(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2020年10月1日(01.10.2020)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2020/196578 A1

(51) 国際特許分類:
B22F 3/105 (2006.01)　*B33Y 10/00* (2015.01)
B22F 3/16 (2006.01)　*B33Y 70/00* (2020.01)
B22F 9/14 (2006.01)

(21) 国際出願番号：　PCT/JP2020/013198

(22) 国際出願日：　2020年3月25日(25.03.2020)

(25) 国際出願の言語：　日本語

(26) 国際公開の言語：　日本語

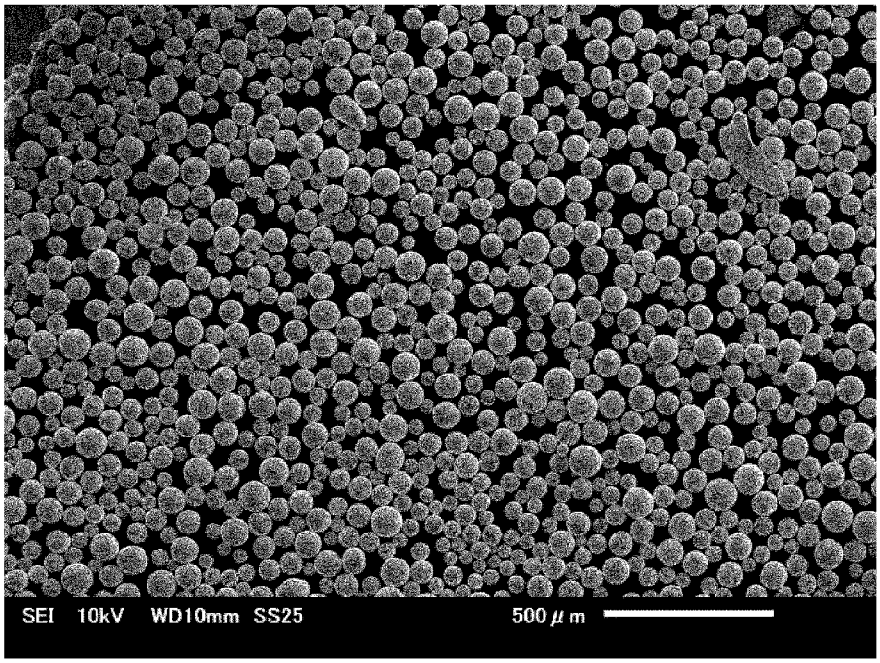
(30) 優先権データ：
特願 2019-061338　2019年3月27日(27.03.2019)　JP

(71) 出願人:株式会社フルヤ金属(**FURUYA METAL CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒1700005 東京都豊島区南大塚二丁目３７番５号 Tokyo (JP).

(72) 発明者:阿野 元貴(**ANO, Genki**); 〒1700005 東京都豊島区南大塚二丁目３７番５号 株式会社フルヤ金属内 Tokyo (JP). 丸子 智弘(**MARUKO, Tomohiro**); 〒1700005 東京都豊島区南大塚二丁目３７番５号 株式会社フルヤ金属内 Tokyo (JP). 宮澤 智明(**MIYAZAWA, Tomoaki**); 〒1700005 東京都豊島区南大塚二丁目３７番５号 株式会社フルヤ金属内 Tokyo (JP). 岩本 祐一(**IWAMOTO, Yuichi**); 〒1700005 東京都豊島区南大塚二丁目３７番５号 株式会社フルヤ金属内 Tokyo (JP). 北 聡司(**KITA, Satoshi**);

(54) **Title:** METHOD OF PRODUCING SOLID SPHERICAL POWDER, AND METHOD OF PRODUCING SHAPED PRODUCT

(54) 発明の名称： 中実球状粉末の製造方法及び造形製品の製造方法



(57) **Abstract:** The purpose of the present disclosure is to provide a method of producing a high-fluidity solid spherical powder that has high yield and makes it easy to mold to a desired grain size by using a high-melting-point and difficult-to-process material as the raw material, as well as to provide a method of producing a shaped product of a high relative density using the solid spherical powder as an additional production material. The method of producing a solid spherical powder as in the present disclosure comprises: an A-step for preparing a first raw powder material containing

WO 2020/196578 A1

［続葉有］

〒1700005 東京都豊島区南大塚二丁目３７番５号 株式会社フルヤ金属内 Tokyo (JP).

(74) 代理人：今下 勝博，外 (IMASHITA, Katsuhiro et al.)；〒1050003 東京都港区西新橋二丁目１２番５号瀬戸口ビル３階アイル知財事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国（表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能）：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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国（表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能）：ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

— 国際調査報告（条約第21条(3)）

agglomerated particles and/or consolidated particles having a particle diameter of 1 to 1000 μm, introducing the first raw powder material into a plasma flame, and preparing a hollow spherical powder the particles of which have a surface shell 1 to 50 μm thick; a B-step for running the hollow spherical powder through a crushing process to crush the hollow shape of the hollow spherical powder and obtain a second raw powder material that is solid; and a C-step for introducing the second raw powder material into a plasma flame, and melting and solidifying same to obtain a solid spherical powder.

(57) 要約：本開示は、高融点かつ難加工材料を原料とし、歩留まりが高く、所望の粒度に成形することが容易である、高流動性の中実球状粉末の製造方法、及びその中実球状粉末を付加製造用材料として使用する高い相対密度の造形製品の製造方法を提供することを目的とする。本開示に係る中実球状粉末の製造方法は、粒子径１μｍ～１０００μｍの凝集粒子及び／又は固結粒子を含む第１の粉末原料を準備し、第１の粉末原料をプラズマ炎中に導入し、厚さ１μｍ～５０μｍの表層殻を有する中空球状粉末を作製するＡ工程と、中空球状粉末を粉砕処理し、該中空球状粉末の中空形状を粉砕して、中実の第２の粉末原料を得るＢ工程と、第２の粉末原料をプラズマ炎中に導入し、溶融させ、固化させて中実球状粉末を得るＣ工程とを有する。

明　細　書

発明の名称 ： 中実球状粉末の製造方法及び造形製品の製造方法

技術分野

[0001] 本開示は、中実球状粉末の製造方法及び造形製品の製造方法に関し、例えば、高融点かつ難加工金属からなる高流動性の中実球状粉末の歩留まりが高い製造方法、及びその中実球状粉末を付加製造用材料として使用する高い相対密度の造形製品の製造方法に関する。

背景技術

[0002] イリジウムやルテニウムなどに代表される高温特性に優れた難加工金属材料を工業用製品へ利用する場合、機械加工やプレス加工は困難であり、加工に要する時間が長く、労力や材料ロスが非常に多いため、複雑形状を有した製品の製造は極めて困難であるという問題がある。

[0003] 近年、新たな製造技術として金属の付加製造法が注目を集めている。特に電子ビーム溶融法（Ｅｌｅｃｔｒｏｎ　Ｂｅａｍ　Ｍｅｌｔｉｎｇ、ＥＢＭ）や選択的レーザー溶融法（Ｓｅｌｅｃｔｉｖｅ　Ｌａｓｅｒ　Ｍｅｌｔｉｎｇ、ＳＬＭ）、レーザー金属堆積法（Ｌａｓｅｒ　Ｍｅｔａｌ　Ｄｅｐｏｓｉｔｉｏｎ、ＬＭＤ）がよく知られており、いずれの手法も、複雑形状製品を完成品に近い形状で製造するニアネットシェイプ成形を可能としている。イリジウムやルテニウムなどの高温特性に優れた難加工金属材料にこの技術を用いることで、従来技術では困難であった高温特性に優れた複雑形状製品を製造することができ、より広い用途へと展開することができる。

[0004] 付加製造法において、材料となる粉末の性質は、製品品質に影響する非常に重要な要素となっている。材料となる粉末の供給において、粉末が細かすぎたり、粗すぎたりする場合、凝集による流動性の阻害や、偏析を示すことから、付加製造プロセスが不安定となり、相対密度の低い造形製品となる（例えば、非特許文献１を参照。）。したがって、品質に優れた造形製品を得るためには、高い流動性と粒子径分布（粒度分布と同義）の狭さが、材料と

なる粉末に要求される。一般的に、材料となる粉末としては、粒子径が揃った球状粉末が使用される。

[0005] 付加製造法で用いられる球状粉末の作製方法では、生産性の高さから、溶湯の細流を供給する方式のガスアトマイズ法が主流をなしている。この作製方法は、供給する溶湯を貯めておくタンディッシュや、溶湯の細流を流出させるオリフィスを必要とする。

[0006] タンディッシュのような容器や、オリフィスのような冶具を用いずに、高融点金属の球状粉末を作製する方法として、電極誘導溶解ガスアトマイズ法が提案されている（例えば、特許文献１を参照。）。

[0007] 一般的に、ガスアトマイズ法や、電極誘導溶解ガスアトマイズ法は溶湯へガスを噴射した球状粉末製造方式であるため、自然と溶湯内部に噴射ガスが入り込み、その結果、球状粉末において意図しない粒子内孔が残ってしまう問題が生じる。この問題は、造形製品の空孔や欠陥の要因となると敬遠されており、球状粉末において粒子内孔が残らないようにする対策が課題となっている（問題については、例えば、非特許文献２を参照。）。

[0008] タンディッシュのような容器や、オリフィスのような冶具を用いずに、高融点金属の球状粉末を製造する方法として、ワイヤー供給方式のプラズマアトマイズ法が提案されている（例えば、非特許文献３を参照。）。

[0009] さらに、タンディッシュのような容器や、オリフィスのような冶具を用いずに、高融点金属の球状粉末を製造する方法として、粉末供給式のプラズマ処理技術が提案されている（例えば、特許文献２を参照。）。この技術では、供給した原料粉末の粒度に応じて球状粉末が仕上がるため、原料粉末の大きさが調整できれば、歩留まり良く球状粉末の製造が可能である。

先行技術文献

特許文献

[0010] 特許文献1：特開平０１－０６２４０４号公報

特許文献2：特開平０４－２４６１０４号公報

非特許文献

[0011] 非特許文献1：A. Simchi, Metallurgical and Materials Transactions B, 35B, 2004, pp. 937-948.

非特許文献2：京極秀樹、外２１名、技術研究組合次世代３Ｄ積層造形技術総合開発機構編「～設計者・技術者のための～金属積層造形技術入門」技術研究組合次世代３Ｄ積層造形技術総合開発機構、株式会社ウィザップ、２０１６年９月、pp. 63-66.

非特許文献3：A. Alagheband and C. Brown, Metal Powder Report 53(11), 1988, pp. 26-28.

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0012] しかしながら、溶湯の細流を供給する方式のガスアトマイズ法では、融点が１９００℃を超えるような高融点金属の球状粉末の製造となると、供給する溶湯を貯めておくタンディッシュや、溶湯の細流を流出させるオリフィスなどに使用する材質が極めて高い温度に耐えられず、この方式のガスアトマイズ法は適用不可となる。

[0013] また、特許文献１に記載の方法では、溶解に使用する原料を規定の丸棒の形状へ加工する必要があるため、イリジウムやルテニウムなどの難加工材料においては、原料の準備に多大な時間と労力が費やされてしまう問題が生じる。また、溶湯内部に噴射ガスが入り込むことにより、特許文献１に記載の方法で作製した粉末には、意図しない粒子内孔が残る問題が生じる。加えて、この作製した粉末は粒子径分布が広く、ＳＬＭやＬＭＤに適した粒子径の球状粉末は、この作製した粉末の全量に対して１０～２０％程度しか得られない問題が生じる。

[0014] 非特許文献３に記載の方法では、溶解に使用する原料を規定のワイヤーの形状へ加工する必要があるため、イリジウムやルテニウムなどの難加工金属材料においては、原料の準備に多大な時間と労力が費やされてしまう。また

、非特許文献３に記載の方法で作製した粉末は粒子径分布が広く、ＳＬＭやＬＭＤに適した粒子径の球状粉末は、この作製した粉末の全量に対して１０～２０％程度しか得られない。

[0015] 特許文献２に記載の方法では、化学還元法で製造した粒子径の揃ったイリジウム原料粉末をプラズマ処理した際、得られたイリジウム球状粉末は、真球度が高く、流動性に優れ、粒子径は粉末原料と同程度に揃っていたことから、付加製造に適した粉末製造方法であると考えた。しかし、この球状粉末を使用し、付加製造によって製造した造形製品には、内部に多数の空孔が存在し、また、この造形製品の相対密度は９０％と低いため、特許文献２に記載の方法では製品になり得ない問題がある。

[0016] 上記空孔の要因調査を進めるうちに、本発明者らは、造形に使用した球状粉末が１μｍ～１０μｍ程度の意図しない粒子内孔を有することを見付け出し、この粒子内孔が造形時に造形製品に残留し、空孔が形成されると考察した。また、本発明者らは、多孔質体を原料に使用したことによって球状粉末において粒子内孔が発生したと考え、従って、中実粉末原料を用意することで、粒子内孔のない球状粉末を作製でき、相対密度の高い造形製品が作製可能となると考察した。

[0017] 上記考察を基に、本発明者らは気孔率の低い粉末原料の作製に取り組んだ。原料粉末の製法として切削加工を選択し、旋盤を用いてインゴットから切削粉末を作製した。しかし、イリジウムは切削負荷が高いことから、切削速度は極めて遅く、本発明者らの切削加工では１時間以内に５０ｇの切削粉末を作製するのが限界であった。得られた切削粉末は粒子径分布が広いため、衝撃粉砕加工を採用し、ボールミルによりイリジウム切削粉末を細かく成形して、粒度を調整した。しかし、イリジウムは高強度であるため、衝撃粉砕加工には衝撃エネルギーの高いステンレス冶具を使う必要があった。結果、衝撃粉砕加工に使用した冶具が削れて、イリジウム粉末への混入が多くなってしまった。このように、イリジウムは難加工材料であることから、気孔率の低い粉末を歩留まり良く作製するのは非常に困難であった。

[0018] そこで本開示は、高融点かつ難加工材料を原料とし、歩留まりが高く、所望の粒度に成形することが容易である、高流動性の中実球状粉末の製造方法、及びその中実球状粉末を付加製造用材料として使用する高い相対密度の造形製品の製造方法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

[0019] 本発明者らは、上記の課題を解決するために、鋭意検討した結果、粉末を球状化した際に残存した粒子内孔に着目し、この粒子内孔をコントロールして、粉砕が容易な薄い表層殻を有する中空球状粉末を得て、この中空球状粉末を粉砕処理して中実粉末原料を作製し、この中実粉末原料を球状化することによって、前記課題を解決できることを見出し、本発明を完成させた。

[0020] 本発明に係る中実球状粉末の製造方法は、粒子径１μｍ～１０００μｍの凝集粒子及び／又は固結粒子を含む第１の粉末原料を準備し、前記第１の粉末原料をプラズマ炎中に導入し、厚さ１μｍ～５０μｍの表層殻を有する中空球状粉末を作製するＡ工程と、前記中空球状粉末を粉砕処理し、該中空球状粉末の中空形状を粉砕して、中実の第２の粉末原料を得るＢ工程と、前記第２の粉末原料をプラズマ炎中に導入し、溶融させ、固化させて中実球状粉末を得るＣ工程とを有することを特徴とする。

[0021] 本発明に係る中実球状粉末の製造方法では、前記第２の粉末原料を分級するＤ工程及び／又は前記中実球状粉末を分級するＥ工程をさらに有することが好ましい。所望の粒度の中実球状粉末にすることをより容易にし、中実球状粉末の流動性をより高めることができる。

[0022] 本発明に係る中実球状粉末の製造方法では、前記中実球状粉末のＪＩＳＺ　２５０４：２０１２「金属粉－見掛密度測定方法」に規定される見掛密度が真密度に対して５０％以上であることが好ましい。相対密度が高い造形製品の原料とすることができる。

[0023] 本発明に係る中実球状粉末の製造方法では、前記中空球状粉末の粉砕処理は、衝撃粉砕であることが好ましい。中空球状粉末を細かくし、粒度を調整した細かい第２の粉末原料を得ることができる。

[0024] 本発明に係る中実球状粉末の製造方法では、前記第１の粉末原料が融点１９００℃以上の金属又は合金からなることが好ましい。従来、球状粉末を製造するときは、粉末原料の融点以上の耐熱治具が必要であるが、本発明では、耐熱治具にあまり触れることなく球状粉末を製造することが可能であるため、熱による製造設備の損耗を抑えつつ、融点１９００℃以上の高融点金属又は合金でも中実球状粉末を製造することができる。

[0025] 本発明に係る中実球状粉末の製造方法では、前記融点１９００℃以上の金属又は合金がＩｒ、Ｒｕ、Ｉｒ基合金及びＲｕ基合金のいずれか１つであることが好ましい。従来、球状粉末を製造するときは、粉末原料の融点以上の耐熱治具が必要であるが、本発明では、耐熱治具にあまり触れることなく球状粉末を製造することが可能であるため、熱による製造設備の損耗を抑えつつ、高硬度で加工が困難であった融点１９００℃以上の高融点のＩｒ、Ｒｕ、Ｉｒ基合金及びＲｕ基合金でも中実球状粉末を製造することができる。

[0026] 本発明に係る中実球状粉末の製造方法では、前記第１の粉末原料が、電解粉、還元粉、メカニカルアロイ粉及び被覆粉のうち少なくとも１種を含むことが好ましい。粉砕が容易な中空球状粉末を容易に作製することができる。

[0027] 本発明の造形製品の製造方法は、高エネルギー照射によって、被照射粉末を少なくとも部分的に溶融して固化させた層を積層して造形製品を形成する工程を有する付加製造法において、前記被照射粉末が、本発明に係る中実球状粉末の製造方法により製造した中実球状粉末であることを特徴とする。

[0028] 本発明の造形製品の製造方法では、前記造形製品の相対密度が９９％以上であることが好ましい。品質に優れた電極、加工用工具及びμ－ＰＤ法用ルツボなどの複雑な形状の造形製品を製造することができる。

発明の効果

[0029] 本開示によれば、高融点かつ難加工材料を原料とし、歩留まりが高く、所望の粒度に成形することが容易である、高流動性の中実球状粉末の製造方法、及びその中実球状粉末を付加製造用材料として使用する、高い相対密度の造形製品の製造方法を提供することが可能となる。

図面の簡単な説明

[0030] [図1(a)]実施例１における第１のＩｒ粉末原料の走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）画像であり、低倍率のＳＥＭ画像である。

[図1(b)]実施例１における第１のＩｒ粉末原料の走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）画像であり、高倍率のＳＥＭ画像である。

[図2]実施例１における第１のＩｒ粉末原料の積算粒子径分布及びＩｒ中空球状粉末の積算粒子径分布を示すグラフである。

[図3]実施例１におけるＩｒ中空球状粉末のＳＥＭ画像である。

[図4]実施例１におけるＩｒ中空球状粉末断面の光学顕微鏡画像である。

[図5]実施例１における分級後の第２のＩｒ粉末原料断面の光学顕微鏡画像である。

[図6]実施例１における分級後の第２のＩｒ粉末原料の積算粒子径分布及びＩｒ中実球状粉末の積算粒子径分布を示すグラフである。

[図7]実施例１における分級後のＩｒ中実球状粉末のＳＥＭ画像である。

[図8]実施例１における分級後のＩｒ中実球状粉末断面の光学顕微鏡画像である。

[図9(a)]実施例２における第１のＲｕ粉末原料のＳＥＭ画像であり、低倍率のＳＥＭ画像である。

[図9(b)]実施例２における第１のＲｕ粉末原料のＳＥＭ画像であり、高倍率のＳＥＭ画像である。

[図10]実施例２における第１のＲｕ粉末原料の積算粒子径分布及びＲｕ中空球状粉末の積算粒子径分布を示すグラフである。

[図11]実施例２におけるＲｕ中空球状粉末のＳＥＭ画像である。

[図12]実施例２におけるＲｕ中空球状粉末断面の光学顕微鏡画像である。

[図13]実施例２における分級後の第２のＲｕ粉末原料断面の光学顕微鏡画像である。

[図14]実施例２における分級後の第２のＲｕ粉末原料の積算粒子径分布及びＲｕ中実球状粉末の積算粒子径分布を示すグラフである。

[図15]実施例２における分級後のＲｕ中実球状粉末のＳＥＭ画像である。

[図16]実施例２における分級後のＲｕ中実球状粉末断面の光学顕微鏡画像である。

[図17]比較例１におけるＩｒ中実球状粉末のＳＥＭ画像である。

[図18]比較例１におけるＩｒ中実球状粉末の積算粒子径分布を示すグラフである。

[図19(a)]比較例２における篩下のＰｔ－１０Ｒｈ中実球状粉末のＳＥＭ画像であり、低倍率のＳＥＭ画像である。

[図19(b)]比較例２における篩下のＰｔ－１０Ｒｈ中実球状粉末のＳＥＭ画像であり、高倍率のＳＥＭ画像である。

[図20]比較例２における篩上のＰｔ－１０Ｒｈ粉末の外観の画像である。

[図21]比較例２における篩下のＰｔ－１０Ｒｈ中実球状粉末の積算粒子径分布を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0031] 以下、本発明について実施形態を示して詳細に説明するが、本発明はこれらの記載に限定して解釈されない。本発明の効果を奏する限り、実施形態は種々の変形をしてもよい。

