

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7116495号
(P7116495)

(45)発行日 令和4年8月10日(2022.8.10)

(24)登録日 令和4年8月2日(2022.8.2)

(51)国際特許分類

C 2 2 C	19/07 (2006.01)	F I	C 2 2 C	19/07	J
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	1/00 (2022.01)		B 2 2 F	1/00	M
C 2 2 C	1/04 (2006.01)		C 2 2 C	1/04	B

請求項の数 14 (全36頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2019-572341(P2019-572341)
(86)(22)出願日	平成30年3月14日(2018.3.14)
(65)公表番号	特表2020-514560(P2020-514560)
	A)
(43)公表日	令和2年5月21日(2020.5.21)
(86)国際出願番号	PCT/SE2018/050251
(87)国際公開番号	WO2018/169477
(87)国際公開日	平成30年9月20日(2018.9.20)
審査請求日	令和3年2月1日(2021.2.1)
(31)優先権主張番号	1750298-0
(32)優先日	平成29年3月14日(2017.3.14)
(33)優先権主張国・地域又は機関	スウェーデン(SE)
(31)優先権主張番号	1750299-8
(32)優先日	平成29年3月14日(2017.3.14)
	最終頁に続く

(73)特許権者	519334421 ヴァンベーエヌ コンポネンツ アクチエ ボラグ スウェーデン王国、75323 ウプサラ、ヴェルクスタッズガタン 8
(74)代理人	110001896 特許業務法人朝日奈特許事務所
(72)発明者	ベステ、ウルリク スウェーデン王国、74371 ピヨル クリング、セードラ クライクリング ヴ アルセーテル 414
審査官	立木 林

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 高炭素コバルト系合金

(57)【特許請求の範囲】**【請求項1】**

金属マトリックスおよび該金属マトリックスに埋め込まれた炭化物の粒を含む合金で作られた3D印刷物であって、

合金が、

炭素：3.1重量%と等しいまたはそれを超え、かつ5.1重量%と等しいまたはそれ未満、

タンゲステン：1.8重量%と等しいまたはそれを超え、かつ3.0重量%と等しいまたはそれ未満、

クロム：1.5重量%と等しいまたはそれを超え、かつ2.4重量%と等しいまたはそれ未満、任意に、ニオブ、ニッケル、マンガン、ケイ素および鉄の少なくとも1つを1~3重量%、および

コバルト：残部

からなる；

クロムおよびタンゲステンの合計が3.6~4.8重量%であり；かつ

合金が、1.7~5.0 未満であり、しかし1.3~0.0 超の融点を有し；かつ

合金が2.0 μmを超えるサイズの炭化物を含まない

3D印刷物。

【請求項2】

タンゲステンおよびクロム含量の合計が、4.6重量%と等しいまたはそれ未満である、請

求項 1 記載の 3 D 印刷物。

【請求項 3】

合金が、

炭素：3 . 3 重量%と等しいまたはそれを超え、かつ4 . 2 重量%と等しいまたはそれ未満、

タングステン：1 9 重量%と等しいまたはそれを超え、かつ2 5 重量%と等しいまたはそれ未満、

クロム：1 8 重量%と等しいまたはそれを超え、かつ2 3 重量%と等しいまたはそれ未満、任意に、ニオブ、ニッケル、マンガン、ケイ素および鉄の少なくとも1つを1 ~ 3 重量%、および

コバルト：残部

からなる；

クロムおよびタングステンの合計が3 9 ~ 4 5 重量%である請求項 1 または 2 記載の 3 D 印刷物。

【請求項 4】

合金が、

炭素：3 . 5 重量%と等しいまたはそれを超え、かつ4 . 1 重量%と等しいまたはそれ未満、

タングステン：2 0 重量%と等しいまたはそれを超え、かつ2 4 重量%と等しいまたはそれ未満、

クロム：1 9 重量%と等しいまたはそれを超え、かつ2 2 重量%と等しいまたはそれ未満、任意に、ニオブ、ニッケル、マンガン、ケイ素および鉄の少なくとも1つを1 ~ 3 重量%、および

コバルト：残部

からなる；

クロムおよびタングステンの合計が4 1 ~ 4 4 重量%である請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の 3 D 印刷物。

【請求項 5】

合金が、 $10 \mu m$ より大きい炭化物を含まない請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の 3 D 印刷物。

【請求項 6】

合金が、少なくとも6 0 容量%の炭化物含量を有する請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の 3 D 印刷物。

【請求項 7】

チャンバーを有する自由成形装置において請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の 3 D 印刷物を製造する方法であって、

a . チャンバー内の低酸素環境でコバルト系合金の粉末の層を形成する工程であり、前記合金が、

炭素：3 . 1 重量%と等しいまたはそれを超え、かつ5 . 1 重量%と等しいまたはそれ未満、

タングステン：1 8 重量%と等しいまたはそれを超え、かつ3 0 重量%と等しいまたはそれ未満、

クロム：1 5 重量%と等しいまたはそれを超え、かつ2 4 重量%と等しいまたはそれ未満、任意に、ニオブ、ニッケル、マンガン、ケイ素および鉄の少なくとも1つを1 ~ 3 重量%、および

コバルト：残部

からなる；

クロムおよびタングステンの合計が3 6 ~ 4 8 重量%であり；かつ

合金が、1 7 5 0 未満であり、しかし1 3 0 0 超の融点を有し；

前記粉末が実質的に球状の粒子および／またはサテライトを有する実質的に球状の粒子で

10

20

30

40

50

あり、かつ前記粒子が $200 \mu\text{m}$ 以下の平均径を有する工程；
 b . 前記粉末層を 600 より高い温度に加熱する工程；
 c . 前記粉末を、溶融プールを形成するのに十分な時間エネルギーームに曝し、局的に溶融する工程；および
 d . 溶融プール中の溶融した粉末を多相コバルト合金に固化する工程；
 e . 任意に、a ~ e の工程を繰り返し、工程 b は先の層の上に粉末を置くことを含むことにより、先の層の上に粉末の付加的な層を製造する工程
 を含み；かつ製作中の物は方法中 600 以上に加熱し続けられる方法。

