

(19) 日本国特許庁(JP)

**再公表特許(A1)**

(11) 国際公開番号

**W02013/084749**

発行日 平成27年4月27日 (2015. 4. 27)

(43) 国際公開日 **平成25年6月13日 (2013. 6. 13)**

(51) Int. Cl.		F I	テーマコード (参考)
<b>C 2 2 C</b>	<b>27/04</b>	<b>(2006. 01)</b>	C 2 2 C 27/04 1 0 1 4 K 0 1 8
<b>C 2 2 C</b>	<b>1/04</b>	<b>(2006. 01)</b>	C 2 2 C 1/04 D
<b>C 2 2 F</b>	<b>1/18</b>	<b>(2006. 01)</b>	C 2 2 F 1/18 B
<b>B 2 2 F</b>	<b>3/24</b>	<b>(2006. 01)</b>	B 2 2 F 3/24 F
<b>C 2 2 F</b>	<b>1/00</b>	<b>(2006. 01)</b>	B 2 2 F 3/24 C

審査請求 有 予備審査請求 有 (全 29 頁) 最終頁に続く

出願番号	特願2013-548185 (P2013-548185)	(71) 出願人	000220103 株式会社アライドマテリアル 東京都港区芝一丁目11番11号
(21) 国際出願番号	PCT/JP2012/080565	(74) 代理人	110001195 特許業務法人深見特許事務所
(22) 国際出願日	平成24年11月27日 (2012. 11. 27)	(72) 発明者	豊嶋 剛平 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 株式会社アライドテック内
(31) 優先権主張番号	特願2011-267845 (P2011-267845)	(72) 発明者	上西 昇 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 株式会社アライドテック内
(32) 優先日	平成23年12月7日 (2011. 12. 7)	(72) 発明者	胡間 紀人 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 株式会社アライドテック内
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 タングステン焼結合金

(57) 【要約】

プレス加工や鍛造加工によって複雑な形状に成形することが可能な平板状のタングステン焼結合金を提供する。平板状のタングステン焼結合金は、Wを85質量%以上98質量%以下、Niを1.4質量%以上11質量%以下、Fe、CuおよびCoからなる群より選ばれた少なくとも1種を0.6質量%以上6質量%以下含み、当該平板状のタングステン焼結合金の平面方向の伸び率が20%以上である。



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

タングステンを 85 質量%以上 98 質量%以下、ニッケルを 1.4 質量%以上 11 質量%以下、鉄、銅およびコバルトからなる群より選ばれた少なくとも 1 種を 0.6 質量%以上 6 質量%以下、含む平板状のタングステン焼結合金であって、

当該平板状のタングステン焼結合金の平面方向の伸び率が 20%以上である、タングステン焼結合金。

## 【請求項 2】

当該平板状のタングステン焼結合金の厚みが 1.5 mm 以下である、請求項 1 に記載のタングステン焼結合金。

## 【請求項 3】

当該平板状のタングステン焼結合金の平板面における Ni - (Fe、Cu、Co) 相の (111) 面の X 線回折強度比 (ここで、(111) 面、(100) 面、(110) 面および (311) 面のそれぞれの X 線回折強度を  $I(111)$ 、 $I(100)$ 、 $I(110)$ 、 $I(311)$  とすると、(111) 面の X 線回折強度比は  $[I(111) / \{I(111) + I(100) + I(110) + I(311)\}]$  の値である) が 0.68 以上 0.9 以下である、請求項 1 に記載のタングステン焼結合金。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、一般的にはタングステン焼結合金に関し、特定的には、放射線医療機器、原子炉関連機器等における放射線遮蔽材料に用いられるタングステン焼結合金に関するものである。

## 【背景技術】

## 【0002】

放射線遮蔽用材料として、タングステンを主成分とするタングステン基合金材料を用いることは従来から知られている。

## 【0003】

たとえば、特開平 9 - 71828 号公報 (以下、特許文献 1 という) には、タングステン 85 重量%以上を主成分とし、残部がニッケルと鉄もしくは銅よりなる焼結体に塑性加工を施して、タングステン粒子とニッケルを含むバインダ層とを扁平化するとともに、これら扁平な層が重なり合った層状構造とした放射線遮蔽用タングステン基合金材料が開示されている。このタングステン基合金材料は、成形体を 1470 で焼結することによって得られた焼結体を、合計の加工率が約 60% になるように 1300 の加熱温度で圧延加工して、タングステン粒子とバインダ層とを扁平化することによって得られる。

## 【0004】

また、特開平 9 - 235641 号公報には、重量比でタングステンを 80 ~ 97% と、ニッケルを 2 ~ 15% と、鉄、銅、コバルトのうちの 1 種または 2 種以上を総量で 1 ~ 10% 含有し、厚みが 0.3 mm 以下で、両辺が厚みの 200 倍以上の寸法をもつタングステン重合合金板が開示されている。この重合合金板は、原料粉末を混合し、粉末圧延プレスで厚みが 0.35 mm 以下の薄板状に成形した後、非酸化雰囲気中で焼結し、必要に応じて熱間圧延および / または冷間圧延を行い、その後、平坦、平滑化のための仕上げ圧延を行うことによって得られる。

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0005】

【特許文献 1】特開平 9 - 71828 号公報

【特許文献 2】特開平 9 - 235641 号公報

## 【発明の概要】

10

20

30

40

50

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0006】

特許文献1に開示されているように、タングステンを85質量%以上含むタングステン焼結合金は、放射線の遮蔽効果を有するため、放射線医療機器、原子炉関連機器等における放射線遮蔽材料として用いられている。このような用途にタングステン焼結合金を用いる場合においては、ある程度以上の広い面積を有する平板状のタングステン焼結合金を作製する必要がある。

## 【0007】

しかしながら、従来のタングステン焼結合金では、材料特性としての伸びが十分でないため、プレス加工や鍛造加工によって、複雑な形状を有する平板状の放射線遮蔽部材を成形することができないという問題がある。

10

## 【0008】

そこで、本発明の目的は、プレス加工や鍛造加工によって複雑な形状に成形することが可能な平板状のタングステン焼結合金を提供することである。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0009】

本発明に従ったタングステン焼結合金は、タングステンを85質量%以上98質量%以下、ニッケルを1.4質量%以上11質量%以下、鉄、銅およびコバルトからなる群より選ばれた少なくとも1種を0.6質量%以上6質量%以下、含む平板状のタングステン焼結合金である。当該平板状のタングステン焼結合金の平面方向の伸び率が20%以上である。

20

## 【0010】

本発明に従ったタングステン焼結合金において、当該平板状のタングステン焼結合金の厚みが1.5mm以下であることが好ましい。

## 【0011】

また、本発明に従ったタングステン焼結合金において、当該平板状のタングステン焼結合金の平板面におけるNi-(Fe、Cu、Co)相の(111)面のX線回折強度比(ここで、(111)面、(100)面、(110)面および(311)面のそれぞれのX線回折強度を $I(111)$ 、 $I(100)$ 、 $I(110)$ 、 $I(311)$ とすると、(111)面のX線回折強度比は $[I(111) / \{I(111) + I(100) + I(110) + I(311)\}]$ の値である)が0.68以上0.9以下であることが好ましい。

30

## 【発明の効果】

## 【0012】

本発明によれば、プレス加工や鍛造加工によって複雑な形状に成形することが可能な平板状のタングステン焼結合金を提供することができる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0013】

【図1】本発明の実施例1の作製途中において焼結工程が行われた後の平板状のタングステン焼結合金の断面を示す光学顕微鏡写真である。

【図2】本発明の実施例1の作製途中において歪導入工程と熱処理工程が行われた後の平板状のタングステン焼結合金の断面を示す光学顕微鏡写真である。

40

【図3】本発明の実施例1で作製された平板状のタングステン焼結合金の断面を示す光学顕微鏡写真である。

【図4】本発明の比較例2で作製された平板状のタングステン焼結合金の断面を示す光学顕微鏡写真である。

【図5】本発明の実施例と比較例で中間製造物として作製された平板状のタングステン焼結合金において観察された二つの断面を示す模式的な斜視図である。

【図6】本発明の実施例1で中間製造物として作製された平板状のタングステン焼結合金において観察された断面部分を示す走査型電子顕微鏡(SEM)写真である。

【図7】本発明の実施例と比較例で中間製造物として作製された平板状のタングステン焼

50

結合合金において観察された断面部分にて、測定されるタングステン結晶粒の厚みと長さを模式的に示す図である。

【図 8】本発明の実施例と比較例で作製された最終製造物としての平板状のタングステン焼結合金から作製された引張試験片の寸法を示す平面図 (A) と側面図 (B) である。

【発明を実施するための形態】

【0014】

本発明の中間製造物としての平板状のタングステン焼結合金は、タングステン (W) を 85 質量%以上 98 質量%以下、ニッケル (Ni) を 1.4 質量%以上 11 質量%以下、鉄 (Fe)、銅 (Cu) およびコバルト (Co) からなる群より選ばれた少なくとも 1 種を 0.6 質量%以上 6 質量%以下、含む。このタングステン焼結合金は、当該平板状のタングステン焼結合金の平面が延在する方向に沿って延びる扁平な複数のタングステン結晶粒が積層された構造を有する。当該平板状のタングステン焼結合金の平面が延在する方向と直交する厚み方向に沿った第 1 の断面と、当該平板状のタングステン焼結合金の平面が延在する方向と直交する厚み方向に沿った断面であって第 1 の断面に直交する第 2 の断面とにおいて、第 1 の断面から選択された一定の幅と一定の厚みとからなる第 1 の断面部分と、第 2 の断面から選択された一定の幅と一定の厚みとからなる第 2 の断面部分とで観察された、一定の幅の中心を通りかつ一定の厚み方向に延びる中心線に交差する複数のタングステン結晶粒の平均厚みに対する平均長さの比率が、9 以上 12.5 以下である。

10

【0015】

以上のように構成された中間製造物としての平板状のタングステン焼結合金において、上述のように観察されたタングステン結晶粒の平均厚みに対する平均長さの比率が 9 以上 12.5 以下であることにより、高温において従来に比べて高い強度を得ることができる。上述のように観察されたタングステン結晶粒の平均厚みに対する平均長さの比率が 9 未満であれば、高温において十分に高い強度を得ることができない恐れがある。上述のように観察されたタングステン結晶粒の平均厚みに対する平均長さの比率が 12.5 を超えると、割れが生じる恐れがある。

20

【0016】

上記の比率を実現するためには、上述のように観察されたタングステン結晶粒の平均厚みが 2  $\mu\text{m}$  以上 10  $\mu\text{m}$  以下であり、上述のように観察されたタングステン結晶粒の平均長さが 30  $\mu\text{m}$  以上 250  $\mu\text{m}$  以下であることが好ましい。タングステン結晶粒の平均厚みを 2  $\mu\text{m}$  未満にすること、または、平均長さが 250  $\mu\text{m}$  を超えるようにすることは、困難である。

