乙烯醇或聚乙烯吡咯烷酮的粘合剂。这些粘合剂成分的粘结性高,因此,即使是比较少量,也能高效地形成造粒粉末。并且,由于热分解性也高,因此,在脱脂以及烧成时,在短时间内即可可靠地分解、除去。

[0133] 另外,粘合剂的含有率优选按质量计为整个造粒粉末的0.2%以上10%以下程度,更优选按质量计为0.3%以上5%以下程度,进一步优选按质量计为0.3%以上2%以下程度。通过粘合剂的含有率为上述范围内,从而能够在可靠地防止明显大的粒子被造粒或残余有未被造粒的金属粒子的同时,高效地形成造粒粉末。并且,由于成形性提高,因而能够使成形体的形状的稳定性的稳定性等变得特别优异。并且,通过使粘合剂的含有率为上述范围内,从而能够使成形体与脱脂体的大小差异、所谓的收缩率最优化,防止最终获得的烧结体的尺寸精度下降。

[0134] 并且,在造粒粉末中,根据需要,还可以添加增塑剂、润滑剂、抗氧化剂、脱脂促进剂、表面活性剂等各种添加物。

[0135] 另一方面,作为造粒处理,例如可列举出:喷雾干燥(spray drying)法、旋转造粒法、流动层造粒法、转动流化床造粒法(转动流动造粒法)等。

[0136] 此外,在造粒处理中,根据需要使用溶解粘合剂的溶剂。作为这样的溶剂,例如可以列举出:水、四氯化碳这样的无机溶剂、酮系溶剂、醇系溶剂、醚系溶剂、溶纤剂系溶剂、脂肪族烃系溶剂、芳香族烃系溶剂、芳香族杂环化合物系溶剂、酰胺系溶剂、卤化合物系溶剂、酯系溶剂、胺系溶剂、腈系溶剂、硝基系溶剂、醛系溶剂这样的有机溶剂等,可以使用选自它们中的1种或2种以上的混合物。

[0137] 造粒粉末的平均粒径不被特别限定,但优选为10 $\mu$ m以上200 $\mu$ m以下程度,更优选为20 $\mu$ m以上100 $\mu$ m以下程度,进一步优选为25 $\mu$ m以上60 $\mu$ m以下程度。这种粒径的造粒粉末具有良好的流动性,可更忠实地反映成形模具的形状。

[0138] [B]成形工序

[0139] 接着,将混制物或造粒粉末成形,制造与目标烧结体相同形状的成形体。

[0140] 作为成形体的制造方法(成形方法),不作特别地限定,例如可采用压粉成形(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。

[0141] 其中,压粉成形法时的成形条件虽然根据所使用的粉末冶金用金属粉末的组成和粒径、粘合剂的组成、以及它们的配合量等各条件而不同,但优选成形压力为200MPa以上1000MPa以下(2t/cm<sup>2</sup>以上10t/cm<sup>2</sup>以下)左右。

[0142] 另外,金属粉末注射成形法时的成形条件虽然根据各条件而不同,但优选材料温度为80℃以上210℃以下左右,注射压力为50MPa以上500MPa以下(0.5t/cm<sup>2</sup>以上5t/cm<sup>2</sup>以下)左右。

[0143] 另外,挤出成形法时的成形条件虽然根据各条件而不同,但优选材料温度为80℃以上210℃以下左右,挤出压力为50MPa以上500MPa以下(0.5t/cm<sup>2</sup>以上5t/cm<sup>2</sup>以下)左右。

[0144] 这样获得的成形体处于粘合剂均匀分布于金属粉末的多个粒子的间隙中的状态。

[0145] 并且,所被制作的成形体的形状尺寸是通过预估成形体在以后的脱脂工序以及烧成工序中的收缩量而确定的。

[0146] [C]脱脂工序

[0147] 接下来,对得到的成形体实施脱脂处理(去粘合剂处理),获得脱脂体。

[0148] 具体而言,通过加热成形体而使粘合剂分解来从成形体中除去粘合剂,进行脱脂处理。

[0149] 该脱脂处理例如可举出加热成形体的方法、将成形体暴露于分解粘合剂的气体中的方法等。

[0150] 在采用加热成形体的方法的情况下,成形体的加热条件虽然根据粘合剂的组成、配合量而有些不同,但优选为温度100℃以上750℃以下 $\times 0.1$ 小时以上20小时以下左右,更优选为温度150℃以上600℃以下 $\times 0.5$ 小时以上15小时以下左右。由此,不使成形体烧结即可必要且充分地进行成形体的脱脂。其结果,能够可靠地防止粘合剂成分大量地残留于脱脂体的内部。

[0151] 并且,加热成形体时的气氛不被特别限定,可列举出:氢这样的还原性气体气氛、氮、氩这样的惰性气体气氛、大气这样的氧化性气体气氛、或将这些气氛减压后的减压气氛等。

[0152] 另一方面,作为分解粘合剂的气体,例如可列举出臭氧气体等。

[0153] 另外,通过分为不同脱脂条件的多个过程(步骤)进行这种脱脂工序,从而能够以更快速且不使其残留于成形体中的方式分解、除去成形体中的粘合剂。

[0154] 另外,也可以根据需要对脱脂体实施切削、研磨、切断等机械加工。脱脂体由于硬度较低且可塑性较高,因而能够在防止脱脂体的形状崩塌的同时,容易地实施机械加工。根据这种机械加工,能够最终容易地获得尺寸精度高的烧结体。

[0155] [D]烧成工序

[0156] 将上述工序[C]中得到的脱脂体在烧成炉中烧成而获得烧结体。

[0157] 通过该烧结,粉末冶金用金属粉末在粒子彼此的界面上发生扩散,达到烧结。此时,通过上述那样的机制,脱脂体被迅速地烧结。其结果,可以获得在整体上致密的高密度的烧结体。

[0158] 烧成温度虽然根据用于成形体以及脱脂体的制造的粉末冶金用金属粉末的组成、粒径等而不同,但作为一例,可设定为980℃以上1330℃以下程度。另外,优选设为1050℃以上1260℃以下程度。