【請求項 8】

粉末の溶融が溶融プールを局的に生じ、溶融プールの直径が 2 mm と等しいまたはそれ未満である請求項 7 記載の方法。

【請求項 9】

エネルギーームが電子ビームである、および / または得られた多相コバルト合金を熱処理することを含む工程 f をさらに含む、請求項 7 または 8 記載の方法。

【請求項 10】

製造中の物の全体または一部が方法のあいだ 700 以上に加熱し続けられる、および / または粉末が、加えた粉末層を下層の先の層に焼結するために粉末の溶融前に予備加熱される、請求項 7 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 11】

金属マトリックスおよび該金属マトリックスに埋め込まれた炭化物の粒（または粒子）を含むコバルト系合金粉末であって、
 合金が、

炭素： 3.1 重量 % と等しいまたはそれを超え、かつ 5.1 重量 % と等しいまたはそれ未満、

タングステン： 18 重量 % と等しいまたはそれを超え、かつ 30 重量 % と等しいまたはそれ未満、

クロム： 15 重量 % と等しいまたはそれを超え、かつ 24 重量 % と等しいまたはそれ未満、
 任意に、ニオブ、ニッケル、マンガン、ケイ素および鉄の少なくとも 1 つを $1 \sim 3$ 重量 %
 、および

コバルト：残部

からなる；

クロムおよびタングステンの合計が $36 \sim 48$ 重量 % であり；

合金が、 1750 未満であり、しかし 1300 超の融点を有し；

前記合金粉末が実質的に球状の粒子および / またはサテライトを有する実質的に球状の粒子であり、かつ前記粒子が $200 \mu\text{m}$ 以下の平均径を有する
 合金粉末。

【請求項 12】

合金が、

炭素： 3.7 重量 % と等しいまたはそれを超え、かつ 4.2 重量 % と等しいまたはそれ未満、

タングステン： 21 重量 % と等しいまたはそれを超え、かつ 24 重量 % と等しいまたはそれ未満、

クロム： 18 重量 % と等しいまたはそれを超え、かつ 22 重量 % と等しいまたはそれ未満、
 任意に、ニオブ、ニッケル、マンガン、ケイ素および鉄の少なくとも 1 つを $1 \sim 3$ 重量 %
 、および

コバルト：残部

からなる請求項 11 記載の合金粉末。

【請求項 13】

合金が、

10

20

30

40

50

炭素：3.7重量%と等しいまたはそれを超え、かつ3.9重量%と等しいまたはそれ未満、

タンゲステン：20重量%と等しいまたはそれを超え、かつ23重量%と等しいまたはそれ未満、

クロム：18重量%と等しいまたはそれを超え、かつ22重量%と等しいまたはそれ未満、任意に、ニオブ、ニッケル、マンガン、ケイ素および鉄の少なくとも1つを1~3重量%、および

コバルト：残部

からなる請求項11または12記載の合金粉末。

【請求項14】

合金中の炭素、タンゲステン、クロムおよびコバルトの合計含量が97重量%と等しいまたはそれを超える、および/または合金粉末がガス噴霧法により得られる、請求項11~13のいずれか1項に記載の合金粉末。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、コバルト系合金、1つまたはそれ以上の該合金を含む3D-印刷物、および1つまたはそれ以上の該合金を含む3D-印刷物の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

材料加工技術

20

今日、高炭素含量を有する高合金材料を得るために数多くの種々の製造方法がある。すべての方法は利点および欠点を有し、その選択は、品質およびコストに関して、相反する要求に依存する。

【0003】

一般的な方法は、キャスティングとそれに続くインゴット（鍛練用合金としても知られている）の鍛造/圧延である。所望の合金材料は、溶鉱炉中で溶融され、インゴットに固められる。これらのインゴットは、次いで、多くの種々の形状およびサイズとすることができる材料の棒に鍛造および圧延される。この方法の利点は、よく証明された技術であり、非常に高い純度の材料を生成することが可能であるということである。金属の純度を改善するための多数の冶金技術がある。これらは、真空処理を伴うまたは伴わないレードル処理、ESR（エレクトロスラグ再溶融）、VIM/VARなどである。高炭素合金の脱酸素は、溶融合金を真空に曝すことによって行うこともできる。炭素は、次いで、酸素と反応し、一酸化炭素ガスを生成し、この一酸化炭素ガスは、真空ポンプにより除去することができる。

30

【0004】

これらの材料における「高純度」は、通常、一般に酸素の存在は、材料の性質を損なう結果となる酸化不純物をもたらすので、「低酸素含量」と同義である。

【0005】

一般的なキャスティング-インゴット-技術の主な欠点は、その長い固化時間であり、粗い微細構造および固化パターンを生じる。これは、高炭素含量の高合金材料の場合に特に当てはまる。固化時間が長いと、炭化物が炭化物構造を形成し、材料の機械的特性を大幅に低下させる。また、凝固時間が長いと、一般に微細構造が粗くなり、これにより材料特性も損なわれる。別の欠点は、その後の鍛造とインゴットの金属棒（通常は材料加工プラントの最終物である）への成形が必要となることである。鍛造と圧延は複雑なプロセスであり、材料インゴットの多くの加熱と成形ステップが必要であり、結果として大きなエネルギー損失を生じる。高度に合金化された材料は、通常、形成が非常に困難であるため、非常に高い温度と高い負荷を必要とし、インゴットの割れや高いプロセスコストを招き得る。言い換れば、このプロセスを使用して作られた合金を鍛造および/または圧延することが可能でなければならないという事実は、高合金化の可能性を制限するものである。