30

【0017】

上述のように観察されたタングステン結晶粒の平均厚みが 2  $\mu\text{m}$  以上 3  $\mu\text{m}$  以下の場合には、上述のように観察されたタングステン結晶粒の平均長さが 30  $\mu\text{m}$  以上 250  $\mu\text{m}$  以下の範囲内になることが好ましく、平均厚みに対する平均長さの比率が 10 以上 12.5 以下であることが好ましい。

【0018】

また、上述のように観察されたタングステン結晶粒の平均厚みが 3  $\mu\text{m}$  を超え 6  $\mu\text{m}$  以下の場合には、高温において十分に高い強度を得るために、上述のように観察されたタングステン結晶粒の平均長さが 54  $\mu\text{m}$  以上 250  $\mu\text{m}$  以下の範囲内になることが好ましく、平均厚みに対する平均長さの比率が 9 以上 8.4 以下であることが好ましい。

40

【0019】

さらに、上述のように観察されたタングステン結晶粒の平均厚みが 6  $\mu\text{m}$  を超え 10  $\mu\text{m}$  以下の場合には、高温において十分に高い強度を得るために、上述のように観察されたタングステン結晶粒の平均長さが 90  $\mu\text{m}$  以上 250  $\mu\text{m}$  以下の範囲内になることが好ましく、平均厚みに対する平均長さの比率が 9 以上 4.2 以下であることが好ましい。

【0020】

なお、当該平板状のタングステン焼結合金の平面方向におけるタングステン結晶粒の形状は、ほぼ円形状、ほぼ楕円形状、ほぼ正方形状、ほぼ長方形状、不定形状等、種々の形

50

状である。

【0021】

本発明の中間製造物としての平板状のタングステン焼結合金は、後述される(1)原料準備工程、(2)混合工程、(3)成形工程、(4)焼結工程、(5)歪導入工程、(6)熱処理工程、および、(7)熱間圧延工程を経て製造される。

【0022】

要約すれば、本発明の中間製造物としての平板形状のタングステン焼結合金の製造方法は、タングステンを85質量%以上98質量%以下、ニッケルを1.4質量%以上11質量%以下、鉄、銅およびコバルトからなる群より選ばれた少なくとも1種を0.6質量%以上6質量%以下、含むタングステン焼結合金の製造方法であって、歪みを焼結体に導入し、歪みが導入された焼結体を熱処理した後に、60%以上の圧延加工率で焼結体を熱間圧延することを特徴とする。

10

【0023】

このようにして製造された平板状のタングステン焼結合金は、上述のように観察されたタングステン結晶粒の平均厚みに対する平均長さの比率が9以上12.5以下である組織を備えることができ、高温度において従来に比べて高い強度を得ることができる。

【0024】

特に、従来から公知の製造方法(原料粉末の混合工程、成形工程および焼結工程)によって作製された粒径が30~50 $\mu$ mのタングステン結晶粒を有するタングステン焼結合金(焼結体)に対して、一定の歪みを付与した後に一定の熱処理を施すことにより、タングステン焼結合金中のタングステン結晶粒の粒径をある値以下(5~20 $\mu$ m)に小さくすることができる。その後、60%以上の圧延加工率で焼結体を熱間圧延することにより、タングステン結晶粒の厚みをある値以下に小さくし、かつ、タングステン結晶粒の長さがある値以上に大きくすることができ、当該平板状のタングステン焼結合金の平面方向に延びる扁平な複数のタングステン結晶粒が積層された構造からなるタングステン焼結合金を得ることができる。これにより、高温度において従来に比べて高い強度を得ることができる。

20

【0025】

本発明に従った平板状のタングステン焼結合金は、タングステンを85質量%以上98質量%以下、ニッケルを1.4質量%以上11質量%以下、鉄、銅およびコバルトからなる群より選ばれた少なくとも1種を0.6質量%以上6質量%以下、含む。当該平板状のタングステン焼結合金の平面方向の伸び率が20%以上である。

30

【0026】

以上のように構成された平板状のタングステン焼結合金において、当該平板状のタングステン焼結合金の平面方向の伸び率が20%以上であることにより、プレス加工や鍛造加工によって平板状のタングステン焼結合金を複雑な形状に成形することが可能になる。

【0027】

当該平板状のタングステン焼結合金の平面方向の伸び率が20%未満であると、従来のタングステン焼結合金と伸び率の差がなく、プレス加工や鍛造加工によって平板状のタングステン焼結合金を複雑な形状に成形することができない恐れがある。なお、当該平板状のタングステン焼結合金の平面方向の伸び率の上限値は45%である。当該平板状のタングステン焼結合金の平面方向の伸び率が45%を超えるものを得ることは困難である。

40

【0028】

本発明に従った平板状のタングステン焼結合金は、後述される(1)原料準備工程、(2)混合工程、(3)成形工程、(4)焼結工程、(5)歪導入工程、(6)熱処理工程、(7)熱間圧延工程、および、(8)熱処理工程を経て製造される。

【0029】

要約すれば、本発明に従った平板状のタングステン焼結合金の製造方法は、タングステンを85質量%以上98質量%以下、ニッケルを1.4質量%以上11質量%以下、鉄、銅およびコバルトからなる群より選ばれた少なくとも1種を0.6質量%以上6質量%以

50

下、含むタングステン焼結合金の製造方法であって、歪みを焼結体に導入し、歪みが導入された焼結体を熱処理した後に、60%以上の圧延加工率で焼結体を熱間圧延し、熱間圧延された焼結体をさらに熱処理することを特徴とする。

【0030】

このようにして製造された平板状のタングステン焼結合金は、当該平板状のタングステン焼結合金の平面方向の伸び率を20%以上にすることができ、プレス加工や鍛造加工によって平板状のタングステン焼結合金を複雑な形状に成形することが可能になる。

【0031】

特に、本発明に従った平板状のタングステン焼結合金は、本発明の中間製造物としての平板状のタングステン焼結合金をさらに熱処理することによって得られる。この熱処理により、平板状のタングステン焼結合金は、本発明の中間製造物としてのタングステン焼結合金の組織を有しないで、従来の焼結直後のタングステン焼結合金の組織に非常に近い組織を有する。しかし、本発明に従ったタングステン焼結合金では、本発明の中間製造物としてのタングステン焼結合金の組織を経由して従来のタングステン焼結合金の組織に非常に近い組織に戻されることになる。これにより、従来のタングステン焼結合金において伸びの低下の原因となっていた、タングステン結晶粒とバインダ（ニッケル、鉄等）との界面やバインダ中に存在する欠陥がほぼ消滅するので、タングステン結晶粒がバインダ成分中を滑りやすくなる。その結果、本発明に従ったタングステン焼結合金の伸びが向上する。

10

【0032】

なお、本発明に従った平板状のタングステン焼結合金の厚みが1.5mm以下であることが好ましい。

20

【0033】

また、本発明に従ったタングステン焼結合金において、当該平板状のタングステン焼結合金の平板面におけるNi-(Fe、Cu、Co)相の(111)面のX線回折強度比(ここで、(111)面、(100)面、(110)面および(311)面のそれぞれのX線回折強度を $I(111)$ 、 $I(100)$ 、 $I(110)$ 、 $I(311)$ とすると、(111)面のX線回折強度比は $[I(111) / \{I(111) + I(100) + I(110) + I(311)\}]$ の値である)が0.68以上0.9以下であることが好ましい。

30

【0034】

このように本発明の平板状のタングステン焼結合金の平板面におけるNi-(Fe、Cu、Co)相の(111)面のX線回折強度比が高くなる理由とそれによる作用効果は、以下のように説明することができる。上記(7)の熱間圧延工程において、アスペクト比の極めて高いタングステン結晶粒の扁平組織を形成する際に、バインダ相であるNi-(Fe、Cu、Co)相も平面方向に引き延ばされる。これにより、バインダ相であるNi-(Fe、Cu、Co)相において、FCC(面心立方)構造のすべり面である(111)面が平面方向と平行に配向するようになる。その後、上記(8)の熱処理工程後もその影響を受けて、最終製造物としての平板状のタングステン焼結合金において(111)面の配向性が残存した状態になる。このようにバインダ面のすべり面が平面方向と平行に配向していることにより、タングステン結晶粒がバインダ成分中を滑りやすくすることができる。そして、熱処理により、タングステン焼結合金中に存在する欠陥をほぼ消滅させることができるとともに、タングステン焼結合金の平面方向の伸びをさらに向上させることができる。

40

【0035】

従来のタングステン焼結合金では、反りや歪みが生じるため、焼結直後に薄い平板を形成することは困難である。また、従来のタングステン焼結合金に圧延加工率が60%以上の圧延加工を施すと、割れ等が生じるため、薄い平板を得るためには最終的に研削や研磨を施す必要がある。これにより、製造コストが高くなるという問題がある。

【0036】

これに対して、本発明に従ったタングステン焼結合金の製造方法では、歪みを焼結体に

50

導入し、歪みが導入された焼結体を熱処理した後に熱間圧延加工が行われるので、60%以上の圧延加工率で焼結体を熱間圧延することができる。これにより、厚みが1.5mm以下の平板状のタングステン焼結合金を形成することができる。したがって、本発明の製造方法では、薄い平板を得るのに特に有利であり、製造コストを低くすることができる。

【0037】

特に、本発明に従ったタングステン焼結合金の製造方法では、熱間圧延加工後にさらに熱処理が施されるので、伸びを高めることができる。このため、得られた平板状のタングステン焼結合金を圧延加工等でさらに薄板にすることができる。本発明に従った平板状のタングステン焼結合金の厚みの下限値としては、0.05mmである。平板状のタングステン焼結合金の厚みを0.05mm未満にすることは困難である。

10

【0038】

また、本発明に従ったタングステン焼結合金は、本発明の作用効果を損なわない限度において、ニッケル(Ni)、鉄(Fe)、銅(Cu)、コバルト(Co)以外の他の元素を含んでいてもよく、たとえば、マンガン(Mn)、モリブデン(Mo)、シリコン(Si)、レニウム(Re)、クロム(Cr)、チタン(Ti)、バナジウム(V)、ニオブ(Nb)、タンタル(Ta)等の元素を0質量%以上2質量%以下含んでいてもよい。

【0039】

以下、本発明の平板状のタングステン焼結合金の製造方法について説明する。

【0040】

(1) 原料準備工程

タングステン粉末と、ニッケル粉末と、鉄、銅およびコバルトからなる群より選ばれた少なくとも1種の金属粉末とを準備する。原料は、タングステン粉末を85質量%以上98質量%以下、ニッケルを1.4質量%以上11質量%以下、鉄、銅およびコバルトからなる群より選ばれた少なくとも1種の金属粉末を0.6質量%以上6質量%以下の配合割合で含むように原料を準備する。

