

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2019-157217

(P2019-157217A)

(43) 公開日 令和1年9月19日(2019.9.19)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
B 2 2 F 1/00 (2006.01)	B 2 2 F 1/00 V	4 K O 1 8
B 2 2 F 3/105 (2006.01)	B 2 2 F 3/105	
B 2 2 F 3/16 (2006.01)	B 2 2 F 3/16	
B 2 2 F 3/02 (2006.01)	B 2 2 F 1/00 M	
C O 4 B 35/622 (2006.01)	B 2 2 F 3/02 M	
審査請求 有 請求項の数 4 O L (全 13 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2018-46456 (P2018-46456)
 (22) 出願日 平成30年3月14日 (2018.3.14)

(71) 出願人 518087915
 株式会社 E x O n e
 神奈川県小田原市羽根尾 1 6 1 - 5
 (71) 出願人 591163960
 大阪冶金興業株式会社
 大阪府大阪市東淀川区瑞光 4 丁目 4 番 2 8 号
 (71) 出願人 518089159
 株式会社 ナノシーズ
 愛知県名古屋市守山区下志段味穴ケ洞 2 2 7 1 - 1 2 9
 (74) 代理人 100096884
 弁理士 末成 幹生

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 バインダジェット法に用いる積層造形用粉末材料

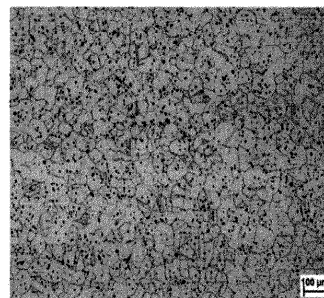
(57) 【要約】

【課題】 微細ながら積層する際の流動性が向上して動的特性が大幅に改善したバインダジェット法に用いる積層造形用粉末材料を提供する。

【解決手段】 バインダジェット法に用いる積層造形用粉末材料であって、金属粉末またはセラミックス粉末からなる平均粒径が 2 ~ 2 5 μ m の主原料粉末中に、一次粒子径が 7 ~ 4 0 n m である S i O 2 粉末等の流動化剤が 0 . 0 1 ~ 0 . 1 5 w t % の割合で添加された微細粉末である。

【選択図】 図 3

図面代用写真



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

金属粉末またはセラミックス粉末からなる平均粒径が $2 \sim 25 \mu\text{m}$ の主原料粉末中に、一次粒子径が $7 \sim 40 \text{nm}$ の流動化剤が $0.01 \sim 0.15 \text{wt}\%$ の割合で添加されていることを特徴とするバインダジェット法に用いる積層造形用粉末材料。

【請求項 2】

前記流動化剤は、 SiO_2 粉末、 TiO 粉末、 Al_2O_3 粉末のうちの一つ、または二種以上の混合粉末であることを特徴とする請求項 1 に記載のバインダジェット法に用いる積層造形用粉末材料。

【請求項 3】

応力伝達率が 70% 以上、圧縮率が 20% 以下、粉体動摩擦角が 32° 以下であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のバインダジェット法に用いる積層造形用粉末材料。

【請求項 4】

前記主原料粉末は、ステンレス、高速度鋼、ニッケル基耐熱鋼、低炭素鋼、アルミナ、炭化ケイ素のうち少なくとも一種であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のバインダジェット法に用いる積層造形用粉末材料。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、三次元物体成形用の積層造形用粉末材料に係り、特にバインダジェット法に用いる粉末材料において微細な粒度ながら積層が容易となる微細粉末材料に関する。

【背景技術】

【0002】

積層造形法による三次元物体の成形法として、原料粉末（金属粉や合金粉、あるいはセラミックス粉）をパウダーベッド上に積層しながら、一層を積層するごとにレーザービームや電子ビームをその一層の原料粉末に選択的に照射して直接焼結することを繰り返して、焼結部分を結合させ目的の三次元形状として得る選択焼結法が開発されている。しかしこの選択焼結法は、設備コストが高いことや限定された粒度範囲の粉末の使用が必須のためそれに伴う原料粉末の価格が高いことなどが原因で、普及が進んでいないのが現状である。そこで選択焼結法に代わり安価に実施可能な積層造形法として、バインダジェット法による焼結体の製造方法が提案、開発され、実用化が図られてきている（特許文献 1、2 等参照）。

【0003】

バインダジェット法は、選択焼結法におけるレーザービームや電子ビームの照射に代えて、積層した原料粉末にバインダを選択的に印刷して原料粉末とバインダとの結合体を造形するもので、この後その結合体を焼結して三次元の焼結体を得る。このようなバインダジェット法は、選択焼結法と比べて簡便に焼結体を得られるとともに設備の点でコストを大幅に低減することができるという利点がある。また、原料粉末とバインダの結合体をパウダーベッド上に幾層にも重ねて造形することができるという効率的な点も、選択焼結法では得られない利点である。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特開 2005 - 120475 号公報

