(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7591356号
(P7591356)

(45)発行日　令和6年11月28日(2024.11.28)

(24)登録日　令和6年11月20日(2024.11.20)

(51)国際特許分類		FI		
B22F 10/28 (2021.01)		B22F	10/28	
B22F 1/00 (2022.01)		B22F	1/00	N
B22F 1/14 (2022.01)		B22F	1/14	400
B22F 12/58 (2021.01)		B22F	1/14	500
B33Y 10/00 (2015.01)		B22F	12/58	

請求項の数　12　外国語出願　（全13頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2020-83383(P2020-83383)
(22)出願日　令和2年5月11日(2020.5.11)
(65)公開番号　特開2020-196949(P2020-196949A)
(43)公開日　令和2年12月10日(2020.12.10)
審査請求日　令和5年4月19日(2023.4.19)
(31)優先権主張番号　1904935
(32)優先日　令和1年5月13日(2019.5.13)
(33)優先権主張国・地域又は機関
フランス(FR)

(73)特許権者　502124444
コミッサリア ア レネルジー アトミーク エ オ ゼネルジ ザルタナテイヴ
フランス国 エフ－７５０１５ パリ，バテイマン ル ポナン， リュ ルブラン ２５
(74)代理人　110001416
弁理士法人信栄事務所
(72)発明者　ウプレシュ，マシュー
フランス国，３８０５４ グルノーブル セデックス ０９，１７ リュ デ マーチ，セウア グルノーブル
(72)発明者　ガーランデ，ジャン－ポール
フランス国，３８０５４ グルノーブル セデックス ０９，１７ リュ デ マーチ
最終頁に続く

(54)【発明の名称】　イットリア安定化ジルコニアを含む粉末混合物からの積層造形によるアルミニウム合金部品の製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

粉末混合物の層を局所的に溶融し、次に凝固させる工程を含む、選択的レーザー溶融法又は選択的電子ビーム溶融法によるアルミニウム合金部品の製造方法であって、

該粉末混合物が以下を含み：

－　少なくとも８０質量％のアルミニウムと、２０質量％以下の１種以上の付加的元素を含有する第１粒子（１０）；及び、

－　イットリア安定化ジルコニアで作られた第２粒子（２０）；

該粉末混合物が、少なくとも１．５体積％の第２粒子を含む製造方法。

【請求項２】

第２粒子（２０）が、５ｎｍ～６００ｎｍの範囲の最大寸法を有する請求項１に記載の方法。

【請求項３】

粉末混合物中の第２粒子（２０）の体積割合が、１．５％～２．５％の範囲である請求項１又は２に記載の方法。

【請求項４】

第１粒子（１０）が、１０μｍ～１００μｍの範囲の最大寸法を有する請求項１～３のいずれか一項に記載の方法。

【請求項５】

付加的元素が、Ｃｕ、Ｓｉ、Ｚｎ、Ｍｇ、Ｆｅ、Ｔｉ、Ｍｎ、Ｚｒ、Ｖａ、Ｎｉ、Ｐｂ

、Ｂｉ及びＣｒから選択される請求項１～４のいずれか一項に記載の方法。
【請求項６】
アルミニウム合金が、７０７５合金、２０２４合金、２２１９合金又は６０６１合金である請求項１～５のいずれか一項に記載の方法。
【請求項７】
粉末混合物が、３Ｄダイナミックミキサー内で得られる工程を含む請求項１～６のいずれか一項に記載の方法。
【請求項８】
３Ｄダイナミックミキサーを用いて混合した後の粉末混合物の比表面積が、０．３m^2／ｇよりも大きい請求項１～７のいずれか一項に記載の方法。
【請求項９】
粉末混合物が、さらに還元性元素を含む請求項１～８のいずれか一項に記載の方法。
【請求項１０】
還元性元素がマグネシウムである、請求項９に記載の方法。
【請求項１１】
粉末混合物が、少なくとも０．５質量％の還元性元素を含む請求項９又は１０に記載の方法。
【請求項１２】
還元性元素が、第１粒子中に存在する請求項９～１１のいずれか一項に記載の方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、積層造形によるアルミニウム合金部品の製造の一般分野に関する。
【０００２】
本発明は、アルミニウム系粒子とイットリア安定化ジルコニアを含有する粒子とを含む粉末混合物からアルミニウム合金部品を製造する方法に関する。
【０００３】
また本発明は、この方法で得られたアルミニウム合金部品に関する。
【０００４】
本発明は、溶融を伴う積層造形法において、アルミニウム合金の高温割れの問題点を克服することができるので、特に興味深い。
【０００５】
本発明は、多数の産業分野において、特に自動車、航空、エネルギー（例えば、熱交換器の製造用）の分野において、又は未処理の粒子による構造補強の場合において、用途を見出す。
【背景技術】
【０００６】
積層造形（３Ｄプリンティングとも呼ばれる）による金属合金部品の製造のための様々な方法は、粉末の形態で原料を使用し、これらの粉末を溶融する工程を経て金属合金を成形するという共通点を有する。
【０００７】
関連する様々な積層造形法は、特に、粉末床溶融法（又は「Ｐｏｗｄｅｒ　Ｂｅｄ　Ｆｕｓｉｏｎ（粉末床溶融）」のＰＢＦ）及び集中エネルギー下で物質を堆積させる方法（又は「Ｄｉｒｅｃｔｅｄ　Ｅｎｅｒｇｙ　Ｄｅｐｏｓｉｔｉｏｎ（指向性エネルギー堆積）」のＤＥＤ）を含む。
【０００８】
ＰＢＦ法は、例えばレーザー光を用いて、粉末床の特定の領域を溶融することからなる。ＤＥＤ法は、固体材料、例えばワイヤ又は粉末の形態で固体材料をもたらし、それを、例えばレーザー光を用いて溶融し、溶融した材料を堆積させることからなる。
【０００９】