40

50

【 0 0 0 6 】

粗い微細構造に起因する問題を克服するために、粉末冶金（PM）を使用することが可能である。最初に所望の溶融合金を金属粉末に造粒（「噴霧（atomizing）」）することにより、噴霧ガスまたは他の造粒技術によって非常に迅速に固化するため、粉末の非常にきめ細かい微細構造（fine microstructure）を実現できる。ガス噴霧からの金属粉末は、通常、大きな粉末粒子の表面に小さな粉末粒子が付着した球形「サテライト」に形成される。この金属粉末はカプセル（円筒形またはニアネットシェイプである金属シート容器）に入れることができる。容器はその後、密封し、HIP（熱間等方圧加圧法）で圧縮できる。これは一般的なよく知られた方法である。HIPの結果物は、微細な構造を有する金属棒（またはニアネットシェイプコンポーネント）である。1つの欠点は、噴霧プロセスですべての粉末粒子に酸素が蓄積するため、すべての粉末粒子上の表面酸素が、固化した大きなインゴットと比べて、より高い酸素含有量を与えることである。ニアネットシェイプコンポーネントのPM-HIPの場合、カプセルに対する要求により、コンポーネントをどれだけ複雑にできるかが制限される。

10

【 0 0 0 7 】

PM-HIPプロセスの重要な制限は、粉末の噴霧化が難しいことである。噴霧プロセスでは、通常、るつぼに溶融によって詰まることのないタップ穴が必要である。ここでは、高い溶融温度と強力な炭化物形成剤により、より大きなバッチで連続的な工業的噴霧プロセスを得る可能性が制限される。さらに、高い融解温度は達成するのに費用がかかり、溶解炉（るつぼ）の工業規模での取り扱いが困難である。限界は、通常、炉のライニングによって設定される（ジルコニアの高度なライニングは、約1900の最大温度に耐えることができ、より一般的なアルミナのライニングは、約1750の最大温度に耐えることができる）。材料を溶融する場合、ほとんどの場合、実際の融点よりも高い温度、いわゆる「過熱（superheat）」が必要である。過熱（「温度を上回る（over temperature）」）は、タップ穴で金属が凍結しないように炉内の温度損失を克服し、炉内の溶融流動性を高めてタップできるようにするために必要である。この過熱は、通常、工業用システムでは約150に設定される。これに基づいて、今日ガス造粒することができる合金の最大融点は、通常のるつぼでは約1600であり、より高度なるるつぼでは最大1750である。

20

【 0 0 0 8 】

30

高炭素含有量の高度に合金化された材料の場合、PM-HIPプロセスは通常、非常に大きく均一な容器内で実行される。しかし、必要な寸法の金属棒とするには、得られた材料を加熱、鍛造、および圧延することでさらに加工する必要がある。これは通常、高度に合金化された材料では困難であり、可能であったとしても、結果として生じる歩留まりは低い場合がある。繰り返しではあるが、材料は鍛造および/または圧延できる必要があるため、高合金化の可能性が制限される。

【 0 0 0 9 】

40

PM-HIP材料からコンポーネントを形成するためには、機械加工（旋削、穴あけ、フライス加工など）、つまり多くの追加のプロセス工程が必要である。高度に合金化された材料の別の問題は、機械加工が困難で高価であり、機械加工中に多くの高価な高度に合金化された材料が無駄になることである。合金の耐摩耗性と硬度が高いほど、機械加工が難しくなる。CoCr合金のグループは、機械加工が非常に困難であることがよく知られており、硬質で高炭素のグレードは、ほとんどが研削によってのみ成形可能である。

【 0 0 1 0 】

鋳造が固化する際にコンポーネントの最終形状がほぼ設定されるように、溶融材料を金型に直接鋳造することもできる。鋳造の欠点は、長い固化時間による粗い微細構造と固化パターンの形成、および異なるセクションでの異なる固化時間によるコンポーネントの異方性である。さらに、鋳造方法には、コンポーネントをどのくらい複雑にできるかの限界を設定する金型が必要である。

【 0 0 1 1 】

50

高炭素コバルト系合金の鋳造については、サイズと形状の複雑さに限界がある。その理由は、きめ細かい微細構造を実現するためには、鋳造物を永久耐火金型（通常はグラファイト）で迅速に冷却する必要があるためである。したがって、サイズ限界は通常、 $1 \times 1 \times 6$ インチ ($2.5 \times 2.5 \times 16$ cm) などの固体工具ピットのサイズ範囲、またはより小さいカットオフブレードのサイズ範囲である。さらに、迅速かつ均一な冷却速度の必要性、および材料の脆弱性のために、所望のコンポーネントの潜在的な複雑さを大幅に削減する必要がある。これらの努力にもかかわらず、多くの場合、冷却速度は炭化クロムのサイズを低減するのに十分なほど速いものではない。

【 0 0 1 2 】

別の製造方法は、金属粉末を使用し、適切な種類のバインダーと組み合わせて、粉末とバインダーの混合物をプレスして成形し、その後焼結するものである。焼結は通常、2つの方法：バインダーを除去して金属粉末の拡散結合を得るための加熱、または金属粉末を部分的に溶融させて金属に一体化する方法（液体焼結）のいずれかで行われる。焼結法の主な利点は、高融点の材料（通常、超硬合金またはその他の純粋なセラミック材料）を統合できることである。焼結方法の1つのタイプは金属射出成形（MIM）であり、金属射出成形（MIM）では、金属粉末とバインダーからなる原料をプラスチック射出成型と同様の「グリーンボディ」にプレスし、その後グリーンボディを個別に最終コンポーネント（これは通常、細孔を含む）に焼結する。