【特許文献 2】特開 2014 - 522331 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

原料粉末は、パウダーベッド上に均質な状態、すなわち密度が均一、かつ高密度で積層

10

20

30

40

50

されることが焼結体の品質向上の面から望ましい。そのためには、上記選択焼結法で使用されているような流動性等の動的特性に優れた粉末の使用が必要になる。そのような粉末は、粒径が $22 \sim 50 \mu\text{m}$ 、あるいは $50 \sim 120 \mu\text{m}$ といった粒度範囲の粉末である。この程度の粒度範囲の粉末は、流動性や充填性が高く、パウダーベッド上に均質、かつ高密度に積層することが可能である。しかし、粒度が粗いことから、後工程で焼結するバインダジェット法では使用しにくく、また、通常の工業的な粉末冶金における焼結工程において工業部品として必要な相対密度 95% 以上を確保することが困難であった。

【0006】

そこで、粒度が細かい原料粉末を均一な密度で積層することが求められた。しかし、粒度が細かいと付着性が高くなることから流動性が低くなって均質に積層しにくいという問題が生じ、このため、現状では流動性の高い上記のような粒度の粉末を使用せざるを得なかった。このような積層しやすい比較的粗い原料粉末を用いて上記のようにバインダジェット法により粉末を積層した三次元結合体を造形し、その焼結体を得ると、焼結密度は相対密度で 80% 前後と低密度であった。十分な機械的特性が得られる焼結体の相対密度は 95% 以上とされるため、このような低密度では機械的特性が不十分であり、工業用部品や機能部品としての用途をなさない。そこで、内部の空孔に銅を溶侵させれば密度を向上させることができるが、そのような焼結体は金属材料的な価値は低く、装飾品等に使用される程度できわめて用途が限定的であった。

【0007】

本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、微細ながら積層する際の流動性が向上して動的特性が大幅に改善し、これにより原料粉末の均質な積層状態を得ることができ、しかも安価かつ簡便に製造することができるバインダジェット法に用いる積層造形用粉末材料を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明の発明者は、工業的な焼結条件、例えば 1350 前後の焼結温度で初期の相対密度 95% 以上が得られ、空孔に銅などの溶侵の必要性が生じない微細な粉末を用いながら流動性が確保され、これによって通常の粉末冶金製品と同等の金属あるいはセラミックスからなる高品質な焼結体を得ることができる積層造形用粉末材料を鋭意検討したところ、含有率のほとんどを占める微細な主原料粉末中に、流動化剤として、ナノサイズである超微粒子の SiO_2 粉末（シリカ粉末）や TiO 粉末（チタニア粉末）、あるいは Al_2O_3 粉末（アルミナ粉末）のうちの一つ、または二種以上の混合粉末を、ある範囲の添加量で添加することにより、バインダジェット法において原料粉末をパウダーベッド上に積層する際の粉末の動的特性を大幅に改善すること、ならびに従来使用することができなかった微細粉末の均質な積層状態が得られることを見いだした。

【0009】

本発明は上記知見に基づいてなされたものであり、本発明の積層造形用粉末材料は、金属粉末またはセラミックス粉末からなる平均粒径が $2 \sim 25 \mu\text{m}$ の主原料粉末中に、一次粒子径が $7 \sim 40 \text{nm}$ の流動化剤が $0.01 \sim 0.15 \text{wt}\%$ の割合で添加されていることを特徴とする。

【0010】

本発明の主原料粉末としては、ステンレス、高速度鋼、ニッケル基耐熱鋼、低炭素鋼等の粉末冶金や金属射出成形法（MIM：Metal Injection Molding）等で使用されている粉末全般、またはアルミナや炭化ケイ素等のセラミック射出成形に使用されている粉末のうち少なくとも一種、または二種以上の混合粉末が挙げられる。この主原料粉末の平均粒径は、 $2 \mu\text{m}$ 未満では、微細粉末の均質な流動性と積層状態を得ることが困難である。一方、 $25 \mu\text{m}$ 超では、バインダジェット法で得た三次元の粉末成形体を通常の金属粉末の焼結温度で焼結した場合において、焼結密度が工業的に要求される 95% 以上を確保しにくい。したがって主原料粉末の平均粒径は $2 \sim 25 \mu\text{m}$ が適切であり、好ましくは $5 \sim 15 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $7 \sim 10 \mu\text{m}$ である。