[0159] 另外,烧成时间设定为0.2小时以上7小时以下,优选设为1小时以上6小时以下程度。

[0160] 此外,在烧成工序中,也可以在中途使烧成温度、后述的烧成气氛发生变化。

[0161] 通过将烧成条件设定在这种范围,能够防止烧结过度进行而成为过烧结、从而使结晶组织肥大化,同时可使整个脱脂体充分地烧结。其结果,能够获得高密度且机械特性尤其卓越的烧结体。

[0162] 并且,由于烧成温度是比较低的温度,因此易于将烧成炉的加热温度控制为一定,因而脱脂体的温度也易于一定。其结果,能够制造更加均质的烧结体。

[0163] 进而,上述那样的烧成温度是可在一般的烧成炉中充分实现的烧成温度,因此,可以利用廉价的烧成炉,并且还能控制运行成本。换言之,在超过所述烧成温度的情况下就有可能需要使用采用了特殊耐热材料的高价的烧成炉,且运行成本也可能提高。

[0164] 另外,烧成时的气氛不被特别限定,但在考虑防止金属粉末的显著氧化的情况下,优选使用氢这样的还原性气体气氛、氩这样的惰性气体气氛、或将这些气氛减压后的减压气氛等。

[0165] 这样获得的烧结体成为高密度且机械特性卓越的烧结体。即,将含有本发明的粉

末冶金用金属粉末和粘合剂的组合物成形之后进行脱脂、烧结而制造的烧结体与烧结现有的金属粉末而成的烧结体相比,相对密度提高。因此,根据本发明,不进行附加处理即可实现过去如果不实施HIP处理这样的附加处理就无法达到的高密度的烧结体。

[0166] 具体而言,根据本发明,虽然根据粉末冶金用金属粉末的组成而有些不同,但作为一例,可期待比现有提高2%以上的相对密度。

[0167] 其结果,作为一例,所获得的烧结体的相对密度可期待达到97%以上(优选98%以上,更优选98.5%以上)。具有这样范围的相对密度的烧结体尽管利用粉末冶金技术而具有无限接近于目标形状的形状,但仍具有与熔炼材料(溶製材)相媲美的卓越的机械特性,因此,几乎不用实施后加工即可适用于各种机械部件、结构件等。

[0168] 并且,将含有本发明的粉末冶金用金属粉末和粘合剂的组合物成形之后进行脱脂、烧结而制造的烧结体的拉伸强度、0.2%耐力比使用现有的金属粉末进行同样的烧结而成的烧结体的拉伸强度、0.2%耐力更大。考虑这是因为通过使合金组成最优化,从而提高了金属粉末的烧结性,由此提高了机械特性。

[0169] 并且,按上述那样制造的烧结体的表面成为高硬度。具体而言,虽然根据粉末冶金用金属粉末的组成而稍有不同,但作为一例,表面的维氏硬度期待达到570以上1200以下。并且,优选期待达到600以上1000以下。具有这样的硬度的烧结体具有特别高的耐久性。

[0170] 此外,虽然即使不实施附加处理,烧结体也具有足够高的密度和机械特性,但是为了谋求更进一步的高密度化以及机械特性的提高,也可以实施各种附加处理。

[0171] 作为该附加处理,例如,既可以是上述的HIP处理那样的谋求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,既可以单独进行这些附加处理,也可以组合进行多种处理。

[0172] 其中,在淬火处理中,对烧结体进行980℃以上1200℃以下左右、0.2小时以上3小时以下左右的加热,然后,进行骤冷的处理。由此,虽然根据粉末冶金用金属粉末的组成而有不同,但能够使奥氏体的结晶结构变化为马氏体的结晶结构。因此,该处理在例如制造包含马氏体类不锈钢的结晶结构的烧结体时被优选采用。

[0173] 此外,淬火处理中的骤冷可以采用水冷、油冷等。

[0174] 另外,深冷处理是通过冷却而使在淬火处理中没有转化为马氏体的结晶结构而残留的奥氏体的结晶结构转换为马氏体的处理。残留的奥氏体的结晶结构大多会随着时间的推移而转化为马氏体,但此时,由于伴有烧结体的体积变化,因而伴有烧结体的尺寸随着时间而变化的不良情况。于是,通过在淬火处理后进行深冷处理,从而能够使残留的奥氏体的结晶结构半强制性地转化为马氏体,能够预防随着时间推移而尺寸发生变化这种不良情况的出现。

[0175] 烧结体的冷却例如采用干冰、二氧化碳、液氮等。

[0176] 深冷处理的温度优选为0℃以下程度,时间优选为0.2小时以上3小时以下程度。

[0177] 另外,回火处理是以低于淬火处理的温度对淬火处理后的烧结体再次加热的处理。由此,能够在降低烧结体的硬度的同时,赋予韧性。

[0178] 回火处理的温度优选为100℃以上200℃以下程度,时间优选为0.3小时以上5小时以下程度。

[0179] 另外,在上述的烧成工序、各种附加处理中,金属粉末中(烧结体中)的轻元素挥



发,最终获得的烧结体的组成也存在与金属粉末中的组成稍微变化的情况。

[0180] 例如,对于C,虽然随工序条件、处理条件而有不同,但是,在最终的烧结体中的含有率有可能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。

[0181] 另外,对于O,虽然随工序条件、处理条件而有不同,但是,在最终的烧结体中的含有率也有可能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,3%以上50%以下的范围内)变化。

[0182] 另一方面,如上所述,作为根据需要而进行的附加处理的一环,制造出的烧结体也可以被供于HIP处理,但是,即使进行HIP处理,发挥不出足够效果的情况也多。在HIP处理中,虽然能够谋求烧结体的更进一步的高密度化,但是,在本发明中所获得的烧结体在烧成工序的结束时间点就原本已经实现了充分的高密度化。因此,即使再实施HIP处理,也难以更进一步的实现高密度化。