【 0 0 1 3 】

主な欠点は、バインダーの除去および拡散中にコンポーネントのサイズが変化すること、圧縮方法（プレスツール）の必要性、バインダーおよびバインダーの除去の必要性（純度の問題）、物の厚さやサイズの制限、および多孔性の問題である。例えば、焼結中に超硬合金は $x - y - z$ 方向に 20 % 圧縮される。焼結中のこのサイズの大幅な減少と、結果として生じる公差の問題、およびコンポーネントサイズの制約は、大きな問題を引き起こす。これは、粉末とバインダーの均一な圧縮の必要性、および材料の厚さ全体にわたってバインダーを除去する必要性の結果である。例えば、焼結金属射出成形（MIM）物では、壁厚に最大 30 mm の制限があり、製造される部品の最大重量は 800 g であると報告されている。

【 0 0 1 4 】

溶融しにくい材料を固めるための典型的な方法は、それらを焼結することである。金属粉末を焼結するには、ある種の予備包装が必要であり、溶融温度の約半分まで加熱することにより、粉末粒子が結合する。結果は、通常、多孔性と不均一性を有する材料構造となる。同様の方法は液相焼結であり、焼結プロセス中に少量の混合粉末が液体として共存する。液相焼結により、粉末の結合がはるかに良好となる。最も一般的な液相焼結材料は、WC - Co 超硬炭化物である。しかし、焼結技術には、金属粉末混合物とバインダー / プレスのある種の事前圧密が必要である。このタイプの混合物は、WC を Co とバインダー、後者は通常、ポリエチレングリコール（PEG）、または焼結炉で加熱により炭素、酸素、水素に還元して材料から除去できる他の種類のバインダーと混合し、粉碎することによって達成される。

【 0 0 1 5 】

高炭素含有量の高度に合金化された材料の粗い微細構造の問題を克服し、これらの機械加工が困難な材料の機械加工の必要性を回避する別の方法は、積層造形（AM、3D印刷または自由成形）法を用いることである。AM では、高度に合金化された金属粉末が AM 加工機で直接溶融および固化する。多数の異なる AM 技術が存在するが、金属については、最も一般的な技術は金属粉末床溶融である。この技術では、レーザーまたは電子ビームにより、層にスライスした最終物の CAD 図面に基づいたパターンで金属粉末を層ごとに広げて溶かす。利点は、きめ細かい微細構造、複雑な形状、および高い材料歩留まりである。ただし、AM プロセスには造粒可能な粉末が必要であり、これはすべての合金組成に対して工業規模では不可能である。高炭素材料は、材料が層ごとに溶融される積層造形プロセスに使用される場合、割れやすい傾向があり、成功裡に実行するためには特別な注意

10

20

30

40

50

が必要である。

【0016】

依然として従来技術は、高炭素または炭化物含有量および高タンゲステン含有量を有する鋼または他の合金の3D印刷を示していない。

【0017】

先行技術

コバルトクロム合金は、保護層の形成により腐食に耐性があり、良好な機械的特性、耐摩耗性を示し、生体適合性も備えている。これらのCoCr合金の特別な特徴の1つは、耐熱性が高いことである（「赤温度」としても知られている）。これにより、例えば、約560度軟化する高速度鋼(HSS)よりも高い温度でCo系合金を使用することが可能となる。

【0018】

CoCr合金の1つのタイプは、Stellite（登録商標）材料のグループである。Stellite（登録商標）合金は通常、耐摩耗性であり硬いため、重摩耗用途に非常に優れた特性を発揮する。

【0019】

「Stellite」と名付けられた合金は、1900年代初頭に米国で発明され、大量のW、Mo、およびその他の元素を含むCo-Cr材料のグループである。これらの合金は、耐摩耗性と耐腐食性の組み合わせを示し、長年にわたってナイフ、切削工具、摩耗部品およびバルブなどで非常に良好に機能することが実証されている。これらの合金は、通常、耐摩耗性や耐熱性などの特性において、高速度鋼(HSS)と超硬合金(CC)の間に位置される。

【0020】

一般に、炭素含有量が多いほど、材料中の炭化物が多くなるほど、耐摩耗性が向上する。大きな問題は、これらのタイプの材料は機械加工が非常に難しいか、不可能であるということである。したがって、これらの材料は小さな部品として鋳造されるか、最も一般的にはコーティングまたは溶接材料として使用される。このようにして、粗い炭化物の形成と不均一な微細構造をもたらす長く異なる凝固時間を回避することが可能である。

【0021】

そのため、一般的に、市場で最も炭素含有量が高いStelliteおよび他のCoCr合金は、主に溶射、レーザークラッディングまたは溶接棒用の粉末として提供される。溶射では、溶融材料が表面/基板上に溶射され、溶融はアークまたはプラズマまたは燃焼炎によって行われる。さまざまな材料フィードを使用した多数の種々のクラッディング方法があるが、最も一般的なものはレーザー溶融合金のプールに供給される金属粉末を使用するものであり、通常、急速に溶融および固化した材料の薄い(0.05~2mm)層が移動する基板上に形成される。レーザークラッディング法は、溶射法よりも少ないエネルギーを使用するという利点があり、したがって粒の構造がより微細なものとなる。しかし、冷たい基材上で非常に急速に固化すると大きな応力が生じ、そのため、そのようなコーティングに使用できる材料の範囲は限定される。基板を異なる組成でコーティングすることでも、クラッド層の希釈が導かれる。クラッディング方法における他の典型的な制限は、進行中のクラッディングプロセスの制御の欠如である。強靭な基板の表面がクラッドされると、その後、強靭な基板によって支持されているため、クラッド層の高い韧性の必要性は通常低くなり、したがって、クラッド合金の韧性は、より大きなコンポーネントを構築する場合、本発明におけるものよりも低くなり得る。

【0022】

HIPでの圧密には高炭素コバルトクロム合金粉末を使用できるが、限定された機械的特性を有する小さな部品を製造することしかできない。例えば、Stellite 190PMは、鋳造合金として設計されたものではないと明確に言われている。小さいか、極端な耐摩耗性を必要とする単純な形状で、激しい機械的衝撃を受けないコンポーネントの場合、HIP圧密部品を製造することができる。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 3 】