【0011】

また、本発明の主原料粉末に添加する流動化剤は、 SiO_2 粉末、 TiO 粉末、 Al_2O_3 粉末のうち一種、または二種以上の混合粉末が好適に用いられる。これら流動化剤は、ナノサイズの超微粒子粉末であって、その一次粒子径は、7nm未満では、粒子の凝集が生じて主原料粉末との混合時に均質な分散状態が得られない。一方、40nm超では、製造する上で球状のナノ粒子が不規則化するため主原料粉末に対する潤滑効果（流動化効果）が低下する。したがって流動化剤の一次粒子径は7～40nmが適切であり、好ましくは7～30nm、さらに好ましくは10～20nmである。

【0012】

また、上記流動化剤の添加量は、0.01wt%未満では、流動性を改善させる効果がなく、適切な積層状態が得られない。一方、0.15wt%超では、積層時にホッパーからの適切な切り出しができず流体状となってホッパーから流失するおそれがある。ホッパーから流出すると適切な積層状態が得られず、成形そのものがなされない。したがって流動化剤の添加量は0.01～0.15wt%が適切であり、好ましくは0.02～0.07wt%、さらに好ましくは0.025～0.05wt%である。

【0013】

さらに本発明の積層造形用粉末材料は、応力伝達率が75%以上であることを特徴とする。

【発明の効果】

【0014】

本発明の積層造形用粉末材料によれば、微細ながら積層する際の流動性が向上して動的特性が大幅に改善し、これにより原料粉末の均質な積層状態を得ることができ、しかも安価かつ簡便に製造することができるといった効果を奏する。また、本発明の積層造形用粉末材料を用いてバインダジェット法により三次元成形体を造形し、その成形体を焼結して得られる焼結体は、緻密かつ均質な金属組織を有することにより十分な機械的特性を備えた高品質なものとなる。

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】本発明の一実施形態に係る三次元焼結体の成形方法の工程を模式的に示す図である。

【図2】図1に示すホッパーによる原料粉末の積層の状況を示す断面図である。

【図3】実施例1の焼結体の金属組織を示す顕微鏡写真である。

【図4】比較例1の焼結体の金属組織を示す顕微鏡写真である。

【図5】比較例2の焼結体の金属組織を示す顕微鏡写真である。

【発明を実施するための形態】

【0016】

以下、図面を参照して本発明の一実施形態を説明する。

図1は、バインダジェット法で三次元物体を積層造形し、造形した目的形状の結合体を焼結して焼結体を成形する方法の工程を模式的に示している。

【0017】

図1に示す焼結体の成形方法は、はじめに、図1(A)に示すように、所定の面積を有する水平にセットされたパウダーベッド11上に、ホッパー12から原料粉末Pを自然落下させつつ供給して敷き詰め、所定厚さの一層の原料粉末層PLを形成する。原料粉末層PLは、図2に示すように、ホッパー12と連動して移動するローラ13により表面が加圧されることで、平坦、かつ均一な厚さになるよう均される。一層の原料粉末層PLの厚さは例えば40～50 μm 程度とされるが、概ね100 μm 以下の範囲で適宜に設定される。

【0018】

次に、図1(B)に示すように、積層した原料粉末層PLに、インクジェットディスペンサ14からバインダBを選択的に噴出させる。バインダBの噴出を受けた部分の原料粉

末 P はバインダ B によって結合し硬化する。インクジェットディスペンサ 14 は、目的とする三次元の焼結体の形状に応じた三次元データに基づきコンピュータ制御されて、原料粉末層 P L 上を駆動させられる。

【 0 0 1 9 】

次に、選択的にバインダ B で結合させられた最初の原料粉末層 P L の上に、再びホッパー 12 から原料粉末 P を供給するとともにローラ 13 で平坦化し、二層目の原料粉末層 P L を積層する。次いで、二層目の原料粉末層 P L に、インクジェットディスペンサ 14 からバインダ B を選択的に噴出させ、原料粉末をバインダによって結合させる。このように、選択的にバインダ B による結合部分が形成された原料粉末層 P L 上に原料粉末 P を積層して次の原料粉末層 P L を形成し、次いでその原料粉末層 P L にバインダ B を選択的に噴出させるという工程を多数回繰り返して、多層の原料粉末層 P L の内部に、バインダ B と原料粉末 P との結合体 G を造形する（図 1（C）に示す）。一体の三次元結合体を造形するため、上下に隣接して重畳する原料粉末層 P L は少なくとも部分的にバインダ B の供給部分が重畳して互いに結合し、これにより上下に連続する結合体 G が造形される。