20

【0041】

タングステン粉末の配合割合が85質量%未満であると、得られるタングステン焼結合金の強度が十分でない恐れがある。タングステン粉末の配合割合が98質量%を超えると、バインダ成分が不足し、得られるタングステン焼結合金が圧延工程で割れてしまう恐れがある。

30

【0042】

ニッケル粉末の配合割合が1.4質量%未満であると、得られるタングステン焼結合金が圧延工程で割れてしまう恐れがある。ニッケル粉末の配合割合が11質量%を超えると、得られるタングステン焼結合金の強度が十分でない恐れがある。

【0043】

鉄、銅およびコバルトは焼結助剤としての働きをする。鉄、銅およびコバルトからなる群より選ばれた少なくとも1種の金属粉末の配合割合が0.6質量%未満であると、緻密な焼結体が得られないため、得られるタングステン焼結合金が圧延工程で割れてしまう恐れがある。上記の金属粉末の配合割合が6質量%を超えると、バインダ成分を過度に硬化させるため、得られるタングステン焼結合金自体の靱性を低下させる恐れがある。

40

【0044】

タングステン粉末、ニッケル粉末および上記の金属粉末のそれぞれの平均粒径は、1μm以上10μm以下であることが好ましい。これらの粉末のそれぞれの平均粒径が1μm未満であると、製造コストが増大する恐れがある。これらの粉末のそれぞれの平均粒径が10μmを超えると、得られるタングステン焼結合金に空隙ができやすくなるため、タングステン焼結合金が圧延工程で割れてしまう恐れがある。

【0045】

(2) 混合工程

上記で準備したタングステン粉末と、ニッケル粉末と、鉄、銅およびコバルトからなる群より選ばれた少なくとも1種の金属粉末とを混合して混合物を得る。混合は、レディゲ

50

ミキサー、アトライター、ボールミル等を用いて行うことができる。混合時に溶媒とバインダを原料粉末に添加してもよい。バインダとしては、カンファ、メルボール、ステアリン酸、パラフィン等を用いることができる。溶媒としては、エタノール、メタノール、アセトン等を用いることができる。

【0046】

(3) 成形工程

上記で得られた混合物に圧力を加えて成形して成形体を得る。冷間等方圧プレス(CIP)、ドライCIP、機械プレス等を用いて混合物に圧力を加える。成形時に加えられる圧力は、49MPa以上294MPa未満であることが好ましい。圧力が49MPa未満であると、成形体を得ることができない恐れがあり、成形体を得ることができても成形体のハンドリングや後工程で成形体が破損する恐れがある。圧力を294MPa以上に高くしても問題がないが、成形体を得るための作用を増大させることはない。

10

【0047】

(4) 焼結工程

上記で得られた成形体を焼結して焼結体を得る。成形体を焼結するための雰囲気としては、水素ガス、真空、または、不活性ガスの雰囲気を用いることができる。成形体を収容する焼結炉としては、バッチ炉、連続プッシャー炉等を用いることができる。

【0048】

焼結温度は1200 以上1550 以下であることが好ましい。焼結温度が1200 未満であると、緻密な焼結体を得られないため、得られるタングステン焼結合金が圧延工程で割れる恐れがある。焼結温度が1550 を超えると、焼結体が溶融してしまう恐れがある。

20

【0049】

焼結の時間は、最高の焼結温度のときに10分間以上300分間以下であることが好ましい。焼結の時間が10分間未満であると、緻密な焼結体を得られないため、得られるタングステン焼結合金が圧延工程で割れる恐れがある。焼結の時間が300分間を超えると、タングステン結晶粒が粗大化しすぎるため、後工程でタングステン結晶粒が十分に微細化され得ない恐れがある。

【0050】

なお、熱間等方圧プレス(HIP)を用いて、成形工程と焼結工程とを同時に行ってもよい。その場合、雰囲気としては、窒素ガス、アルゴンガス等の不活性ガスを用いることができる。

30

【0051】

圧力は、500MPa以上1500MPa以下であることが好ましい。圧力が500MPa未満であると、緻密な焼結体を得られないため、得られるタングステン焼結合金が圧延工程で割れる恐れがある。圧力が1500MPaを超えても問題がないが、焼結体を得るための作用を増大させることはない。

【0052】

温度は1200 以上1550 以下であることが好ましい。温度が1200 未満であると、緻密な焼結体を得られないため、得られるタングステン焼結合金が圧延工程で割れる恐れがある。温度が1550 を超えると、焼結体が溶融してしまう恐れがある。

40

【0053】

(5) 歪導入工程

上記で得られた焼結体(タングステン焼結合金)に歪みを導入する。たとえば、平板状の焼結体を厚み方向に20%以上50%以下の変形率で変形させることによって、焼結体に歪みを導入することが好ましい。変形率が20%未満であると、焼結体に導入される歪みの量が不十分であるため、後工程で熱処理を行っても微細な結晶粒を形成することができない恐れがある。変形率が50%を超えると、焼結体が割れてしまう恐れがある。

【0054】

歪導入時の焼結体の温度は、0 以上600 以下であることが好ましい。温度が0

50

未満であると、焼結体が硬くなるため、割れる恐れがある。温度が600を超えると、導入された歪みが解放されるため、後工程で熱処理を施しても微細な結晶粒を形成できない恐れがある。

【0055】

なお、焼結体に歪みを導入させる方法としては、鍛造加工、機械プレス加工、冷間圧延加工等で焼結体を変形させることによって行うことができる。

【0056】

(6) 熱処理工程

上記で歪みが導入された焼結体(タングステン焼結合金)を熱処理する。この熱処理により、焼結体に導入された歪みを適度に回復させて、タングステン結晶粒を微細化する。

10

【0057】

焼結体を熱処理するための雰囲気としては、真空、水素ガス、窒素ガス、アルゴンガス、または、一酸化炭素ガスの雰囲気を用いることができる。

【0058】

熱処理の温度は、900以上1400以下であることが好ましい。熱処理の温度が900未満であると、歪みの回復が不十分でタングステン結晶粒が微細化されないため、その後の熱間圧延工程で焼結体が割れる恐れがある。熱処理の温度が1400を超えると、歪みが完全に回復されてタングステン結晶粒が粗大化するため、その後の熱間圧延工程で焼結体が割れる恐れがある。

【0059】

20

熱処理の時間は、20分間以上5時間以下であることが好ましい。熱処理の時間が20分間未満であると、歪みの回復が不十分でタングステン結晶粒が微細化されないため、その後の熱間圧延工程で焼結体が割れる恐れがある。熱処理の時間が5時間を超えると、歪みが完全に回復されてタングステン結晶粒が粗大化するため、その後の熱間圧延工程で焼結体が割れる恐れがある。

【0060】

なお、熱処理後のタングステン焼結合金におけるタングステン結晶粒の平均粒径は、5 $\mu$ m以上20 $\mu$ m以下であることが好ましい。タングステン結晶粒の平均粒径を5 $\mu$ m未満にすることは困難である。タングステン結晶粒の平均粒径が20 $\mu$ mを超えると、その後の熱間圧延工程で焼結体が割れる恐れがある。

30

【0061】

(7) 熱間圧延工程

上記で熱処理された焼結体(タングステン焼結合金)を加熱した状態で、60%以上の圧延加工率で圧延加工する。焼結体を加熱するための雰囲気としては、水素ガス、窒素ガス、アルゴンガス等の雰囲気を用いることができる。

【0062】

圧延加工の温度は、800以上1400以下であることが好ましい。圧延加工の温度が800未満であると、圧延機に加えられる負荷が大きくなり、圧延加工することができない、または、焼結体が割れる恐れがある。圧延加工の温度が1400を超えると、タングステン結晶粒が粗大化するため、圧延加工すると焼結体が割れる恐れがある。

40

【0063】

一回の圧延加工率は、5%以上30%以下であることが好ましい。一回の圧延加工率が5%未満では、合計で60%以上の圧延加工率にするための圧延回数が増大し、製造コストが高くなる。一回の圧延加工率が30%を超えると、圧延機に加えられる負荷が大きくなり、圧延加工することができない、または、焼結体が割れる恐れがある。

【0064】

合計の圧延加工率は、60%以上95%以下であることが好ましい。合計の圧延加工率が60%未満であると、タングステン結晶粒が扁平な粒子にならないため、高温度におけるタングステン焼結合金の強度が十分に高くない恐れがある。合計の圧延加工率が95%を超えると、圧延加工により焼結体が割れる恐れがある。

50

## 【0065】

なお、従来のタングステン焼結合金に対して(5)歪導入工程と(6)熱処理工程とを行わずに、焼結直後のタングステン焼結合金に対して(7)熱間圧延工程を行っても、60%程度の圧延加工率で圧延することが限界である。たとえば、100mm×100mm程度以上の平面を有する平板状のタングステン焼結合金に対して熱間圧延工程を行っても、厚みが2mm程度のタングステン焼結合金しか得られない。

## 【0066】

これに対して、本発明では、(4)焼結工程で得られた焼結体(タングステン焼結合金)に対して、(5)歪導入工程と(6)熱処理工程とを行った後に(7)熱間圧延工程を行うことにより、60%以上95%以下の圧延加工率で圧延することができ、厚みが1.5mm以下の中間製造物としての平板状のタングステン焼結合金を製造することができる。なお、本発明の中間製造物としてのタングステン焼結合金の厚みの下限値は0.5mmである。厚みが0.5mm未満のタングステン焼結合金を得ることは、(5)歪導入工程と(6)熱処理工程とを行った後に(7)熱間圧延工程を行っても困難である。

10

## 【0067】

## (8)熱処理工程

上記で熱間圧延加工された焼結体(タングステン焼結合金)を熱処理する。この熱処理により、タングステン結晶粒とバインダとの界面やバインダ中に存在する欠陥をほぼ消滅させることができ、タングステン結晶粒がバインダ成分中を滑りやすくなる。その結果、タングステン焼結合金の伸びが向上する。

20

## 【0068】

熱間圧延加工された焼結体を熱処理するための雰囲気としては、真空、水素ガス、または、不活性ガスの雰囲気を用いることができる。熱処理するための炉としては、バッチ炉、連続プッシャー炉を用いることができる。

## 【0069】

熱処理の温度は、1300 以上1550 以下であることが好ましい。熱処理の温度が1300 未満であると、タングステン結晶粒の粗大化が不十分で、冷間での加工性が向上しない恐れがある。熱処理の温度が1550 を超えると、焼結体が溶融してしまう恐れがある。