[0032] 本実施形態に係る中実球状粉末の製造方法は、粒子径１μｍ～１０００μｍの凝集粒子及び／又は固結粒子を含む第１の粉末原料を準備し、第１の粉末原料をプラズマ炎中に導入し、厚さ１μｍ～５０μｍの表層殻を有する中空球状粉末を作製するＡ工程と、中空球状粉末を粉砕処理し、該中空球状粉末の中空形状を粉砕して、中実の第２の粉末原料を得るＢ工程と、第２の粉末原料をプラズマ炎中に導入し、溶融させ、固化させて中実球状粉末を得るＣ工程とを有する。

[0033] 〈Ａ工程〉

凝集粒子は、微粒子が互いに凝集して形成した粒子であり、固結粒子は、微粒子が互いに固結して形成した粒子である。ここで、凝集とは、互いの引力によって集合することをいう。固結とは、固く結びついていることをいう

。微粒子とは、１次粒子そのもの、或いは１次粒子が互いに凝集又は固結して形成した粒子をいう。微粒子が１次粒子そのものである場合、工業的に粉末を製造する際の１次粒子の粒子径の観点から、微粒子の粒子径は、例えば１ｎｍ～１００ｎｍである。微粒子が、１次粒子が凝集又は固結して形成した粒子である場合、凝集粒子及び固結粒子は気孔率の高い多孔質体であることが好ましいため、１次粒子の粒子径は、１ｎｍ～１００ｎｍであり、微粒子の粒子径は、２０ｎｍ～１０００ｎｍであることが好ましい。凝集粒子及び／又は固結粒子を含む第１の粉末原料の形態としては、凝集粒子を含み、固結粒子を含まない第１の粉末原料の形態、固結粒子を含み、凝集粒子を含まない第１の粉末原料の形態、又は凝集粒子と固結粒子との両方を含む第１の粉末原料の形態がある。

[0034] 第１の粉末原料に含まれる凝集粒子及び／又は固結粒子の粒子径は、１μｍ～１０００μｍである。好ましくは１０μｍ～５００μｍであり、より好ましくは５０μｍ～３００μｍである。粒子径が１μｍ未満であると、Ａ工程で得られる中空球状粉末の粒子径は小さすぎるため、粉砕が困難である。粒子径が１０００μｍを超えると、Ａ工程にて中空球状粉末を作製する際に、より大きなプラズマ炎が必要となり製造効率が悪くなる。凝集粒子及び／又は固結粒子の粒子径は、例えば、粒度分布測定装置によって測定可能である。

[0035] 凝集粒子では、微粒子同士が間隙を有して凝集し、固結粒子では、微粒子同士が間隙を有して固結する。したがって、凝集粒子内部及び／又は固結粒子内部には、微粒子間の孔が存在する。さらに、微粒子が、１次粒子の凝集及び／又は固結によって形成した２次粒子である場合、１次粒子同士が間隙を有して凝集及び／又は固結することによって、２次粒子である微粒子内部には、微粒子内部の孔が存在する。これらの微粒子間の孔及び微粒子内部の孔によって凝集粒子内部及び／又は固結粒子内部には、気孔が形成される。気孔は、例えば、ＳＥＭ画像の解析によって確認可能である。

[0036] 本実施形態に係る中実球状粉末の製造方法では、第１の粉末原料が融点１

９００℃以上の金属又は合金からなることが好ましい。工業的に用いられる金属及び合金の観点から、融点の上限値は３５００℃である。本実施形態では、プラズマ炎で溶けた液滴が耐熱冶具にあまり触れることなく、球状粉末を製造することが可能である。従って、溶湯や液滴が冶具に触れる従来の球状粉末製造法では困難であった融点１９００℃以上の金属又は合金を、第１の粉末原料として選択することができる。

[0037] 本実施形態に係る中実球状粉末の製造方法では、融点１９００℃以上の金属又は合金がＩｒ、Ｒｕ、Ｉｒ基合金及びＲｕ基合金のいずれか１つであることが好ましい。Ｉｒ、Ｒｕ、Ｉｒ基合金及びＲｕ基合金は高硬度であるため、高融点かつ高硬度の中実球状粉末を製造することができる。Ｉｒ基合金の好ましい具体例としては、Ｉｒ－Ｓｃ、Ｉｒ－Ｔｉ、Ｉｒ－Ｍｎ、Ｉｒ－Ｆｅ、Ｉｒ－Ｚｒ、Ｉｒ－Ｍｏ、Ｉｒ－Ｒｕ、Ｉｒ－Ｒｈ、Ｉｒ－Ｈｆ、Ｉｒ－Ｗ、Ｉｒ－Ｒｅ、Ｉｒ－Ｐｔ及びＩｒ－Ｒｅ－Ｚｒ等が挙げられる。Ｒｕ基合金の好ましい具体例としては、Ｒｕ－Ｃｒ、Ｒｕ－Ｍｎ、Ｒｕ－Ｆｅ、Ｒｕ－Ｃｏ、Ｒｕ－Ｎｂ、Ｒｕ－Ｉｒ、Ｒｕ－Ｐｔ、Ｒｕ－Ｃｒ－Ｃｏ、Ｒｕ－Ｃｒ－Ｍｎ及びＲｕ－Ｍｎ－Ｃｏ等が挙げられる。なお、本実施形態において、「Ｍ基合金」（ＭはＩｒ、Ｒｕなどの金属元素を示す。）という用語は、Ｍが合金を構成する元素のうち最も含有量（質量％）が多い合金をいい、好ましくはＭの含有量が５０質量％以上である合金をいう。

[0038] 本実施形態に係る中実球状粉末の製造方法では、第１の粉末原料が、電解粉、還元粉、メカニカルアロイ粉及び被覆粉のうち少なくとも１種を含むことが好ましい。Ａ工程において、厚さ１μｍ～５０μｍの表層殻を有する中空球状粉末が作製しやすい粒子径及び気孔率となり、したがって、Ｂ工程において、粉砕が容易な中空球状粉末を容易に作製することができる。電解粉、還元粉、メカニカルアロイ粉及び被覆粉の定義は、ＪＩＳ　Ｚ　２５００：２０００「粉末や（冶）金用語」に規定される定義である。

[0039] 電解粉は、好ましくは電解法を用いて、粉末を陰極に析出させ、この粉末を洗浄、脱水、乾燥させることによって得られる。

[0040] 還元粉は、好ましくは酸化物還元法又は塩化物還元法を用いて、生成した粉末を洗浄、脱水、乾燥させることによって得られる。

[0041] メカニカルアロイ粉は、好ましくはメカニカルアロイング法を用いて、複数種の固体物質を粉砕しつつ合金化することによって得られる。

[0042] 被覆粉の粒子は、内部と、内部を覆う表面層とを有する。内部の粒子形態としては、例えば内部が凝集粒子及び／又は固結粒子である形態、或いは内部が微粒子である形態がある。内部が凝集粒子及び／又は固結粒子である形態の場合、この凝集粒子及び／又は固結粒子は、凝集粒子自身及び／又は固結粒子自身を覆う表面層を備えて、さらなる凝集も固結もせずに１つの粒子として振る舞う。内部が微粒子である形態の場合、この微粒子は、微粒子自身を覆う表面層を備えて、この微粒子と同様に表面層を備える他の微粒子と共に凝集及び／又は固結して、凝集粒子及び／又は固結粒子を形成する。組成として、内部は、例えば金属又は合金からなり、表面層は、例えば金属、合金、セラミックス又は有機物からなる。内部及び表面層の組成形態として、金属からなる内部－金属からなる表面層、金属からなる内部－合金からなる表面層、金属からなる内部－セラミックスからなる表面層、金属からなる内部－有機物からなる表面層、合金からなる内部－金属からなる表面層、合金からなる内部－合金からなる表面層、合金からなる内部－セラミックスからなる表面層、合金からなる内部－有機物からなる表面層などの内部と表面層との組合せが適宜採用できる。内部と表面層との組合せが、金属からなる内部－金属からなる表面層又は合金からなる内部－合金からなる表面層である場合、金属又は合金の組成は内部と表面層とで異なる。被覆粉は、好ましくはスプレーコーティング、めっき、スパッタリング又は濃縮で被覆する方法を用いて、露出した凝集粒子及び／又は固結粒子、或いは微粒子の表面に金属、合金、セラミックス又は有機物が覆われることによって得られる。

[0043] 第１の粉末原料をプラズマ炎中に導入するとき、好ましくは、第１の粉末原料の供給方向をプラズマ炎の流れの方向と同一にすること以外は、特許文献２に記載の高周波プラズマによる球状化粒子の製造方法と同様の方法を採

用する。特許文献２では、高周波プラズマ反応装置内においてプラズマ炎の流れの方向と向流的に第１の粉末原料が供給されることが必須であるが、この同様の方法では、第１の粉末原料の供給方向を逆方向にしている。第１の粉末原料の粒子は、好ましくは、プラズマ炎中で溶融して、気孔内のガスを含んだ球状の液滴に変化する。球状の液滴は、好ましくは、プラズマ炎外で固化し、１μｍ～５０μｍの気孔率の低い表層殻を有する中空球状粉末の粒子に変化する。プラズマ用ガスは、好ましくは、Ａｒを主体とし、状況に応じてH_2、N_2及び／又はO_2を添加する。プラズマ炎は、好ましくは、プラズマ発生装置の高周波コイルに高周波電流を流すことによって発生させる。この改良方法では、第１の粉末原料の成分、第１の粉末原料の粒子径、第１の粉末原料の粒子の気孔率、第１の粉末原料の供給に用いるキャリアガス流量及びプラズマの出力、及びプラズマ用ガスの成分を調整することによって、中空球状粉末の表層殻の厚さを制御できる。ここで、第１の粉末原料の粒子の気孔率とは、第１の粉末原料の粒子全体における気孔の体積比率を指す。気孔率は、例えば、ＳＥＭ画像の解析によって確認可能である。

[0044] 中空球状粉末とは、外側に表層殻が覆い、内側に空間を有し、かつ表層殻の全表面が外側に凸の曲面を形成している粒子（以下、中空球状粒子という）を含む粉末を指す。中空球状粉末の粒子の形状は、例えば球体又は楕円体である。中空球状粒子は、表層殻に割れ、角及び凹みを有しない。中空球状粉末は、表層殻に割れを有する粒子、表層殻に角を有する粒子及び表層殻に凹みを有する粒子を含んでもよい。表層殻に角を有する粒子としては、例えば、Ａ工程でのプラズマ炎中において、角を有する第１の粉末材料が球状の液滴に変化せず、第１の粉末材料の形状が維持された粒子である。本実施形態の中空球状粉末では、ＳＥＭの視野内に中空球状粉末の全粒子が少なくとも１００個入るとき、当該ＳＥＭの視野内の中空球状粉末の全粒子における、表面が外側に凸の曲面を形成しており、角又は凹みを有せず、数１に示される「円さ度」が０．５～１の範囲にある粒子（以下、球状粒子ともいう。）の比率が５０％以上であり、かつ光学顕微鏡（Ｏｐｔｉｃａｌ　Ｍｉｃｒ

ｏｓｃｏｐｅ：ＯＭ）の視野内に中空球状粉末の全粒子断面が少なくとも１０個入るとき、当該光学顕微鏡の視野内の中空球状粉末の全粒子における、外側に表層殻が覆い、内側に空間を有する粒子（以下、中空粒子ともいう。）の比率が５０％以上であることが好ましい。両比率において、より好ましくは７０％であり、さらに好ましくは９０％である。球状粒子の比率及び／又は中空粒子の比率が５０％未満であると、Ｂ工程にて粉砕処理が困難になる可能性がある。中空球状粉末の全粒子は、ＳＥＭ画像及び画像解析ソフト、並びに光学顕微鏡画像によって評価可能である。数１において、Ｓは粒子の面積であり、Ｐは粒子の周長である。円さ度は、完全な円形の場合１となる。

［数１］円さ度＝４πＳ／Ｐ^2

[0045] 中空球状粉末が有する表層殻の厚さは、１μｍ～５０μｍである。より好ましくは１μｍ～３０μｍであり、さらに好ましくは５μｍ～２０μｍである。厚さが１μｍ未満であると、Ｂ工程で得られる第２の粉末原料の体積が小さくなる。結果、Ｃ工程にて、所望の粒子径よりも小さい粒子径の中実球状粉末が生じること及び／又は中実球状粉末の粒子同士が凝集することが発生する。厚さが５０μｍを超えると、表層殻の強度が上がって、中空球状粉末の粉砕処理が困難となる。また、Ｂ工程で得られる第２の粉末原料の体積が大きくなる。結果、Ｃ工程後の中実球状粉末に中空球状粒子が多量に残存してしまうことや所望の粒子径よりも大きい粒子径の中実球状粉末が生じることが発生する。表層殻の厚さは、例えば、粉末の粒子断面を光学顕微鏡で観察することで測定可能である。また、表層殻の厚さは、表層殻が割れた粒子でも確認可能である。なお、表層殻が割れた粒子でも、次のＢ工程に供給することができる。

[0046] 中空球状粉末の粒子径分布は、体積基準でＤ１０≧１０μｍ、Ｄ９０≦１０００μｍであることが好ましく、より好ましくはＤ１０≧３０μｍ、Ｄ９０≦６００μｍであり、さらに好ましくはＤ１０≧５０μｍ、Ｄ９０≦２００μｍである。中空球状粉末の粒度は、第１の粉末原料の粒度に依存する。

中空球状粉末の粒子径分布は、例えば、粒度分布測定装置によって測定可能である。

[0047] 〈Ｂ工程〉

Ｂ工程では、中空球状粉末の中空形状を粉砕する。中空球状粉末は溶融と固化を経て形成されることから、表層殻の気孔率は低く、相対密度は高いと考えられる。第２の粉末原料は、表層殻を粉砕して得られる粉末原料であるため、表層殻の相対密度を維持することができる。

[0048] 本実施形態に係る中実球状粉末の製造方法では、中空球状粉末の粉砕処理は、衝撃粉砕であることが好ましい。衝撃粉砕は、ミクロンオーダーの粒子でも効率よく粉砕できるため、中空球状粉末を細かくし、粒度を調整した第２の粉末原料を得ることができる。衝撃粉砕に使用する治具の材質は、治具が削れることによる混入がない材質が好ましく、例えば、メノウ及びジルコニア等である。

[0049] 第２の粉末原料の粒子径分布は、体積基準でＤ１０≧１０μｍ、Ｄ９０≦９００μｍであることが好ましく、より好ましくはＤ１０≧２５μｍ、Ｄ９０≦５００μｍであり、さらに好ましくはＤ１０≧４０μｍ、Ｄ９０≦１８０μｍである。第２の粉末原料の粒子径分布は、粉砕処理の形態に依存する。この第２の粉末原料の粒度を調整することによって、所望の粒度の中実球状粉末を作製できる。第２の粉末原料の粒子径分布は、例えば、粒度分布測定装置によって測定可能である。

[0050] 〈Ｃ工程〉

Ｃ工程では、好ましくは、第２の粉末原料の供給方向をプラズマ炎の流れの方向と同一にすること以外は、特許文献２に記載の高周波プラズマによる球状化粒子の製造方法と同様の方法を採用する。第２の粉末原料の粒子は、好ましくは、プラズマ炎中で溶融して、球状の液滴に変化する。球状の液滴は、好ましくは、プラズマ炎外で固化し、中実球状粉末の粒子に変化する。プラズマ用ガスは、好ましくは、Ａｒを主体とし、状況に応じてH_2、N_2及び／又はO_2を添加する。プラズマ炎は、好ましくは、プラズマ発生装置の高

周波コイルに高周波電流を流すことによって発生させる。この改良方法は、気孔率の低い第２の粉末原料を溶融した際、球状の液滴にガスが入り込むことがないため、中実球状粉末を作製することができる。

[0051] 本実施形態において、中実球状粉末とは、内側に空間を有せず、かつ表面全体が外側に凸の曲面を形成している粒子（以下、中実球状粒子という）を含む粉末を指す。中実球状粉末の形状は、例えば球体又は楕円体である。中実球状粒子は、欠け、角及び凹みを有しない。中実球状粉末は、表面に欠けを有する粒子、表面に角を有する粒子及び表面に凹みを有する粒子を含んでもよい。表層殻に角を有する粒子としては、例えば、Ｃ工程でのプラズマ炎中において、角を有する第２の粉末材料が球状の液滴に変化せず、第２の粉末材料の形状が維持された粒子である。本実施形態の中実球状粉末では、ＳＥＭの視野内に中実球状粉末の全粒子が少なくとも１００個入るとき、当該ＳＥＭの視野内の中実球状粉末の全粒子における球状粒子の比率が８０％以上であり、かつ光学顕微鏡の視野内に中実球状粉末の全粒子断面が少なくとも１００個入るとき、当該光学顕微鏡の視野内の中実球状粉末の全粒子における、内側に空間を有しない粒子（以下、中実粒子ともいう。）の比率が８０％以上であることが好ましい。両比率において、より好ましくは９０％以上であり、さらに好ましくは９５％以上である。球状粒子の比率が８０％未満であると、粉末の流動性が低下し、球形状由来の優位性が示せない可能性がある。中実粒子の比率が８０％未満であると、相対密度が高い造形製品の原料とすることができない可能性がある。中実球状粉末の全粒子は、ＳＥＭ画像及び画像解析ソフト、並びに光学顕微鏡画像によって評価可能である。

[0052] 中実球状粉末の粒度は、第２の粉末原料の粒度に依存する。中実球状粉末の粒子径分布は、例えば、粒度分布測定装置によって測定可能である。

[0053] 〈Ｄ工程及びＥ工程〉

本実施形態に係る中実球状粉末の製造方法では、第２の粉末原料を分級するＤ工程及び／又は中実球状粉末を分級するＥ工程をさらに有することが好ましい。Ｄ工程及び／又はＥ工程をさらに有する製造方法の形態は、Ａ工程

、Ｂ工程、Ｄ工程及びＣ工程を有する製造方法の形態、Ａ工程、Ｂ工程、Ｃ工程及びＥ工程を有する製造方法の形態、又はＡ工程、Ｂ工程、Ｄ工程、Ｃ工程及びＥ工程を有する製造方法の形態である。分級によって、第２の粉末原料を構成する粒子径分布を狭め、所望の粒度の中実球状粉末にすることをより容易にし、中実球状粉末の流動性をより高めることができる。中実球状粉末の好適な粒子径は、用途によって範囲が異なり、一般的には、ＥＢＭの用途であれば、４５～１０５μｍであり、ＳＬＭの用途であれば、１０～４５μｍであり、ＬＭＤの用途であれば、４５～１０５μｍであり、医療の用途であれば、２００～３００μｍである。本実施形態において、中実球状粉末の好適な粒子径の範囲が、これらの各用途における一般的な範囲の幅より広い幅を有しても、中実球状粉末は、各用途に用いることができる。