10

【 0 0 2 0 】

次に、図 1（D）に示すように、上記結合体 G を原料粉末層 P L の内部から取り出す。結合体 G を原料粉末層 P L の内部から取り出すには、結合体 G を囲んでおりバインダが印刷されておらず結合されていない積層された原料粉末 P を、例えば吸入ノズルを用いて吸入するなどの方法で除去することができる。バインダ B で結合されていない原料粉末 P の除去方法はこれに限られず適宜方法が選択される。次いで、取り出した結合体 G を所定の焼結条件で焼結し、焼結体を得る。

20

【 0 0 2 1 】

以上が本実施形態に係るバインダジェット法を用いた三次元形状の焼結体の成形方法である。続いて、上記原料粉末 P およびバインダ B について詳細を説明する。

【 0 0 2 2 】

[原料粉末]

原料粉末は、微細な主原料粉末中に、流動化剤として、超微粒子の SiO_2 粉末、 TiO 粉末、 Al_2O_3 粉末のうちの一つ、または二種以上の混合粉末を微量添加したものである。

【 0 0 2 3 】

・主原料粉末

主原料粉末としては、金属粉末またはセラミックス粉末が用いられる。金属粉末としては、ステンレス、高速度鋼、ニッケル基耐熱鋼、低炭素鋼等の粉末冶金や金属射出成形法（MIM：Metal Injection Molding）等で使用されている粉末全般が挙げられる。また、セラミックス粉末としては、アルミナや炭化ケイ素等が挙げられる。

30

【 0 0 2 4 】

主原料粉末の粒度は、平均粒径が $2 \sim 25 \mu m$ のものが用いられる。これは、 $2 \mu m$ 未満では、微細粉末の均質な流動性と積層状態を得ることが困難であり、 $25 \mu m$ 超では、バインダジェット法で得た三次元の粉末成形体を通常の金属粉末の焼結温度で焼結した場合において、焼結密度が工業的に要求される 95% 以上を確保しにくいという理由からである。この範囲中では、 $5 \sim 15 \mu m$ が好ましく、 $7 \sim 10 \mu m$ がさらに好ましい。例えば、 $2.2 \mu m$ と表記される平均粒径が $10 \mu m$ 程度の粉末、あるいは、 $1.5 \mu m$ と表記される平均粒径が $7.5 \mu m$ 程度の粉末が市販されており、これらが好適であって入手可能である。

40

【 0 0 2 5 】

・流動化剤

本発明の流動化剤の粒度は、一次粒子径が $7 \sim 40 nm$ のものが用いられる。これは、 $7 nm$ 未満では、粒子の凝集が生じて主原料粉末との混合時に均質な分散状態が得られず、 $40 nm$ 超では、製造する上で球状のナノ粒子が不規則化するため主原料粉末に対する潤滑効果が低下するという理由からである。この範囲中では、 $7 \sim 30 nm$ が好ましく、

50

10 ~ 20 nmがさらに好ましい。本発明の流動化剤としては、上記のようにSiO₂粉末、TiO₂粉末、Al₂O₃粉末のうち的一种、または二種以上の混合粉末が用いられ、これらはいずれのものも同等の効果を示す。

【0026】

流動化剤の上記主原料粉末に対する添加量は、0.01 ~ 0.15 wt%とされる。これは、0.01 wt%未満では、流動性を改善させる効果がなく、0.15 wt%超では、積層時にホッパーからの適切な切り出しができず流体状となってホッパーから流失し、適切な積層、ひいては成形が不可能になるおそれがあるからである。この範囲中では、0.02 ~ 0.07 wt%が好ましく、0.025 ~ 0.05 wt%がさらに好ましい。

【0027】

[バインダ]

バインダは、エチレングリコールを10 ~ 25%含む混合溶液や、エチレングリコールモノブチルエーテルを2.5 ~ 10%含む混合溶液等が用いられるが、これらに限定はされず、適宜なものが選択される。

【実施例】

【0028】

表1に示すように、平均粒径が10 μm (- 22 μm)のSUS316Lを主原料粉末とし、この主原料粉末中に一次粒子径が30 nmのシリカ粉末(AEROSIL(登録商標)RX300・日本アエロジル(株))を0.025 wt%および0.15 wt%添加した粉末を、それぞれ実施例1、2の原料粉末とした。これに対し、平均粒径が10 μm (- 22 μm)のSUS316Lの粉末のみを比較例1の原料粉末とし、平均粒径が35 μm (22 - 53 μm)のSUS316Lの粉末のみを比較例2の原料粉末とした。すなわち、比較例1は実施例1、2とSUS316Lの粒度は微細で同じであるがシリカ粉末の添加が無し、比較例2は実施例1、2よりもSUS316Lの粒度が大きくてシリカ粉末の添加が無し、というものである。