この方法は、十分な機械的特性を有する単純な形状や複雑な形状の部品を工業的に製造することが可能である。

【００１０】

しかし、いくらかのアルミニウム合金は、特に０．９～０．９８の範囲の固形分率のために、凝固中の熱力学的応力に敏感な微細構造の起源である柱状樹枝状凝固に起因する高温割れの問題にさらされている。

【００１１】

この欠点を克服するために、様々な解決策が検討されてきた。

【００１２】

例えば、特にＳｃａｍａｌｌｏｙを用いて、粉末合金の化学組成を変更することが可能である。これは、積層造形のために特別に開発されたアルミニウム、マグネシウム及びスカンジウムを含む軽合金である。凝固時に、Al_3Sc一次粒子が液体から析出し、Ａｌマトリックスの粒成長のための基（ｇｅｒｍ）として作用する。したがって、スカンジウムは、微細構造の緻密化と等軸樹枝状凝固の進行を可能にする。しかし、スカンジウムは特に高価な元素であり、これは原料のコストを大幅に増加させる。

【００１３】

別の解決策としては、スカンジウムよりも安価な粒成長材料（ｇｅｒｍｉｎａｔｉｎｇ ｍａｔｅｒｉａｌ）と呼ばれる材料のナノ粒子をアルミニウム粉末に添加し、等軸凝固を促進する方法もある。

【００１４】

特許文献１では、アルミニウム合金粉末を、Ｚｒ、Ｔａ、Ｎｂ、Ｔｉ、又はそれらの酸化物、窒化物、水素化物、ホウ化物、炭化物、及びアルミニドのいずれかのナノ粒子と混合し、積層造形によってアルミニウム合金部品を製造する。記載された様々な例示的な実施形態の中で、部品は、例えば、以下を含む混合物からの選択的レーザー溶融（ＳＬＭとも記載される）によって製造される：

－ 直径５０ｎｍのアルミニウムとタンタルのナノ粒子（１体積％）；又は、

－ 直径５００～１５００ｎｍのアルミニウム合金（Ａｌ７０７５又はＡｌ６０６１）とジルコニウムのナノ粒子（１体積％）。

【００１５】

Ｚｈａｎｇらの論文（非特許文献１）では、平均粒径８．８μｍのジルコニウム粒子を２質量％添加することにより、アルミニウム合金Ａｌ－Ｃｕ－Ｍｇの粒子の緻密化を行う。

【００１６】

Ｍａｒｔｉｎらの論文（非特許文献２）では、７０７５シリーズ（１５μｍと４５μｍの二峰分布）と６０６１シリーズ（d_{50}が４５μｍ）のアルミニウム合金粉末を、１体積％の水素安定化ジルコニウム（ZrH_2）のナノ粒子と混合し、ＳＬＭによって得られたアルミニウム合金の高温割れの問題を克服した。ナノ粒子は、均一な分布を得るために、基材粉末上に静電的に集積される。使用されるナノ粒子の粒径についての情報は与えられていない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【００１７】

【文献】国際公開第２０１８／１４４３２３号

【００１８】

【文献】“Ｅｆｆｅｃｔ ｏｆ Ｚｉｒｃｏｎｉｕｍ ａｄｄｉｔｉｏｎ ｏｎ ｃｒａｃｋ，ｍｉｃｒｏｓｔｒｕｃｔｕｒｅ ａｎｄ ｍｅｃｈａｎｉｃａｌ ｂｅｈａｖｉｏｕｒ ｏｆ ｓｅｌｅｃｔｉｖｅ ｌａｓｅｒ ｍｅｌｔｅｄ Ａｌ－Ｃｕ－Ｍｇ ａｌｌｏｙ”，Ｓｃｒｉｐｔａ Ｍａｔｅｒｉａｌｉａ １３４（２０１７），6-10