[0054] 本実施形態に係る中実球状粉末の製造方法では、中実球状粉末のＪＩＳＺ　２５０４：２０１２「金属粉－見掛密度測定方法」に規定される見掛密度が真密度に対して５０％以上であることが好ましい。見掛密度が低くなる理由として、数１に示される円さ度の低さによる流動性の低さと、粒子内孔の存在とがある。流動性の低さは、付加製造プロセスにおいて粉末供給を不安定とする要因になり、粒子内孔の存在は、造形製品内部に空孔が残存する要因となる。これらの理由によって、見掛密度が真密度に対して５０％未満である場合、相対密度の高い造形製品の原料とすることができない可能性がある。

[0055] 本実施形態に係る中実球状粉末の製造方法により製造した中実球状粉末中の不純物混入率は、１質量％以下であることが好ましい。より好ましくは０．１質量％以下であり、さらに好ましくは０．０５質量％以下である。不純物混入率が高くなると、製造条件の最適範囲（プロセスウィンドウ）が変化するため、良質な造形製品の製造がコントロールしにくくなる。また、不純物が内部欠陥やクラックの発生に寄与し、相対密度が高い造形製品の原料とすることができない可能性がある。ここで不純物とは、粉砕処理に使用した治具の破片等の、Ａ工程～Ｅ工程にて混入した物質のことを指す。不純物混

入率の下限値は、測定の精度の観点から０．０００１質量％である。不純物混入率は、例えば、第１の粉末原料の元素分析と、中実球状粉末の元素分析との比較によって測定可能である。

[0056] 本実施形態に係る中実球状粉末の製造方法により製造した中実球状粉末中の酸素含有率は、０．１質量％以下であることが好ましい。酸素含有率が０．１質量％を超えると、酸化が生じて、品質が高い造形製品の原料とすることができない可能性がある。酸素含有率は、例えば、中実球状粉末のガス分析によって測定可能である。

[0057] 本実施形態の造形製品の製造方法は、高エネルギー照射によって、被照射粉末を少なくとも部分的に溶融して固化させた層を積層して造形製品を形成する工程を有する付加製造法において、被照射粉末が、本実施形態に係る中実球状粉末の製造方法により製造した中実球状粉末である。本実施形態では、高融点かつ難加工の金属又は合金でも、造形製品の製造が可能であるため、被照射粉末として、高融点かつ難加工の金属又は合金からなる中実球状粉末を選択することができる。

[0058] 付加製造法の形態としては、例えば、ＥＢＭ、ＳＬＭ及びＬＭＤ等の公知の付加製造法の形態が挙げられる。高融点かつ難加工金属からなる高流動性の中実球状粉末を付加製造用材料として使用した際、高い相対密度の造形製品を製造することができる。

[0059] 本実施形態の造形製品の製造方法では、造形製品の相対密度が９９％以上であることが好ましい。９９％未満であると、造形製品に必要な品質を満たさない可能性がある。造形製品の好ましい具体例としては、電極、加工用工具及びμ－ＰＤ法用ルツボ等の複雑な形状の造形製品が挙げられる。相対密度は、例えば、ＪＩＳ　Ｚ　８８０７：２０１２「固体の密度及び比重の測定方法」に記載の液中ひょう量法によって測定可能である。

実施例

[0060] 以下、実施例を示しながら本発明についてさらに詳細に説明するが、本発明は実施例に限定して解釈されない。

[0061] 〈第１の粉末原料の粒子径分布〉

粒度分布測定装置（レーザーマイクロンサイザー　ＬＭＳ－３０、セイシン企業製）を用いて、レーザー回折により、第１の粉末原料の粒子径分布を測定した。体積基準で測定した積算粒子径分布の１０％に対応した粒子径（Ｄ１０）及び９０％に対応した粒子径（Ｄ９０）を読み取り、これらの箇所の区間を、第１の粉末原料の粒度の指標とした。

[0062] 〈第１の粉末原料の粒子の気孔率〉

第１の粉末原料の粒子をＳＥＭで観察し、観察したＳＥＭ画像を画像解析ソフト（Ｑｕｉｃｋ　Ｇｒａｉｎ、イノテック製）によって解析することで前記粒子の気孔率を確認した。具体的には、ＳＥＭ画像のコントラストを強調し、白黒の２値化を行い、全領域に対する粉末が存在しない領域の比率を導出し、気孔率とした。

[0063] 〈元素分析〉

グロー放電質量分析計（ＥＬＥＭＥＮＴ　ＧＤ、Ｔｈｅｒｍｏ　Ｆｉｓｈｅｒ　Ｓｃｉｅｎｔｉｆｉｃ製）を用いて、グロー放電質量分析法（Ｇｌｏｗ Ｄｉｓｃｈａｒｇｅ Ｍａｓｓ Ｓｐｅｃｔｒｏｍｅｔｒｙ：ＧＤＭＳ）を用いて元素分析を行った。

[0064] 〈ＳＥＭの視野内の中空球状粉末の全粒子における球状粒子の比率〉

ＳＥＭを用いて、ＳＥＭの視野内に中空球状粉末の全粒子が少なくとも１００個入るようにし、画像解析ソフトにて、当該視野内の中空球状粉末の全粒子の個数と、その全粒子のうちの球状粒子の個数とをカウントして比率を求めた。

[0065] ＜光学顕微鏡の視野内の中空球状粉末の全粒子における中空粒子の比率及び中空球状粉末の表層殻の厚さ＞

中空球状粉末を透明樹脂（アロンアルファ（登録商標））で固め、＃８００の研磨紙にて中空球状粉末の断面が見えるまで研磨した。光学顕微鏡（ＧＸ５１、ＯＬＹＭＰＵＳ製）を用いて、光学顕微鏡の視野内に中空球状粉末の全粒子断面が少なくとも１０個入るようにし、当該視野内の中空球状粉末

の全粒子の個数と、その全粒子のうちの中空粒子の個数とをカウントして、中空球状粉末の全粒子における中空粒子の比率を求めた。また、当該視野内に存在する全ての中空球状粒子の表層殻の厚さを測長し、平均値を算出して、中空球状粉末の表層殻の厚さとした。

[0066] 〈中空球状粉末の粒子径分布〉

粒度分布測定装置を用いて中空球状粉末の粒子径分布を測定した。体積基準で測定した積算粒子径分布の１０％に対応した粒子径（Ｄ１０）及び９０％に対応した粒子径（Ｄ９０）を読み取り、これらの箇所の区間を中空球状粉末の粒度の指標とした。

[0067] 〈第２の粉末原料の粒子径分布〉

粒度分布測定装置を用いて第２の粉末原料の粒子径分布を測定した。体積基準で測定した積算粒子径分布のＤ１０及びＤ９０を読み取り、これらの箇所の区間を第２の粉末原料の粒度の指標とした。

[0068] 〈ＳＥＭの視野内の中実球状粉末の全粒子における球状粒子の比率〉

ＳＥＭを用いて、ＳＥＭの視野内に中実球状粉末の全粒子が少なくとも１００個入るようにし、当該視野内の中実球状粉末の全粒子の個数と、その全粒子のうちの球状粒子の個数とをカウントして比率を求めた。

[0069] 〈光学顕微鏡の視野内の中実球状粉末の全粒子における中実粒子の比率〉

光学顕微鏡の視野内の中空球状粉末の全粒子断面における中空粒子断面の比率を測定するときと同様に、中実球状粉末を固め、中実球状粉末の断面が見えるまで研磨した。光学顕微鏡の視野内に中実球状粉末の全粒子断面が少なくとも１００個入るようにし、画像解析ソフトにて、当該視野内の中実球状粉末の全粒子の個数と、その全粒子のうちの中実粒子の個数とをカウントして比率を求めた。

[0070] 〈中実球状粉末の全粒子における中実球状粒子の比率〉

ＳＥＭの視野内の中実球状粉末の全粒子における球状粒子の比率と、光学顕微鏡の視野内の中実球状粉末の全粒子における中実粒子の比率とを乗ずることで当該比率を求めた。

[0071] 〈中実球状粉末の粒子径分布〉

粒度分布測定装置を用いて中実球状粉末の粒子径分布を測定した。体積基準で測定した積算粒子径分布のＤ１０とＤ９０を読み取り、これらの箇所の区間を中実球状粉末の粒度の指標とした。

[0072] 〈中実球状粉末の見掛密度〉

ＪＩＳ　Ｚ　２５０４：２０１２「金属粉－見掛密度測定方法」の規定を参考とし、ＪＩＳ　Ｚ　２５１２：２０１２「金属粉－タップ密度測定方法」の手法に倣って、０．２ｃｍ^{3}ごとに２５ｃｍ^{3}の容量まで目盛りが付いた測定容器（メスシリンダーカスタムＡ、容積２５ｍＬ、柴田科学製）を使用し、中実球状粉末を１００±０．５ｇではかりとった後、前記粉末を測定容器の縁から測定容器に入れ、振動が生じない方法でかつ試料を押し固めない方法で表層部を水平とし、直接、測定容器の目盛りで体積を読み取った。

[0073] 〈中実球状粉末の元素分析〉

グロー放電質量分析計を用いて、中実球状粉末の元素分析を行った。

[0074] 〈歩留まりの算出〉

｛（所望の粒度の中実球状粉末の質量）／（投入した供給原料の質量）｝×１００（単位％）を歩留まりとした。ここにおいて、供給原料は、第１の原料粉末、ワイヤー又は丸棒である。所望の粒度の中実球状粉末の質量の値を得るには、分級後の中実球状粉末の質量を電子天秤にて測定する方法、及び／又は粒度分布測定の体積基準の比率より導出する方法を採用した。粒度分布測定は体積基準であるが、本実施例及び比較例では、中実球状粉末が十分に密（中実）と考え、体積基準の歩留まりと質量基準の歩留まりは同一とした。

[0075] 〈造形製品の相対密度〉

ＪＩＳ　Ｚ　８８０７に記載の液中ひょう量法に基づき、天秤とＸＰ／ＸＳ天びん用比重測定キット（ＭＥＴＴＬＥＲ　ＴＯＬＥＤＯ製）を用いて、造形製品の相対密度を測定した。

[0076] （実施例１）

〈Ａ工程〉

粒子径１μｍ～１０００μｍのＩｒ多孔質体の凝集粒子及び／又は固結粒子を含む第１のＩｒ粉末原料（精製パウダー、フルヤ金属製）を準備した。第１のＩｒ粉末原料のＳＥＭ画像を確認した。図１（ａ）に、２０００×２５００μｍの視野における低倍率のＳＥＭ画像を示し、図１（ｂ）に、９×１２μｍの視野における高倍率のＳＥＭ画像を示す。図１（ａ）より、第１のＩｒ粉末原料の粒子径が１μｍ以上１０００μｍ以下であることを確認するとともに、図１（ｂ）より、第１のＩｒ粉末原料の粒子内において気孔を確認した。図１（ｂ）のＳＥＭ画像の解析によって、第１のＩｒ粉末原料の粒子の気孔率を算出した。気孔率は４３．３９％であった。粒度分布測定装置を用いて、第１のＩｒ粉末原料の粒子径分布を測定した。図２に積算粒子径分布のグラフを示す。測定の結果、第１のＩｒ粉末原料の粒子径分布のＤ１０が５０．０μｍ、Ｄ９０が２４４．７μｍであった。グロー放電質量分析計を用いて、第１のＩｒ粉末原料の元素分析を行った。不純物の合計含有量は０．００６４質量％であった。

[0077] 第１のＩｒ粉末原料の供給方向をプラズマ炎の流れの方向と同一にすること以外は、特許文献２に記載の高周波プラズマによる球状化粒子の製造方法と同様の方法を採用した。粉末供給式の高周波プラズマ反応装置において、第１のＩｒ粉末原料の供給量を６ｇ／ｍｉｎにし、キャリアガス流量を５Ｌ／ｍｉｎにし、高周波プラズマ用ガスをＡｒにN_2を添加した混合ガスにし、プラズマ出力を３３．３ｋＷにしてプラズマ炎中に導入してＩｒ中空球状粉末を作製した。図３に、Ｉｒ中空球状粉末のＳＥＭ画像を示す。図４に、Ｉｒ中空球状粉末断面の光学顕微鏡画像を示す。図２に、Ｉｒ中空球状粉末の積算粒子径分布のグラフを示す。図３において、得られたＩｒ中空球状粉末の全粒子における球状粒子の比率は９５％以上であった。図４において、得られたＩｒ中空球状粉末の全粒子における中空粒子の比率は７５％以上であった。表層殻の厚さの範囲は５μｍ～２５μｍであり、表層殻の平均厚さは１５μｍであった。粒子径分布のＤ１０は３４．３μｍであり、Ｄ９０は２

１０．０μｍであった。グロー放電質量分析計を用いて、ＧＤＭＳによってＩｒ中空球状粉末中に含まれるＳｉの含有量を測定した。測定の結果、不純物としてのＳｉの含有量は、０．０００３質量％であった。

[0078] 〈Ｂ工程及びＤ工程〉

メノウ製の遊星ミル容器に、容器の体積を１００としたときに、Ｉｒ中空球状粉末を、体積が１０以下になるように投入し、ボール直径が１０ｍｍのメノウボール１００個を入れ、遊星回転ボールミル（ＬＰ－４、伊藤製作所製）にて２００ｒｐｍの条件で１ｈｒ粉砕を行い、中空球状粉末の中空形状を粉砕して、第２のＩｒ粉末原料を得た。その後、目開き３８μｍの金属篩と目開き６３μｍの金属篩を用いて、第２のＩｒ粉末原料の粒子径の好適な範囲が３８μｍ超６３μｍ以下になるように分級した。図５に、分級後の第２のＩｒ粉末原料断面の光学顕微鏡画像を示す。図６に、分級後の第２のＩｒ粉末原料の積算粒子径分布のグラフを示す。測定の結果、粒子径分布のＤ１０は３８．１μｍであり、Ｄ９０は９４．７μｍであった。メノウボールに主に含まれるＳｉの影響を確認するために、グロー放電質量分析計を用いて、ＧＤＭＳによって第２のＩｒ粉末原料中に含まれるＳｉの含有量を測定した。測定の結果、不純物としてのＳｉの含有量は、０．００２６質量％であり、メノウボールによる第２のＩｒ粉末原料に含まれるＳｉの含有量の増加が微増に抑えられていることを確認した。

[0079] 〈Ｃ工程及びＥ工程〉

分級後の第２のＩｒ粉末原料の供給方向をプラズマ炎の流れの方向と同一にすること以外は、特許文献２に記載の高周波プラズマによる球状化粒子の製造方法と同様の方法を採用した。粉末供給式の高周波プラズマ反応装置において、分級後の第２のＩｒ粉末原料の供給量を６ｇ／ｍｉｎにし、キャリアガス流量を５Ｌ／ｍｉｎにし、高周波プラズマ用ガスをＡｒにN_2を添加した混合ガスにし、プラズマ出力の電圧を３３．３ｋＷにして、プラズマ炎中に導入してＩｒ中実球状粉末を作製した。その後、目開き２２μｍ金属篩と目開き６３μｍの金属篩とを用いて、粒子径の好適な範囲が２２μｍ超６３

μｍ以下になるように分級し、目的のＩｒ中実球状粉末を得た。図７に、分級後のＩｒ中実球状粉末のＳＥＭ画像を示し、図８に、分級後のＩｒ中実球状粉末断面の光学顕微鏡画像を示す。また、図６に、分級後のＩｒ中実球状粉末の積算粒子径分布のグラフを示す。図７において、得られたＩｒ中実球状粉末の全粒子における球状粒子の比率は９９％以上であった。図８において、中実粒子の比率は９４％以上であった。計算上、得られたＩｒ中実球状粉末の全粒子における中実球状粒子の比率は、９９×０．９４＝９３．０６％以上である。粒子径分布のＤ１０は３８．２μｍであり、Ｄ９０は７９．２μｍであった。見掛密度は１３．１６ｇ／ｃｍ^{3}であり、真密度に対して５８．３％であった。グロー放電質量分析計を用いて、ＧＤＭＳによってＩｒ中実球状粉末中に含まれる全元素の含有量を測定した。測定の結果、不純物の含有量は、０．０３３１質量％であった。したがって、不純物混入率は、｛（Ｉｒ中実球状粉末における不純物の含有量）－（第１のＩｒ粉末原料における不純物の含有量）｝より、０．０２６７質量％であった。またガス分析装置（ＴＳ６００、ＬＥＣＯ製）より、酸素含有率は定量下限値の０．００１４質量％未満であった。分級して得られた実施例１のＩｒ中実球状粉末はＳＬＭへ使用可能であり、質量測定の結果、７９．５％の歩留まりを示した。参考までに積算粒子径分布を確認すると、分級して得られたＩｒ中実球状粉末における粒子径１０μｍ～４５μｍの中実球状粉末の比率は体積基準で約２８％であることから、ＳＬＭに適した粒子径１０μｍ～４５μｍの中実球状粉末の歩留まりは、体積基準で７９．５×０．２８≒２２％であった。

[0080] 〈造形製品の作製〉

Ｉｒ中実球状粉末を用いて、ＳＬＭ装置（ＳＬＭ２８０ＨＬ、ＳＬＭ製）により、φ３．８×１９ｍｍのサイズ、円柱形状の造形製品を作製した。その後、研削加工で外表面を整え、φ３．６×１８．６ｍｍの造形製品とし、ＸＰ／ＸＳ天びん用比重測定キットを用いて液中ひょう量法にて造形製品の相対密度を測定した。この造形製品の相対密度は９９．５％であった。

[0081] （実施例２）

〈Ａ工程〉

実施例２では、造形製品の作製を行わなかったこと以外は、実施例１と同様に操作を行った。粒子径１μｍ～１０００μｍのＲｕ多孔質体の凝集粒子及び／又は固結粒子を含む第１のＲｕ粉末原料（精製パウダー、フルヤ金属製）を準備した。第１のＲｕ粉末原料のＳＥＭ画像を確認した。図９（ａ）に、２０００×２５００μｍの視野における低倍率のＳＥＭ画像を示し、図９（ｂ）に、９×１２μｍの視野における高倍率のＳＥＭ画像を示す。図９（ａ）のＳＥＭ画像より、第１のＲｕ粉末原料の粒子径が１μｍ以上１０００μｍ以下であることを確認するとともに、図９（ｂ）のＳＥＭ画像より、第１のＲｕ粉末原料の粒子内において気孔を確認した。図９（ｂ）のＳＥＭ画像の解析によって、実施例１と同様に、第１のＲｕ粉末原料の粒子の気孔率を算出した。気孔率は２０．２７％であった。粒度分布測定装置を用いて、第１のＲｕ粉末原料の粒子径分布を測定した。図１０に積算粒子径分布のグラフを示す。測定の結果、第１のＲｕ粉末原料の粒子径分布のＤ１０が１０６．５μｍ、Ｄ９０が２５２．１μｍであった。実施例１と同様に、第１のＲｕ粉末原料の元素分析を行った。不純物の合計含有量は０．０１３８質量％であった。

[0082] 次に、第１のＩｒ粉末原料を第１のＲｕ粉末原料に変更し、第１のＲｕ粉末原料の供給量を８ｇ／ｍｉｎにし、キャリアガス流量を１０Ｌ／ｍｉｎにし、高周波プラズマ用ガスをＡｒにH_2を添加した混合ガスにし、プラズマ出力を２９．０ｋＷにしたこと以外は、実施例１と同様にＲｕ中空球状粉末を作製した。図１１に、Ｒｕ中空球状粉末のＳＥＭ画像を示す。図１２に、Ｒｕ中空球状粉末断面の光学顕微鏡画像を示す。図１０に、Ｒｕ中空球状粉末の積算粒子径分布のグラフを示す。図１１において、得られたＲｕ中空球状粉末の全粒子における球状粒子の比率は９９％以上であった。図１２において、得られたＲｕ中空球状粉末の全粒子における中空粒子の比率は８５％以上であった。表層殻の厚さの範囲は１０μｍ～３０μｍであり、表層殻の平

均厚さは２０μｍであった。粒子径分布のＤ１０は９９．０μｍであり、Ｄ９０は２３０．０μｍであった。実施例１と同様に、Ｒｕ中空球状粉末に含まれるＳｉの含有量を測定した。測定の結果、不純物としてのＳｉの含有量は、０．００１３質量％であった。