[0183] 而且,在HIP处理中,需要经由压力介质对被处理物进行加压,因而有可能使被处理物受到污染、或者伴随污染而使被处理物的组成、物性发生意外的变化、或者伴随污染使被处理物变色。另外,由于被加压,因而在被处理物内产生残余应力或使其增加,有可能随着其被经时地释放而导致变形、尺寸精度下降等不良情况的发生。

[0184] 与此相反,根据本发明,由于不实施这种HIP处理即可制造密度足够高的烧结体,因而能够获得与实施了HIP处理的情况同样的高密度化以及高强度化的烧结体。而且,在这种烧结体中,污染、变色、组成和物性的意外变化等少,产生变形、尺寸精度下降等不良情况也少。因此,根据本发明,能够高效地制造机械强度及尺寸精度高、耐久性卓越的烧结体。

[0185] 并且,在本发明中制造的烧结体几乎不需要以提高机械特性为目的的附加处理,因此,组成、结晶组织易于在整个烧结体上变得均匀。因此,结构上的各向同性高,不管形状如何,对来自所有方位的负荷的耐久性均卓越。

[0186] 以上,基于优选实施方式,对本发明的粉末冶金用金属粉末、复合物、造粒粉末以及烧结体进行了说明,但本发明并不限于这些。

[0187] 另外,本发明的烧结体例如被应用于汽车用零部件、自行车用零部件、铁路车辆用零部件、船舶用零部件、飞机用零部件、太空运输机(例如火箭等)用零部件这样的运输设备用零部件;个人电脑用零部件、手机终端用零部件这样的电子设备用零部件;冰箱、洗衣机、冷暖气机这样的电气设备用零部件;机床、半导体制造装置这样的机械用零部件;核电站、火电站、水电站、炼油厂、化工联合厂这样的工厂车间用零部件;钟表用零部件、金属餐具、珠宝饰品、眼镜框这样的装饰品;除此之外,所有的结构件。

[0188] [实施例]

[0189] 接下来,对本发明的实施例进行说明。

[0190] 1. 涉及注射成形法成形的烧结体的制造

[0191] (样品No.1)

[0192] [1] 首先,准备通过水雾化法制造的表1所示组成的金属粉末。此外,该金属粉末的平均粒径为 $3.86\mu\text{m}$ ,振实密度为 $4.38\text{g}/\text{cm}^3$ ,比表面积为 $0.24\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0193] 另外,表1所示的粉末的组成通过电感耦合高频等离子体发光分析法(ICP法)来鉴定(同定)、定量。另外,在ICP分析中使用了(株)日本理学制造的ICP装置(CIROS120型)。另

外,在C以及S的鉴定、定量中,使用了LECO公司制造的碳、硫分析装置(CS-200)。并且,在O的鉴定、定量中使用了LECO公司制造的氧、氮分析装置(TC-300/EF-300)。

[0194] [2]接着,以质量比9:1的方式称量并混合金属粉末和聚丙烯与蜡的混合物(有机粘合剂),得到混合原料。

[0195] [3]接着,将该混合原料在混揉机中混制(混練),得到复合物。

[0196] [4]接着,在以下所示的成形条件下,用注射成形机将该复合物成形,制作成形体。

[0197] <成形条件>

[0198] • 材料温度:150℃

[0199] • 注射压力:11MPa (110kgf/cm<sup>2</sup>)

[0200] [5]接着,对所得到的成形体,在以下所示的脱脂条件下实施热处理(脱脂处理),得到脱脂体。

[0201] <脱脂条件>

[0202] • 脱脂温度:450℃

[0203] • 脱脂时间:2个小时(在脱脂温度下的保持时间)

[0204] • 脱脂气氛:氮气

[0205] [6]接着,对所得到的脱脂体在以下所示的烧成条件下进行烧成(焼成)。由此,得到烧结体。此外,烧结体的形状设为直径10mm、厚度5mm的圆筒形状。

[0206] <烧成条件>

[0207] • 烧成温度:1150℃

[0208] • 烧成时间:3个小时(在烧成温度下的保持时间)

[0209] • 烧成气氛:氩气

[0210] [7]接着,对所得到的烧结体,在以下所示的条件下实施淬火处理。

[0211] <淬火处理条件>

[0212] • 淬火温度:980℃

[0213] • 淬火时间:4个小时

[0214] • 淬火气氛:氩气

[0215] • 冷却方法:水冷

[0216] [8]接着,对实施了淬火处理的烧结体,在以下所示的条件下实施深冷处理。

[0217] <深冷处理条件>

[0218] • 深冷处理温度:-196℃

[0219] • 深冷处理时间:2个小时

[0220] [9]接着,对实施了深冷处理的烧结体,在以下所示的条件下实施回火处理。

[0221] <回火处理条件>

[0222] • 回火处理温度:210℃

[0223] • 回火处理时间:4个小时

[0224] (样品No.2~36)

[0225] 除了如表1所示那样变更了粉末冶金用金属粉末的组成等以外,分别与样品No.1的烧结体的制造方法同样地得到了烧结体。此外,样品No.36的烧结体是对样品No.35的烧结体在以下的条件下进一步实施HIP处理以实现烧结体的高密度化的烧结体。另外,样品