## 【0070】

熱処理の時間は、10分間以上5時間以下であることが好ましい。熱処理の時間が10分間未満であると、タングステン結晶粒の粗大化が不十分で、冷間での加工性が向上しない恐れがある。熱処理の時間が5時間を超えると、タングステン結晶粒が粗大化して加工性が低下するため、複雑な形状に加工する際に焼結体が割れてしまう恐れがある。

30

## 【0071】

なお、熱処理後のタングステン焼結合金におけるタングステン結晶粒の平均粒径は、20 $\mu$ m以上60 $\mu$ m以下であることが好ましい。タングステン結晶粒の平均粒径が20 $\mu$ m未満であると、熱処理による効果が不十分で、高い伸び率が得られず、冷間での加工性が向上しない恐れがある。タングステン結晶粒の平均粒径が60 $\mu$ mを超えると、タングステン結晶粒が粗大化して加工性が低下するため、複雑な形状に加工する際に焼結体が割れてしまう恐れがある。

40

## 【実施例】

## 【0072】

以下、上述の実施形態の効果を確認するために平板状のタングステン焼結合金を作製した本発明の実施例1~29と比較例1~13について以下に説明する。

## 【0073】

## (実施例1)

本実施例では、上述の本発明の中間製造物としての平板状のタングステン焼結合金を作製した。すなわち、上記の(1)~(7)の工程を行うことによって平板状のタングステン焼結合金を作製した。

50

## 【0074】

まず、平均粒径が3 $\mu$ mのタングステン粉末を95質量%、平均粒径が4 $\mu$ mのニッケル粉末を3.5質量%、平均粒径が3 $\mu$ mの鉄粉末を1.5質量%の配合割合で含むように準備した((1)原料準備工程)。

## 【0075】

次に、上記で準備されたタングステン粉末とニッケル粉末と鉄粉末とを、レディゲミキサーを用いて混合して混合物を得た((2)混合工程)。

## 【0076】

そして、上記で得られた混合物に、冷間等方圧プレス(CIP)を用いて196MPaの圧力を加えて成形して成形体を得た((3)成形工程)。得られた成形体の寸法は、176mm $\times$ 176mm $\times$ 8.2mmであった。

10

## 【0077】

さらに、上記で得られた成形体を、水素ガス雰囲気炉内にて1460の温度で80分間焼結して焼結体を得た((4)焼結工程)。得られた焼結体の寸法は、150mm $\times$ 150mm $\times$ 7mmであった。

## 【0078】

以上のようにして得られた平板状のタングステン焼結合金の断面を観察した光学顕微鏡写真を図1に示す。

## 【0079】

その後、得られた平板状のタングステン焼結合金を、25の温度にて鍛造機を用いて、厚み方向に30%の変形率で変形させることによって、タングステン焼結合金に歪みを導入した((5)歪導入工程)。歪導入後の平板状のタングステン焼結合金の寸法は、177mm $\times$ 177mm $\times$ 5mmであった。

20

## 【0080】

歪みが導入された平板状のタングステン焼結合金を、真空炉内にて1200の温度で3時間熱処理した((6)熱処理工程)。

## 【0081】

以上のようにして得られた平板状のタングステン焼結合金の断面を観察した光学顕微鏡写真を図2に示す。図2に示すようにタングステン結晶粒が微細化されて、平均粒径が10 $\mu$ m程度であることがわかる。

30

## 【0082】

最後に、熱処理された平板状のタングステン焼結合金の試料を、水素ガス雰囲気炉にて1100の温度に加熱した後、試料を炉から取り出して即座に10%程度の圧延加工率で圧延加工し、その圧延加工を繰り返して、合計の圧延加工率が80%になるまで圧延加工を行った((7)熱間圧延工程)。熱間圧延加工後の平板状のタングステン焼結合金の寸法は、100mm $\times$ 1070mm $\times$ 1mmであった。

## 【0083】

このようにして、本発明の中間製造物としての平板状のタングステン焼結合金を作製した。

## 【0084】

得られた中間製造物としての平板状のタングステン焼結合金を、真空炉内にて1450の温度で60分間熱処理した((8)熱処理工程)。

40

## 【0085】

以上のようにして得られた最終製造物としての平板状のタングステン焼結合金の断面を観察した光学顕微鏡写真を図3に示す。図3に示すようにタングステン結晶粒が粗大化されて、平均粒径が35 $\mu$ m程度であることがわかる。

## 【0086】

(実施例2)

熱間圧延工程後の熱処理工程において熱処理温度を1300にしたこと以外は、実施例1と同様にして、厚みが1.0mmの平板状のタングステン焼結合金を作製した。なお

50

、実施例 1 と同様にして、最終製造物としての平板状のタングステン焼結合金の断面を光学顕微鏡で観察したところ、タングステン結晶粒の平均粒径は 21  $\mu\text{m}$  程度であった。

【0087】

(実施例 3)

熱間圧延工程後の熱処理工程において熱処理温度を 1550 にしたこと以外は、実施例 1 と同様にして、厚みが 1.0 mm の平板状のタングステン焼結合金を作製した。なお、実施例 1 と同様にして、最終製造物としての平板状のタングステン焼結合金の断面を光学顕微鏡で観察したところ、タングステン結晶粒の平均粒径は 43  $\mu\text{m}$  程度であった。

【0088】

(実施例 4)

熱間圧延工程後の熱処理工程において熱処理時間を 10 分間にしたこと以外は、実施例 1 と同様にして、厚みが 1.0 mm の平板状のタングステン焼結合金を作製した。なお、実施例 1 と同様にして、最終製造物としての平板状のタングステン焼結合金の断面を光学顕微鏡で観察したところ、タングステン結晶粒の平均粒径は 25  $\mu\text{m}$  程度であった。

【0089】

(実施例 5)

熱間圧延工程後の熱処理工程において熱処理時間を 3 時間にしたこと以外は、実施例 1 と同様にして、厚みが 1.0 mm の平板状のタングステン焼結合金を作製した。なお、実施例 1 と同様にして、最終製造物としての平板状のタングステン焼結合金の断面を光学顕微鏡で観察したところ、タングステン結晶粒の平均粒径は 39  $\mu\text{m}$  程度であった。

【0090】

(実施例 6)

熱間圧延工程後の熱処理工程において熱処理時間を 5 時間にしたこと以外は、実施例 1 と同様にして、厚みが 1.0 mm の平板状のタングステン焼結合金を作製した。なお、実施例 1 と同様にして、最終製造物としての平板状のタングステン焼結合金の断面を光学顕微鏡で観察したところ、タングステン結晶粒の平均粒径は 57  $\mu\text{m}$  程度であった。

【0091】

(実施例 7)

歪導入工程において厚み方向に 20% の変形率で変形させることによってタングステン焼結合金に歪みを導入したと、熱間圧延工程後の熱処理工程において熱処理温度を 1500 にしたこと以外は、実施例 1 と同様にして、厚みが 1.1 mm の平板状のタングステン焼結合金を作製した。なお、実施例 1 と同様にして、歪導入工程後の熱処理後の平板状のタングステン焼結合金の断面を光学顕微鏡で観察したところ、タングステン結晶粒の平均粒径は 19  $\mu\text{m}$  程度であった。また、実施例 1 と同様にして、最終製造物としての平板状のタングステン焼結合金の断面を光学顕微鏡で観察したところ、タングステン結晶粒の平均粒径は 39  $\mu\text{m}$  程度であった。

【0092】

(実施例 8)

歪導入工程において厚み方向に 40% の変形率で変形させることによってタングステン焼結合金に歪みを導入したと、熱間圧延工程後の熱処理工程において熱処理温度を 1500 にしたこと以外は、実施例 1 と同様にして、厚みが 0.9 mm の平板状のタングステン焼結合金を作製した。なお、実施例 1 と同様にして、歪導入工程後の熱処理後の平板状のタングステン焼結合金の断面を光学顕微鏡で観察したところ、タングステン結晶粒の平均粒径は 10  $\mu\text{m}$  程度であった。また、実施例 1 と同様にして、最終製造物としての平板状のタングステン焼結合金の断面を光学顕微鏡で観察したところ、タングステン結晶粒の平均粒径は 38  $\mu\text{m}$  程度であった。

【0093】

(実施例 9)

歪導入工程において厚み方向に 50% の変形率で変形させることによってタングステン焼結合金に歪みを導入したと、熱間圧延工程後の熱処理工程において熱処理温度を 1

10

20

30

40

50

500 にしたこと以外は、実施例1と同様にして、厚みが0.7mmの平板状のタングステン焼結合金を作製した。なお、実施例1と同様にして、歪導入工程後の熱処理後の平板状のタングステン焼結合金の断面を光学顕微鏡で観察したところ、タングステン結晶粒の平均粒径は5 $\mu$ m程度であった。また、実施例1と同様にして、最終製造物としての平板状のタングステン焼結合金の断面を光学顕微鏡で観察したところ、タングステン結晶粒の平均粒径は39 $\mu$ m程度であった。

【0094】

(実施例10)

熱間圧延工程において合計の圧延加工率が60%になるまで圧延加工を行ったこと以外は、実施例1と同様にして、厚みが2.0mmの平板状のタングステン焼結合金を作製した。なお、実施例1と同様にして、最終製造物としての平板状のタングステン焼結合金の断面を光学顕微鏡で観察したところ、タングステン結晶粒の平均粒径は39 $\mu$ m程度であった。

10

【0095】

(実施例11)

熱間圧延工程において合計の圧延加工率が70%になるまで圧延加工を行ったこと以外は、実施例1と同様にして、厚みが1.5mmの平板状のタングステン焼結合金を作製した。なお、実施例1と同様にして、最終製造物としての平板状のタングステン焼結合金の断面を光学顕微鏡で観察したところ、タングステン結晶粒の平均粒径は36 $\mu$ m程度であった。

20

【0096】

(実施例12)

熱間圧延工程において、合計の圧延加工率が85%になるまで圧延加工を行ったこと以外は、実施例1と同様にして、厚みが0.7mmの平板状のタングステン焼結合金を作製した。なお、実施例1と同様にして、最終製造物としての平板状のタングステン焼結合金の断面を光学顕微鏡で観察したところ、タングステン結晶粒の平均粒径は37 $\mu$ m程度であった。

【0097】

(実施例13)

熱間圧延工程において合計の圧延加工率が90%になるまで圧延加工を行ったこと以外は、実施例1と同様にして、厚みが0.5mmの平板状のタングステン焼結合金を作製した。なお、実施例1と同様にして、最終製造物としての平板状のタングステン焼結合金の断面を光学顕微鏡で観察したところ、タングステン結晶粒の平均粒径は37 $\mu$ m程度であった。

30

【0098】

(実施例14)