使用中に加熱される一部のコンポーネントは、使用中に冷却する必要がある。コンポーネントを冷却するために、冷却媒体が流れる冷却チャネルを有する。しかし、破壊靭性が低いため、冷却中にコンポーネントが割れるという大きなリスクがある。したがって、先行技術には、優れた機械的および熱的特性を備えた高 C 含有量の C o C r 材料に対する要求と、既存の合金組成および製造方法との間に大きなギャップがある。本特許出願は、これに対する解決策を提案している。

【 0 0 2 4 】

今日、いくつかの新しいタイプの耐摩耗性 C o C r 合金が存在し、一般的にこれらのタイプの合金は、炭素含有量が最小限に抑えられ、代わりに金属間ラーベス相が現れる組成物に関し、例は「 T r i b a l o y 」と呼ばれるものである。

10

【 0 0 2 5 】

これらのタイプの C o 系合金は、多くの元素と合金化できる。一般に、鉄、マンガン、ニッケル、および炭素は、 f c c (面心立方格子) 構造を安定化させ、マトリックスの積層欠陥エネルギーを増加させる傾向があり、クロム、モリブデン、タンゲステン、およびシリコンは、 h c p (六方最密充填) 構造を安定させ、積層欠陥エネルギーを減少させる傾向がある。

【 0 0 2 6 】

最も高い炭素含有量を有する S t e l l i t e および類似の既知の C o 合金 (約 > 2 重量% (重量%)) を図 1 に示す。

20

【 0 0 2 7 】

特許文献 1 は、最大 3 . 5 重量% の炭素含有量を有し、酸素含有量の低い合金を自由成形する方法を開示している。しかし、この特許は、高い炭素含有量とタンゲステン含有量の両方を有する合金または 3 D 印刷物を開示していない。

【 先行技術文献 】**【 特許文献 】****【 0 0 2 8 】****【 文献 】** 欧州特許出願第 2 3 6 1 7 0 4 号明細書**【 発明の概要 】****【 0 0 2 9 】**

本発明の目的は、先行技術の欠点を克服し、コバルト系合金に基づく 3 D 印刷物、コバルト系合金、およびこれらの合金の 1 つまたはそれ以上を含む 3 D 印刷物を製造する方法を提供することである。本発明は、新しい合金、新しい 3 D 印刷方法、および大きな C r 炭化物を回避でき、それにより高温での材料の硬度と靭性が向上するような C r 、 W および C 含有量を有するコバルト系合金を含む新しい 3 D 印刷物を提供する。靭性は、クラックの開始という意味だけでなく、クラックの伝播に関する增加する。さらに、本発明は、改善された耐疲労特性および耐熱衝撃性を提供する、小さく丸い均一に分布した炭化物を有する非常にきめ細かい微細構造を有する物を提供する。材料の機械的特性は、最大の炭化物の部位で破壊が発生する可能性が最も高いため、平均の炭化物サイズよりも最大の炭化物サイズに依存する。本出願は、積層造形に必要なこれらの合金の粉末造粒を促進する合金元素の独自の組み合わせを明らかにする。本発明は、焼結材料に見られる減少したサイズおよび多孔性という欠点、ならびに铸造およびニアネットシェイプの P M - H I P 物に見られる複雑さの制限という欠点を克服する。

30

【 0 0 3 0 】

本発明者は、融点が十分に低く、合金は入手が困難な異質元素を含まないため、ガス噴霧を用いて合金化前粉末の大規模生産を容易にする合金を使用する。さらに、3 D 印刷に通常使用されるよりも粗い粉末サイズ画分が使用される。

40

【 0 0 3 1 】

種々の炭化物生成の複合体バランス、マトリックス固体溶液 (特に W の) 、溶融および固化の範囲は、取り扱うのが非常に難しいが、本発明は、本発明の方法と組み合わせた元

50

素の独自の組み合わせを採用することによりこれを解決する。

【 0 0 3 2 】

第 1 の実施態様において、本発明は、金属マトリックスおよび該金属マトリックスに埋め込まれた炭化物の粒を含む合金で作られた 3 D 印刷物であって、
合金が、

炭素： 2 . 5 重量 % と等しいまたはそれを超え、かつ 5 重量 % と等しいまたはそれ未満、
タングステン： 1 2 重量 % と等しいまたはそれを超え、かつ 3 0 重量 % と等しいまたはそれ未満、

クロム： 1 2 重量 % と等しいまたはそれを超え、かつ 2 7 重量 % と等しいまたはそれ未満、
コバルト： 3 0 重量 % と等しいまたはそれを超える、

を含み；そして

合金が、 1 7 5 0 未満、または好ましくは 1 6 0 0 未満であり、しかし 1 3 0 0 超
の融点を有する
物に関する。

【 0 0 3 3 】

第 2 の実施態様において、本発明は、金属マトリックスおよび該金属マトリックスに埋め込まれた炭化物の粒を含む合金で作られた 3 D 印刷物であって、
合金が、

炭素： 3 . 1 重量 % と等しいまたはそれを超え、かつ 5 . 1 重量 % と等しいまたはそれ未
満、

タングステン： 1 8 重量 % と等しいまたはそれを超え、かつ 3 0 重量 % と等しいまたはそれ未
満、

クロム： 1 5 重量 % と等しいまたはそれを超え、かつ 2 4 重量 % と等しいまたはそれ未満、
コバルト： 4 0 重量 % と等しいまたはそれを超える、

を含み；

クロムおよびタングステンの合計が 3 6 ~ 4 8 重量 % であり；かつ

合金が、 1 7 5 0 未満、または好ましくは 1 6 0 0 未満であり、しかし 1 3 0 0 超
の融点を有する
物に関する。

【 0 0 3 4 】

第 3 の実施態様において、本発明は、チャンバーを有する自由成形装置において本発明
の 3 D 印刷物を製造する方法であって、

a . チャンバー内の低酸素環境でコバルト系合金の粉末の層を形成する工程であり、前記
合金が、

炭素： 2 . 5 重量 % と等しいまたはそれを超え、かつ 5 重量 % と等しいまたはそれ未満、
タングステン： 1 2 重量 % と等しいまたはそれを超え、かつ 3 0 重量 % と等しいまたはそれ未
満、