【文献】“３Ｄ ｐｒｉｎｔｉｎｇ ｏｆ ｈｉｇｈ－ｓｔｒｅｎｇｔｈ ａｌｕｍｉｎｉｕｍ ａｌｌｏｙｓ”，Ｎａｔｕｒｅ ５４９（２０１７），３６５-３６９

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】
【００１９】
本発明の目的は、クラックのないアルミニウム合金部品を製造する方法であって、実施が容易で、且つ、安価な方法を提供することである。
【発明を解決するための手段】
【００２０】
この目的のために、本発明は、粉末混合物の層を溶融し、次に凝固させる少なくとも１つの工程を含む積層造形によるアルミニウム合金部品の製造方法を提供する。
該粉末混合物は以下を含む：
－　少なくとも８０質量％のアルミニウムと、２０質量％以下の１種以上の付加的元素を含有する第１粒子；及び、
－　イットリア安定化ジルコニアの第２粒子；
粉末混合物は、少なくとも１．５体積％の第２粒子を含む。
【００２１】
本発明は、アルミニウム系粉末にイットリア安定化ジルコニア粒子（ZrO_2－Y_2O_3、より一般的にはＹＳＺと呼ばれる）を添加することにより、先行技術と根本的に区別される。この粒子の添加は、等軸凝固構造を促進し、したがって最終部品のクラッキングを排除することを可能にする。
【００２２】
予想外に、イットリア安定化ジルコニアは、以下の反応に従ってアルミニウムと反応してAl_3Zrの粒成長粒子を生成する。
【００２３】
【化１】

$$4Al+3ZrO_2 \rightarrow 3Zr+2Al_2O_3$$
$$Zr+3Al \rightarrow Al_3Zr$$

【００２４】
実際、ジルコニア（ZrO_2）とイットリア（Y_2O_3）は、温度に関係なくアルミナよりも熱力学的に安定であるように見えたとしても（明細書の最後に参照するＳｈｅｎ［１］及びＣｈｕら［２］の論文から抽出したデータから得られた図１Ａ及び１Ｂに示されたエリンガムダイアグラムを参照）、積層造形法の間に、イットリア安定化ジルコニアの分解によって粒成長相Al_3Zrが形成されることが観察されている。
【００２５】
この方法で形成された溶融金属浴の寿命は比較的短い（１００マイクロ秒～１ミリ秒）ため、このAl_3Zr相（第２反応）が粒成長に至る時間があったことは明らかではなかった。一見すると、このｉｎ　ｓｉｔｕ反応は、熱力学的にも速度論的にも、この方法によって課される熱条件に有利なものではない。
【００２６】
有利には、粉末混合物はさらに還元性元素を含む。還元性元素とは、Ｚｒ及びＡｌよりも還元性の高い元素を意味する。この元素は、酸化されると、例えば、この粒成長のための基質として機能することによって、Al_3Zrの不均一な粒成長を促進する。
【００２７】
還元性元素は、好ましくは、マグネシウム又はその合金（特にＭｇＡｌ）のひとつである。
【００２８】
還元性元素の酸化は、Al_2O_3の存在下での酸化還元反応及び／又はイットリア安定化ジルコニア粒子の溶解から生じる酸素との反応に起因する可能性がある。
【００２９】
還元性元素がAl_2O_3の存在下にある場合、酸化還元反応が起こり、Ａｌ及び還元性

元素の酸化物（例えば、マグネシウムＭｇの酸化物（ＭｇＯ等）又はその合金のひとつの酸化物（好ましくは$MgAl_2O_4$））の形成をもたらすことができる。

【００３０】

あるいは、積層造形によるアルミニウム合金部品の製造方法は、イットリア安定化ジルコニアの第２粒子の溶解を導くことができる。このようにして放出された酸素は、還元性元素と直接結びついて、不均一な粒成長基質を形成することができる。

【００３１】

有利には、混合物は、少なくとも０．５質量％の還元性元素を含む。例えば、混合物は、０．５～１０質量％、好ましくは０．６～５質量％、さらに好ましくは０．７～２質量％の還元性元素を含む。

【００３２】

好ましくは、還元性元素は、第１粒子中に存在する。すなわち、アルミニウム合金の付加的元素の１つが還元性元素である。

【００３３】

還元性元素を含まない合金グレードの場合、後者を粒子状にして混合物に添加することができる。例えば、Ｍｇ金属粒子を添加することができる。また、酸化マグネシウム粒子を添加することもできる。

【００３４】

特定の実施形態によれば、Ｍｇを含む合金グレードについては、積層造形プロセス中に発生する可能性のある差分蒸発（ｄｉｆｆｅｒｅｎｔｉａｌ　ｅｖａｐｏｒａｔｉｏｎ）を補うために金属マグネシウムを添加することも可能である。