[0083] 〈Ｂ工程及びＤ工程〉

第２のＩｒ中空球状粉末を第２のＲｕ中空球状粉末に変更したこと以外は、実施例１と同様に第２のＲｕ粉末原料を得た。その後、目開き２２μｍ金属篩と目開き６３μｍの金属篩とを用いて、第２のＲｕ粉末原料の粒子径の好適な範囲が２２μｍ超６３μｍ以下になるように分級した。図１３に、分級後の第２のＲｕ粉末原料の光学顕微鏡画像を示す。図１４に、分級後の第２のＲｕ粉末原料の粉砕粉末の積算粒子径分布のグラフを示す。測定の結果、Ｄ１０は３１．０μｍであり、Ｄ９０は８４．８μｍであった。実施例１と同様に、第２のＲｕ粉末原料中に含まれるＳｉの含有量を測定した。測定の結果、不純物としてのＳｉの含有量は、０．０６２０質量％であり、メノウボールによる第２のＲｕ粉末原料に含まれるＳｉの含有量の増加が微増に抑えられていることを確認した。

[0084] 〈Ｃ工程及びＥ工程〉

分級後の第２のＩｒ粉末原料を分級後の第２のＲｕ粉末原料に変更し、分級後の第２のＲｕ粉末原料の供給量を８ｇ／ｍｉｎにし、キャリアガス流量を１０Ｌ／ｍｉｎにし、高周波プラズマ用ガスをＡｒにH_2を添加した混合ガスにし、プラズマ出力の電圧を２９．０ｋＷにしたこと以外は、実施例１と同様にＲｕ中実球状粉末を作製した。その後、実施例１と同様に分級して、目的のＲｕ中実球状粉末を得た。図１５に、分級後のＲｕ中実球状粉末のＳＥＭ画像を示し、図１６に、分級後のＲｕ中実球状粉末断面の光学顕微鏡画像を示す。また、図１４に、分級後のＲｕ中実球状粉末の積算粒子径分布のグラフを示す。図１５において、得られたＲｕ中実球状粉末の全粒子における球状粒子の比率は少なくとも９５％以上であった。図１６において、得られたＲｕ中実球状粉末の全粒子における中実粒子の比率は９９％以上であっ

た。計算上、得られたＲｕ中実球状粉末の全粒子における中実球状粒子の比率は、９５×０．９９＝９４．０５％以上である。粒子径分布のＤ１０は２６．２μｍであり、Ｄ９０は６０．４μｍであった。見掛密度は７．３０ｇ／ｃｍ^{3}であり、真密度に対して５８．６％であった。測定の結果、不純物の含有量は、０．０１５２質量％であった。したがって、実施例１と同様に算出すると、不純物混入率は０．００１４質量％であった。またガス分析装置より、酸素含有率は０．００６５質量％であった。実施例１と同様に、分級して得られたＲｕ中実球状粉末の歩留まりを導出し、８６．９％を示した。積算粒子径分布を確認すると、分級して得られたＲｕ中実球状粉末における粒子径１０μｍ～４５μｍのＲｕ中実球状粉末の比率は体積基準で約６７％であることから、ＳＬＭに適した粒子径１０μｍ～４５μｍのＲｕ中実球状粉末の歩留まりは、体積基準で８６．９×０．６７≒５８％であった。

[0085] （比較例１）

φ１．２ｍｍ、長さ３．４ｍのＩｒワイヤーを準備した。このＩｒワイヤーを用いてＩｒ中実球状粉末を作製した。具体的には、中空球状粉末の作製及び粉砕処理を行わずに、ワイヤー供給方式のプラズマアトマイズ装置にワイヤーを供給して、Ｉｒ中実球状粉末を作製した。質量測定より、投入したＩｒワイヤーの９１％がＩｒ中実球状粉末となり、９％が揮発して消失した。図１７に、Ｉｒ中実球状粉末のＳＥＭ画像を示す。また、図１８に積算粒子径分布のグラフを示す。得られたＩｒ中実球状粉末のＳＥＭ画像において球状粉末を確認すると共に、一部、粉末の粒子の凝集体を確認した。測定の結果、粒子径分布のＤ１０は４７．６μｍであり、Ｄ９０は２３７．６μｍであり、粒子径分布の広い粉末となった。また、積算粒子径分布から、粒子径１０μｍ～４５μｍのＩｒ中実球状粉末の比率は体積基準で約９％を示した。したがって、ＳＬＭに適した粒子径１０μｍ～４５μｍのＩｒ中実球状粉末の歩留まりは、体積基準で９１×０．０９≒８％であった。歩留まりの悪さからこのＩｒ中実球状粉末の作製方法はＳＬＭ用材料に適さなかった。

[0086] （比較例２）

φ１６．０～１６．５、長さ５５０ｍｍのＰｔ－１０Ｒｈ丸棒を準備した。このＰｔ－１０Ｒｈ丸棒を用いてＰｔ－１０Ｒｈ中実球状粉末を作製した。具体的には、中空球状粉末の作製及び粉砕処理を行わずに、電極誘導溶解ガスアトマイズ装置に丸棒を供給して、Ｐｔ－１０Ｒｈ中実球状粉末を作製した。質量測定より、投入したＰｔ－１０Ｒｈ丸棒の９９．１％がＰｔ－１０Ｒｈ中実球状粉末となり、０．６％が装置に固着し、０．３％が揮発して消失した。このＰｔ－１０Ｒｈ中実球状粉末は明確に肉眼で確認できたため、Ｐｔ－１０Ｒｈ中実球状粉末を目開き１５０μｍの金属篩を用いて分級して２つのグループに分けて観察した。図１９（ａ）に、篩下のＰｔ－１０Ｒｈ中実球状粉末の低倍率のＳＥＭ画像を示し、図１９（ｂ）に、高倍率のＳＥＭ画像を示す。また、図２０に、篩上のＰｔ－１０Ｒｈ粉末の外観の画像を示す。さらに、図２１に、篩下のＰｔ－１０Ｒｈ中実球状粉末の積算粒子径分布のグラフを示す。質量測定より、篩上のＰｔ－１０Ｒｈ粉末の比率は７０％であり、篩下のＰｔ－１０Ｒｈ中実球状粉末の比率は３０％だった。図２０に示すように、篩上のＰｔ－１０Ｒｈ粉末は、構成する粒子のほとんどがフレーク形状である粉末だった。一方、図１９に示すように、篩下のＰｔ－１０Ｒｈ中実球状粉末は、構成する粒子のほとんどが球状又は略球状である粉末であった。図２１に示すように、粒子径分布のＤ１０は３６．７μｍであり、Ｄ９０は２１４．１μｍであった。また、積算粒子径分布から、粒子径１０μｍ～４５μｍのＰｔ－１０Ｒｈ中実球状粉末の比率は体積基準で約１８％を示した。したがって、ＳＬＭに適した粒子径１０μｍ～４５μｍのＰｔ－１０Ｒｈ中実球状粉末の歩留まりは、体積基準で９９．１×０．３×０．１８≒５％であり、全処理量に対して少量しか得られなかった。このＰｔ－１０Ｒｈ中実球状粉末はＳＬＭ用材料に適さなかった。

[0087] 観察及び測定の結果から、実施例１～実施例２における中実球状粉末の製造方法では、高融点かつ難加工材料を原料とし、歩留まりが高く、所望の粒度に成形することが容易である、高流動性の中実球状粉末が得られることが示され、この中実球状粉末を付加製造用材料として使用することによって、

高い相対密度の造形製品が得られることが示された。一方、比較例１の粉末製造法では、高融点かつ難加工材料のワイヤー成形に時間がかかり、困難であった。得られた中実球状粉末は、粒子径分布が広く、凝集が発生していることからも、比較例１は付加製造用材料の製造には不向きであった。比較例２では、丸棒の作製に時間がかかるため、困難であった。また、比較例２で得られた中実球状粉末は、融点が実施例の中実球状粉末の融点より低いとの違いはあるが、粒子径分布が広く、大半がフレーク化し、歩留まりが悪いため、比較例２は付加製造用材料の製造には不向きであった。

請求の範囲

[請求項1] 粒子径１μｍ～１０００μｍの凝集粒子及び／又は固結粒子を含む第１の粉末原料を準備し、前記第１の粉末原料をプラズマ炎中に導入し、厚さ１μｍ～５０μｍの表層殻を有する中空球状粉末を作製するＡ工程と、

前記中空球状粉末を粉砕処理し、該中空球状粉末の中空形状を粉砕して、中実の第２の粉末原料を得るＢ工程と、

前記第２の粉末原料をプラズマ炎中に導入し、溶融させ、固化させて中実球状粉末を得るＣ工程とを有することを特徴とする中実球状粉末の製造方法。

[請求項2] 前記第２の粉末原料を分級するＤ工程及び／又は前記中実球状粉末を分級するＥ工程をさらに有することを特徴とする請求項１に記載の中実球状粉末の製造方法。

[請求項3] 前記中実球状粉末のＪＩＳ　Ｚ　２５０４：２０１２「金属粉－見掛密度測定方法」に規定される見掛密度が真密度に対して５０％以上である請求項１又は２に記載の中実球状粉末の製造方法。

[請求項4] 前記中空球状粉末の粉砕処理は、衝撃粉砕であることを特徴とする請求項１～３のいずれか１つに記載の中実球状粉末の製造方法。

[請求項5] 前記第１の粉末原料が融点１９００℃以上の金属又は合金からなることを特徴とする請求項１～４のいずれか１つに記載の中実球状粉末の製造方法。

[請求項6] 前記融点１９００℃以上の金属又は合金がＩｒ、Ｒｕ、Ｉｒ基合金及びＲｕ基合金のいずれか１つであることを特徴とする請求項５に記載の中実球状粉末の製造方法。

[請求項7] 前記第１の粉末原料が、電解粉、還元粉、メカニカルアロイ粉及び被覆粉のうち少なくとも１種を含むことを特徴とする請求項１～４のいずれか１つに記載の中実球状粉末の製造方法。

[請求項8] 高エネルギー照射によって、被照射粉末を少なくとも部分的に溶融

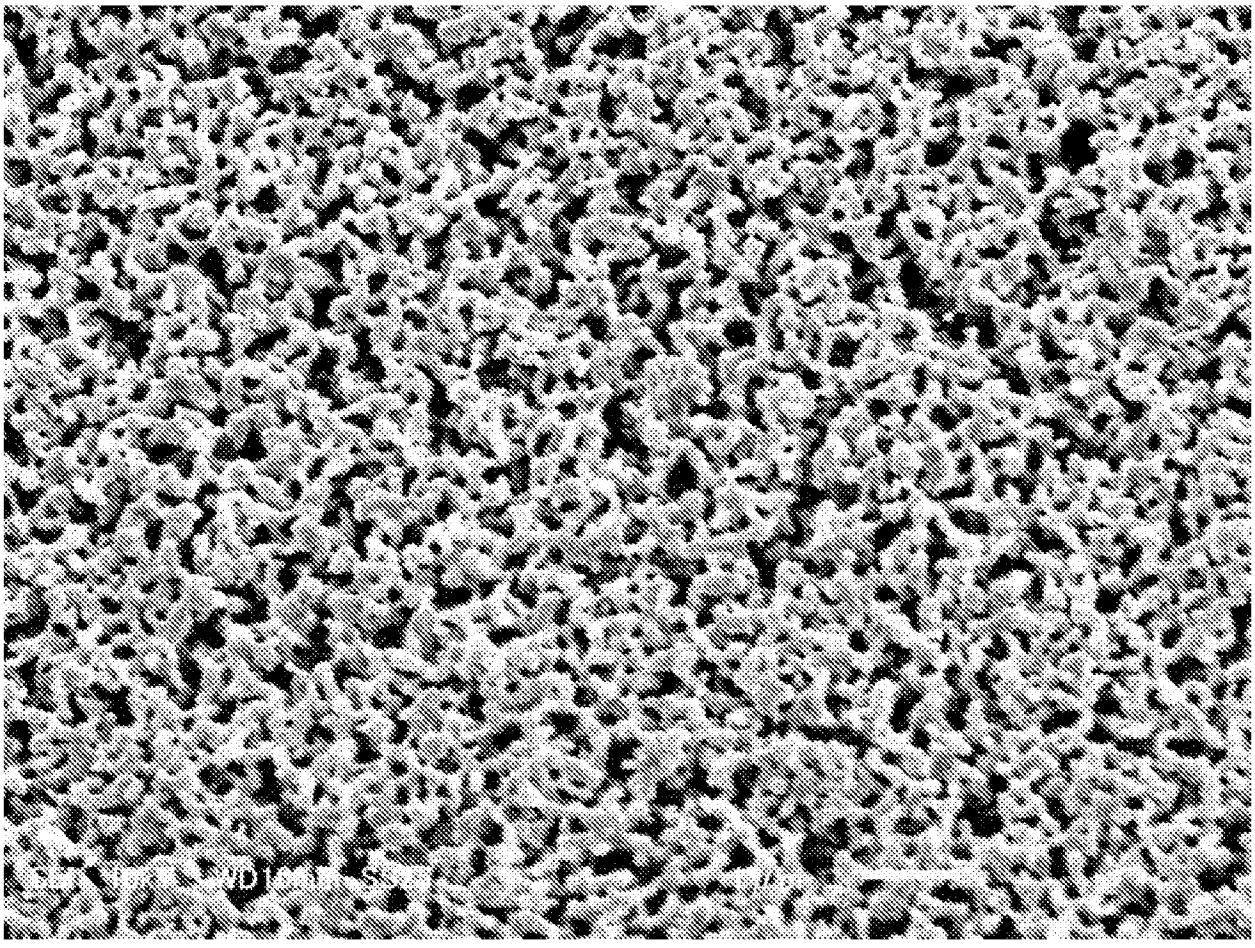
して固化させた層を積層して造形製品を形成する工程を有する付加製造法において、前記被照射粉末が、請求項１～７のいずれか１つに記載の中実球状粉末の製造方法により製造した中実球状粉末であることを特徴とする造形製品の製造方法。

[請求項9] 前記造形製品の相対密度が９９％以上であることを特徴とする請求項８に記載の造形製品の製造方法。

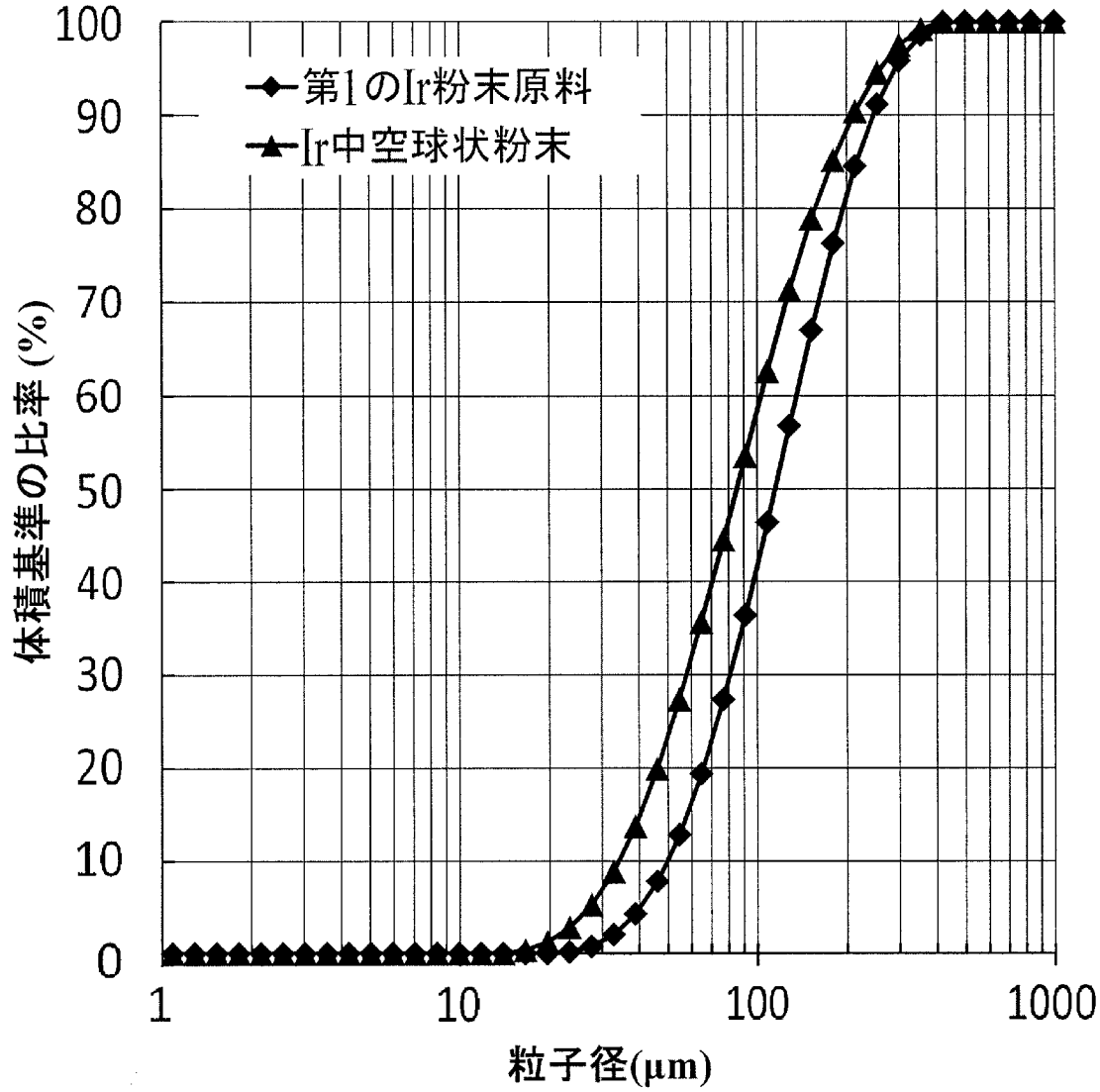
[図1(a)]



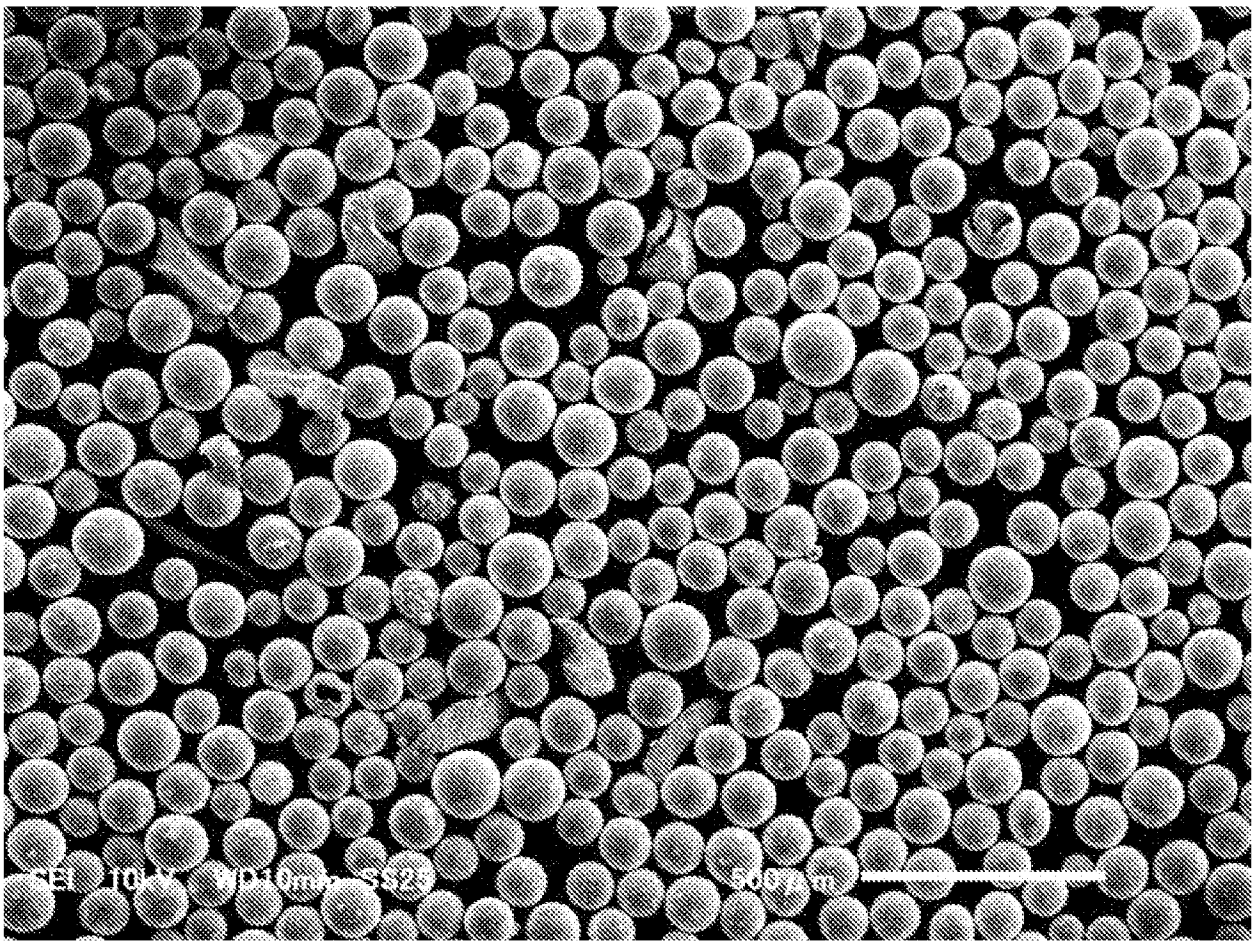
[図1(b)]