クロム： 1 2 重量 % と等しいまたはそれを超え、かつ 2 7 重量 % と等しいまたはそれ未満、
コバルト： 3 0 重量 % と等しいまたはそれを超える、

を含み；そして

合金が、 1 7 5 0 未満、または好ましくは 1 6 0 0 未満であり、しかし 1 3 0 0 超
の融点を有し；

前記粉末が実質的に球状の粒子および／またはサテライトを有する実質的に球状の粒子で
あり、かつ前記粒子が 2 0 0 μm 以下の平均径を有する工程；

b . 前記粉末層を 3 0 0 より高い温度に加熱する工程；

c . 前記粉末を、溶融プールを形成するのに十分な時間エネルギーームに曝し、局所的
に溶融する工程；および

d . 溶融プール中の溶融した粉末を多相コバルト合金に固化する工程；

e . 任意に、 a ~ e の工程を繰り返し、工程 b は先の層の上に粉末を置くことを含むこと
により、先の層の上に粉末の付加的な層を製造する工程

10

20

30

40

50

を含み；かつ製作中の物は方法中 400 以上に加熱し続けられる方法に関する。

【0035】

第4の実施態様において、本発明は、チャンバーを有する自由成形装置において本発明の3D印刷物を製造する方法であって、

a . チャンバー内の低酸素環境でコバルト系合金の粉末の層を形成する工程であり、前記合金が、

炭素：3.1重量%と等しいまたはそれを超え、かつ5.1重量%と等しいまたはそれ未満、

タンゲステン：18重量%と等しいまたはそれを超え、かつ30重量%と等しいまたはそれ未満、

クロム：15重量%と等しいまたはそれを超え、かつ24重量%と等しいまたはそれ未満、
コバルト：40重量%と等しいまたはそれを超える、

を含み；

クロムおよびタンゲステンの合計が36～48重量%であり；かつ

合金が、1750 未満、または好ましくは1600 未満であり、しかし1300 超の融点を有し；

前記粉末が実質的に球状の粒子および／またはサテライトを有する実質的に球状の粒子であり、かつ前記粒子が200 μm以下の平均径を有する工程；

b . 前記粉末層を600 より高い温度に加熱する工程；

c . 前記粉末を、溶融プールを形成するのに十分な時間エネルギーームに曝し、局所的に溶融する工程；および

d . 溶融プール中の溶融した粉末を多相コバルト合金に固化する工程；

e . 任意に、a～e の工程を繰り返し、工程bは先の層の上に粉末を置くことを含むことにより、先の層の上に粉末の付加的な層を製造する工程

を含み；かつ製作中の物は方法中 600 以上に加熱し続けられる方法に関する。

【0036】

第5の実施態様において、本発明は、金属マトリックスおよび該金属マトリックスに埋め込まれた炭化物の粒（または粒子（particles））を含むコバルト系合金粉末であって、合金が、

炭素：2.5重量%と等しいまたはそれを超え、かつ5重量%と等しいまたはそれ未満、
タンゲステン：12重量%と等しいまたはそれを超え、かつ30重量%と等しいまたはそれ未満、

クロム：12重量%と等しいまたはそれを超え、かつ27重量%と等しいまたはそれ未満、
コバルト：30重量%以上

を含み；そして

合金が、1750 未満、または好ましくは1600 未満であり、しかし1300 超の融点を有し；

該合金粉末が実質的に球状の粒子および／またはサテライトを有する実質的に球状の粒子であり、かつ該粒子が200 μm以下の平均径を有する
合金粉末に関する。

【0037】

第6の実施態様において、本発明は、金属マトリックスおよび該金属マトリックスに埋め込まれた炭化物の粒（または粒子）を含むコバルト系合金粉末であって、合金が、

炭素：3.1重量%と等しいまたはそれを超え、かつ5.1重量%と等しいまたはそれ未満、

タンゲステン：18重量%と等しいまたはそれを超え、かつ30重量%と等しいまたはそれ未満、

10

20

30

40

50

クロム：15重量%と等しいまたはそれを超え、かつ24重量%と等しいまたはそれ未満、コバルト：40重量%と等しいまたはそれを超え、
を含み；

クロムおよびタングステンの合計が36～48重量%であり；

合金が、1750未満、または好ましくは1600未満であり、しかし1300超の融点を有し；

該合金粉末が実質的に球状の粒子および／またはサテライトを有する実質的に球状の粒子であり、かつ該粒子が200μm以下の平均径を有する合金粉末に関する。

【0038】

10

本明細書に記載されるすべての実施形態は、特段の断りがない限り、本発明のすべての実施態様に適用できる。

【図面の簡単な説明】

【0039】

20

【図1】仕様書および文献からの、種々の市販合金（鋳造、PTA粉末、溶接棒）の高炭素含有量（～2重量%以上）のStelliteおよびCo合金である。すべての構成元素は重量%である。

【図2】種々の市販の合金から、特定の組成（重量%）および硬度を有する鋳造高炭素Co系合金である。これらの合金を分析した。その結果を図5に示す。

【図3】本発明の方法の一実施形態の概略図である。

【図4】本発明の方法の一実施形態の概略図である。

【図5】測定した組成（重量%）、硬度、クラック長と分析した鋳造高炭素Co系合金である。組成は認定検査室での燃焼分析により測定され、硬度は研磨された断面表面のピッカース圧子、2kg荷重により測定され、認定試験所でも5インデントの平均として提示される。クラック長は、250kgのピッカースチップをインデントし、10秒間荷重し、インデントの各コーナーに形成されたクラックを測定し、クラック長の合計を計算することにより測定される。圧痕を3回行い、クラック長の合計の平均を示す。