【００３５】

有利には、イットリア安定化ジルコニアは、高還元性であることが知られている金属元素と比較して、安定な酸化物であり、取り扱い及び／又は保管が容易である。

【００３６】

有利には、第２粒子は、５ｎｍ～６００ｎｍ、好ましくは１００ｎｍ～４００ｎｍ、さらに好ましくは２００ｎｍ～３００ｎｍの範囲のより大きな寸法を有する。

【００３７】

有利には、粉末混合物中の第２粒子（ＹＳＺ）の体積割合は、１．５％～５％の範囲であり、さらに好ましくは１．５％～２．５％の範囲である。

【００３８】

有利には、第１粒子は、１０μｍ～１００μｍ、好ましくは２０μｍ～６５μｍの範囲のより大きな寸法を有する。

【００３９】

有利には、付加的元素は、Ｃｕ、Ｓｉ、Ｚｎ、Ｍｇ、Ｆｅ、Ｔｉ、Ｍｎ、Ｚｒ、Ｖａ、Ｎｉ、Ｐｂ、Ｂｉ及びＣｒから選択される。

【００４０】

有利には、アルミニウム合金は、７０７５合金、６０６１合金、２２１９合金又は２０２４合金である。

【００４１】

第１の有利な変形実施形態によれば、造形手法は、選択的レーザー溶融法である。

【００４２】

第２の有利な変形実施形態によれば、造形手法は、選択的電子ビーム溶融法である。

【００４３】

有利には、粉末の混合は、３Ｄダイナミックミキサー内で、又は、機械的合成（メカノ合成）によって行われる。

【００４４】

有利には、ダイナミック３Ｄミキサーを用いて混合した後の混合物の比表面は、０．３m^2／ｇよりも大きい。

【００４５】

この方法には多くの利点がある：
－　粉末の混合だけで十分であるため、実施が簡単である。粉末の量に関係なく、乾式工程であり、迅速に実施でき、設定も簡単である；
－　安価であるため、工業的な観点から興味深い。例示のために、アルミニウム合金６０６１の材料費は約６０ユーロ／ｋｇであり、アルミニウム合金６０６１とイットリア安定化ジルコニア（１．５体積％）を含む粉末混合物の材料費は約６１．７１ユーロ／ｋｇである。酸化タンタルとZrH_2はイットリア安定化ジルコニアよりも著しく（少なくとも１５倍以上）高価である；
－　イットリア安定化ジルコニア粉末は酸化物であるため、不活性雰囲気を使用する必要がなく、保管／取り扱いが容易である；
－　粉末を混合する際に、粉末間の体積比を容易に変更できる；
－　あらゆる積層造形法に容易に適応でき、高温割れの問題にさらされている任意のアルミニウム合金に容易に適応できる；
－　従来、積層造形法で使用されていたパラメータを使用できる。

【００４６】
また本発明は、上記の方法に従って得られたアルミニウム合金部品（又はワークピース）に関する。該部品は、イットリア安定化ジルコニアを含む。該部品には、クラッキング／クラックがない。

【００４７】
有利には、該部品は熱交換器である。

【００４８】
本発明の他の特徴及び利点は、以下の追加の記載から明らかになるであろう。

【００４９】
この追加の記載は、本発明の目的を例示するために与えられたものであり、いかなる場合も本発明の目的を制限するものと解釈されるべきではないことは言うまでもない。

【００５０】
本発明は、純粋に表示し、決して限定的ではない方法で与えられた例示的な実施形態の説明を、添付の図面を参照しながら読むことにより、よりよく理解されるであろう。

【図面の簡単な説明】

【００５１】
【図１】既に説明した図１Ａは、酸化アルミニウム（Ａｌ２Ｏ３）と酸化ジルコニウム（ＺｒＯ２）の安定性を表すエリンガムダイアグラムである。既に説明した図１Ｂは、酸化アルミニウム（Ａｌ２Ｏ３）と酸化イットリウム（Ｙ２Ｏ３）の安定性を表すエリンガムダイアグラムである。
【図２】図２は、本発明の方法の特定の実施形態に従った粉末混合物を模式的に示す。
【図３】図３Ａ、３Ｂ、３Ｃ及び３Ｄは、本発明の特定の実施形態に従った様々な体積濃度でのアルミニウム粒子及びイットリア安定化ジルコニア（ＹＳＺ）粒子の走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）で得られた写真である。
【図４】図４Ａは、アルミニウム合金６０６１粒子から製造された部品の平面ＸＹに沿った光学顕微鏡で得られた写真である。図４Ｂ、４Ｃ、４Ｄ及び４Ｅは、本発明の様々な実施形態に従った様々な体積濃度のアルミニウム合金６０６１粒子及びＹＳＺ粒子の混合物から作られた部品の平面ＸＹに従った光学顕微鏡で得られた写真である。
【図５】図５Ａ及び５Ｂは、アルミニウム粒子から製造された部品の平面ＸＺに沿った電子後方散乱回折（ＥＢＳＤ）画像と、本発明の特定の実施形態に従ってアルミニウム合金６０６１粒子及び２体積％のＹＳＺ粒子の混合物から製造された部品の平面ＸＺに沿った電子後方散乱回折（ＥＢＳＤ）画像である。
【図６】図６Ａ及び６Ｂは、本発明の特定の実施形態に従ってアルミニウム合金６０６１粒子と２体積％のＹＳＺ粒子との混合物から製造された部品の、それぞれ平面ＸＹ及び平面ＸＺに沿って電子後方散乱走査型電子顕微鏡を用いて得られた写真である。
【図７】図７は、本発明の特定の実施形態に従った混合物の比表面積を、ＹＳＺの体積％