No.28~30的烧结体分别是使用通过气体雾化法制造的金属粉末而得到的烧结体。此外,在表1中,在备考栏中标注为“气体”。

[0226] <HIP处理条件>

[0227] • 加热温度:1100℃

[0228] • 加热时间:2个小时

[0229] • 施加的压力:100Mpa

[0230] 表1

		粉末冶金用金属粉末																
		合金组成										Zr/Nb	Zr+Nb	(Zr+Nb) /Si	(Zr+Nb) /C	Mn+Ni	备考	
样品 No.	—	Cr	C	Si	Zr	Nb	Mn	Ni	Cu	O	Fe							
																		质量 %
		—	质量%										—	质量%	—	—	质量%	—
No.1	实施例	12.88	0.90	0.73	0.07	0.07	0.10	0.07	<0.01	0.27	其余部分	1.00	0.14	0.19	0.16	0.17		
No.2	实施例	14.24	0.28	0.58	0.09	0.05	0.12	0.05	<0.01	0.24	其余部分	1.80	0.14	0.24	0.50	0.17		
No.3	实施例	11.63	1.13	0.78	0.05	0.06	0.07	0.05	<0.01	0.31	其余部分	0.83	0.11	0.14	0.10	0.12		
No.4	实施例	13.37	0.85	0.64	0.10	0.05	0.08	0.10	<0.01	0.25	其余部分	2.00	0.15	0.23	0.18	0.18		
No.5	实施例	12.54	0.98	0.75	0.05	0.10	0.11	0.08	<0.01	0.29	其余部分	0.50	0.15	0.20	0.15	0.17		
No.6	实施例	11.23	0.47	0.52	0.12	0.04	0.12	0.12	<0.01	0.22	其余部分	3.00	0.16	0.31	0.34	0.24		
No.7	实施例	14.87	0.98	0.69	0.04	0.12	0.09	0.05	<0.01	0.41	其余部分	0.33	0.16	0.23	0.16	0.14		
No.8	实施例	12.64	0.74	0.77	0.11	0.09	0.08	0.08	<0.01	0.30	其余部分	1.22	0.20	0.26	0.27	0.18		
No.9	实施例	13.89	0.65	0.51	0.05	0.05	0.11	0.05	<0.01	0.28	其余部分	1.00	0.10	0.20	0.15	0.16		
No.10	实施例	10.56	0.78	0.32	0.08	0.09	0.18	0.15	<0.01	0.25	其余部分	0.89	0.17	0.53	0.22	0.33		
No.11	实施例	16.26	1.05	0.62	0.08	0.06	0.05	0.07	<0.01	0.29	其余部分	1.33	0.14	0.23	0.13	0.12		
No.12	实施例	19.74	0.92	0.88	0.10	0.10	0.04	0.08	<0.01	0.48	其余部分	1.00	0.20	0.23	0.22	0.12		
No.13	实施例	23.69	0.41	0.44	0.08	0.08	0.07	0.06	<0.01	0.68	其余部分	1.00	0.16	0.36	0.39	0.13		
No.14	实施例	10.20	0.55	0.65	0.14	0.04	0.09	0.06	<0.01	0.19	其余部分	3.50	0.18	0.28	0.33	0.15		
No.15	实施例	12.91	0.81	0.68	0.03	0.14	0.07	0.07	<0.01	0.27	其余部分	0.21	0.17	0.25	0.21	0.14		
No.16	实施例	11.89	0.88	0.75	0.05	0.03	0.09	0.07	<0.01	0.23	其余部分	1.67	0.08	0.11	0.09	0.16		
No.17	实施例	12.78	0.74	0.61	0.12	0.12	0.11	0.06	<0.01	0.25	其余部分	1.00	0.24	0.39	0.32	0.17		
No.18	实施例	12.80	0.87	0.75	0.07	0.08	0.01	0.06	<0.01	0.24	其余部分	0.88	0.15	0.20	0.17	0.07		
No.19	实施例	12.80	0.87	0.75	0.07	0.08	0.30	0.05	<0.01	0.24	其余部分	0.88	0.15	0.20	0.17	0.35		
No.20	实施例	12.80	0.87	0.75	0.07	0.08	1.00	0.60	<0.01	0.24	其余部分	0.88	0.15	0.20	0.17	1.60		
No.21	实施例	12.88	0.90	0.73	0.07	0.07	0.10	0.20	<0.01	0.27	其余部分	1.00	0.14	0.19	0.16	0.30		
No.22	实施例	12.75	0.93	0.71	0.01	0.07	0.11	0.07	<0.01	0.29	其余部分	0.14	0.08	0.11	0.09	0.18		
No.23	实施例	12.94	1.02	0.79	0.05	0.01	0.09	0.06	<0.01	0.31	其余部分	5.00	0.06	0.08	0.06	0.15		
No.24	实施例	11.56	0.63	0.54	0.21	0.07	0.11	0.08	<0.01	0.38	其余部分	3.00	0.28	0.52	0.44	0.19		
No.25	实施例	14.35	0.47	0.77	0.08	0.19	0.05	0.04	<0.01	0.41	其余部分	0.32	0.25	0.32	0.53	0.09		
No.26	实施例	12.11	0.51	0.53	0.20	0.17	0.11	0.08	<0.01	0.27	其余部分	1.18	0.37	0.70	0.73	0.19		
No.27	实施例	12.78	0.78	0.72	0.32	0.41	0.12	0.08	<0.01	0.31	其余部分	0.76	0.73	1.01	0.94	0.20		
No.28	实施例	13.37	0.85	0.64	0.10	0.05	0.08	0.10	<0.01	0.25	其余部分	2.00	0.15	0.23	0.18	0.18	气体	
No.29	实施例	12.54	0.98	0.75	0.05	0.10	0.11	0.06	<0.01	0.29	其余部分	0.50	0.15	0.20	0.15	0.17	气体	
No.30	实施例	11.23	0.47	0.52	0.12	0.04	0.12	0.12	<0.01	0.22	其余部分	3.00	0.16	0.31	0.34	0.24	气体	
No.31	比较例	12.54	0.95	0.82	0.00	0.05	0.12	0.08	<0.01	0.25	其余部分	0.00	0.05	0.06	0.05	0.20		
No.32	比较例	12.95	0.76	0.78	0.04	0.00	0.08	0.10	<0.01	0.31	其余部分	—	0.04	0.05	0.05	0.18		
No.33	比较例	13.25	0.45	0.42	0.68	0.05	0.08	0.06	<0.01	0.27	其余部分	13.60	0.73	1.74	1.62	0.14		
No.34	比较例	13.58	0.58	0.36	0.03	0.62	0.07	0.05	<0.01	0.32	其余部分	0.05	0.85	1.81	1.12	0.12		
No.35	比较例	13.50	1.00	0.75	0.00	0.60	0.12	0.11	<0.01	0.33	其余部分	—	0.00	0.00	0.00	0.23		
No.36	比较例	13.50	1.00	0.75	0.00	0.60	0.12	0.11	<0.01	0.33	其余部分	—	0.00	0.00	0.00	0.23	HIP	