焼結工程で得られた焼結体の厚みを14mmにしたことと、熱間圧延工程において合計の圧延加工率が95%になるまで圧延加工を行ったこと以外は、実施例1と同様にして、厚みが0.5mmの平板状のタングステン焼結合金を作製した。なお、実施例1と同様にして、最終製造物としての平板状のタングステン焼結合金の断面を光学顕微鏡で観察したところ、タングステン結晶粒の平均粒径は39 $\mu$ m程度であった。

40

【0099】

(実施例15)

焼結工程で得られた焼結体の厚みを20mmにしたことと、歪導入工程において厚み方向に50%の変形率で変形させることによってタングステン焼結合金に歪みを導入したと、熱間圧延工程において合計の圧延加工率が95%になるまで圧延加工を行ったことと、熱間圧延工程後の熱処理工程において熱処理温度を1300 にしたこと以外は、実施例1と同様にして、厚みが0.5mmの平板状のタングステン焼結合金を作製した。なお、実施例1と同様にして、歪導入工程後の熱処理後の平板状のタングステン焼結合金の断面を光学顕微鏡で観察したところ、タングステン結晶粒の平均粒径は5 $\mu$ m程度であっ

50

た。また、実施例 1 と同様にして、最終製造物としての平板状のタングステン焼結合金の断面を光学顕微鏡で観察したところ、タングステン結晶粒の平均粒径は 23  $\mu\text{m}$  程度であった。

【0100】

(実施例 16)

焼結工程で得られた焼結体の厚みを 20 mm にしたことと、歪導入工程において厚み方向に 50 % の変形率で変形させることによってタングステン焼結合金に歪みを導入したことと、熱間圧延工程において合計の圧延加工率が 95 % になるまで圧延加工を行ったことと、熱間圧延工程後の熱処理工程において熱処理温度を 1450 にしたこと以外は、実施例 1 と同様にして、厚みが 0.5 mm の平板状のタングステン焼結合金を作製した。なお、実施例 1 と同様にして、歪導入工程後の熱処理後の平板状のタングステン焼結合金の断面を光学顕微鏡で観察したところ、タングステン結晶粒の平均粒径は 5  $\mu\text{m}$  程度であった。また、実施例 1 と同様にして、最終製造物としての平板状のタングステン焼結合金の断面を光学顕微鏡で観察したところ、タングステン結晶粒の平均粒径は 37  $\mu\text{m}$  程度であった。

10

【0101】

(実施例 17)

焼結工程で得られた焼結体の厚みを 20 mm にしたことと、歪導入工程において厚み方向に 50 % の変形率で変形させることによってタングステン焼結合金に歪みを導入したことと、熱間圧延工程において合計の圧延加工率が 95 % になるまで圧延加工を行ったことと、熱間圧延工程後の熱処理工程において熱処理温度を 1550 にしたこと以外は、実施例 1 と同様にして、厚みが 0.5 mm の平板状のタングステン焼結合金を作製した。なお、実施例 1 と同様にして、歪導入工程後の熱処理後の平板状のタングステン焼結合金の断面を光学顕微鏡で観察したところ、タングステン結晶粒の平均粒径は 5  $\mu\text{m}$  程度であった。また、実施例 1 と同様にして、最終製造物としての平板状のタングステン焼結合金の断面を光学顕微鏡で観察したところ、タングステン結晶粒の平均粒径は 47  $\mu\text{m}$  程度であった。

20

【0102】

(実施例 18)

原料準備工程において平均粒径が 1  $\mu\text{m}$  のタングステン粉末を用い、鉄粉末の代わりに銅粉末を用いたことと、歪導入工程において厚み方向に 20 % の変形率で変形させることによってタングステン焼結合金に歪みを導入したことと、熱間圧延工程において合計の圧延加工率が 60 % になるまで圧延加工を行ったことと、熱間圧延工程後の熱処理工程において熱処理温度を 1300 にしたこと以外は、実施例 1 と同様にして、厚みが 2.2 mm の平板状のタングステン焼結合金を作製した。なお、実施例 1 と同様にして、歪導入工程後の熱処理後の平板状のタングステン焼結合金の断面を光学顕微鏡で観察したところ、タングステン結晶粒の平均粒径は 19  $\mu\text{m}$  程度であった。また、実施例 1 と同様にして、最終製造物としての平板状のタングステン焼結合金の断面を光学顕微鏡で観察したところ、タングステン結晶粒の平均粒径は 21  $\mu\text{m}$  程度であった。

30

【0103】

(実施例 19)

原料準備工程において平均粒径が 5  $\mu\text{m}$  のタングステン粉末を用い、鉄粉末の代わりに銅粉末を用いたことと、歪導入工程において厚み方向に 20 % の変形率で変形させることによってタングステン焼結合金に歪みを導入したことと、熱間圧延工程において合計の圧延加工率が 70 % になるまで圧延加工を行ったことと、熱間圧延工程後の熱処理工程において熱処理温度を 1300 にしたこと以外は、実施例 1 と同様にして、厚みが 1.7 mm の平板状のタングステン焼結合金を作製した。なお、実施例 1 と同様にして、歪導入工程後の熱処理後の平板状のタングステン焼結合金の断面を光学顕微鏡で観察したところ、タングステン結晶粒の平均粒径は 19  $\mu\text{m}$  程度であった。また、実施例 1 と同様にして、最終製造物としての平板状のタングステン焼結合金の断面を光学顕微鏡で観察したところ

40

50

、タングステン結晶粒の平均粒径は23 μm程度であった。

【0104】

(実施例20)

原料準備工程において平均粒径が10 μmのタングステン粉末を用い、鉄粉末の代わりに銅粉末を用いたことと、歪導入工程において厚み方向に20%の変形率で変形させることによってタングステン焼結合金に歪みを導入したことと、熱間圧延工程において合計の圧延加工率が90%になるまで圧延加工を行ったことと、熱間圧延工程後の熱処理工程において熱処理温度を1300 にしたこと以外は、実施例1と同様にして、厚みが0.7 mmの平板状のタングステン焼結合金を作製した。なお、実施例1と同様にして、歪導入工程後の熱処理後の平板状のタングステン焼結合金の断面を光学顕微鏡で観察したところ、タングステン結晶粒の平均粒径は19 μm程度であった。また、実施例1と同様にして、最終製造物としての平板状のタングステン焼結合金の断面を光学顕微鏡で観察したところ、タングステン結晶粒の平均粒径は22 μm程度であった。

10

【0105】

(実施例21)

原料準備工程においてタングステン粉末を85質量%、ニッケル粉末を10.5質量%、鉄粉末を4.5質量%の配合割合で含むように準備したこと、熱間圧延工程において合計の圧延加工率が90%になるまで圧延加工を行ったことと、熱間圧延工程後の熱処理工程において熱処理温度を1300、熱処理時間を3時間にしたこと以外は、実施例1と同様にして、厚みが0.5 mmの平板状のタングステン焼結合金を作製した。なお、実施例1と同様にして、歪導入工程後の熱処理後の平板状のタングステン焼結合金の断面を光学顕微鏡で観察したところ、タングステン結晶粒の平均粒径は9 μm程度であった。また、実施例1と同様にして、最終製造物としての平板状のタングステン焼結合金の断面を光学顕微鏡で観察したところ、タングステン結晶粒の平均粒径は24 μm程度であった。

20

【0106】

(実施例22)

原料準備工程においてタングステン粉末を90質量%、ニッケル粉末を7質量%、鉄粉末を3質量%の配合割合で含むように準備したこと、熱間圧延工程において合計の圧延加工率が90%になるまで圧延加工を行ったことと、熱間圧延工程後の熱処理工程において熱処理温度を1300、熱処理時間を3時間にしたこと以外は、実施例1と同様にして、厚みが0.5 mmの平板状のタングステン焼結合金を作製した。なお、実施例1と同様にして、歪導入工程後の熱処理後の平板状のタングステン焼結合金の断面を光学顕微鏡で観察したところ、タングステン結晶粒の平均粒径は10 μm程度であった。また、実施例1と同様にして、最終製造物としての平板状のタングステン焼結合金の断面を光学顕微鏡で観察したところ、タングステン結晶粒の平均粒径は24 μm程度であった。

30

【0107】

(実施例23)

原料準備工程においてタングステン粉末を98質量%、ニッケル粉末を1.4質量%、鉄粉末を0.6質量%の配合割合で含むように準備したこと、熱間圧延工程において合計の圧延加工率が90%になるまで圧延加工を行ったことと、熱間圧延工程後の熱処理工程において熱処理温度を1300、熱処理時間を3時間にしたこと以外は、実施例1と同様にして、厚みが0.5 mmの平板状のタングステン焼結合金を作製した。なお、実施例1と同様にして、歪導入工程後の熱処理後の平板状のタングステン焼結合金の断面を光学顕微鏡で観察したところ、タングステン結晶粒の平均粒径は10 μm程度であった。また、実施例1と同様にして、最終製造物としての平板状のタングステン焼結合金の断面を光学顕微鏡で観察したところ、タングステン結晶粒の平均粒径は26 μm程度であった。

40

【0108】

(実施例24)

原料準備工程において平均粒径が1 μmのニッケル粉末を用い、鉄粉末の代わりにコバルト粉末を用いたことと、熱間圧延工程後の熱処理工程において熱処理温度を1300

50

、熱処理時間を5時間にしたこと以外は、実施例1と同様にして、厚みが1.0mmの平板状のタングステン焼結合金を作製した。なお、実施例1と同様にして、歪導入工程後の熱処理後の平板状のタングステン焼結合金の断面を光学顕微鏡で観察したところ、タングステン結晶粒の平均粒径は11 $\mu\text{m}$ 程度であった。また、実施例1と同様にして、最終製造物としての平板状のタングステン焼結合金の断面を光学顕微鏡で観察したところ、タングステン結晶粒の平均粒径は28 $\mu\text{m}$ 程度であった。

【0109】

(実施例25)

原料準備工程において平均粒径が5 $\mu\text{m}$ のニッケル粉末を用い、鉄粉末の代わりにコバルト粉末を用いたことと、熱間圧延工程後の熱処理工程において熱処理温度を1300、熱処理時間を5時間にしたこと以外は、実施例1と同様にして、厚みが1.0mmの平板状のタングステン焼結合金を作製した。なお、実施例1と同様にして、歪導入工程後の熱処理後の平板状のタングステン焼結合金の断面を光学顕微鏡で観察したところ、タングステン結晶粒の平均粒径は10 $\mu\text{m}$ 程度であった。また、実施例1と同様にして、最終製造物としての平板状のタングステン焼結合金の断面を光学顕微鏡で観察したところ、タングステン結晶粒の平均粒径は30 $\mu\text{m}$ 程度であった。

10

【0110】

(実施例26)