の関数として示すグラフである。
【図８】図８Ａは、本発明の特定の実施形態に従って製造されたワークピースの一部の透過型電子顕微鏡によって得られた写真である。図８Ｂ、８Ｃ及び８Ｄは、図８Ａの囲み中で作られた元素Ｚｒ、Ｏ及びＭｇのマップである。
【００５２】
図示された様々な部分は、図を読みやすくするために、必ずしも一定の縮尺で示されてはいない。
【００５３】
様々な可能性（変形及び実施形態）は、相互に排他的ではなく、互いに組み合わせることができるものとして理解されるべきである。
【発明を実施するための形態】
【００５４】
積層造形によるアルミニウム合金部品（又はワークピース）の製造方法は、以下の連続した工程を含む：
ａ）好ましくは以下からなる粉末混合物を提供する工程：
－　少なくとも８０質量％のアルミニウムと、２０質量％以下の１種以上の付加的元素を含有する第１材料の第１粒子１０を含む第１粉末；
－　イットリア安定化ジルコニアである第２材料で作られた第２粒子２０を含む第２粉末；
ｂ）粉末混合物の層を形成する工程；
ｃ）好ましくはレーザー光を走査することによって、又は、電子ビームを走査することによって、粉末混合物の層を局所的に溶融し、複数の溶融領域を形成する工程；
ｄ）工程ｃ）の複数の溶融領域を冷却し、作製する部品の第１要素を構成する複数の凝固領域を形成する工程。
【００５５】
有利には、工程ｂ）、ｃ）及びｄ）は、第１凝固領域上に少なくとも１つの別の凝固領域を形成するように、少なくとも１回繰り返すことができる。この方法は、部品の最終形態が得られるまで繰り返される。粉末混合物の第１層は、基板上に形成される。
【００５６】
アルミニウムをベースとする対象の第１粒子１０に、イットリア安定化ジルコニア粒子２０（ＹＳＺ）を添加することにより、クラッキングすることなく、等軸凝固構造と最終的なアルミニウム合金部品を得ることができる。
【００５７】
好ましくは、第１粒子１０は、第２粒子２０によって機能化される（図２）。
【００５８】
好ましくは、第２粒子２０は、イットリア安定化ジルコニアで作られる。
【００５９】
イットリア安定化ジルコニアは、有利には、１～１０質量％、好ましくは３～１０質量％の酸化イットリウムを含む。またそれは、粉末の製造方法で通常直面する汚染物質、特に酸化物（例えば酸化ハフニウム等）を少量（典型的には３質量％未満）含んでもよい。
【００６０】
イットリア安定化ジルコニアの第２粉末は、好ましくは、体積比で粉末混合物の少なくとも１．５％、好ましくは１．５％～５％、例えば１．５％～２．５％である。
【００６１】
有利な実施形態によれば、第１粒子１０は、１０μｍ～１２０μｍの範囲のより大きな寸法を有する。また第２粒子２０は、５ｎｍ～６００ｎｍの範囲のより大きな寸法を有し、好ましくは、１００ｎｍ～６００ｎｍであり、より好ましくは、１００ｎｍ～４００ｎｍであり、さらに好ましくは、２００ｎｍ～３００ｎｍである。
【００６２】
第１粒子１０及び第２粒子２０は、球形、卵形又は細長い形状でありうる要素である。好ましくは、粒子は実質的に球形であり、最大の寸法はその直径である。