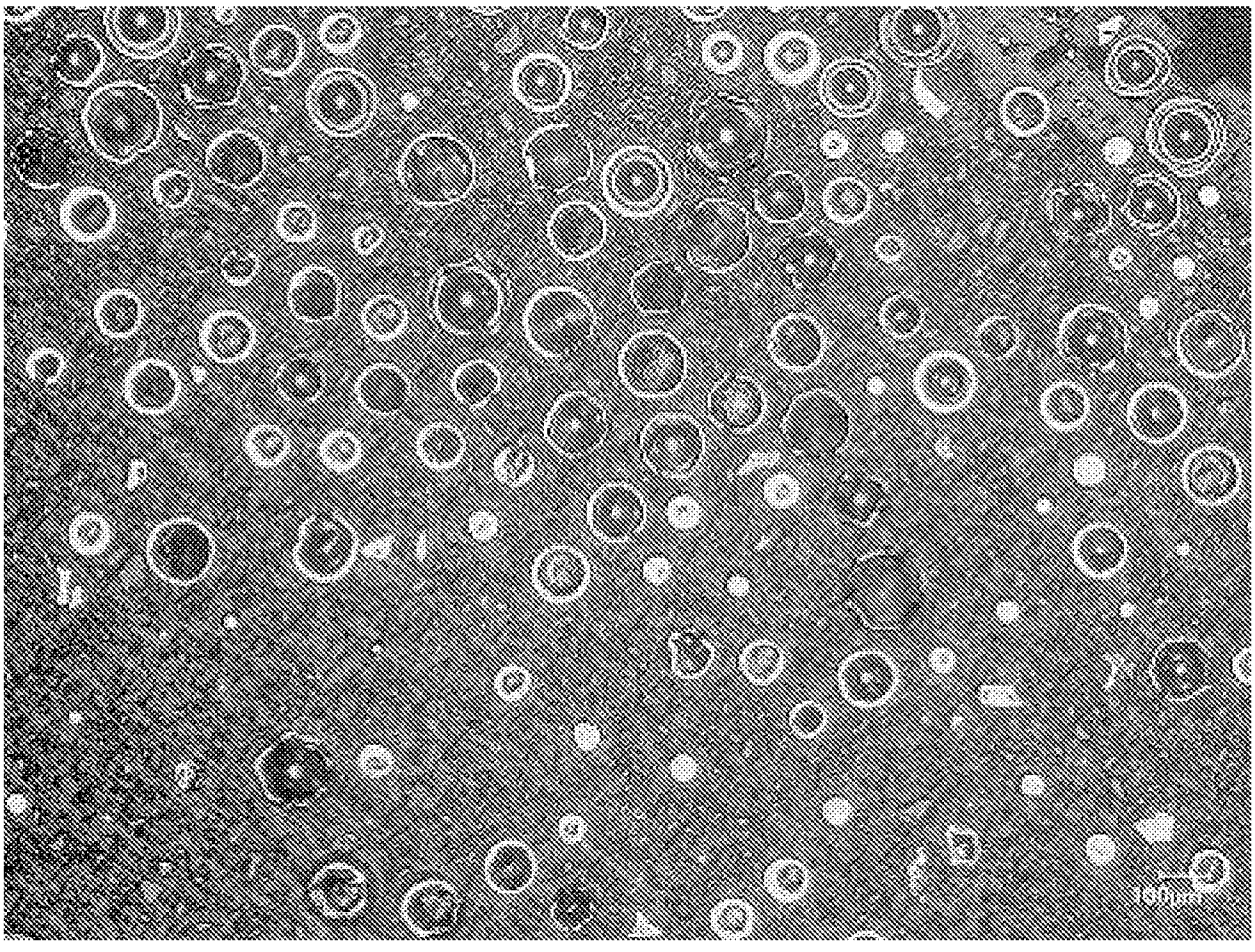
[図2]


100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
体積基準の比率 (%)
第1のIr粉末原料
Ir中空球状粉末
1
10
100
1000
粒子径(μm)

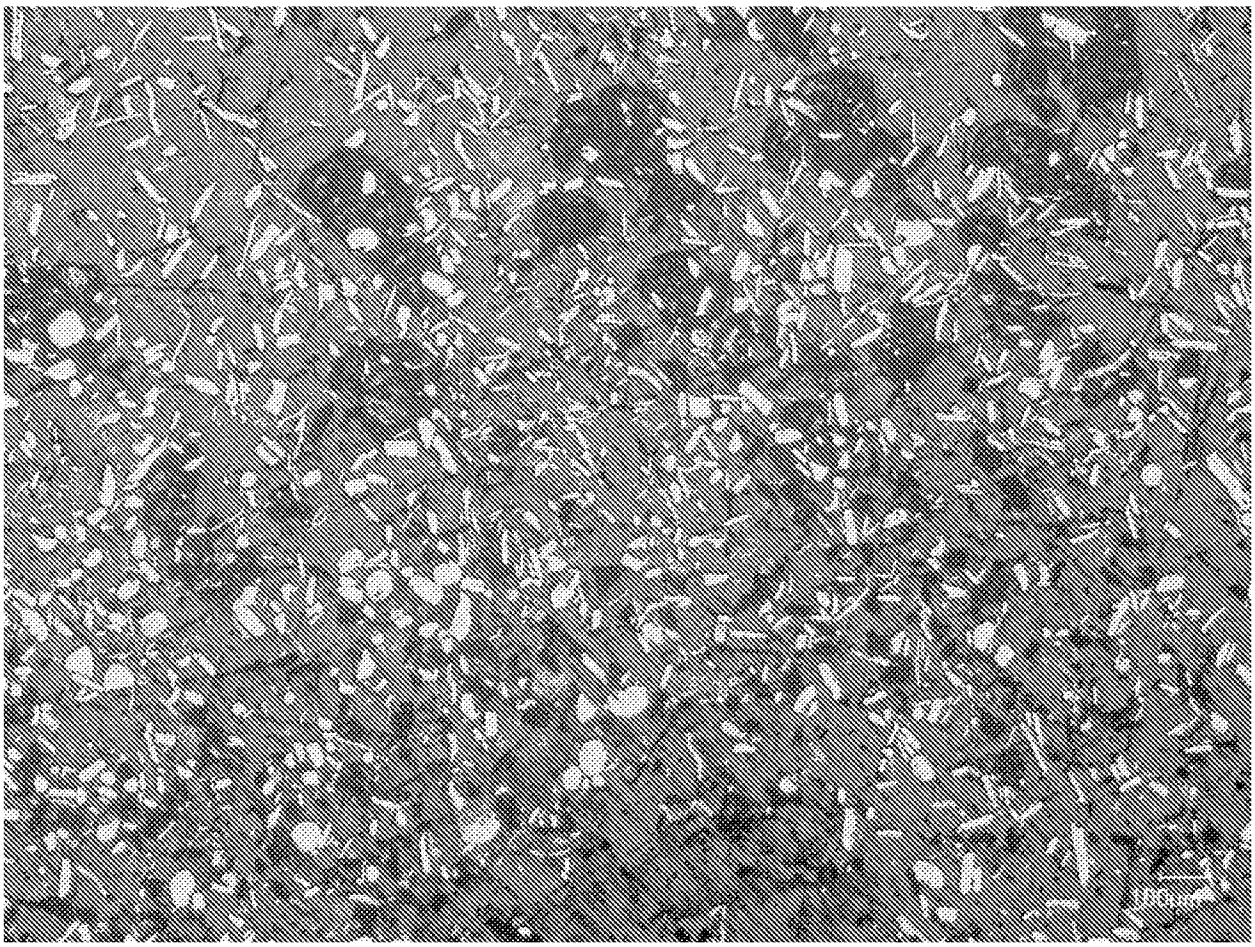
[図3]



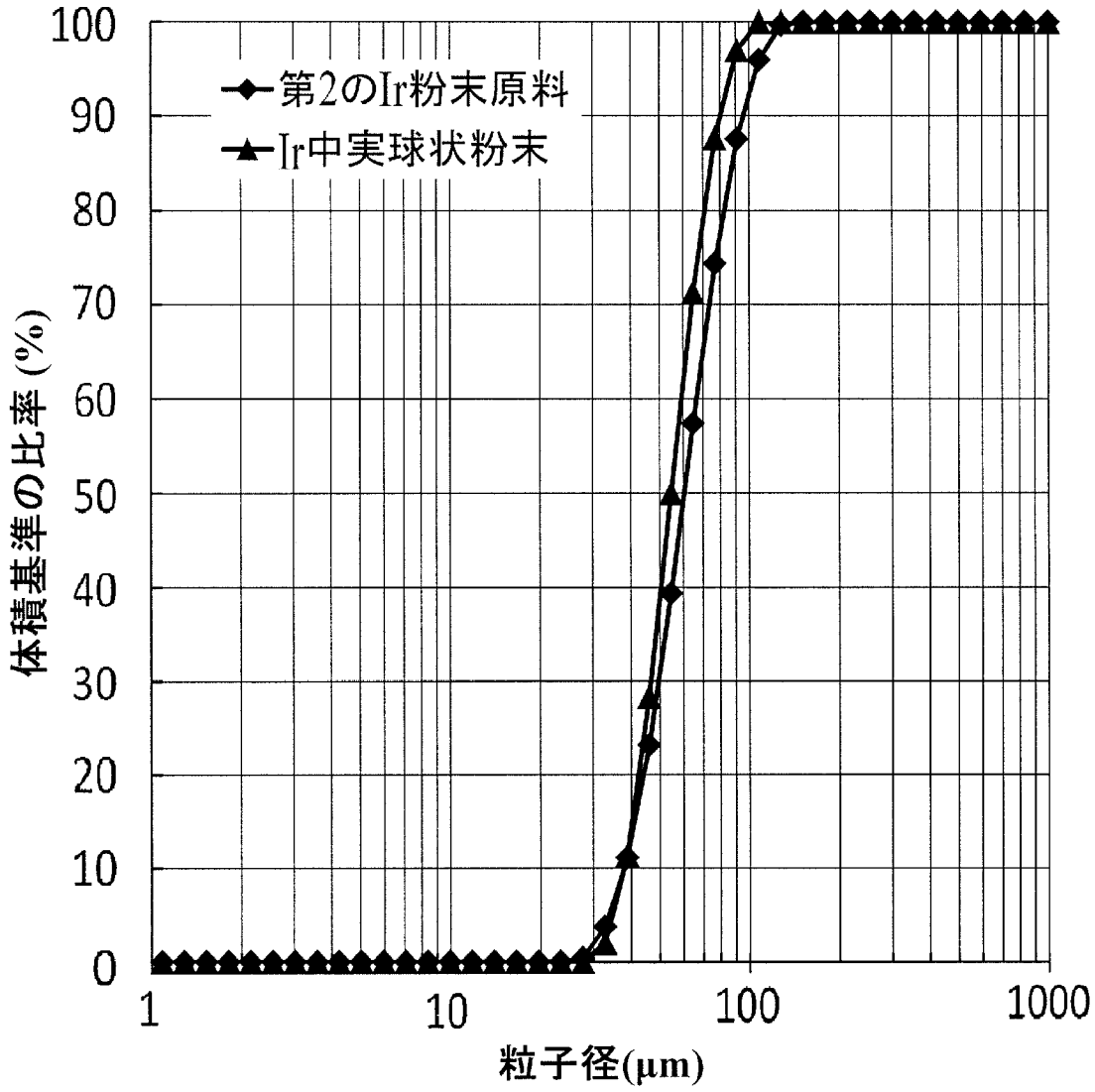
[図4]



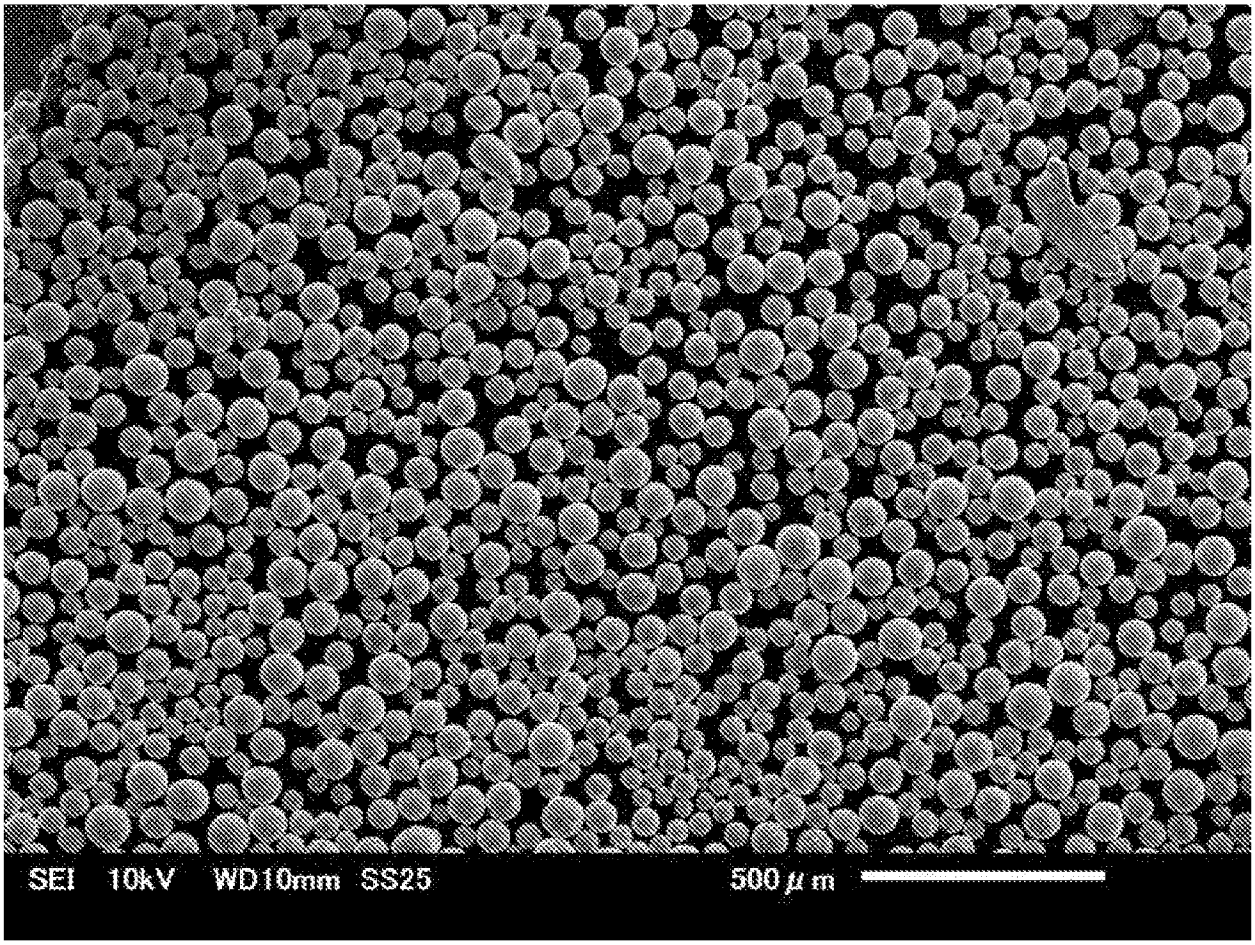
[図5]



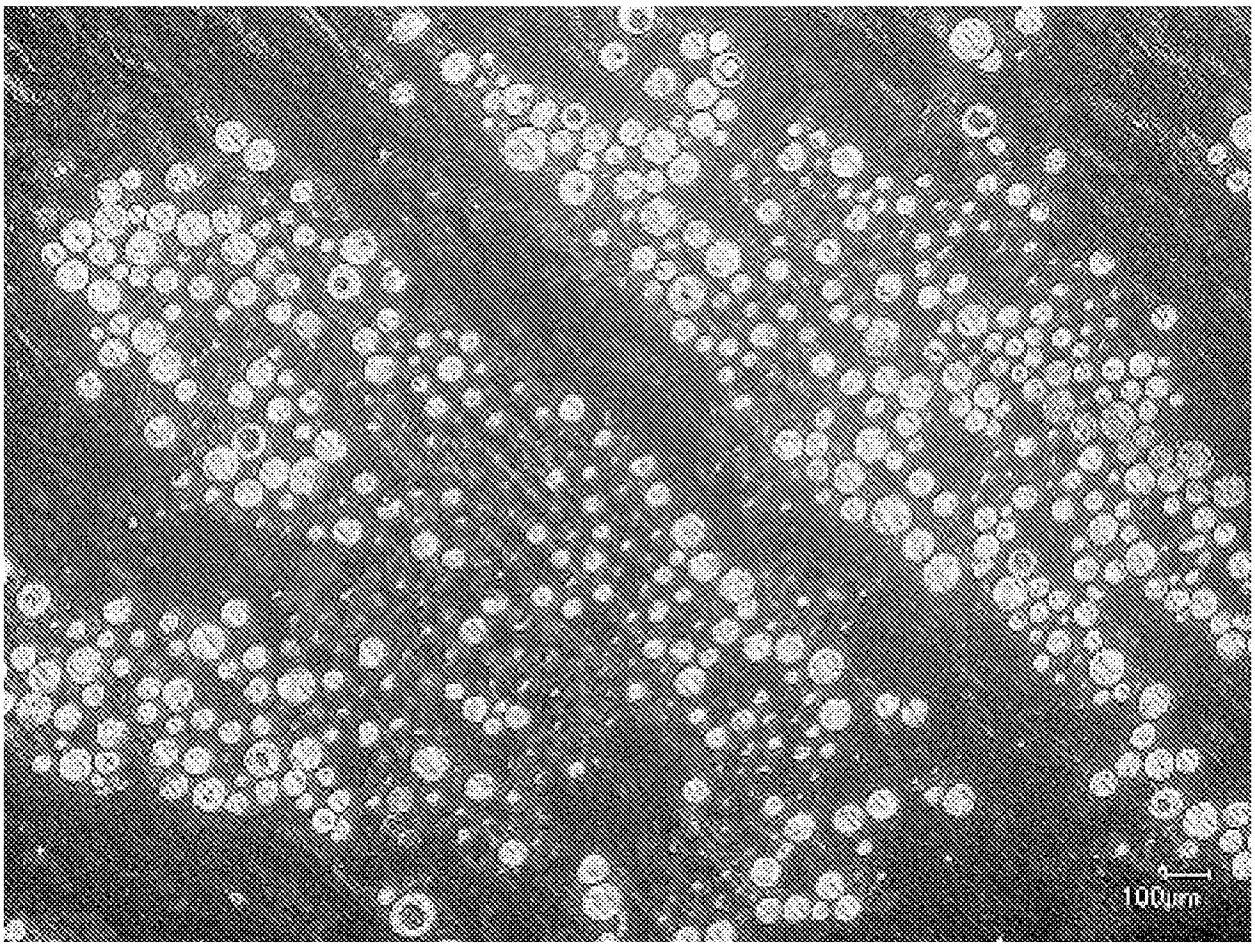
[図6]