原料準備工程において平均粒径が10 $\mu\text{m}$ のニッケル粉末を用い、鉄粉末の代わりにコバルト粉末を用いたことと、熱間圧延工程後の熱処理工程において熱処理温度を1300、熱処理時間を5時間にしたこと以外は、実施例1と同様にして、厚みが1.0mmの平板状のタングステン焼結合金を作製した。なお、実施例1と同様にして、歪導入工程後の熱処理後の平板状のタングステン焼結合金の断面を光学顕微鏡で観察したところ、タングステン結晶粒の平均粒径は10 $\mu\text{m}$ 程度であった。また、実施例1と同様にして、最終製造物としての平板状のタングステン焼結合金の断面を光学顕微鏡で観察したところ、タングステン結晶粒の平均粒径は27 $\mu\text{m}$ 程度であった。

20

【0111】

(実施例27)

原料準備工程において平均粒径が1 $\mu\text{m}$ の鉄粉末を用いたことと、歪導入工程において厚み方向に50%の変形率で変形させることによってタングステン焼結合金に歪みを導入したことと、熱間圧延工程において合計の圧延加工率が60%になるまで圧延加工を行ったこと以外は、実施例1と同様にして、厚みが1.0mmの平板状のタングステン焼結合金を作製した。なお、実施例1と同様にして、歪導入工程後の熱処理後の平板状のタングステン焼結合金の断面を光学顕微鏡で観察したところ、タングステン結晶粒の平均粒径は5 $\mu\text{m}$ 程度であった。また、実施例1と同様にして、最終製造物としての平板状のタングステン焼結合金の断面を光学顕微鏡で観察したところ、タングステン結晶粒の平均粒径は32 $\mu\text{m}$ 程度であった。

30

【0112】

(実施例28)

原料準備工程において平均粒径が5 $\mu\text{m}$ の鉄粉末を用いたことと、歪導入工程において厚み方向に50%の変形率で変形させることによってタングステン焼結合金に歪みを導入したことと、熱間圧延工程において合計の圧延加工率が60%になるまで圧延加工を行ったこと以外は、実施例1と同様にして、厚みが1.0mmの平板状のタングステン焼結合金を作製した。なお、実施例1と同様にして、歪導入工程後の熱処理後の平板状のタングステン焼結合金の断面を光学顕微鏡で観察したところ、タングステン結晶粒の平均粒径は5 $\mu\text{m}$ 程度であった。また、実施例1と同様にして、最終製造物としての平板状のタングステン焼結合金の断面を光学顕微鏡で観察したところ、タングステン結晶粒の平均粒径は35 $\mu\text{m}$ 程度であった。

40

【0113】

(実施例29)

50

原料準備工程において平均粒径が10 $\mu$ mの鉄粉末を用いたことと、歪導入工程において厚み方向に50%の変形率で変形させることによってタングステン焼結合金に歪みを導入したことと、熱間圧延工程において合計の圧延加工率が60%になるまで圧延加工を行ったこと以外は、実施例1と同様にして、厚みが1.0mmの平板状のタングステン焼結合金を作製した。なお、実施例1と同様にして、歪導入工程後の熱処理後の平板状のタングステン焼結合金の断面を光学顕微鏡で観察したところ、タングステン結晶粒の平均粒径は5 $\mu$ m程度であった。また、実施例1と同様にして、最終製造物としての平板状のタングステン焼結合金の断面を光学顕微鏡で観察したところ、タングステン結晶粒の平均粒径は33 $\mu$ m程度であった。

【0114】

(比較例1)

上記の(1)~(4)の工程を行うことによって作製された従来のタングステン焼結合金を、研削と研磨により、厚みが1mmになるまで加工した。

【0115】

(比較例2)

上記の(1)~(4)の工程を行うことによって作製された従来のタングステン焼結合金に対して、(5)(6)の工程を行わずに、焼結直後に圧延加工率が60%になるまで(厚みが2mmになるまで)(7)の熱間圧延工程を行った。その後、圧延加工されたタングステン焼結合金を、研削と研磨により、厚みが1mmになるまで加工した。

【0116】

以上のようにして得られた平板状のタングステン焼結合金の断面を観察した光学顕微鏡写真を図4に示す。

【0117】

(比較例3)

熱間圧延工程後の熱処理工程において熱処理温度を1200にしたこと以外は、実施例1と同様にして、厚みが1.0mmの平板状のタングステン焼結合金を作製した。なお、実施例1と同様にして、最終製造物としての平板状のタングステン焼結合金の断面を光学顕微鏡で観察したところ、タングステン結晶粒の平均粒径は18 $\mu$ m程度であった。

【0118】

(比較例4)

熱間圧延工程後の熱処理工程において熱処理温度を1600にしたこと以外は、実施例1と同様にして、厚みが1.0mmの平板状のタングステン焼結合金を作製することを試みたが、平板状のタングステン焼結合金が溶融した。

【0119】

(比較例5)

熱間圧延工程後の熱処理工程において熱処理時間を6分間にしたこと以外は、実施例1と同様にして、厚みが1.0mmの平板状のタングステン焼結合金を作製した。なお、実施例1と同様にして、最終製造物としての平板状のタングステン焼結合金の断面を光学顕微鏡で観察したところ、タングステン結晶粒の平均粒径は17 $\mu$ m程度であった。

【0120】

(比較例6)

熱間圧延工程後の熱処理工程において熱処理時間を6時間にしたこと以外は、実施例1と同様にして、厚みが1.0mmの平板状のタングステン焼結合金を作製した。なお、実施例1と同様にして、最終製造物としての平板状のタングステン焼結合金の断面を光学顕微鏡で観察したところ、タングステン結晶粒の平均粒径は64 $\mu$ m程度であった。

【0121】

(比較例7)

歪導入工程において厚み方向に17%の変形率で変形させることによってタングステン焼結合金に歪みを導入したことと、熱間圧延工程後の熱処理工程において熱処理温度を1500にしたこと以外は、実施例1と同様にして、平板状のタングステン焼結合金を作

10

20

30

40

50

製することを試みたが、熱間圧延工程後に割れが発生した。なお、実施例 1 と同様にして、歪導入工程後の熱処理後の平板状のタングステン焼結合金の断面を光学顕微鏡で観察したところ、タングステン結晶粒の平均粒径は 24.3 μm 程度であった。

【0122】

(比較例 8)

歪導入工程において厚み方向に 60% の変形率で変形させることによってタングステン焼結合金に歪みを導入したことと、熱間圧延工程後の熱処理工程において熱処理温度を 1500 にしたこと以外は、実施例 1 と同様にして、平板状のタングステン焼結合金を作製することを試みたが、歪導入工程において割れが発生した。

【0123】

(比較例 9)

熱間圧延工程において合計の圧延加工率が 50% になるまで圧延加工を行ったこと以外は、実施例 1 と同様にして、厚みが 2.5 mm の平板状のタングステン焼結合金を作製した。なお、実施例 1 と同様にして、最終製造物としての平板状のタングステン焼結合金の断面を光学顕微鏡で観察したところ、タングステン結晶粒の平均粒径は 37 μm 程度であった。

【0124】

(比較例 10)

熱間圧延工程において合計の圧延加工率が 97% になるまで圧延加工を行ったこと以外は、実施例 1 と同様にして、平板状のタングステン焼結合金を作製することを試みたが、熱間圧延工程後に割れが発生した。

【0125】

(比較例 11)

焼結工程で得られた焼結体の厚みを 20 mm にしたことと、歪導入工程において厚み方向に 50% の変形率で変形させることによってタングステン焼結合金に歪みを導入したことと、熱間圧延工程において合計の圧延加工率が 95% になるまで圧延加工を行ったことと、熱間圧延工程後の熱処理工程において熱処理温度を 1200 にしたこと以外は、実施例 1 と同様にして、厚みが 0.5 mm の平板状のタングステン焼結合金を作製した。なお、実施例 1 と同様にして、歪導入工程後の熱処理後の平板状のタングステン焼結合金の断面を光学顕微鏡で観察したところ、タングステン結晶粒の平均粒径は 5 μm 程度であった。また、実施例 1 と同様にして、最終製造物としての平板状のタングステン焼結合金の断面を光学顕微鏡で観察したところ、タングステン結晶粒の平均粒径は 17 μm 程度であった。

【0126】

(比較例 12)

焼結工程で得られた焼結体の厚みを 20 mm にしたことと、歪導入工程において厚み方向に 50% の変形率で変形させることによってタングステン焼結合金に歪みを導入したことと、熱間圧延工程において合計の圧延加工率が 95% になるまで圧延加工を行ったことと、熱間圧延工程後の熱処理工程において熱処理温度を 1600 にしたこと以外は、実施例 1 と同様にして、厚みが 0.5 mm の平板状のタングステン焼結合金を作製することを試みたが、平板状のタングステン焼結合金が溶融した。なお、実施例 1 と同様にして、歪導入工程後の熱処理後の平板状のタングステン焼結合金の断面を光学顕微鏡で観察したところ、タングステン結晶粒の平均粒径は 5 μm 程度であった。

【0127】

(比較例 13)

上記の実施例 1 における (1) ~ (4) の工程を行うことによって作製された従来のタングステン焼結合金に対して、焼結直後に圧延加工率が 65% になるまで (7) の熱間圧延工程を行った場合には、タングステン焼結合金に割れが発生した。

【0128】

(タングステン結晶粒の平均厚みと平均長さの測定)

10

20

30

40

50

図5に示すように、実施例1～29と比較例1～6、9、11、12の中間製造物として得られた平板状のタングステン焼結合金1の平面100が延在する方向と直交する厚み $T_0$  (1mm)の方向に沿った第1の断面101と、平板状のタングステン焼結合金1の平面100が延在する方向と直交する厚み $T_0$ の方向に沿った断面であって第1の断面と直交する第2の断面102とを、走査型電子顕微鏡(SEM)で観察した。

#### 【0129】

具体的には、第1の断面101と第2の断面102のそれぞれにおいて、1000倍で任意の箇所(視野)の写真を撮影し、その箇所から平面100が延在する方向に沿って当該断面内で位置をずらした箇所(視野)の写真を撮影し、順次ずらして得られた7つの視野の写真を平面100が延在する方向に連結して、厚み $T$ が $70\mu\text{m}$ 、幅 $W$ が $500\mu\text{m}$ の断面部分の写真を得た。このようにして、第1の断面101から選択された一定の幅 $W$  ( $500\mu\text{m}$ )と一定の厚み $T$  ( $70\mu\text{m}$ )とからなる第1の断面部分と、第2の断面102から選択された一定の幅 $W$  ( $500\mu\text{m}$ )と一定の厚み $T$  ( $70\mu\text{m}$ )とからなる第2の断面部分との写真を得た。その断面部分の走査型電子顕微鏡(SEM)写真の一例(実施例1)を図6に示す。