【００６３】
第１粉末は、第１材料で作られた第１粒子１０から形成される。第１材料は、少なくとも８０質量％のアルミニウム、好ましくは少なくとも９０質量％のアルミニウムを含む。
【００６４】
第１粒子１０は、２０質量％以下、好ましくは１０質量％以下の１種以上の付加的元素（合金元素とも呼ばれる）を含むことができる。これらの元素は、好ましくは、亜鉛、マグネシウム、銅、シリコン、鉄、マンガン、チタン、バナジウム、ビスマス、鉛、ニッケル、ジルコニウム及びクロムから選択される。
【００６５】
好ましくは、合金は、アルミニウム合金７０７５、合金２０２４、合金２２１９又はアルミニウム合金６０６１である。
【００６６】
有利には、粉末混合物はさらに還元性元素、好ましくはマグネシウム又はその合金のひとつ（特にＭｇＡｌ）を含む。
【００６７】
好ましくは、混合物は、少なくとも０．５質量％の還元性元素を含む。例えば、混合物は、０．５～１０質量％、好ましくは０．６～５質量％、さらに好ましくは０．７～２質量％の還元性元素を含む。
【００６８】
還元性元素は、第１粒子中に存在してもよいし、工程ａ）で提供される混合物に粒子の形態で添加されてもよい。
【００６９】
工程ａ）で提供される粉末混合物は、積層造形法の前に製造される。
【００７０】
本発明の好ましい実施形態では、第１粉末と第２粉末を３Ｄダイナミックミキサー、例えばＴｕｒｂｕｌａ（商標）ミキサーを用いて混合する。あるいは、メカノ合成法であってもよい。
【００７１】
工程ｃ）では、十分なエネルギーの光線（ｂｅａｍ）を用いて、少なくとも第１粒子１０を溶融する。
【００７２】
堆積層は、局所的に溶融してもよいし、完全に溶融してもよい。
【００７３】
溶融工程は、粉末混合物層に溶融パターンを作り出す。所望のパターンを形成するために、溶融した粒子の１つ以上の領域を作ることができる。パターンを形成する粒子１０は、凝固（工程ｄ）の間に、アルミニウム合金中に凝固した１つ以上の領域につながるように完全に溶融する。
【００７４】
有利には、工程ｂ）、ｃ）及びｄ）は、第１凝固領域上に少なくとも１つの別の凝固領域を形成するように、少なくとも１回繰り返すことができる。この方法は、その部品の最終的な形状が得られるまで繰り返される。
【００７５】
次に非凝固粉末を除去し、最終的な部品を基板から剥離する。
【００７６】
これらの方法のひとつに従って得られた部品は、内部応力を低減し、機械的特性を向上させるために、アニール工程（熱処理）に供することができる。
【００７７】
第１の変形実施形態によれば、それは粉末床（ＳＬＭ）上でのレーザー溶融法である。例示的かつ非限定的な態様では、粉末床上でのレーザー溶融による造形手法のパラメータは下記の通りである：

－　レーザー出力は５０～５００Ｗ；
－　レーザー速度は１００～２０００ｍｍ／ｓ；
－　２つのベクトル空間の間の距離（「ハッチ」）は２５～１２０μｍ；
－　層の厚さは１５～６０μｍ。
【００７８】
　別の変形実施形態によれば、それは粉末床電子ビーム溶融（ＥＢＭ）法である。例示的かつ非限定的な態様では、粉末床上での電子ビーム溶融による造形手法のパラメータは下記の通りである：
－　電子ビームは５０～３０００Ｗ；
－　ビーム速度は１００～８０００ｍｍ／ｓ；
－　２つのベクトル空間の間の距離は５０～１５０μｍ；
－　層の厚さは４０～６０μｍ。
【００７９】
　積層造形法に使用される堆積装置は、例えば、粉末供給装置、粉末の表面を広げて均質化するための装置（「ローラー」又は「ブレード」）、ビーム（例えば、約１０６０ｎｍの波長の赤外線レーザー光）、ビームを管理するスキャナ、及び、（粉末床に垂直な軸Ｚに沿って）垂直に降下可能な基板（プレートとも呼ばれる）を備える。
【００８０】
　アセンブリは、雰囲気を制御するためだけではなく粉末の飛散を避けるために、熱的に閉鎖された不活性な筐体（ｅｎｃｌｏｓｕｒｅ）内に収容することができる。
【００８１】
　限定するものではないが、本発明は、エネルギー分野、特に熱交換器、航空分野及び自動車分野において特定の用途を見出す。
【実施例】
【００８２】
例示的で非限定的な実施形態の例
　この実施例では、寸法１０ｍｍ×１０ｍｍ×１０ｍｍの立方体状の部品が、ＳＬＭによる印刷によって製造される。
【００８３】
　この部品は、２つの粉末混合物（アルミニウム合金粉末とＹＳＺ粉末）から得られる。
【００８４】
　アルミニウム合金粉末（Ａｌ６０６１）の粒度分布は下記の通りである：d_{10}＝２７．５μｍ、d_{50}＝４１．５μｍ、d_{90}＝６２．７μｍ。
【００８５】
　ＹＳＺ粉末に関しては、その粒度分布は下記の通りである：直径１２０ｎｍ～６００ｎｍ。この粉末は「２ＹＳＺ」という照会名称でＩｎｎｏｖｎａｎｏ　Ｍａｔｅｒｉａｌｓ社が販売する。これは、Y_2O_3を３．５質量％含有する。
【００８６】
　アルミニウム粉末を１８０℃で２時間焼成する。次いで、２つの粉末の混合は、グローブボックス内で行う（１２００ｍＬの緻密化するアルミニウム合金粉末；２４ｍＬのイットリア安定化ジルコニア粉末（２体積％の混合物）；及び、混合物の均質化に使用する直径３ｍｍのジルコニアビーズ２５０ｍＬ）。ミキシングポットの容量は６．５Ｌである。
【００８７】
　粒子１０、粒子２０及びジルコニアビーズが示す体積のミキシングポットの容量に対する比率として定義される充填率は約２３％である。
【００８８】
　混合物を、例えばＴｕｒｂｕｌａ（商標）等の３Ｄダイナミックミキサーに６時間かける。
【００８９】
　最終的に混合物を粗く（１ｍｍ）篩い分けし、ジルコニアビーズを回収する。