100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
体積基準の比率 (%)
第2のIr粉末原料
Ir中実球状粉末
1
10
100
1000
粒子径(μm)

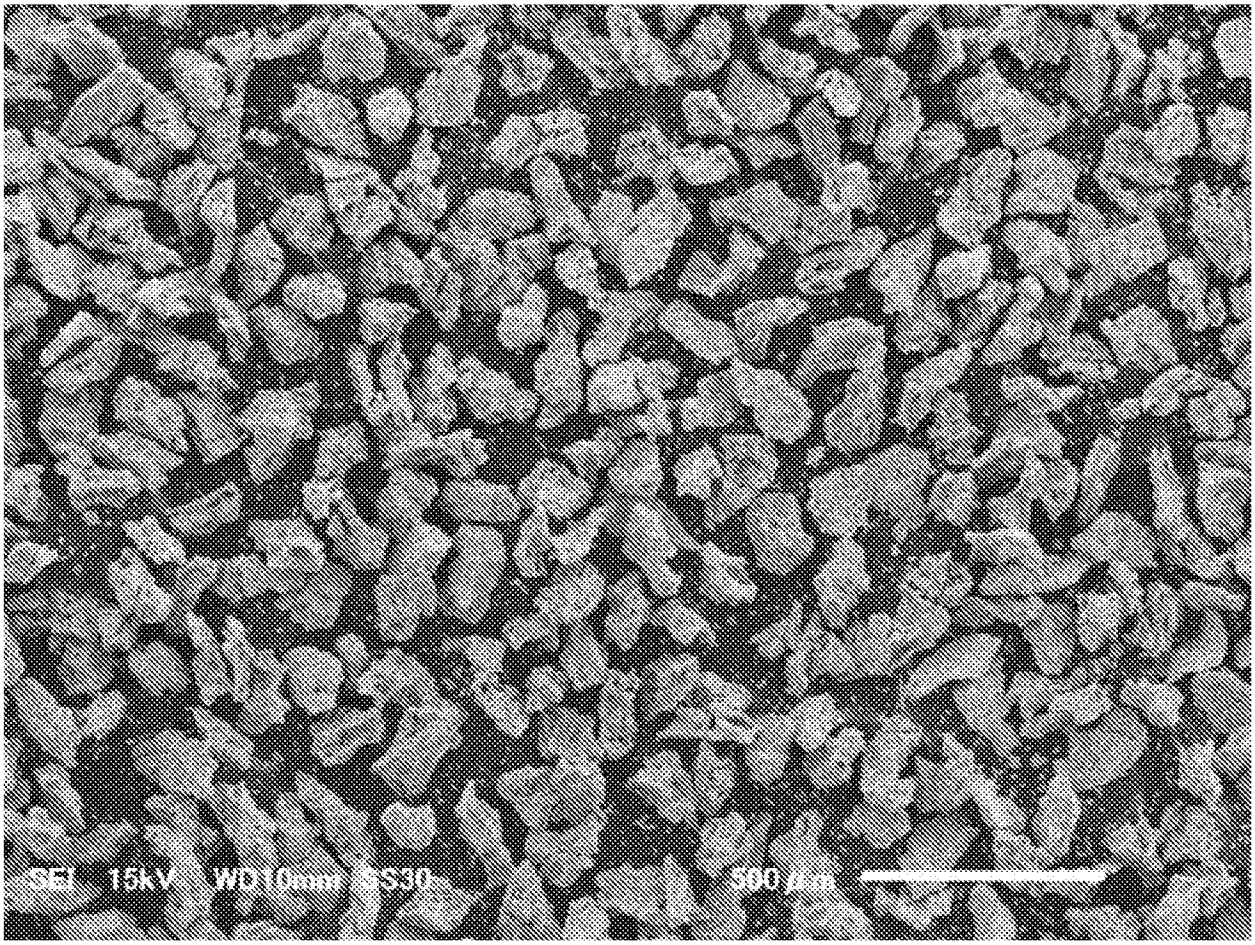
[図7]



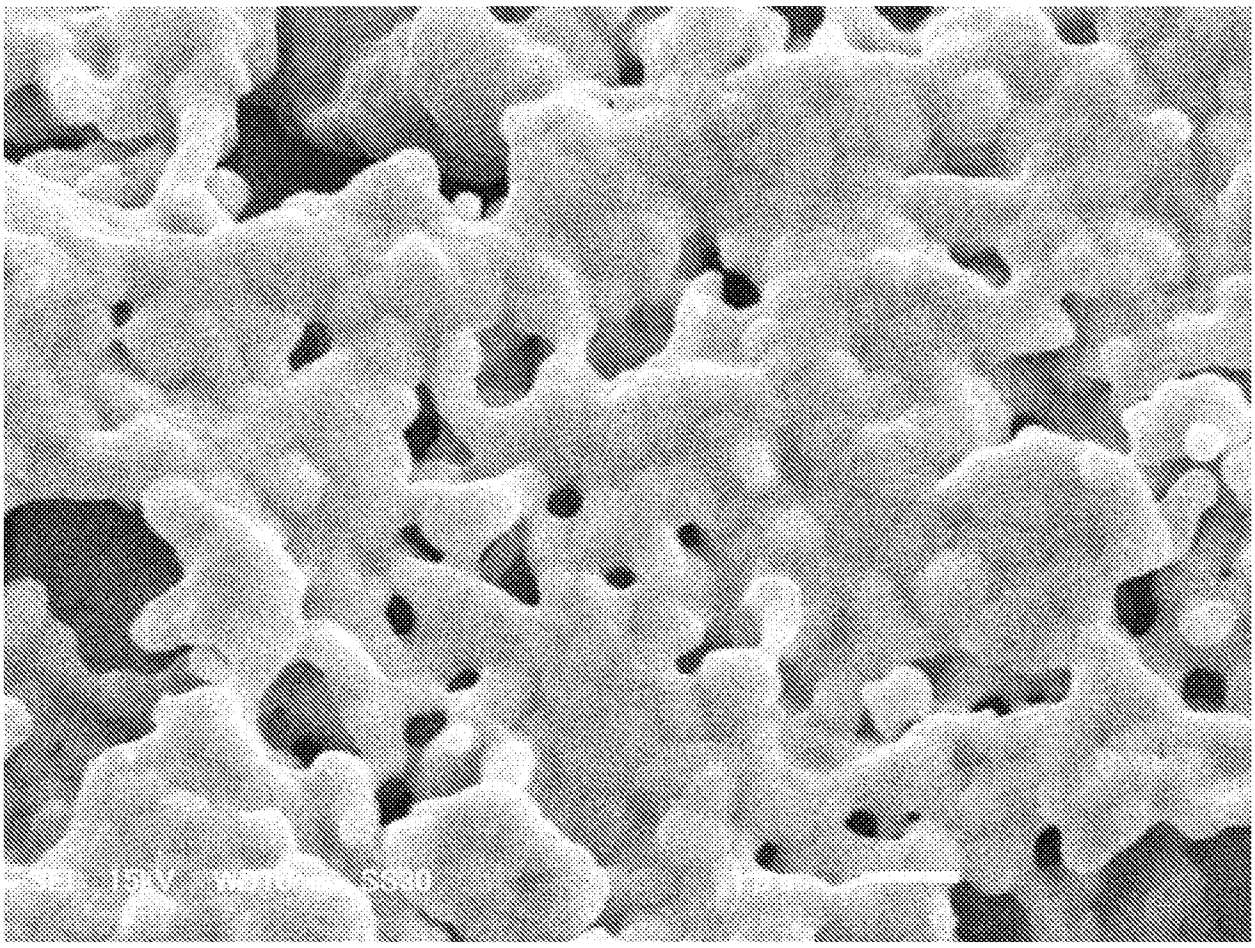
[図8]



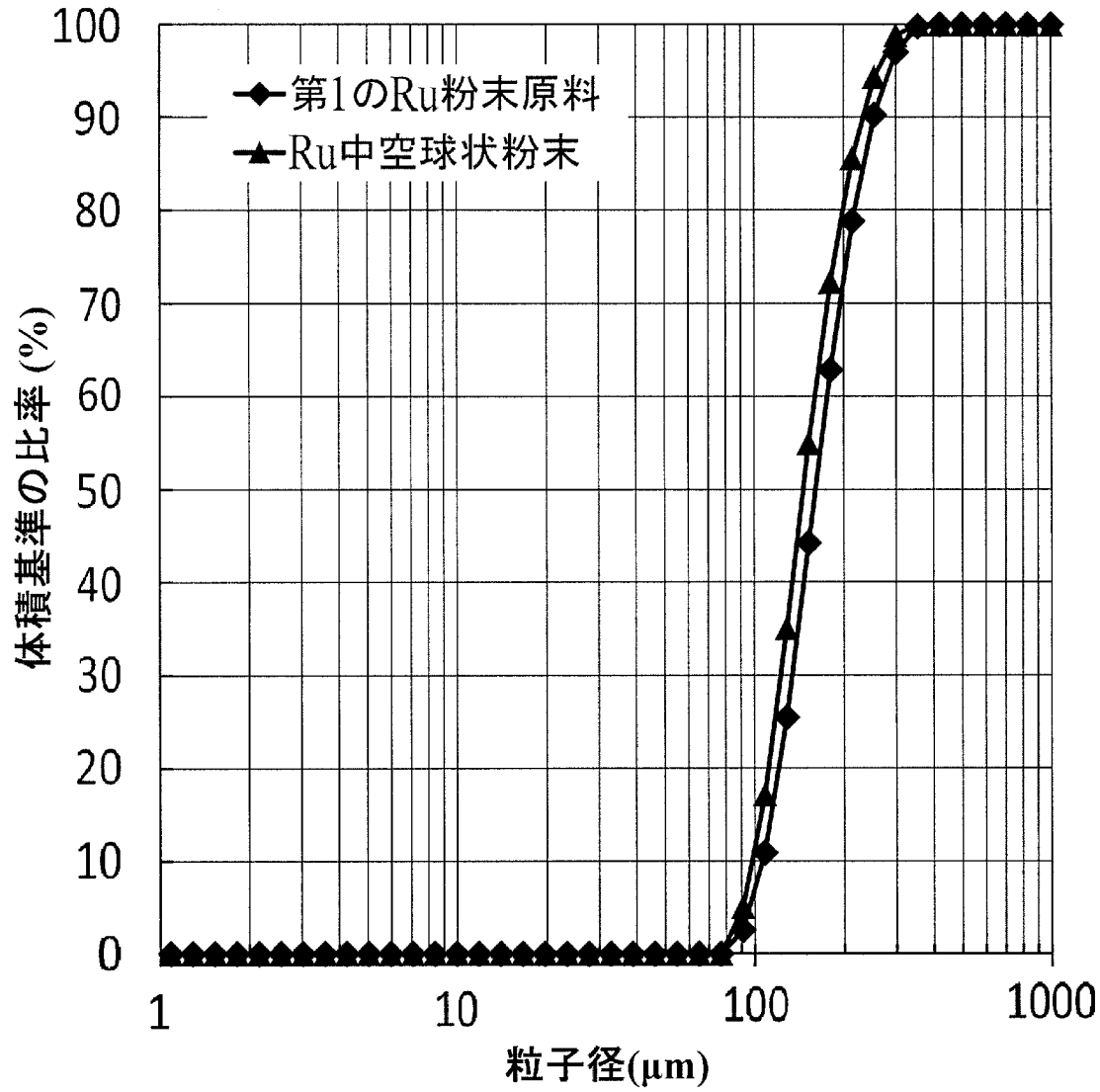
[図9(a)]



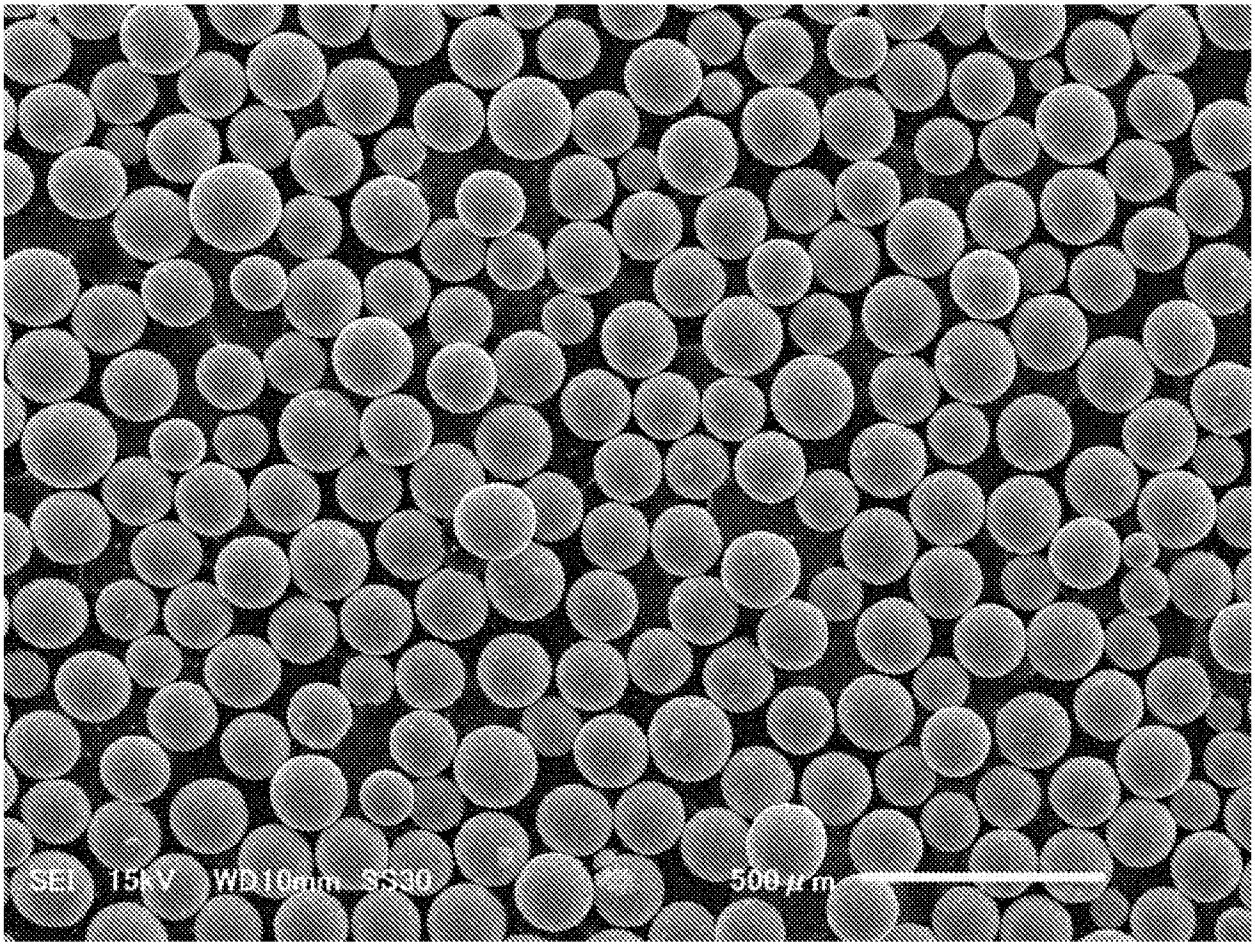
[図9(b)]



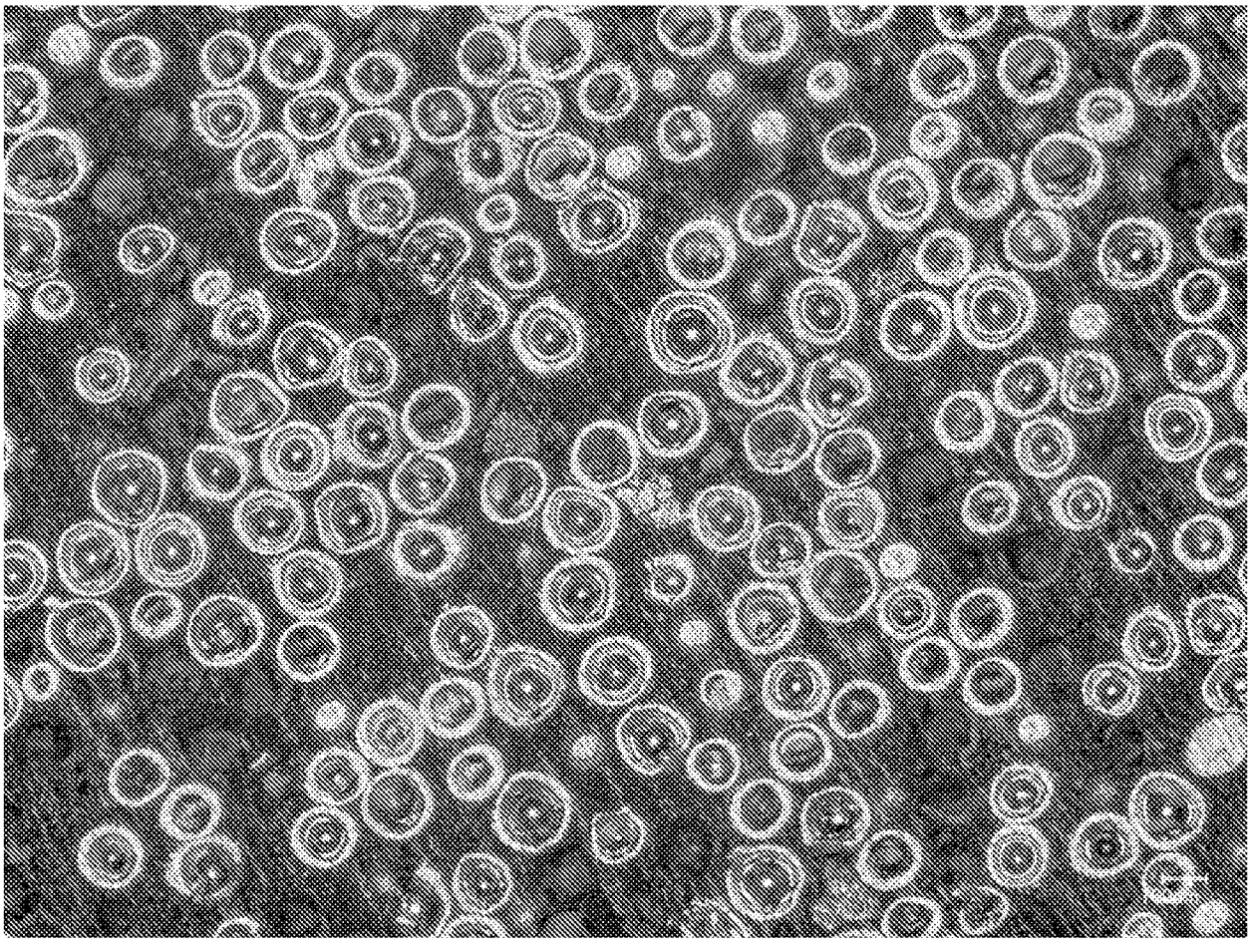
[図10]


100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
体積基準の比率 (%)
第1のRu粉末原料
Ru中空球状粉末
1
10
100
1000
粒子径(μm)