[0232] 此外,在表1中,将各样品No.的粉末冶金用金属粉末以及烧结体中的相当于本发明的当作“实施例”,将不相当于本发明的当作“比较例”。

[0233] (样品No.37~67)

[0234] 除了如表2所示那样变更了粉末冶金用金属粉末的组成等以外,分别与样品No.1

的烧结体的制造方法同样地得到了烧结体。此外,样品No.67的烧结体是对样品No.66的烧结体在以下的条件下进一步实施HIP处理以实现烧结体的高密度化的烧结体。另外,样品No.57~59的烧结体分别是使用通过气体雾化法制造的金属粉末而得到的烧结体。此外,在表2中,在备考栏中标注为“气体”。

[0235] <HIP处理条件>

[0236] • 加热温度:1100℃

[0237] • 加热时间:2个小时

[0238] • 施加的压力:100MPa

[0239] 表2

		粉末冶金用金属粉末															
		合金组成										Zr/Nb	Zr+Nb	(Zr+Nb)/Si	(Zr+Nb)/C	Mn+Ni	备考
样品 No.	-	Cr	C	Si	Zr	Nb	Mn	Ni	Cu	O	Fe						
		质量 %										-	质量 %	-	-	质量 %	-
No.37	实施例	17.00	1.00	0.80	0.07	0.07	0.10	0.20	<0.01	0.27	其余部分	1.00	0.14	0.18	0.14	0.30	
No.38	实施例	16.78	0.98	0.58	0.09	0.05	0.12	0.25	<0.01	0.24	其余部分	1.80	0.14	0.24	0.14	0.37	
No.39	实施例	17.69	1.05	0.78	0.05	0.06	0.07	0.05	<0.01	0.31	其余部分	0.83	0.11	0.14	0.10	0.12	
No.40	实施例	16.23	1.04	0.52	0.12	0.04	0.09	0.15	<0.01	0.22	其余部分	3.00	0.16	0.31	0.15	0.24	
No.41	实施例	16.87	1.09	0.89	0.04	0.12	0.09	0.05	<0.01	0.41	其余部分	0.33	0.16	0.23	0.15	0.14	
No.42	实施例	17.64	0.68	0.77	0.11	0.09	0.06	0.09	<0.01	0.30	其余部分	1.22	0.20	0.26	0.29	0.16	
No.43	实施例	17.89	0.72	0.51	0.05	0.05	0.11	0.05	<0.01	0.28	其余部分	1.00	0.10	0.20	0.14	0.16	
No.44	实施例	16.50	1.12	0.32	0.08	0.09	0.18	0.15	<0.01	0.25	其余部分	0.89	0.17	0.53	0.15	0.33	
No.45	实施例	16.26	1.05	0.62	0.08	0.06	0.05	0.07	<0.01	0.29	其余部分	1.33	0.14	0.23	0.13	0.12	
No.46	实施例	17.74	0.96	0.88	0.10	0.10	0.04	0.08	<0.01	0.48	其余部分	1.00	0.20	0.23	0.21	0.12	
No.47	实施例	16.69	0.98	0.44	0.08	0.08	0.07	0.09	<0.01	0.57	其余部分	1.00	0.16	0.38	0.16	0.16	
No.48	实施例	17.81	0.96	0.75	0.07	0.08	0.01	0.06	<0.01	0.24	其余部分	0.88	0.15	0.20	0.16	0.07	
No.49	实施例	16.56	0.78	0.84	0.07	0.06	1.00	0.60	<0.01	0.24	其余部分	0.88	0.15	0.16	0.19	1.60	
No.50	实施例	17.56	0.95	0.81	0.01	0.07	0.12	0.08	<0.01	0.31	其余部分	0.14	0.08	0.10	0.08	0.20	
No.51	实施例	16.94	1.06	0.89	0.05	0.01	0.10	0.07	<0.01	0.29	其余部分	5.00	0.06	0.07	0.06	0.17	
No.52	实施例	17.56	0.78	0.54	0.21	0.07	0.11	0.08	<0.01	0.38	其余部分	3.00	0.26	0.52	0.36	0.19	
No.53	实施例	16.35	0.76	0.77	0.06	0.19	0.05	0.04	<0.01	0.41	其余部分	0.32	0.25	0.32	0.33	0.09	
No.54	实施例	17.78	0.99	0.72	0.41	0.35	0.13	0.09	<0.01	0.31	其余部分	1.17	0.76	1.06	0.77	0.22	
No.55	实施例	13.25	0.18	0.79	0.07	0.07	0.15	0.21	<0.01	0.25	其余部分	1.00	0.14	0.18	0.78	0.38	
No.56	实施例	13.02	0.36	0.81	0.08	0.06	0.08	0.19	<0.01	0.19	其余部分	1.33	0.14	0.17	0.39	0.27	
No.57	实施例	17.00	1.00	0.80	0.07	0.07	0.10	0.20	<0.01	0.27	其余部分	1.00	0.14	0.18	0.14	0.30	气体
No.58	实施例	16.78	0.98	0.58	0.09	0.05	0.12	0.25	<0.01	0.24	其余部分	1.80	0.14	0.24	0.14	0.37	气体
No.59	实施例	17.69	1.05	0.78	0.05	0.06	0.07	0.05	<0.01	0.31	其余部分	0.83	0.11	0.14	0.10	0.12	气体
No.60	比较例	17.54	0.99	0.82	0.00	0.06	0.11	0.09	<0.01	0.29	其余部分	0.00	0.06	0.07	0.06	0.20	
No.61	比较例	16.95	1.05	0.78	0.07	0.00	0.07	0.12	<0.01	0.32	其余部分	-	0.07	0.09	0.07	0.19	
No.62	比较例	17.00	1.12	0.42	0.59	0.04	0.06	0.07	<0.01	0.28	其余部分	14.75	0.63	1.50	0.56	0.13	
No.63	比较例	17.45	1.14	0.38	0.06	0.74	0.07	0.08	<0.01	0.35	其余部分	0.06	0.80	2.22	0.70	0.13	
No.64	比较例	13.25	0.18	0.79	0.04	0.00	0.15	0.21	<0.01	0.25	其余部分	-	0.04	0.05	0.22	0.36	
No.65	比较例	13.02	0.36	0.81	0.05	0.00	0.06	0.19	<0.01	0.19	其余部分	-	0.05	0.06	0.14	0.27	
No.66	比较例	16.28	1.04	0.25	0.00	0.00	0.31	0.00	<0.01	0.42	其余部分	-	0.00	0.00	0.00	0.31	
No.67	比较例	16.28	1.04	0.25	0.00	0.00	0.31	0.00	<0.01	0.42	其余部分	-	0.00	0.00	0.00	0.31	HIP