【００９０】
様々な粉末混合物を試験した：ＹＳＺ粉末の体積割合は０．０５～２体積％の範囲であった。粉末混合物は、ＳＥＭを用いて観察した（図３Ａ～３Ｄ）。アルミニウム合金６０６１粒子は灰色で、ＹＳＺ粒子は白色で現れる。
【００９１】
次に、この混合物を用いて３Ｄプリントで部品を製造する。実例として、最も密度の高い立方体が得られるＳＬＭの条件は以下の通りである：レーザー出力：１９０～２７０Ｗ；レーザー速度：４００～８００mm／ｓ；ベクトル空間：１００μｍ；層の厚さ（粉末床）：２０μｍ。
【００９２】
比較のために、ＹＳＺ粉末を添加しないでアルミニウム部品を製造する。
【００９３】
アルミニウム粉末のみを用いて製造された部品（図４Ａ）又はＹＳＺを０．０５～１体積％の量で含む粉末混合物を用いて製造された部品（図４Ｂ～４Ｄ）は、クラックが発生している。ＹＳＺ粉末を２体積％含む粉末混合物を用いて製造された部品はクラックのない緻密な部品である（図４Ｅ）。
【００９４】
ＹＳＺ粉末を添加することなく製造した部品と、２体積％のＹＳＺと共に製造した部品は、電子後方散乱回折により特徴づけられている（それぞれ、図５Ａ、５Ｂ）：２体積％のＹＳＺを添加することが、微細構造の微細化につながる。
【００９５】
２体積％のＹＳＺと共に製造したアルミニウム部品は、ＳＥＭでも特徴づけられた。平面ＸＺ（図６Ａ）においても、平面ＸＹ（図６Ｂ）においても、粒子の緻密化が完全に明らかである。軸Ｚは構築軸、すなわち粉末混合物の層の積層の軸（又は構築プレートに垂直な軸）に対応する；軸ＸとＹは構築プレートの軸に対応する。すなわち軸ＸとＹは粉末混合物の層が堆積した構築プレートの主面に平行である。
【００９６】
最後に、様々な粉末混合物について、ＢＥＴによる比表面積測定を行った（図７）。高温割れの問題を克服するためには、少なくとも０．３m^2／ｇの比表面積が必要であることが判明した。これらの測定は、クラッキング現象を回避するために添加されるべき粒成長物質の量の観点から、特性評価の別のソースを形成することができる。
【００９７】
透過型電子顕微鏡による特性評価により、マグネシウムを含む酸化物の存在が確認された（図８Ａ～８Ｄ）。
【００９８】
参考文献
[1] Shen“Carbothermal synthesis of metal-functionalized nanostructures for energy and environmental applications”, J. Mater. Chem. A3（2015）, 13114－13188.
[2] Chu and al.“Sintering of aluminium nitride by using alumina crucible and $MoSi_2$ heating element at temperatures of 1650℃ and 1700℃”, Ceramics International 35（2009）, 3455－3461.