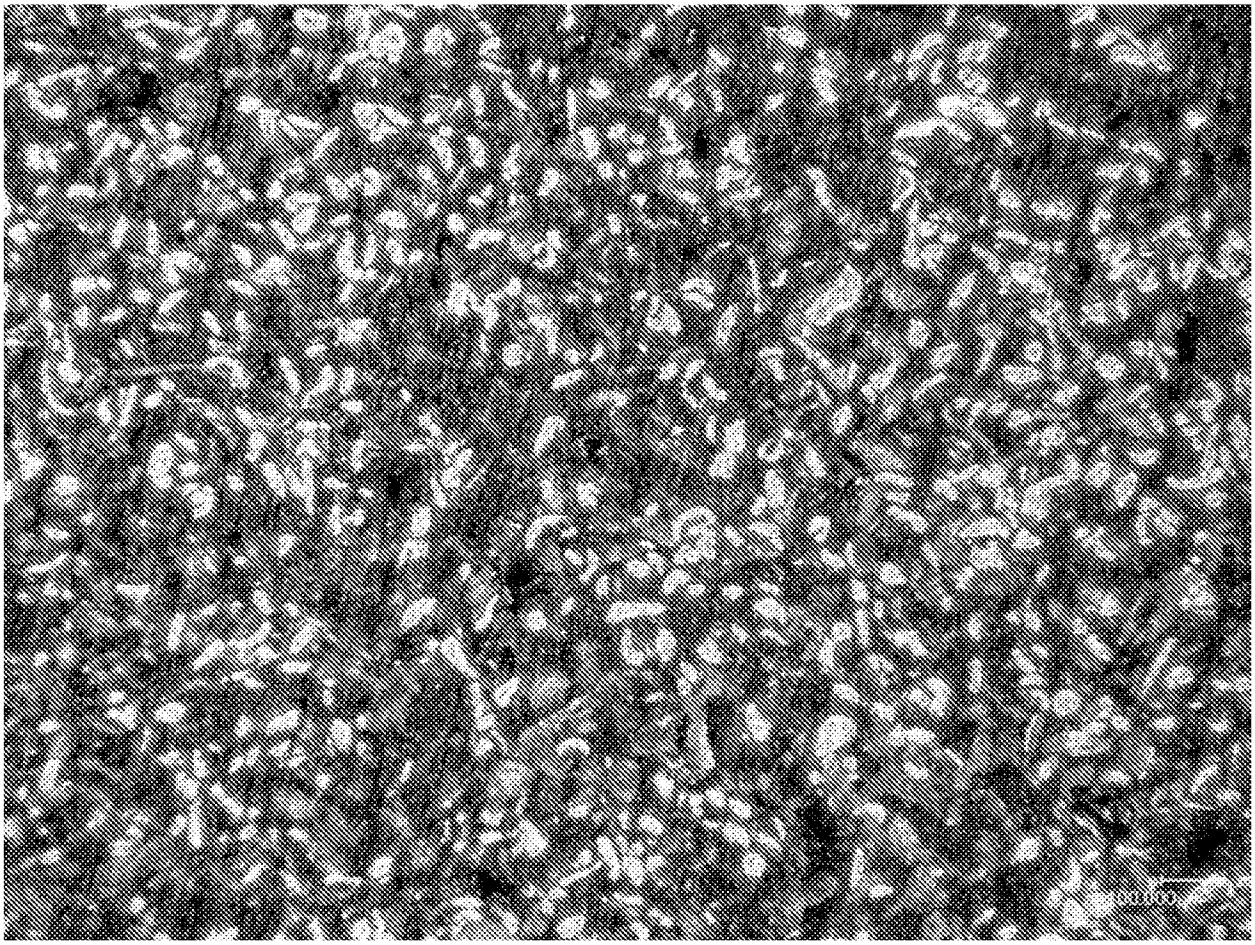
[図11]



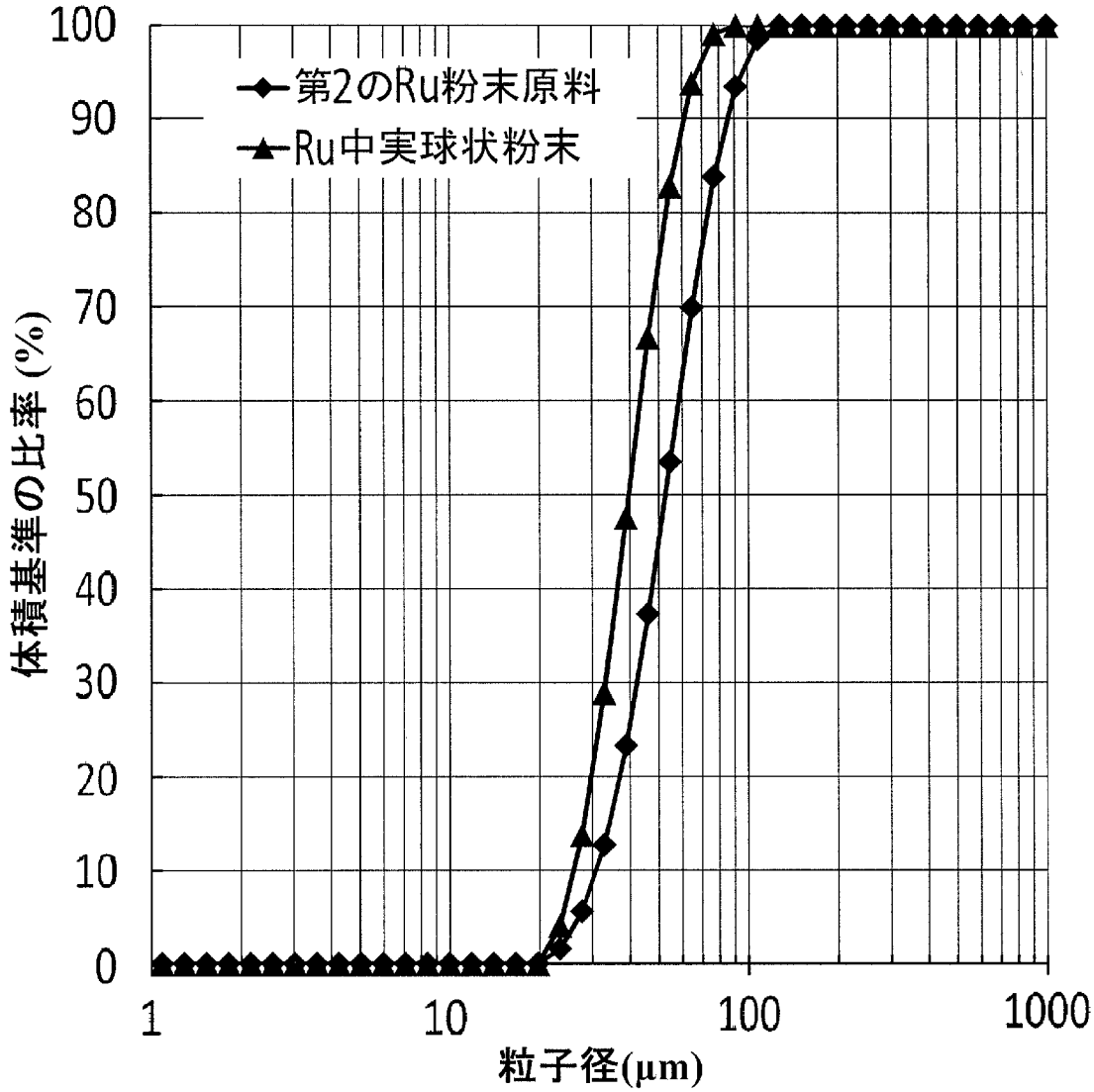
[図12]



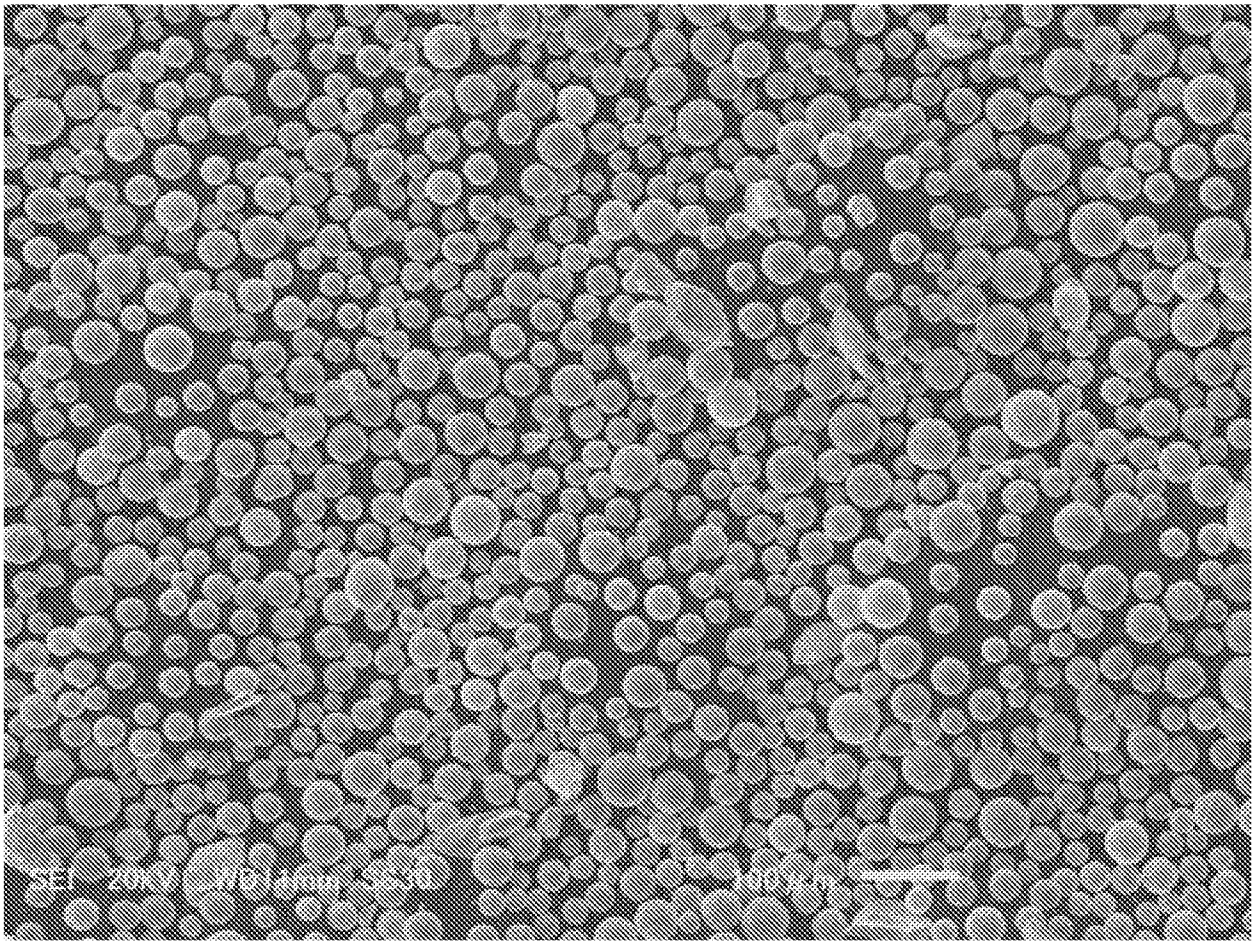
[図13]



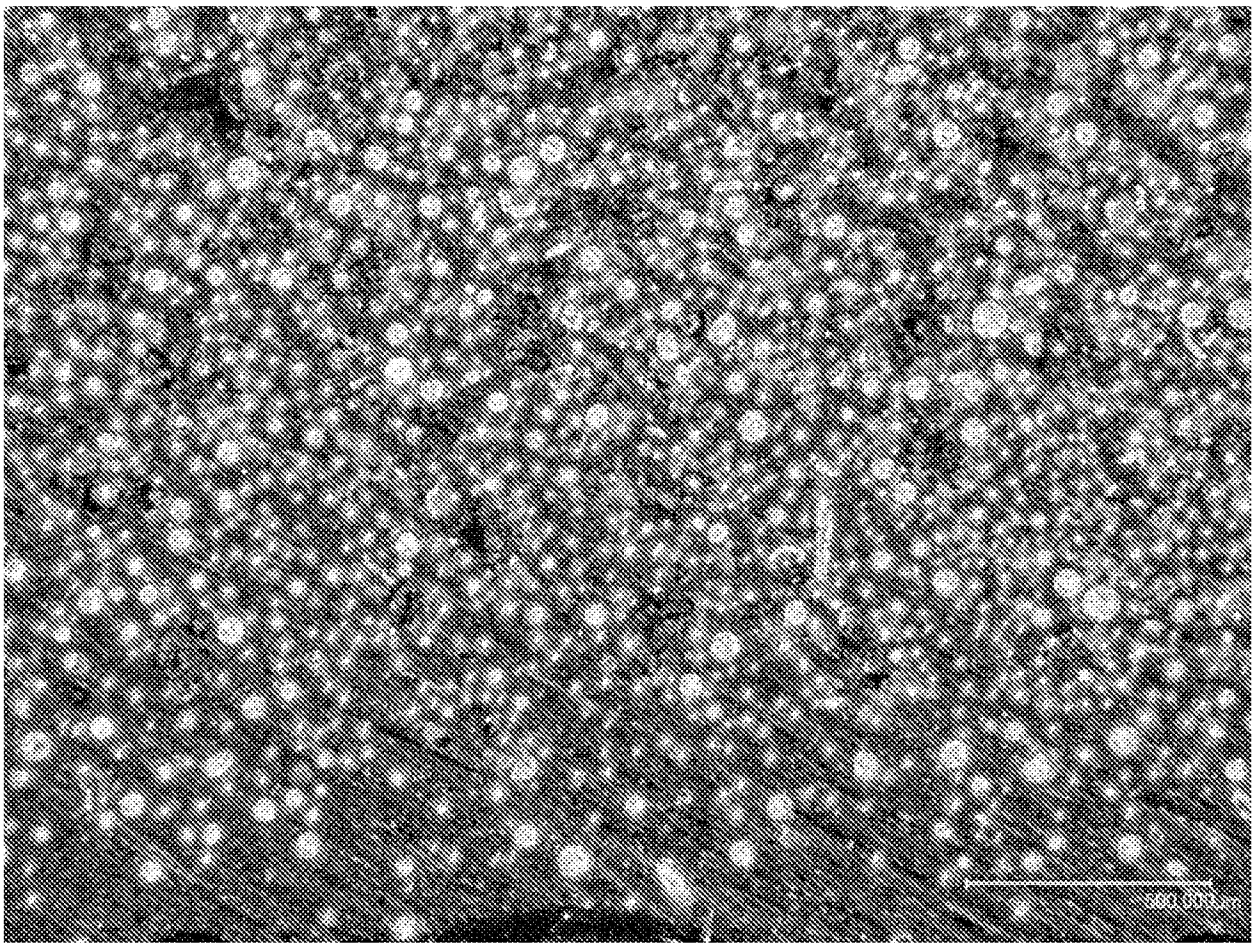
[図14]


100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
体積基準の比率 (%)
第2のRu粉末原料
Ru中実球状粉末
1
10
100
1000
粒子径(μm)

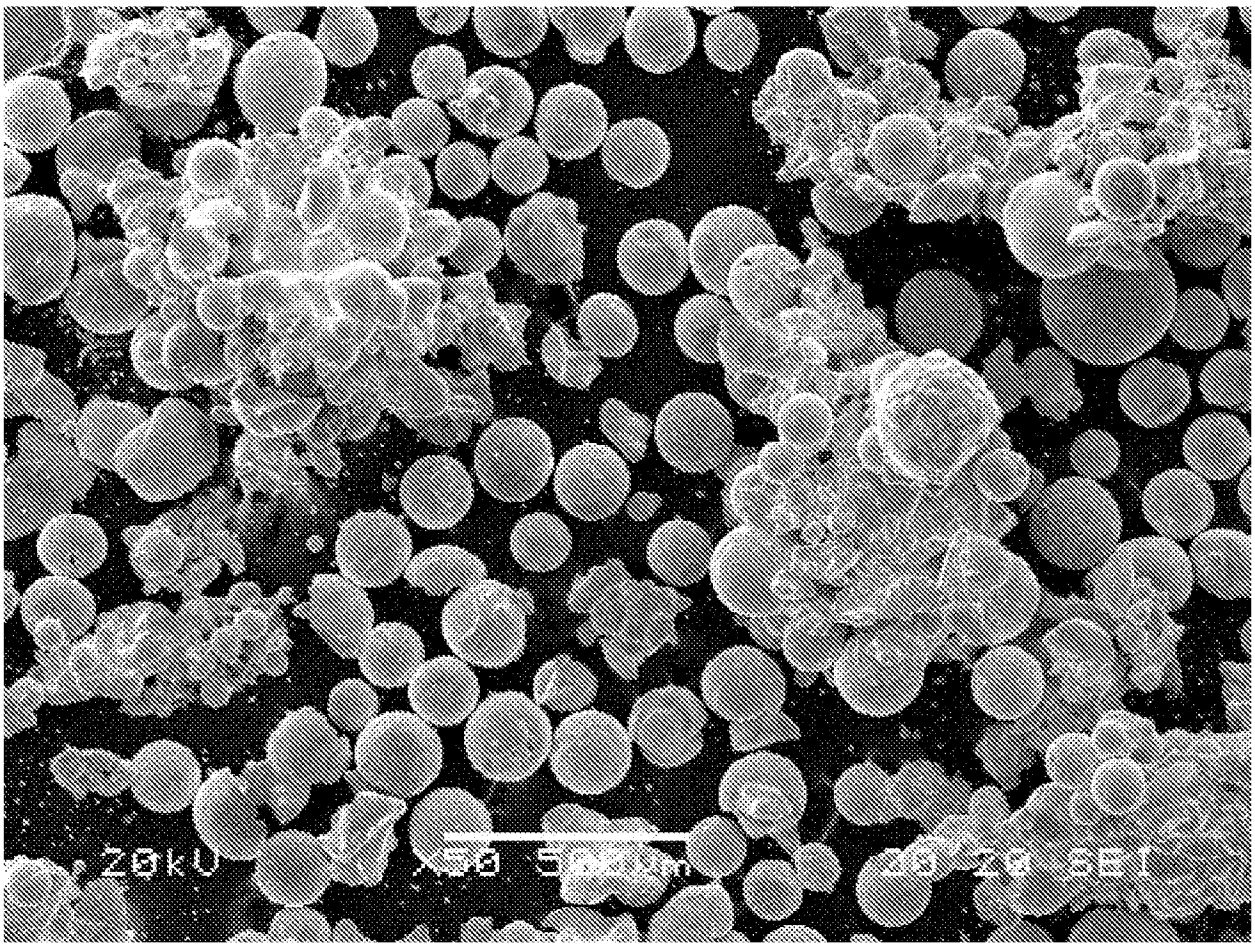
[図15]



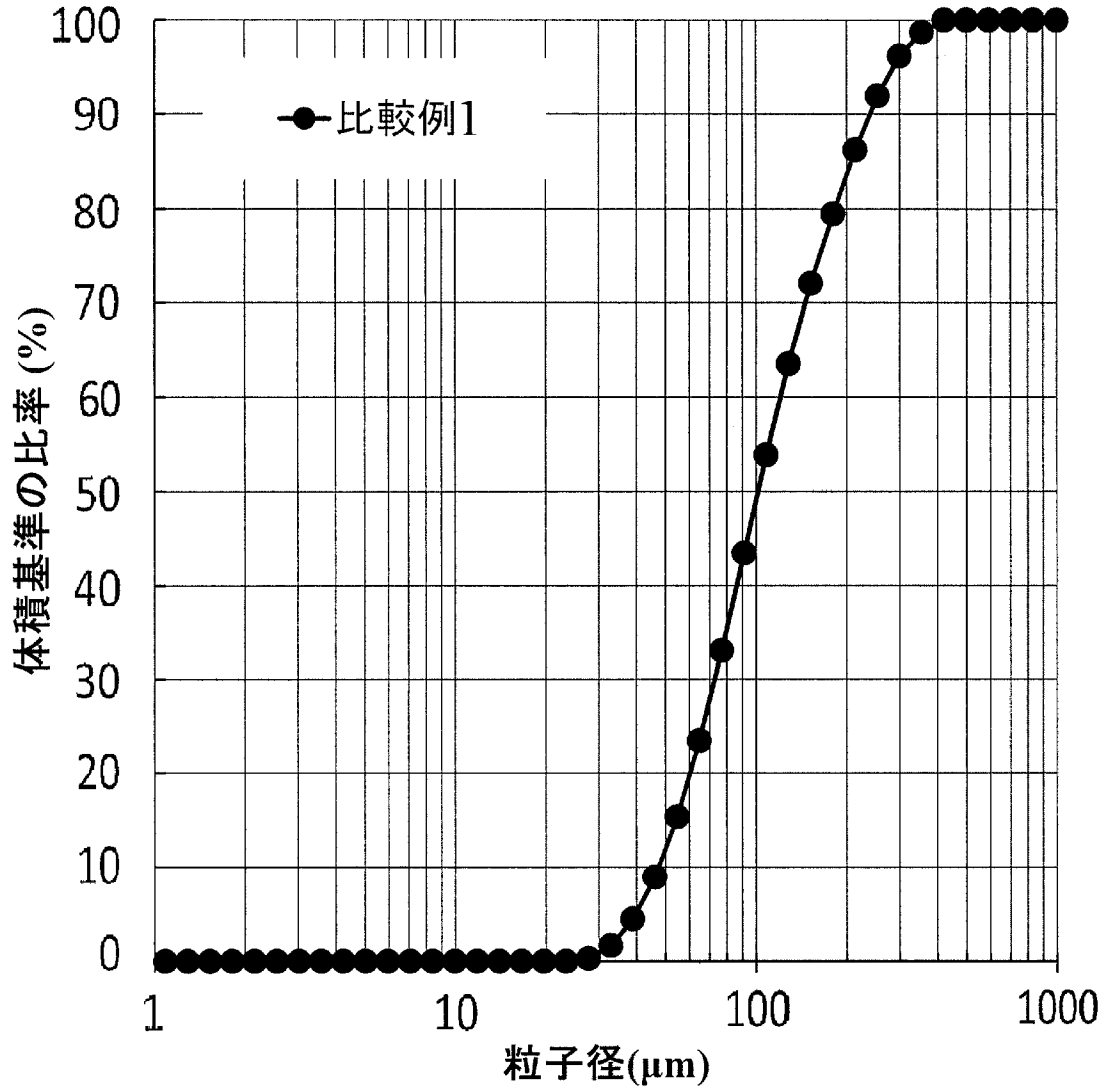
[図16]