【0029】

【表1】

	主原料粉末・ SUS316L (平均粒径)	シリカ粉末の 含有量 (一次粒子径: 約30nm)	粉体動摩 擦角(°)	応力伝 達率 (%)	圧縮率 (%)	付着力F ₅₀ (nN)	焼結体 の 相対密 度(%)
実施例 1	10 μm	0.025wt%	31.6	83.3	16.1	188.9	95
実施例 2	10 μm	0.15wt%	29.8	75.0	17.8	62.8	95
比較例 1	10 μm	添加なし	33.6	69.2	25.1	738.9	-
比較例 2	35 μm	添加なし	30.5	77.4	8.2	-	80

【0030】

1. 流動性を評価する粉体動摩擦角、応力伝達率、圧縮率の測定

実施例1、2および比較例1、2の原料粉末を、JIS-Z8835に準拠する流動性評価装置(粉末層せん断力測定装置NS-S500型、ナノシーズ社製)を用い、粉体動摩擦角、応力伝達率、圧縮率を測定した。粉体動摩擦角はその数値が小さいほど流動性がよく、応力伝達率はその数値が大きいほど流動性がよく、圧縮率はその数値が小さいほど流動性がよい。これらの結果を表1に併記する。なお、実験条件として、実験用セルは内径30 mmのSUS製セルを用い、粉体層に負荷する垂直荷重は30 N、60 N、90 Nの3条件とした。応力伝達率は、30 Nの荷重試験で得られた数値を用いた。サンプル量は30 gとし、特別な前処理は行わず測定に供した。

【0031】

10

20

40

50

表 1 に示すように、比較例 1 の粉末は実施例 1、2 の粉末と比較して粉体動摩擦角が大きく流動性が悪い。これは、実施例 1、2 において、流動化剤の効果が得られ、圧密時の流動性が向上していることが考えられる。比較例 2 においては、実施例 1、2 および比較例 1 に比べて、粒子径が大きいために粉体動摩擦角が小さくなり、他の例に比較してよい流動性が得られている。

【 0 0 3 2 】

応力伝達率の評価において、実施例 1、2 の粉末は、比較例 1 の粉末と比較して応力伝達率が大きくなり流動性がよくなった。比較例 1 は、S U S 製セル壁面との摩擦力が大きく、加えた荷重の応力が伝達しにくい、すなわち流動性が低いことを示しているが、これに対し実施例 1、2 の粉末は高い応力伝達率を示し、流動化剤により流動性が改善したことを示している。

10

【 0 0 3 3 】

圧縮率の評価では、比較例 1 の粉末は実施例 1、2 の粉末と比較して圧縮率が大きく流動性が悪い。これは、実施例 1、2 において、同じく流動化剤の効果が得られ、測定を開始する前の（プレスする前の）自然充填状態において、比較例 1 よりも密度が高くなり、結果として圧縮率が小さな値が得られたと考えられる。つまり、自然充填時の流動性の向上が、流動化剤を添加することにより発現している。

【 0 0 3 4 】

また、シリカ粉末（流動化剤）は、最大の効果を得るためには適切な添加量が存在し、実施例 1 は実施例 2 よりも添加量が少ないにも関わらず、応力伝達率と圧縮率の評価では高い流動性を示している。比較例 2 は、シリカ粉末が添加されていないものの、主原料粉末の粒子径が大きいために流動性は高くなるが、シリカ粉末を 0 . 1 5 w t % 添加した実施例 2 と同程度となった。これらのことから、流動性の低い平均粒径が 1 0 μ m (- 2 2 μ m) の S U S 3 1 6 L の粉末にシリカ粉末の微粒子を適量添加することで、流動性が向上することが確かめられた。

20

【 0 0 3 5 】

2 . 付着力の測定

実施例 1、2 および比較例 1 の原料粉末について粒子の付着力の測定を行い、平均粒径が 1 0 μ m (- 2 2 μ m) の S U S 3 1 6 L の粉末に対する S i O ₂ 粉末の添加がいかに付着力を低減して流動性を高めるかを調べた。測定方法は、日立工機社製の遠心法付着力測定装置（C S 1 5 0 N X ）を用い、平均付着力 F 5 0 (n N) を算出した。その結果を表 1 に併記する。なお、当該装置による平均付着力の算出原理は次の通りである。