【図面】

【図１】

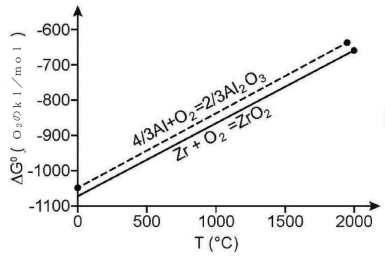


FIG.1A

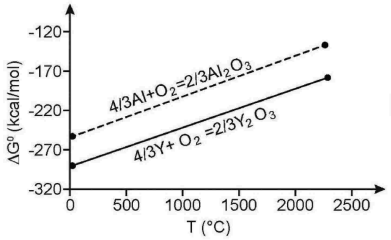


FIG.1B

【図２】

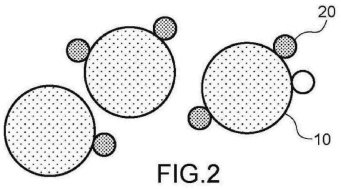


FIG.2

【図３】

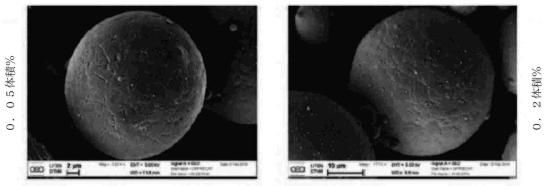


FIG.3A FIG.3B

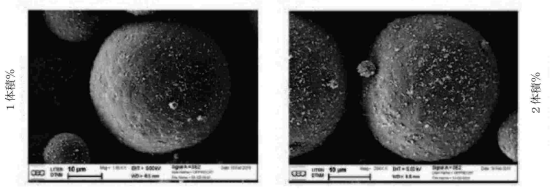


FIG.3C FIG.3D

【図４】

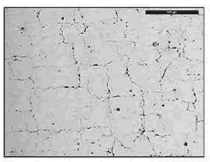


FIG.4A

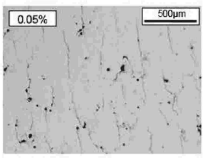


FIG.4B

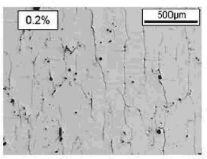


FIG.4C

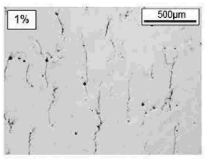


FIG.4D

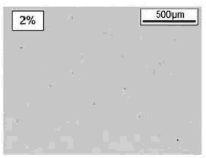


FIG.4E

【図５】

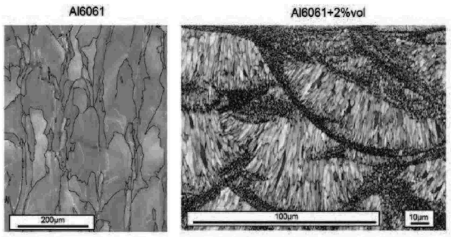


FIG.5A FIG.5B

【図６】

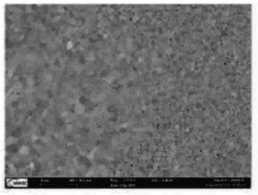


FIG.6A

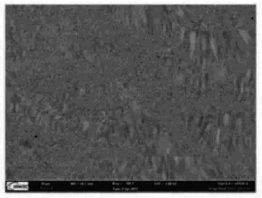


FIG.6B

【図７】

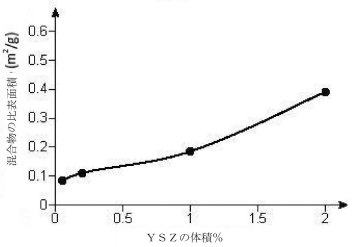


FIG.7

【図８】

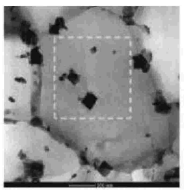


FIG.8A

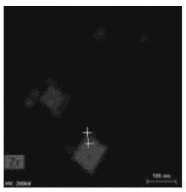


FIG.8B

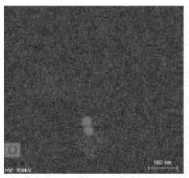


FIG.8C

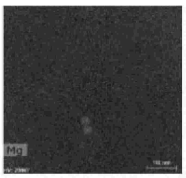


FIG.8D

フロントページの続き

(51)国際特許分類		FI		
B33Y 80/00 (2015.01)		B33Y	10/00	
C22C 1/04 (2023.01)		B33Y	80/00	
C22C 21/00 (2006.01)		C22C	1/04	C
		C22C	21/00	J

，セウア グルノーブル
(72)発明者 ルー，ギレム
フランス国，３８０５４ グルノーブル セデックス ０９，１７ リュ デ マーチ，セウア グルノーブル
(72)発明者 ソリエー，マシュー
フランス国，３８０５４ グルノーブル セデックス ０９，１７ リュ デ マーチ，セウア グルノーブル

審査官 國方 康伸

(56)参考文献 特表２０１５－５１７４５０（ＪＰ，Ａ）
特開２０１７－１１３９５２（ＪＰ，Ａ）
米国特許出願公開第２０１８／０１６１８７４（ＵＳ，Ａ１）

(58)調査した分野 (Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｂ２２Ｆ １／００－ ８／００
Ｂ２２Ｆ １０／００－１２／９０
Ｂ２９Ｃ ６４／００－６４／４０
Ｂ３３Ｙ １０／００－９９／００
Ｃ２２Ｃ １／０４－ １／０５９
Ｃ２２Ｃ ２１／００－２１／１８