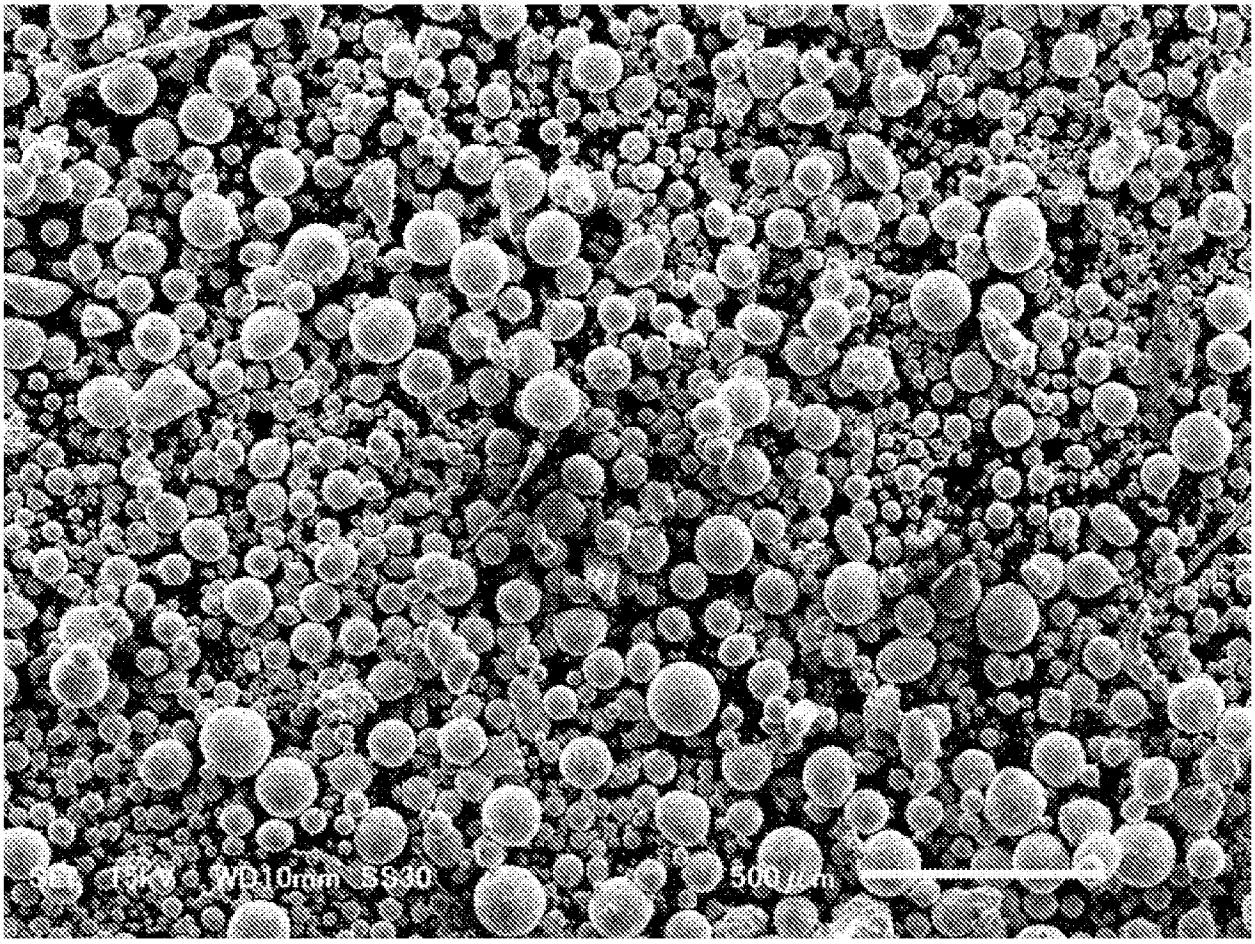
[図17]



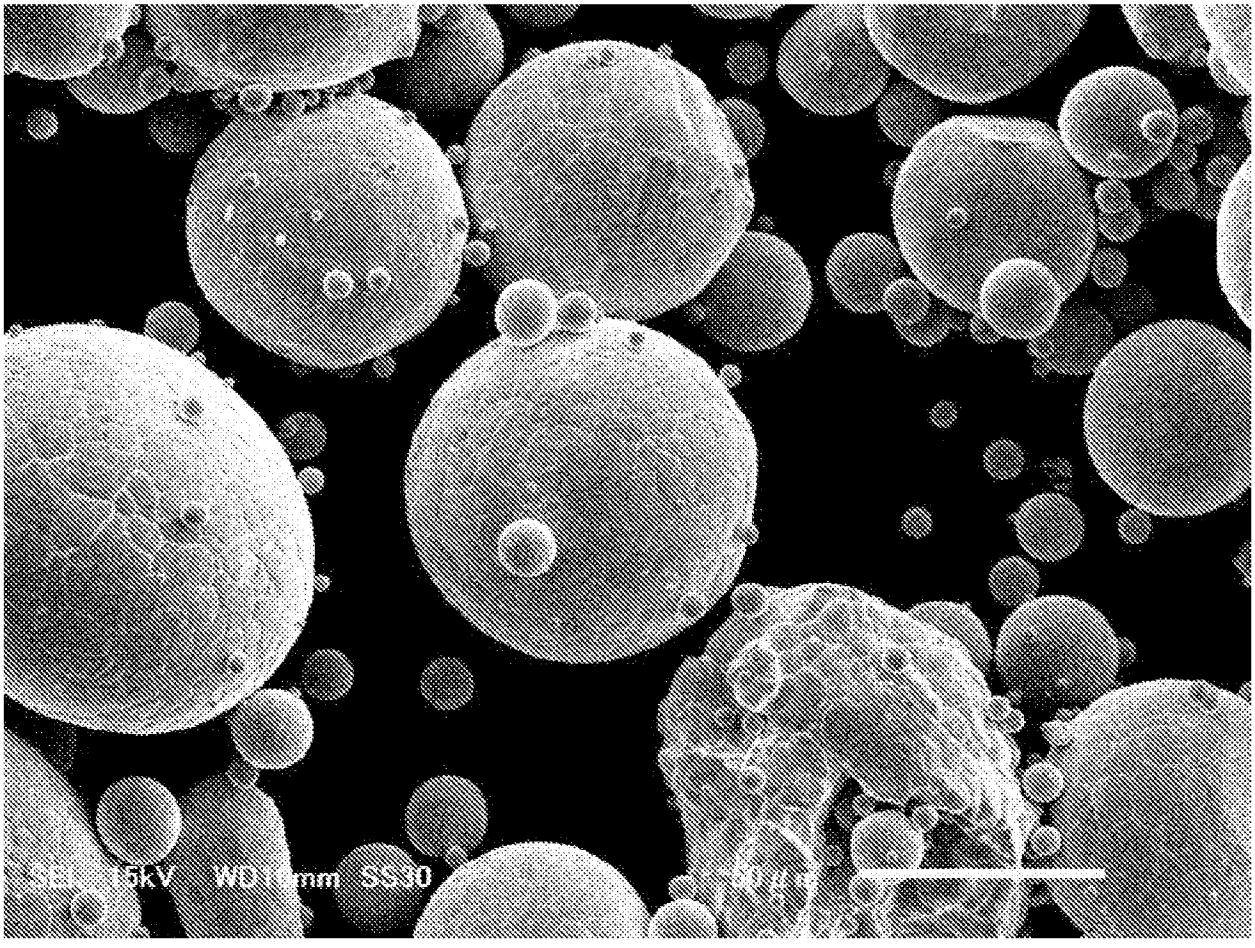
[図18]



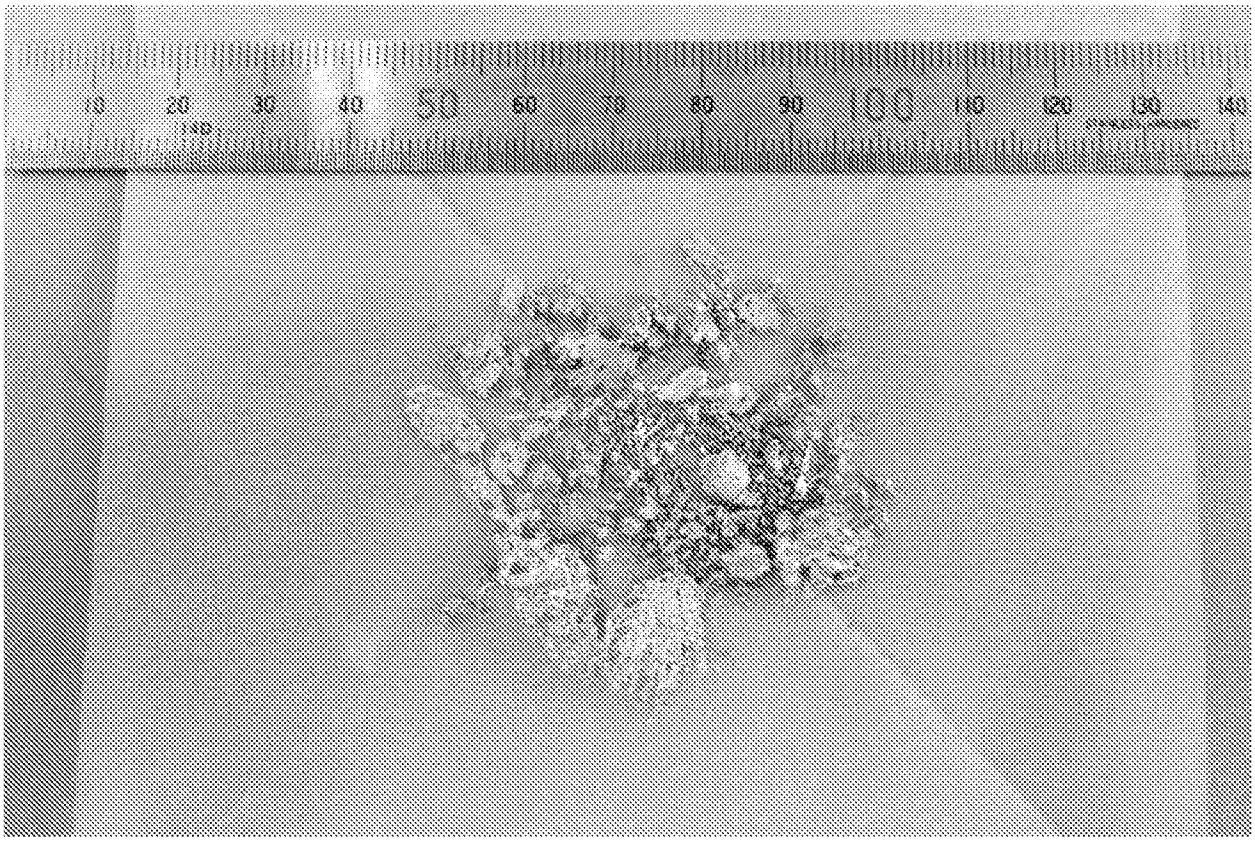
[図19(a)]



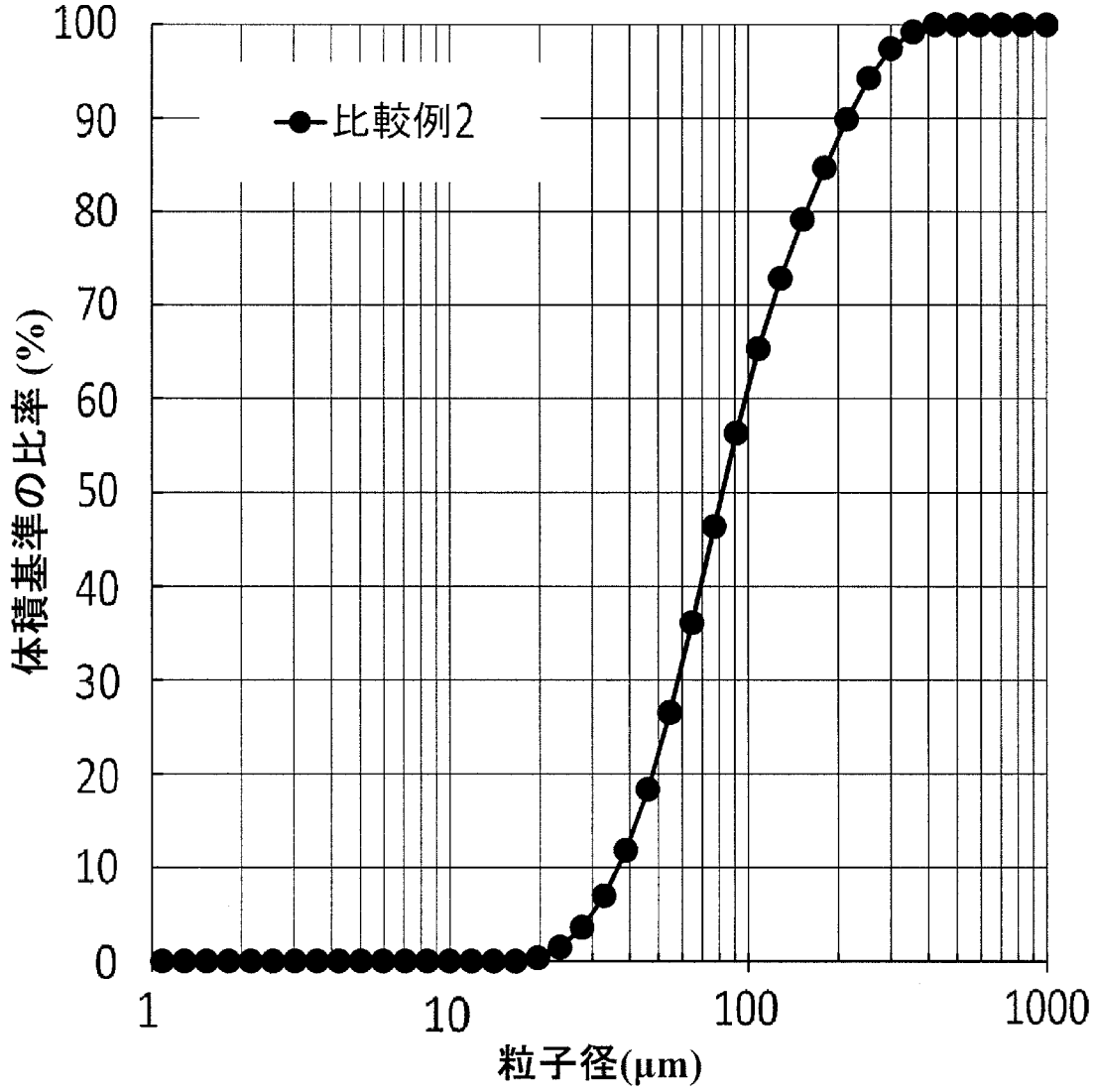
[図19(b)]



[図20]



[図21]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2020/013198

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B22F 3/105(2006.01)i; B22F 3/16(2006.01)i; B22F 9/14(2006.01)i; B33Y 10/00(2015.01)i; B33Y 70/00(2020.01)i
FI: B22F9/14 Z; B22F3/105; B22F3/16; B33Y10/00; B33Y70/00
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
B22F1/00-9/30; B33Y10/00-99/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JSTPlus/JST7580 (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2014-518939 A (HEE SUNG METAL LTD.) 07.08.2014 (2014-08-07)	1-9
A	KR 10-2015-0031750 A (KOREA INSTITUTE OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY) 25.03.2015 (2015-03-25)	1-9
A	JP 2018-9240 A (HERAEUS DEUTSCHLAND GMBH & CO. KG) 18.01.2018 (2018-01-18)	1-9
A	JP 2004-91843 A (HITACHI METALS, LTD.) 25.03.2004 (2004-03-25)	1-9
A	JP 6-240309 A (SOKEN CHEMICAL & ENGINEERING CO., LTD.) 30.08.1994 (1994-08-30)	1-9

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.
☒ 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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"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)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"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
"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
"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
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
04 June 2020 (04.06.2020)	16 June 2020 (16.06.2020)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2020/013198

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2014-518939 A	07 Aug. 2014	KR 10-2012-0124803 A SG 194655 A1 US 2014/0123810 A1 WO 2012/150757 A1	
KR 10-2015-0031750 A	25 Mar. 2015	(Family: none)	
JP 2018-9240 A	18 Jan. 2018	CN 107159876 A EP 3216545 A1 KR 10-2017-0104391 A TW 201734217 A US 2017/0252854 A1	
JP 2004-91843 A	25 Mar. 2004	(Family: none)	
JP 6-240309 A	30 Aug. 1994	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2020/013198

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

B22F 3/105(2006.01)i; B22F 3/16(2006.01)i; B22F 9/14(2006.01)i; B33Y 10/00(2015.01)i; B33Y 70/00(2020.01)i
FI: B22F9/14 Z; B22F3/105; B22F3/16; B33Y10/00; B33Y70/00

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））

B22F1/00-9/30; B33Y10/00-99/00

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

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２０年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２０年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２０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）

JSTPlus/JST7580 (JDreamIII)

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
A	JP 2014-518939 A (ヒ スング メタル リミテッド) 07.08.2014 (2014-08-07)	1-9
A	KR 10-2015-0031750 A (KOREA INSTITUTE OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY) 25.03.2015 (2015-03-25)	1-9
A	JP 2018-9240 A (ヘレウス ドイチュラント ゲーエムベーハー ウント カンパニー カーゲー) 18.01.2018 (2018-01-18)	1-9
A	JP 2004-91843 A (日立金属株式会社) 25.03.2004 (2004-03-25)	1-9
A	JP 6-240309 A (綜研化学株式会社) 30.08.1994 (1994-08-30)	1-9

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ 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抵触するものではなく、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	国際調査報告の発送日
04.06.2020	16.06.2020

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
田口　裕健 4E 4663
電話番号 03-3581-1101 内線 3425

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2020/013198

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2014-518939 A	07.08.2014	KR 10-2012-0124803 A	
		SG 194655 A1	
		US 2014/0123810 A1	
		WO 2012/150757 A1	
KR 10-2015-0031750 A	25.03.2015	（ファミリーなし）	
JP 2018-9240 A	18.01.2018	CN 107159876 A	
		EP 3216545 A1	
		KR 10-2017-0104391 A	
		TW 201734217 A	
		US 2017/0252854 A1	
JP 2004-91843 A	25.03.2004	（ファミリーなし）	
JP 6-240309 A	30.08.1994	（ファミリーなし）	