[0240]

[0241] 此外,在表2中,将各样品No.的粉末冶金用金属粉末以及烧结体中的相当于本发明的当作“实施例”,将不相当于本发明的当作“比较例”。

[0242] 2.涉及注射成形法成形的烧结体的评价

[0243] 2.1相对密度的评价

[0244] 对各样品No.的烧结体,依照JIS Z 2501中规定的测定烧结金属材料的密度的方法测定了烧结密度,并参照用于制造各烧结体的粉末冶金用金属粉末的真密度,算出了各烧结体的相对密度。

[0245] 将算出结果示于表3、表4。

[0246] 2.2维氏硬度的评价

[0247] 对各样品No.的烧结体,依照JIS Z 2244中规定的维氏硬度试验的试验方法,测定了维氏硬度。

[0248] 将测定结果示于表3、表4。

[0249] 2.3拉伸强度、0.2%耐力以及伸展性的评价

[0250] 对各样品No.的烧结体,依照JIS Z 2241中规定的金属材料拉伸试验方法,测定了拉伸强度、0.2%耐力以及伸展性。

[0251] 并且,对测定的这些物性值,按照以下的评价基准进行了评价。

[0252] <拉伸强度的评价基准>

[0253] A:烧结体的拉伸强度非常大(1800MPa以上)

[0254] B:烧结体的拉伸强度大(1600MPa以上但不足1800MPa)

[0255] C:烧结体的拉伸强度较大(1400MPa以上但不足1600MPa)

[0256] D:烧结体的拉伸强度较小(1200MPa以上但不足1400MPa)

[0257] E:烧结体的拉伸强度小(1000MPa以上但不足1200MPa)

[0258] F:烧结体的拉伸强度非常小(800MPa以上但不足1000MPa)

[0259] G:烧结体的拉伸强度特别小(不足800MPa)

[0260] <0.2%耐力的评价基准>

[0261] A:烧结体的0.2%耐力非常大(1200MPa以上)

[0262] B:烧结体的0.2%耐力大(1100MPa以上但不足1200MPa)

[0263] C:烧结体的0.2%耐力较大(1000MPa以上但不足1100MPa)

[0264] D:烧结体的0.2%耐力较小(900MPa以上但不足1000MPa)

[0265] E:烧结体的0.2%耐力小(800MPa以上但不足900MPa)

[0266] F:烧结体的0.2%耐力非常小(700MPa以上但不足800MPa)

[0267] G:烧结体的0.2%耐力特别小(不足700MPa)

[0268] <伸展性的评价基准>

[0269] A:烧结体的伸展性非常大(7%以上)

[0270] B:烧结体的伸展性大(6%以上但不足7%)

[0271] C:烧结体的伸展性较大(5%以上但不足6%)

[0272] D:烧结体的伸展性较小(4%以上但不足5%)

[0273] E:烧结体的伸展性小(3%以上但不足4%)

[0274] F:烧结体的伸展性非常小(2%以上但不足3%)

[0275] G:烧结体的伸展性特别小(不足2%)

[0276] 将以上的评价结果示于表3、表4。

[0277] 表3

样品 No.	—	金属 粉末	烧结体的评价结果				
		平均 粒径	相对 密度	维氏 硬度	拉伸 强度	0.2% 耐力	伸展性
		$\mu\text{m}$	%	—	—	—	—
No.1	实施例	3.86	99.5	700	A	A	A
No.2	实施例	3.79	98.2	670	B	B	B
No.3	实施例	3.84	98.4	650	B	B	B
No.4	实施例	3.92	99.3	680	A	A	A
No.5	实施例	4.02	99.4	690	A	A	A
No.6	实施例	3.68	97.8	580	B	B	B
No.7	实施例	3.77	98.2	590	B	B	B
No.8	实施例	3.81	98.8	610	A	A	B
No.9	实施例	3.85	98.9	600	A	A	B
No.10	实施例	4.05	98.5	570	B	B	B
No.11	实施例	3.97	98.9	630	A	A	B
No.12	实施例	3.92	98.6	620	B	B	B
No.13	实施例	3.74	97.5	680	B	B	C
No.14	实施例	3.81	97.2	520	B	B	B
No.15	实施例	3.86	97.4	540	B	B	B
No.16	实施例	3.88	97.1	600	B	B	B
No.17	实施例	3.76	97.2	610	B	B	B
No.18	实施例	3.84	97.0	510	C	C	B
No.19	实施例	3.84	97.2	550	B	B	C
No.20	实施例	3.86	96.8	505	C	C	C
No.21	实施例	3.76	97.3	610	B	B	B
No.22	实施例	3.77	95.8	620	D	D	B
No.23	实施例	3.94	96.2	630	D	C	B
No.24	实施例	3.05	95.7	520	D	D	D
No.25	实施例	3.12	95.6	510	D	D	D
No.26	实施例	3.09	95.5	505	D	D	D
No.27	实施例	2.85	95.1	495	D	D	D
No.28	实施例	7.84	99.1	670	A	A	A
No.29	实施例	8.04	99.2	680	A	A	A
No.30	实施例	7.23	98.3	590	B	B	B
No.31	比较例	3.67	93.8	480	F	F	C
No.32	比较例	3.48	94.5	485	E	C	C
No.33	比较例	2.97	94.8	490	E	E	D
No.34	比较例	3.05	93.2	455	F	F	D
No.35	比较例	2.16	93.1	480	F	F	F
No.36	比较例	3.04	99.2	660	A	A	B