10

#### 【0130】

上記の断面部分を模式的に図7に示す。図7に示すように、上記で得られた第1の断面部分101aと第2の断面部分102aの写真において、一定の幅 $W$  ( $500\mu\text{m}$ )の中心を通り、かつ、一定の厚み $T$  ( $70\mu\text{m}$ )の方向に延びる中心線200と交差する複数のタングステン結晶粒 $G1\sim G4$ の厚み $t$ と長さ $s$ とを測定した。これらの測定値の平均値を求めて、タングステン結晶粒の平均厚みと平均長さとした。また、タングステン結晶粒の平均厚みに対する平均長さの比率を算出した。

20

#### 【0131】

以上のようにして算出されたタングステン結晶粒の平均厚みと平均長さ、平均厚みに対する平均長さの比率を表1に示す。

#### 【0132】

(タングステン焼結合金の伸び率の測定)

実施例1～29と比較例1～3、5、6、9、11、12で最終製造物として得られた平板状のタングステン焼結合金から、図8に示すように厚み $T$ の引張試験片10を作製した。標点間距離は、中心線20を中心にして8mmとした。

30

#### 【0133】

作製された引張試験片10を、INSTRON社製、型番5867の引張試験機にセットして、大気雰囲気中にて20の試験温度で、 $300\text{mm}/\text{min}$ の引張速度で破断するまで引張試験を行った。破断するまでの試験片の標点間距離の増加率を伸び率とした。なお、実施例1で中間製造物として得られた平板状のタングステン焼結合金についても、上記と同様にして伸び率を測定した。

#### 【0134】

以上のようにして得られた伸び率の測定結果を表1に示す。なお、表1の「実施例1」において( )内の数値は、実施例1で中間製造物として得られた平板状のタングステン焼結合金の伸び率を示す。

40

#### 【0135】

(Ni-(Fe、Cu、Co)相の(111)面のX線回折強度比の測定)

実施例1～29と比較例1～3、5、6、9、11、12で最終製造物として得られた平板状のタングステン焼結合金から、厚みが0.5mmで $8\text{mm}\times 8\text{mm}$ の平面を有する試験片を作製した。

#### 【0136】

株式会社リガク製、型番SmartLab-2D-PILATUSのX線回折装置を用いて、作製された試験片の $8\text{mm}\times 8\text{mm}$ の平面にX線を照射して、平板面におけるNi-(Fe、Cu、Co)相の(111)面、(100)面、(110)面および(311)面のそれぞれのX線回折強度を測定した。X線回折条件は、使用X線: Cu K、励起条件: 45kV、

50

200 mA、コリメーター：0.8 mm、測定法：2 法とした。測定面としての8 mm × 8 mmの平面を機械研磨処理した後、アルカリ電解研磨処理をした。

【0137】

得られた各面のX線回折強度の値から、(111)面のX線回折強度比(ここで、(111)面、(100)面、(110)面および(311)面のそれぞれのX線回折強度を $I(111)$ 、 $I(100)$ 、 $I(110)$ 、 $I(311)$ とすると、(111)面のX線回折強度比は $[I(111) / \{I(111) + I(100) + I(110) + I(311)\}]$ の値である)を算出した。

【0138】

以上のようにして得られたNi-(Fe、Cu、Co)相の(111)面のX線回折強度比の測定結果を表1に示す。

【0139】

【表1】

試料番号	タンゲステン結晶粒(中間製造物)			伸び率 [%]	(111)面 X線回折 強度比
	平均厚み [μ m]	平均長さ [μ m]	比率 (平均長さ/平均厚み)		
実施例 1	5.38	97.42	18.11	27.7(1.0)	0.75
実施例 2	5.38	97.42	18.11	21.1	0.73
実施例 3	5.38	97.42	18.11	29.7	0.69
実施例 4	5.38	97.42	18.11	22.9	0.77
実施例 5	5.38	97.42	18.11	27.5	0.74
実施例 6	5.38	97.42	18.11	23.6	0.71
実施例 7	5.81	108.97	18.76	28.6	0.76
実施例 8	4.23	94.63	22.37	29.2	0.79
実施例 9	3.77	85.71	22.73	29.1	0.79
実施例10	5.88	54.78	9.32	22.3	0.70
実施例11	5.49	68.23	12.43	26.4	0.72
実施例12	4.02	97.46	24.24	32.7	0.75
実施例13	2.85	183.78	64.48	38.7	0.78
実施例14	2.33	227.85	97.79	41.5	0.84
実施例15	2.02	249.24	123.39	22.7	0.89
実施例16	2.02	249.24	123.39	44.3	0.88
実施例17	2.02	249.24	123.39	32.1	0.76
実施例18	9.69	90.50	9.34	20.5	0.68
実施例19	6.34	98.45	15.53	26.6	0.71
実施例20	3.01	185.47	61.62	32.4	0.76
実施例21	4.72	99.72	21.13	23.9	0.78
実施例22	4.98	102.89	20.66	24.5	0.78
実施例23	5.37	93.58	17.43	23.7	0.73
実施例24	5.42	98.25	18.13	24.5	0.76
実施例25	5.32	99.62	18.73	25.1	0.78
実施例26	5.47	96.31	17.61	24.1	0.74
実施例27	2.89	30.87	10.68	23.9	0.68
実施例28	2.94	31.78	10.81	22.7	0.71
比較例29	2.93	30.94	10.56	23.7	0.70
比較例 1	-	-	-	18.4	0.57
比較例 2	14.00	62.00	4.43	0.9	0.60
比較例 3	5.38	97.42	18.11	14.5	0.71
比較例 4	5.38	97.42	18.11	-	-
比較例 5	5.38	97.42	18.11	7.7	0.81
比較例 6	5.38	97.42	18.11	17.2	0.63
比較例 9	6.22	25.71	4.13	18.7	0.63
比較例11	2.02	249.24	123.39	13.7	0.91
比較例12	2.02	249.24	123.39	-	-

10

20

30

40

50

## 【 0 1 4 0 】

表 1 から、本発明の実施例の試料は高い伸び率を示すことがわかる。

## 【 0 1 4 1 】

また、本発明の実施例の試料では、Ni - (Fe、Cu、Co) 相の (111) 面の X 線回折強度比が 0.68 以上 0.9 以下の値を示すことがわかる。

## 【 0 1 4 2 】

今回開示された実施の形態と実施例はすべての点で例示であって制限的なものではないと考慮されるべきである。本発明の範囲は以上の実施の形態と実施例ではなく、請求の範囲によって示され、請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての修正と変形を含むものであることが意図される。

10

## 【 産業上の利用可能性 】

## 【 0 1 4 3 】

本発明のタングステン焼結合金は、放射線医療機器、原子炉関連機器等における放射線遮蔽材料に用いられる。

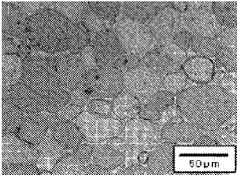
## 【 符号の説明 】

## 【 0 1 4 4 】

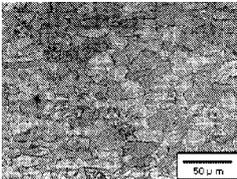
1 : タングステン焼結合金、100 : 平面、101 : 第 1 の断面、101 a : 第 1 の断面部分、102 : 第 2 の断面、102 a : 第 2 の断面部分、200 : 中心線、G1 ~ G4 : タングステン結晶粒、T, T<sub>0</sub> : 厚み、W : 幅、t : 厚み、s : 長さ。

20

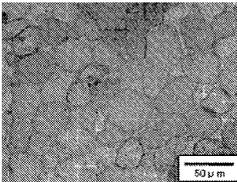
【 図 1 】



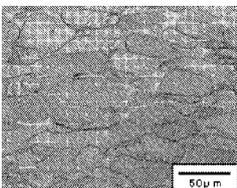
【 図 2 】



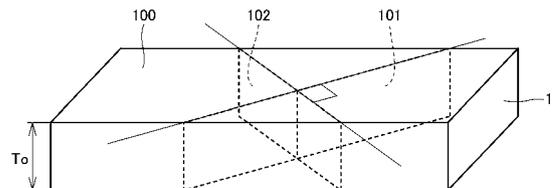
【 図 3 】



【 図 4 】



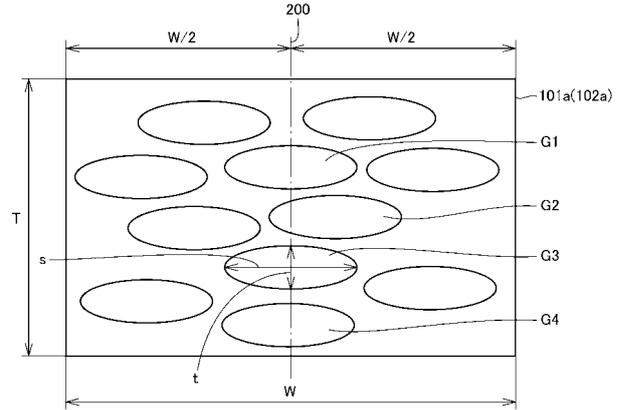
【 図 5 】



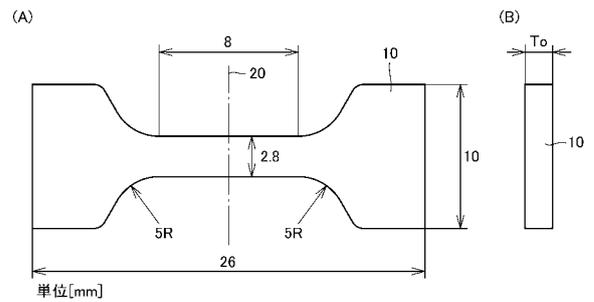
【 図 6 】



【 図 7 】



【 図 8 】



【 手続補正書 】

【 提出日 】平成25年7月29日(2013.7.29)

【 手続補正 1 】

【 補正対象書類名 】特許請求の範囲

【 補正対象項目名 】全文

【 補正方法 】変更

【 補正の内容 】

【 特許請求の範囲 】

【 請求項 1 】

タンゲステンを 8.5 質量%以上 9.8 質量%以下、ニッケルを 1.4 質量%以上 1.1 質量%以下、鉄、銅およびコバルトからなる群より選ばれた少なくとも 1 種を 0.6 質量%以上 6 質量%以下、含む平板状のタンゲステン焼結合金であって、

当該平板状のタンゲステン焼結合金の平面方向の伸び率が 20%以上であり、

当該平板状のタンゲステン焼結合金の平板面における Ni - (Fe、Cu、Co) 相の (111) 面の X 線回折強度比(ここで、(111) 面、(100) 面、(110) 面および (311) 面のそれぞれの X 線回折強度を  $I(111)$ 、 $I(100)$ 、 $I(110)$ 、 $I(311)$  とすると、(111) 面の X 線回折強度比は  $[I(111) / \{I(111) + I(100) + I(110) + I(311)\}]$  の値である)が 0.68 以上 0.9 以下である、タンゲステン焼結合金。