【図6】Rexalloy 33の微細構造のSEM写真である。

【図7】Stellite Star Jの微細構造のSEM写真である。

【図8】Tantung G. Freeborn木材カッターの微細構造のSEM写真である。

30

【図9】Stellite 2400の微細構造のSEM写真である。

【図10】Stellite 98M2の微細構造のSEM写真である。

【図11a】Tantung 144の微細構造のSEM写真である。

【図11b】Stellite Jの微細構造のSEM写真である。

【図12】本発明の溶融試験合金no.13の微細構造である。小さな一次WC炭化物（白）およびクロム炭化物（濃い灰色）は、CoCrマトリックスに囲まれている。この合金組成は、この低融点（1500）で高硬度と高韌性との驚くほど良好な組み合わせを有する。[SEM、倍率1000×および5000×]

【図13】本発明の溶融試験合金no.17の微細構造である。非常に微細なW（白）およびCr（黒）炭化物のプレートレットは、CoCrマトリックス内のCr炭化物のみの境界に囲まれる。CoCrマトリックスは、プレートレットの内側にも見られる。[SEM、倍率1000×および5000×]

40

【図14】3D印刷された合金29（市販の合金）の微細構造である。一般に、非常にきめ細かい微細構造が見られるが、Cr含有量が高い（30%）ため、約30μmの大きなCrCストリンガー／ロッド（黒色）が形成される。[SEM、倍率2310×]

【図15】3D印刷された合金29（市販の合金）の微細構造である。3D印刷トライアルで達成された例。きめ細かい微細構造が見られ、W炭化物が良好に分布して網目を形成している。合金のこの部分では、Cr炭化物は小さく、CoCrマトリックス中に分布している。[SEM、倍率5000×]

50

【図16】3D印刷された合金29（市販の合金）の微細構造である。3D印刷トライアルで達成された例。この例では、CoCrマトリックス（灰色）に分布したCr炭化物（黒い小さなストリンガー／ロッド）と骨格網目を形成するW炭化物を示す。ここで留意すべきは、この「網目」は1つの大きなW炭化物ではなく、粒界に形成された多くの小さな（サブミクロン）W炭化物で構成されているということである意。[SEM、倍率20000×]

【図17】溶融試験合金no.1の微細構造である。これは市販組成（Steelite 190）である。小さな一次WC炭化物（白）は、コバルトクロムマトリックス（灰色）中の炭化クロム（黒）と結合した。微細構造は部分的にはきめ細かいが、硬度は比較的低い（640HV）。この微細構造を図15と比較すると、微細構造は3D印刷におけるものよりもはるかに粗く、これはCr炭化物について特に顕著であるということがわかる。[SEM、倍率10000×]

【図18】本発明による3D印刷物を製造するか、または本発明の方法を実施するために使用され得る装置の一実施形態の概略断面図である。

【図19】本発明による3D印刷物を製造するか、または本発明の方法を実施するために使用され得る装置の別の実施形態の概略断面図である。

【図20】SEM写真である。3D印刷後のMicroMelt 1の典型的な微細構造である。黒い鋭いストリンガーはCr炭化物であり、材料の韌性が低下する。この画像中のこの炭化物タイプの最大長は22μmであるが、画像において非常に長い黒いストリンガーを見る事もできる。[5分で1μmのダイヤモンド研磨サンプル、QBSD FE G-SEMからの画像]

【図21】SEM写真である。3D印刷後のMicroMelt 1の微細構造である。黒い鋭いストリンガー（長さは最大約10μm）はCr炭化物であり、材料の韌性が低下する。[サンプルは、FEG-SEMで見られるように、5分で1μmダイヤモンド研磨され、その後、10分でpH9.8のStruers OP-S技術40μmSiO₂を使用して研磨した]

【図22】本発明による3D印刷合金のSEM写真。3D印刷の新しい方法と低いCr含有量と高いW含有量の組み合わせにより、より大きな炭化物ストリンガーのない非常に微細な微細構造が得られました。図では、CoCrマトリックスに囲まれた、白色のWが豊富な炭化物と灰色のCrが豊富な炭化物が見られる。このサンプルの実際の硬度=873HV2kg。[サンプルは、FEG-SEMで見られるように、5分で1μmダイヤモンド研磨し、その後、10分でpH9.8のStruers OP-S技術40μmSiO₂を使用して研磨した]

【図23】本発明による3D印刷された合金のSEM写真である。この高倍率では、炭化物のサイズが1~2μmの範囲で非常に小さいことがわかる。白い炭化物はWに富み、灰色の炭化物はCrに富み、周囲のマトリックスはCoCrおよび周囲の元素由来の不可避の痕跡である。このサンプルの実際の硬度=873HV2kgである。ここで見られる最大の炭化物は、端から端まで約2.5μmにわたっている（白い矢印）。[サンプルは、FEG-SEMで見られるように、5分で1μmダイヤモンド研磨され、その後、10分でpH9.8のStruers OP-S技術40μmSiO₂を使用して研磨した]

【図24】図23と同じ画像、2つの異なる炭化物が強調表示された本発明による生成物：a) Wに富む炭化物（白）およびb) Crに富む炭化物（灰色）である。

【図25】図25は、本発明による3D印刷された合金のSEM写真である。白い炭化物はWに富み、濃い灰色の炭化物はCrに富み、周囲のマトリックスはCoCrであり、W由来の痕跡がある（いくつかの研削痕も見られる）。[サンプルは、FEG-SEMで見られるように、5分で1μmダイヤモンド研磨した]