[0279] 表4

[0280]

		金属粉末	烧结体的评价结果				
样品 No.	—	平均粒径	相对密度	维氏硬度	拉伸强度	0.2% 耐力	伸展性
		$\mu\text{m}$	%	—	—	—	—
No.37	实施例	4.15	99.5	825	A	A	A
No.38	实施例	4.03	99.6	830	A	A	A
No.39	实施例	4.25	98.3	750	B	B	B
No.40	实施例	4.05	97.6	735	B	B	B
No.41	实施例	3.98	97.5	730	B	B	B
No.42	实施例	4.23	99.1	610	B	B	B
No.43	实施例	5.36	99.2	600	B	B	B
No.44	实施例	4.05	97.6	770	B	B	B
No.45	实施例	4.14	99.3	825	A	A	B
No.46	实施例	4.58	98.4	720	B	B	B
No.47	实施例	6.35	98.9	780	B	B	C
No.48	实施例	4.45	99.1	740	C	C	B
No.49	实施例	10.8	98.9	685	C	C	C
No.50	实施例	4.78	95.9	710	D	D	B
No.51	实施例	4.69	96.4	720	D	C	B
No.52	实施例	4.36	95.7	620	D	D	D
No.53	实施例	4.12	95.6	610	D	D	D
No.54	实施例	15.4	95.4	690	D	D	D
No.55	实施例	4.23	99.1	610	B	B	B
No.56	实施例	3.87	99.3	630	A	A	A
No.57	实施例	8.31	99.3	815	A	A	A
No.58	实施例	8.06	99.4	820	A	A	A
No.59	实施例	8.52	98.1	740	B	B	B
No.60	比较例	4.58	93.7	660	F	F	C
No.61	比较例	4.49	94.4	685	E	C	C
No.62	比较例	4.79	94.7	680	E	E	D
No.63	比较例	4.56	93.6	665	F	F	D
No.64	比较例	4.35	94.9	575	F	F	F
No.65	比较例	3.78	94.6	560	E	E	E
No.66	比较例	2.28	93.3	480	B	B	F
No.67	比较例	2.28	98.8	645	A	A	B

[0281] 由表3、表4可明显确认,在各实施例中得到的烧结体与在各比较例(实施了HIP处理的除外)中得到的烧结体相比,相对密度更高,维氏硬度也更高。并且,可以确认,对于拉

伸强度、0.2%耐力以及伸展性等特性,也具有重大差异。

[0282] 3.涉及压粉成形法成形的烧结体的制造

[0283] (样品No.68)

[0284] [1]首先,与样品No.1时同样,通过水雾化法制造表5所示的组成的金属粉末。

[0285] [2]接着,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,相对于金属粉末100质量份使用了1质量份的量。另外,相对于聚乙烯醇1质量份,使用了50质量份的溶剂(离子交换水)。由此,获得了平均粒径50 $\mu$ m的造粒粉末。

[0286] [3]接着,在以下所示的成形条件下,用压力造型机(プレス成形機)对该造粒粉末进行成形,制作了成形体。此外,成形体的形状设为边长20mm的立方体形状。

[0287] <成形条件>

[0288] • 材料温度:90℃

[0289] • 成形压力:600MPa (6t/cm<sup>2</sup>)

[0290] [4]接着,对所得到的成形体,在以下所示的脱脂条件下实施热处理(脱脂处理),得到了脱脂体。

[0291] <脱脂条件>

[0292] • 脱脂温度:450℃

[0293] • 脱脂时间:2个小时(在脱脂温度下的保持时间)

[0294] • 脱脂气氛:氮气氛

[0295] [5]接着,对所得到的脱脂体,在以下所示的烧成条件下进行烧成。由此,得到了烧结体。

[0296] <烧成条件>

[0297] • 烧成温度:1150℃

[0298] • 烧成时间:3个小时(在烧成温度下的保持时间)

[0299] • 烧成气氛:氩气氛

[0300] [6]接着,与样品No.1时同样,对所得到的烧结体实施淬火处理、深冷处理以及回火处理。

[0301] (样品No.69~84)

[0302] 除了如表5所示那样变更了粉末冶金用金属粉末的组成等以外,分别与样品No.68时同样地得到了烧结体。此外,样品No.84的烧结体是对样品No.83的烧结体在以下的条件下进一步实施HIP处理以实现烧结体的高密度化的烧结体。

[0303] <HIP处理条件>

[0304] • 加热温度:1100℃

[0305] • 加热时间:2个小时

[0306] • 施加的压力:100MPa

[0307] 表5



[0308]