30

【 0 0 3 6 】

サンプル（粉末）を付着させた基板（S U S 3 0 4 製の鏡面基板）を高速遠心機にセットして所定回転数で遠心分離し、粒子の分離状態を記録する。この際、粒子に作用する分離力を粒子密度（ ρ ）、粒子径（ d ）、回転数、回転半径（ r ）から算出する。初期の粒子付着量に対して回転後の粒子残留率を画像解析により測定し、5 0 % の粒子が分離する分離力（この場合、分離力は付着力、または摩擦量と同等）を算出し、平均付着力 F 5 0 を算出する。粒子の残留率 R が 5 0 % となる回転角速度 ω を算出し、次式より平均付着力 F 5 0 を算出する。

40

$$F 5 0 = (\rho / 6) \cdot \omega^2 \cdot d^3 \cdot r \cdot 2$$

【 0 0 3 7 】

表 1 に示すように、実施例 1、2 は比較例 1 と比べそれぞれ粒子付着力がおよそ四分の一、十分の一以下であった。付着力は流動性の向上と密接に関係しており、S i O ₂ 粉末の添加が流動性を格段に向上させることが確かめられた。また、過剰な添加量により、付着力が低減し過ぎて、積層時にホッパーからの適切な切り出しができず流体状となってホッパーから流失し（フラッシュアウト）、適切な積層、ひいては成形が不可能になるおそれがある。これ以上の付着力の低下は逆に積層には不適切であり、適切な付着力が存在することも確認された。

【 0 0 3 8 】

50

3．焼結体の評価

実施例 1、2 および比較例 1、2 の原料粉末を用いて、図 1 で模式的に示したようなバインダジェット法により同様形状の三次元結合体を造形し、それら成形体を、真空焼結炉により真空中において 1350 : 2 時間加熱、という条件で焼結した。

【0039】

3 - 1．金属組織写真

実施例 1、2 および比較例 1、2 の焼結体につき、適宜に研磨して鏡面仕上げした後、腐食させて、金属組織を顕微鏡写真で撮影した。図 3 ~ 図 5 は、それぞれ実施例 1、比較例 1、2 の焼結体の金属組織写真である。

【0040】

3 - 2．相対密度

実施例 1、2 および比較例 2 の焼結体につき、相対密度をアルキメデス法によって調べた。その結果を表 1 に併記する。

【0041】

4．焼結体の評価

実施例 1、2 の原料粉末による焼結体は、相対密度が 95% と機械的特性として十分な値を示した。また、図 3 に示すように実施例 1 の金属組織は微細な結晶が均質な状態で緻密に分布しており、積層の痕跡や欠陥部分もみられない。なお、実施例 2 の焼結体も相対密度が実施例 1 と同様であって金属組織も同様に緻密であった。これは、原料粉末の積層工程においてホッパーから供給される原料粉末の流動性が良好で原料粉末が均質に積層されているためであり、粒度が細かいながら緻密かつ均質な金属組織を有する高品質な焼結体が得られている。

【0042】

一方、比較例 1 の焼結体は、図 4 に示すように原料粉末の積層状態は波状を呈して密度分布に偏りが生じており、不規則な組織となっている。これは、原料粉末が細かく、かつシリカ粉末が添加されていないため、積層時の流動性が低く、供給された状態で表面に凹凸が生じており、それをローラで均すことにより均一な密度分布が得られないことに起因する。比較例 1 のような焼結体は密度分布に偏りがあるため品質に劣り、工業用部品や機能部品としては不十分なものである。なお、このように品質的に不十分な比較例 1 については相対密度の測定は割愛した。

【0043】

比較例 2 の焼結体は原料粉末の粒度が粗いため積層時の流動性は良好で、図 5 に示すように結晶の分布も概ね均一ではあるが、大きな空孔が分散し、相対密度が 80% と低い。したがって十分な機械的特性が得られず、工業用部品や機能部品としての用途をなさない。

【0044】

5．コストについて

実施例 1、2 および比較例 1 に用いた平均粒径が 10 μm の SUS 316L の粉末のように、このレベルの微細な粉末材料は、比較例 2 の粒度が大きい粉末材料よりも需要が格段に多いため安価である。例えば普及している MIM (Metal Injection Molding) 用の粉末材料がそれに当たる。そしてこのような微細な粉末材料による成形体を焼結する際は、比較例 2 程度の比較的粒度の大きい粉末材料を用いた場合よりも低い温度で焼結することができ、よって設備にコストをかける必要がないか、あるいは少なく済む。これらのことから本発明によれば、工業用部品や機能部品となる焼結体を、バインダジェット法で簡便に、かつコストを抑えて製造することができる。