【 請求項 2 】

当該平板状のタンゲステン焼結合金の厚みが 1.5 mm 以下である、請求項 1 に記載のタンゲステン焼結合金。

## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/080565

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> C22C27/04(2006.01)i, B22F3/24(2006.01)i, C22C1/04(2006.01)i, C22F1/18(2006.01)i, C22F1/00(2006.01)n		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C22C27/04, B22F3/24, C22C1/04, C22F1/18, C22F1/00		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2013 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2013 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2013		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 52-37503 A (The United States of America), 23 March 1977 (23.03.1977), claims; page 3, upper left column, lines 1 to 2; page 4, upper left column, line 2 to lower left column, line 17; page 4, lower right column, line 12 to page 6, lower left column, line 5; table 2 & US 3979234 A & GB 1529899 A & DE 2641997 A & FR 2324748 A & CA 1065653 A	1-3
X	JP 10-219414 A (The Japan Steel Works, Ltd.), 18 August 1998 (18.08.1998), claims 1 to 3; paragraphs [0002], [0007], [0008], [0013]; table 1, No.1 to 3, 5, 7, 8 (Family: none)	1-3
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents:		
"A"	document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E"	earlier application or patent but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	
Date of the actual completion of the international search 08 January, 2013 (08.01.13)		Date of mailing of the international search report 15 January, 2013 (15.01.13)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/080565

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 01-142048 A (Cime Bocuze), 02 June 1989 (02.06.1989), claims; page 2, upper left column, line 10 to lower right column, line 3; page 3, upper left column, lines 3 to 16; page 4, lower left column; tables, cycles 2 to 4 & US 4938799 A & US 4960563 A & EP 313484 A1 & FR 2622209 A & BR 8805467 A & IN 171726 A & KR 10-1995-0008693 B & CN 1033651 A & DK 587288 A0	1-3
X	JP 03-226541 A (Mitsubishi Materials Corp.), 07 October 1991 (07.10.1991), claims; page 3, upper right column, line 13 to page 4, right column, line 13; table 1, kind types 6 to 9 (Family: none)	1-3
X	JP 06-316706 A (The Japan Steel Works, Ltd.), 15 November 1994 (15.11.1994), claims 1, 2; paragraphs [0002], [0009] to [0013]; table 1 (Family: none)	1-3
X	JP 06-192804 A (Poongsan Corp.), 12 July 1994 (12.07.1994), claims 1 to 7; paragraph [0004]; tables 1 to 4 & US 5294269 A & KR 10-1995-0005290 B1	1-3
X	JP 04-36428 A (Nippon Yakin Kogyo Co., Ltd.), 06 February 1992 (06.02.1992), claims; table 1 (Family: none)	1-3
X	JP 04-36436 A (Nippon Yakin Kogyo Co., Ltd.), 06 February 1992 (06.02.1992), claims; table 1 (Family: none)	1-3
X	JP 04-36437 A (Nippon Yakin Kogyo Co., Ltd.), 06 February 1992 (06.02.1992), claims; table 1 (Family: none)	1-3
X	JP 04-2736 A (The Japan Steel Works, Ltd.), 07 January 1992 (07.01.1992), claims; fig. 2, 4 (Family: none)	1-3
X	JP 03-173738 A (Nippon Yakin Kogyo Co., Ltd.), 29 July 1991 (29.07.1991), claims; table 1 (Family: none)	1-3

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/080565

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 03-173727 A (Nippon Yakin Kogyo Co., Ltd.), 29 July 1991 (29.07.1991), claims; table 1 (Family: none)	1-3
X	JP 02-122026 A (Nippon Yakin Kogyo Co., Ltd.), 09 May 1990 (09.05.1990), claims; table 1; fig. 2 (Family: none)	1-3
X	JP 02-122048 A (Nippon Yakin Kogyo Co., Ltd.), 09 May 1990 (09.05.1990), claims; table 1 (Family: none)	1-3
X	JP 05-263163 A (The Japan Steel Works, Ltd.), 12 October 1993 (12.10.1993), claims 1 to 3; paragraph [0008]; table 1 (Family: none)	1-3
A	JP 2002-30372 A (Allied Material Corp.), 31 January 2002 (31.01.2002), claims 1 to 5; paragraphs [0002] to [0007], [0029], [0030]; table 1 (Family: none)	1-3
A	JP 2005-163112 A (Nippon Paint Co., Ltd.), 23 June 2005 (23.06.2005), claims 1 to 9; paragraphs [0003] to [0005] (Family: none)	1-3

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2012/080565									
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C22C27/04(2006.01)i, B22F3/24(2006.01)i, C22C1/04(2006.01)i, C22F1/18(2006.01)i, C22F1/00(2006.01)n											
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C22C27/04, B22F3/24, C22C1/04, C22F1/18, C22F1/00											
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0" style="width: 100%;"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2013年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2013年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2013年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2013年	日本国実用新案登録公報	1996-2013年	日本国登録実用新案公報	1994-2013年
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2013年										
日本国実用新案登録公報	1996-2013年										
日本国登録実用新案公報	1994-2013年										
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)											
C. 関連すると認められる文献											
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号									
X	JP 52-37503 A (アメリカ合衆国) 1977.03.23, 特許請求の範囲, 第3ページ左上欄第1-2行, 第4ページ左上欄第2行-左下欄第17行, 第4ページ右下欄第12行-第6ページ左下欄第5行, 第2表 & US 3979234 A & GB 1529899 A & DE 2641997 A & FR 2324748 A & CA 1065653 A	1-3									
X	JP 10-219414 A (株式会社日本製鋼所) 1998.08.18, 請求項1-3, 【0002】, 【0007】, 【0008】, 【0013】, 表1のNo.1-3, 5, 7, 8 (ファミリーなし)	1-3									
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。		<input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。									
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献									
国際調査を完了した日 08.01.2013		国際調査報告の発送日 15.01.2013									
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 河口 展明 電話番号 03-3581-1101 内線 3435	4K 3770								

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2012/080565
C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 01-142048 A (シム・ボキユズ) 1989.06.02, 特許請求の範囲, 第2ページ左上欄第10行-右下欄第3行, 第3ページ左上欄第3-16行, 第4ページ左下欄表のサイクル2-4 & US 4938799 A & US 4960563 A & EP 313484 A1 & FR 2622209 A & BR 8805467 A & IN 171726 A & KR 10-1995-0008693 B & CN 1033651 A & DK 587288 A0	1-3
X	JP 03-226541 A (三菱マテリアル株式会社) 1991.10.07, 特許請求の範囲, 第3ページ右上欄第13行-第4ページ右欄第13行, 第1表の種別6-9 (ファミリーなし)	1-3
X	JP 06-316706 A (株式会社日本製鋼所) 1994.11.15, 請求項1, 2, 【0002】, 【0009】 - 【0013】, 表1 (ファミリーなし)	1-3
X	JP 06-192804 A (株式会社豊山) 1994.07.12, 請求項1-7, 【0004】, 表1-4 & US 5294269 A & KR 10-1995-0005290 B1	1-3
X	JP 04-36428 A (日本冶金工業株式会社) 1992.02.06, 特許請求の範囲, 表-1 (ファミリーなし)	1-3
X	JP 04-36436 A (日本冶金工業株式会社) 1992.02.06, 特許請求の範囲, 表-1 (ファミリーなし)	1-3
X	JP 04-36437 A (日本冶金工業株式会社) 1992.02.06, 特許請求の範囲, 表-1 (ファミリーなし)	1-3
X	JP 04-2736 A (株式会社日本製鋼所) 1992.01.07, 特許請求の範囲, 第2図, 第4図 (ファミリーなし)	1-3
X	JP 03-173738 A (日本冶金工業株式会社) 1991.07.29, 特許請求の範囲, 第1表 (ファミリーなし)	1-3
X	JP 03-173727 A (日本冶金工業株式会社) 1991.07.29, 特許請求の範囲, 第1表 (ファミリーなし)	1-3
X	JP 02-122026 A (日本冶金工業株式会社) 1990.05.09, 特許請求の範囲, 第1表, 第2図 (ファミリーなし)	1-3
X	JP 02-122048 A (日本冶金工業株式会社) 1990.05.09, 特許請求の範囲, 第1表 (ファミリーなし)	1-3

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP2012/080565

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 05-263163 A (株式会社日本製鋼所) 1993. 10. 12, 請求項 1-3, 【0008】, 表 1 (ファミリーなし)	1-3
A	JP 2002-30372 A (株式会社アライドマテリアル) 2002. 01. 31, 請求項 1-5, 【0002】 - 【0007】, 【0029】, 【0030】, 表 1 (ファミリーなし)	1-3
A	JP 2005-163112 A (日本ペイント株式会社) 2005. 06. 23, 請求項 1-9, 【0003】 - 【0005】 (ファミリーなし)	1-3

## フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
	C 2 2 F 1/00	6 0 6
	C 2 2 F 1/00	6 2 3
	C 2 2 F 1/00	6 2 8
	C 2 2 F 1/00	6 3 0 K
	C 2 2 F 1/00	6 4 1 C
	C 2 2 F 1/00	6 7 5
	C 2 2 F 1/00	6 8 3
	C 2 2 F 1/00	6 8 7
	C 2 2 F 1/00	6 9 1 B
	C 2 2 F 1/00	6 9 1 C
	C 2 2 F 1/00	6 9 4 A
	C 2 2 F 1/00	6 9 4 B
	C 2 2 F 1/00	6 8 4 C
	C 2 2 F 1/00	6 8 5 Z
	C 2 2 F 1/00	6 8 6 A

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, T M), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, R S, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, H U, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI , NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC

(72) 発明者 梅本 智史  
兵庫県伊丹市昆陽北一丁目 1 番 1 号 株式会社アライドテック内

(72) 発明者 角倉 孝典  
富山県富山市岩瀬古志町 2 番地 株式会社アライドマテリアル内

(72) 発明者 瀧田 朋広  
富山県富山市岩瀬古志町 2 番地 株式会社アライドマテリアル内

(72) 発明者 榊原 一永  
富山県富山市岩瀬古志町 2 番地 株式会社アライドテック内

F ターム (参考) 4K018 AA20 AC01 BA02 BA04 BA09 BA13 BB04 BC12 BD10 CA02  
CA11 CA23 DA11 DA32 DA33 EA13 EA44 EA52 FA09 HA08  
KA28 KA70

(注) この公表は、国際事務局 (W I P O) により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願 (日本語実用新案登録出願) の国際公開の効果は、特許法第 1 8 4 条の 1 0 第 1 項 (実用新案法第 4 8 条の 1 3 第 2 項) により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。