		粉末冶金用金属粉末															
		合金组成										Zr/Nb	Zr+Nb	(Zr+Nb) /Si	(Zr+Nb) /C	Mn+Ni	备考
样品 No.	—	Cr	C	Si	Zr	Nb	Mn	Ni	Cu	O	Fe						
		质量 %															
No.68	实施例	12.88	0.90	0.73	0.07	0.07	0.10	0.07	<0.01	0.27	其余部分	1.00	0.14	0.19	0.16	0.17	压粉
No.69	实施例	14.24	0.28	0.58	0.09	0.05	0.12	0.05	<0.01	0.24	其余部分	1.80	0.14	0.24	0.50	0.17	压粉
No.70	实施例	11.63	1.13	0.78	0.05	0.06	0.07	0.05	<0.01	0.31	其余部分	0.83	0.11	0.14	0.10	0.12	压粉
No.71	实施例	13.37	0.85	0.64	0.10	0.05	0.06	0.10	<0.01	0.25	其余部分	2.00	0.15	0.23	0.18	0.18	压粉
No.72	实施例	12.54	0.98	0.75	0.05	0.10	0.11	0.06	<0.01	0.29	其余部分	0.50	0.15	0.20	0.15	0.17	压粉
No.73	实施例	11.23	0.47	0.52	0.12	0.04	0.12	0.12	<0.01	0.22	其余部分	3.00	0.16	0.31	0.34	0.24	压粉
No.74	实施例	14.87	0.98	0.69	0.04	0.12	0.09	0.05	<0.01	0.41	其余部分	0.33	0.16	0.23	0.16	0.14	压粉
No.75	实施例	12.64	0.74	0.77	0.11	0.09	0.06	0.08	<0.01	0.30	其余部分	1.22	0.20	0.26	0.27	0.16	压粉
No.76	实施例	13.89	0.65	0.51	0.05	0.05	0.11	0.05	<0.01	0.28	其余部分	1.00	0.10	0.20	0.15	0.16	压粉
No.77	实施例	10.56	0.78	0.32	0.08	0.09	0.18	0.15	<0.01	0.25	其余部分	0.89	0.17	0.53	0.22	0.33	压粉
No.78	实施例	16.26	1.05	0.62	0.08	0.06	0.05	0.07	<0.01	0.29	其余部分	1.33	0.14	0.23	0.13	0.12	压粉
No.79	比较例	12.54	0.95	0.82	0.00	0.05	0.12	0.06	<0.01	0.25	其余部分	0.00	0.05	0.06	0.05	0.20	压粉
No.80	比较例	12.95	0.76	0.78	0.04	0.00	0.08	0.10	<0.01	0.31	其余部分	—	0.04	0.05	0.05	0.18	压粉
No.81	比较例	13.25	0.45	0.42	0.68	0.05	0.06	0.06	<0.01	0.27	其余部分	13.60	0.73	1.74	1.62	0.14	压粉
No.82	比较例	13.58	0.58	0.36	0.03	0.62	0.07	0.05	<0.01	0.32	其余部分	0.05	0.65	1.81	1.12	0.12	压粉
No.83	比较例	13.50	1.00	0.75	0.00	0.00	0.12	0.11	<0.01	0.33	其余部分	—	0.00	0.00	0.00	0.23	压粉
No.84	比较例	13.50	1.00	0.75	0.00	0.00	0.12	0.11	<0.01	0.33	其余部分	—	0.00	0.00	0.00	0.23	HIP

[0309] 此外,在表5中,将各样品No.的粉末冶金用金属粉末以及烧结体中的相当于本发明的当作“实施例”,将不相当于本发明的当作“比较例”。

[0310] 4.涉及压粉成形法成形的烧结体的评价

[0311] 4.1相对密度的评价

[0312] 对各样品No.的烧结体,依照JIS Z 2501中规定的测定烧结金属材料的密度的方法测定了烧结密度,并参照用于制造各烧结体的粉末冶金用金属粉末的真密度,算出了各烧结体的相对密度。

[0313] 将算出结果示于表6。

[0314] 4.2维氏硬度的评价

[0315] 对各样品No.的烧结体,依照JIS Z 2244中规定的维氏硬度试验的试验方法,测定了维氏硬度。

[0316] 将测定结果示于表6。

[0317] 4.3拉伸强度、0.2%耐力以及伸展性的评价

[0318] 对各样品No.的烧结体,依照JIS Z 2241中规定的金属材料拉伸试验方法,测定了拉伸强度、0.2%耐力以及伸展性。

[0319] 然后,对测定的这些物性值,按照上述的评价基准进行了评价。

[0320] 将以上的评价结果示于表6。

[0321] 表6

[0322]

		金属粉末	烧结体的评价结果				
样品 No.	—	平均 粒径	相对 密度	维氏 硬度	拉伸 强度	0.2% 耐力	伸展性
		$\mu\text{m}$	%	—	—	—	—
No.68	实施例	3.86	99.6	710	A	A	A
No.69	实施例	3.79	98.5	680	B	B	B
No.70	实施例	3.84	98.6	660	B	B	B
No.71	实施例	3.92	99.5	690	A	A	A
No.72	实施例	4.02	99.6	700	A	A	A
No.73	实施例	3.68	98.1	590	B	B	B
No.74	实施例	3.77	98.4	600	B	B	B
No.75	实施例	3.81	98.9	610	A	A	B
No.76	实施例	3.85	99.1	620	A	A	B
No.77	实施例	4.05	98.7	680	B	B	B
No.78	实施例	3.97	99.1	630	A	A	B
No.79	比较例	3.67	94.0	465	E	D	C
No.80	比较例	3.48	94.6	490	E	C	C
No.81	比较例	2.97	94.9	495	E	D	D
No.82	比较例	3.05	93.5	460	F	E	D
No.83	比较例	2.16	93.3	490	F	F	F
No.84	比较例	3.04	99.3	665	A	A	B

[0323] 由表6可以明显确认,在各实施例中得到的烧结体即使是通过烧结基于压粉成形法(压力造型法(プレス成形法))的成形体而得的烧结体,其相对密度也高,且维氏硬度也高。并且,可以确认,对于拉伸强度、0.2%耐力以及伸展性等特性,与在比较例中得到的烧结体之间也存在重大差异。

[0324] 由上可知,在烧结Fe-Cr-C-Si系的合金粉末而得的烧结体中,通过进一步适度添加Zr和Nb,从而即使不实施HIP处理这样的谋求高密度化的附加处理也能实现高密度化和高硬化。

[0325] 此外,在实施了HIP处理的烧结体中,实现了与各实施例中得到的烧结体同等程度的高密度和高硬度。因此表明,根据本发明,不实施HIP处理即实现与HIP处理同等程度以上的高密度化。

[0326] 另外,测定了各实施例中得到的粉末冶金用金属粉末中的杂质的含有率,全都合计不到0.03质量%。

[0327] 并且,再次测定了样品No.1的烧结体中的C含有率以及O含有率,结果按质量计为0.75%以及0.02%。

[0328] 此外,在样品No.1的烧结体方面,对于进行淬火处理、深冷处理以及回火处理之前的烧结体(刚刚烧结之后的烧结体)也与2.1同样地评价了相对密度,得到了与表3所示的同等的值。