【産業上の利用可能性】

【0045】

本発明は、バインダジェット法により三次元の焼結体を成形する際に利用可能な技術である。

【符号の説明】

10

20

30

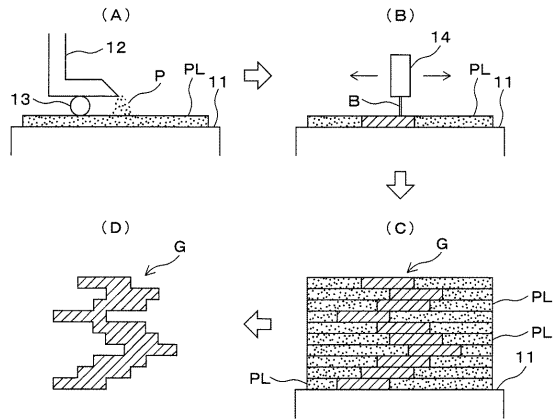
40

50

【 0 0 4 6 】

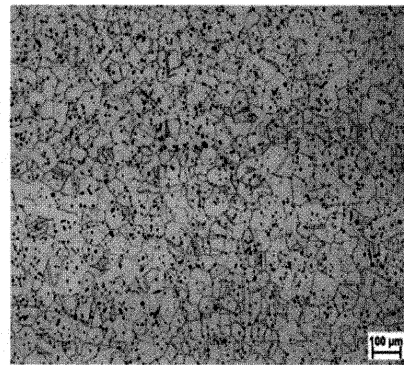
- 1 1 パウダーベッド
- 1 2 ホッパー
- 1 3 ローラ
- 1 4 インクジェットディスペンサ
- P 原料粉末
- PL 原料粉末層
- B バインダ
- G 結合体

【 図 1 】

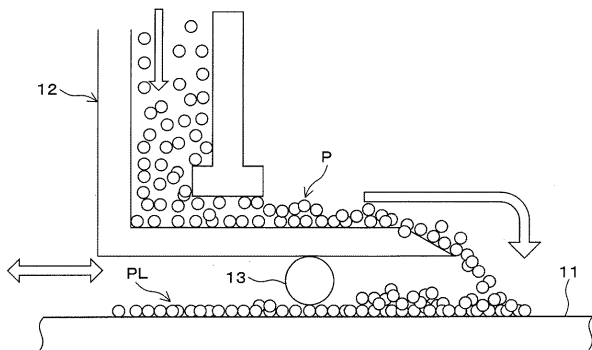


【 図 3 】

図面代用写真

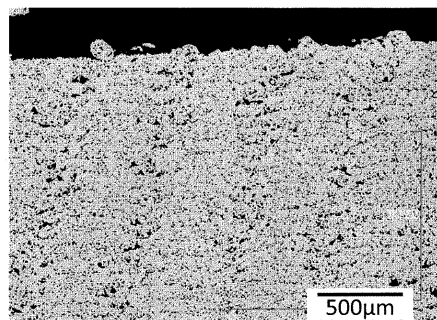


【 図 2 】

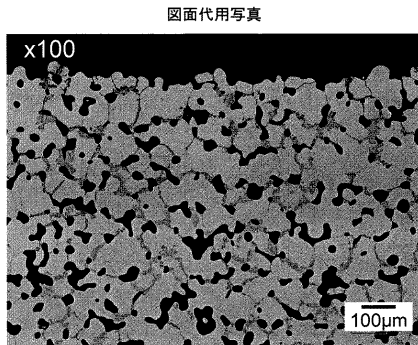


【 図 4 】

図面代用写真



【図 5】



【手続補正書】

【提出日】令和1年5月9日(2019.5.9)

【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】

パウダーベッド上にホッパーから横方向に吐出されながら自然落下されつつ供給され、その表面が加圧されて100 μm以下の厚さの一層の原料粉末層として繰り返し積層され、該一層の原料粉末層が形成されるごとに、該原料粉末層にバインダが供給されるバインダジェット法に用いる積層造形用粉末材料であって、

金属粉末またはセラミックス粉末からなる平均粒径が2 ~ 25 μmの主原料粉末中に、一次粒子径が7 ~ 40 nmの流動化剤が0.01 ~ 0.15 wt%の割合で添加されていることを特徴とするバインダジェット法に用いる積層造形用粉末材料。

【請求項 2】

前記流動化剤は、 SiO_2 粉末、 TiO_2 粉末、 Al_2O_3 粉末のうち的一种、または二種以上の混合粉末であることを特徴とする請求項1に記載のバインダジェット法に用いる積層造形用粉末材料。

【請求項 3】

応力伝達率が70%以上、圧縮率が20%以下、粉体動摩擦角が32°以下であることを特徴とする請求項1または2に記載のバインダジェット法に用いる積層造形用粉末材料

。

【請求項 4】

30

40

50

前記主原料粉末は、ステンレス、高速度鋼、ニッケル基耐熱鋼、低炭素鋼、アルミナ、炭化ケイ素のうち少なくとも一種であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のバインダジェット法に用いる積層造形用粉末材料。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0008

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0008】

本発明の発明者は、工業的な焼結条件、例えば 1350 前後の焼結温度で初期の相対密度 95% 以上が得られ、空孔に銅などの溶侵の必要性が生じない微細な粉末を用いながら流動性が確保され、これによって通常の粉末冶金製品と同等の金属あるいはセラミックスからなる高品質な焼結体を得ることができる積層造形用粉末材料を鋭意検討したところ、含有率のほとんどを占める微細な主原料粉末中に、流動化剤として、ナノサイズである超微粒子の SiO_2 粉末（シリカ粉末）や TiO_2 粉末（チタニア粉末）、あるいは Al_2O_3 粉末（アルミナ粉末）のうち一種、または二種以上の混合粉末を、ある範囲の添加量で添加することにより、バインダジェット法において原料粉末をパウダーベッド上に積層する際の粉末の動的特性を大幅に改善すること、ならびに従来使用することができなかった微細粉末の均質な積層状態が得られることを見いだした。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0009

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0009】

本発明は上記知見に基づいてなされたものであり、本発明の積層造形用粉末材料は、パウダーベッド上にホッパーから横方向に吐出されながら自然落下されつつ供給され、その表面が加圧されて 100 μm 以下の厚さの一層の原料粉末層として繰り返し積層され、該一層の原料粉末層が形成されるごとに、該原料粉末層にバインダが供給されるバインダジェット法に用いる積層造形用粉末材料であって、金属粉末またはセラミックス粉末からなる平均粒径が 2 ~ 25 μm の主原料粉末中に、一次粒子径が 7 ~ 40 nm の流動化剤が 0.01 ~ 0.15 wt% の割合で添加されていることを特徴とする。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0011】

また、本発明の主原料粉末に添加する流動化剤は、 SiO_2 粉末、 TiO_2 粉末、 Al_2O_3 粉末のうち一種、または二種以上の混合粉末が好適に用いられる。これら流動化剤は、ナノサイズの超微粒子粉末であって、その一次粒子径は、7 nm 未満では、粒子の凝集が生じて主原料粉末との混合時に均質な分散状態が得られない。一方、40 nm 超では、製造する上で球状のナノ粒子が不規則化するため主原料粉末に対する潤滑効果（流動化効果）が低下する。したがって流動化剤の一次粒子径は 7 ~ 40 nm が適切であり、好ましくは 7 ~ 30 nm、さらに好ましくは 10 ~ 20 nm である。

【手続補正 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0022

【補正方法】変更

【補正の内容】

【 0 0 2 2 】

[原料粉末]

原料粉末は、微細な主原料粉末中に、流動化剤として、超微粒子の SiO_2 粉末、 TiO_2 粉末、 Al_2O_3 粉末のうちの一つ、または二種以上の混合粉末を微量添加したものである。

【 手続補正 6 】

【 補正対象書類名 】 明細書

【 補正対象項目名 】 0 0 2 5

【 補正方法 】 変更

【 補正の内容 】

【 0 0 2 5 】

・ 流動化剤

本発明の流動化剤の粒度は、一次粒子径が 7 ~ 40 nm のものが用いられる。これは、7 nm 未満では、粒子の凝集が生じて主原料粉末との混合時に均質な分散状態が得られず、40 nm 超では、製造する上で球状のナノ粒子が不規則化するため主原料粉末に対する潤滑効果が低下するという理由からである。この範囲中では、7 ~ 30 nm が好ましく、10 ~ 20 nm がさらに好ましい。本発明の流動化剤としては、上記のように SiO_2 粉末、 TiO_2 粉末、 Al_2O_3 粉末のうちの一つ、または二種以上の混合粉末が用いられ、これらはいずれのものも同等の効果を示す。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)
B 3 3 Y 70/00 (2015.01) C 0 4 B 35/622
B 3 3 Y 70/00

(72)発明者 加藤 欽之

神奈川県小田原市羽根尾 1 6 1 - 5 株式会社 E x O n e 内

(72)発明者 花見 和樹

大阪府東淀川区瑞光 4 丁目 4 番 2 8 号 大阪冶金興業株式会社内

(72)発明者 島田 泰拓

愛知県名古屋市守山区下志段味穴ヶ洞 2 2 7 1 - 1 2 9 株式会社 ナノシーズ内

F ターム(参考) 4K018 AA09 AA24 AA33 AA35 AB01 AC01 BA15 BA16 BA17 BA20

BB04 BB05 BC12 CA08 CA44 DA32 EA51 EA60 KA63