【図26】図25と同じ写真であり、Wが豊富な炭化物（図25の白い部分）がマークされ、炭化物のサイズと面積の計算に使用される。

【図27】図25と同じ写真であり、Crが豊富な炭化物（図25の灰色の部分）がマークされ、炭化物のサイズと面積の計算に使用される。

【図28】印刷された複雑な試験片の写真であり、本発明に従って製造された軽量チャンネルを備えた歯車切削ホブの4分の1である。

【発明を実施するための形態】

【0040】

本出願において、三次元印刷または3D印刷または自由成形または積層造形という用語は同じことを意味し、互換的に使用される。

【0041】

本出願において、用語「融点」または「溶融温度」は同じものを意味し、互換的に使用され、液相線を示す。

【0042】

合金と3D印刷物

本発明の目的は、コバルト系合金で作られた、またはそれを含む三次元(3D)印刷物を提供することである。合金は、金属マトリックスと、その金属マトリックスに埋め込まれた炭化物の粒を含む。この合金はコバルトを基本に、さらにクロム、タンゲステンおよび炭素を含む。合金は、高炭素、高タンゲステンコバルト合金である。好ましくは、合金は非常に低い酸素含有量、好ましくは100重量ppmと等しいまたはそれ未満、より好ましくは50重量ppm未満の酸素含有量を有する。本発明の物の積層造形に使用される合金化粉末は、粉末の平均粒径が200μmと等しいまたはそれ未満である主に球状粒子の形態である。好ましくは、粉末の平均粒径は、20μmと等しいまたはそれを超え、かつ200μmと等しいまたはそれ未満である。より好ましくは、粉末の平均粒径は、40μmと等しいまたはそれを超え、かつ150μmと等しいまたはそれ未満である。本発明による合金粉末は、ガス噴霧により製造することができる。

【0043】

合金中のコバルト含有量は30重量%と等しいまたはそれを超える。一実施形態では、含有量は、35重量%と等しいまたはそれを超え、40重量%と等しいまたはそれを超え、または45重量%と等しいまたはそれを超え、または50重量%と等しいまたはそれを超え、好ましくは73.5重量%と等しいまたはそれ未満、または70重量%と等しいまたはそれ未満、または65重量%と等しいまたはそれ未満、または55重量%と等しいまたはそれ未満である。一実施形態では、コバルト含有量は45~55重量%である。一実施形態では、コバルト含有量は残余(balanced)として定義される。

【0044】

本発明の合金中のクロム含有量は、12重量%と等しいまたはそれを超え、かつ25重量%と等しいまたはそれ未満である。一実施形態において、クロム含有量は、14重量%と等しいまたはそれを超え、または16重量%と等しいまたはそれを超え、好ましくは24重量%と等しいまたはそれ未満、または22重量%と等しいまたはそれ未満、または20重量%と等しいまたはそれ未満である。または18重量%と等しいまたはそれ未満である。一実施形態では、クロム含有量は、12重量%と等しいまたはそれを超え、かつ22重量%と等しいまたはそれ未満である。別の実施形態では、クロム含有量は12重量%と等しいまたはそれを超え、かつ15重量%と等しいまたはそれ未満である。別の実施形態では、クロム含有量は14重量%と等しいまたはそれを超え、かつ18重量%と等しいまたはそれ未満である。さらに別の実施形態では、クロム含有量は19重量%と等しいまたはそれを超え、かつ22重量%と等しいまたはそれ未満である。

【0045】

タンゲステンは、12重量%と等しいまたはそれを超え、かつ30重量%と等しいまたはそれ未満の含有量で合金に存在する。一実施形態において、タンゲステン含有量は、15重量%と等しいまたはそれを超え、または20重量%と等しいまたはそれを超え、または22重量%と等しいまたはそれを超え、または24重量%と等しいまたはそれを超え、好ましくは29重量%と等しいまたはそれ未満、または25重量%と等しいまたはそれ未満である。別の実施形態では、タンゲステン含有量は、20重量%と等しいまたはそれを超え、かつ30重量%と等しいまたはそれ未

10

20

30

40

50

満、または 2.1 重量%と等しいまたはそれを超え、かつ 2.9 重量%と等しいまたはそれ未満である。

【 0 0 4 6 】

クロムおよびタングステンの量は融点に影響するため、2つの合計は 5.0 重量%未満であることが好ましい。一実施形態では、クロムおよびタングステン含有量の合計は、4.8 重量%と等しいまたはそれ未満、または 4.6 重量%と等しいまたはそれ未満、または 4.4 重量%と等しいまたはそれ未満である。一実施形態では、タングステンの重量%の量は、クロムの重量%の量と等しいまたはそれを超える。

【 0 0 4 7 】

カーボンは、合金に存在するタングステンとタングステン炭化物を形成し、これらの炭化物は、3D 印刷物に機械的強度と硬度を提供する。本発明の合金の炭素含有量は、2.5 重量%と等しいまたはそれを超え、かつ 5 重量%と等しいまたはそれ未満である。本発明の一実施形態では、炭素含有量は、2.7 重量%と等しいまたはそれを超え、または 2.9 重量%と等しいまたはそれを超え、または 3.1 重量%と等しいまたはそれを超え、または 3.3 重量%と等しいまたはそれを超え、3.5 重量%と等しいまたはそれを超え、または 3.7 重量%と等しいまたはそれを超え、または 3.9 重量%と等しいまたはそれを超え、好ましくは 4.8 重量%と等しいまたはそれ未満、または 4.6 重量%と等しいまたはそれ未満、または 4.4 重量%と等しいまたはそれ未満、または 4.2 重量%と等しいまたはそれ未満、または 4.0 重量%と等しいまたはそれ未満である。別の実施形態では、炭素含有量は、2.7 重量%と等しいまたはそれを超え、かつ 4.5 重量%と等しいまたはそれ未満、例えば 2.9 重量%と等しいまたはそれを超え、かつ 4.2 重量%と等しいまたはそれ未満、または 3.1 重量%～3.9 重量%である。

10

20

30

【 0 0 4 8 】

本発明の一実施形態では、合金は、1.5 重量%と等しいまたはそれを超え、かつ 2.0 重量%と等しいまたはそれ未満のクロム含有量、1.3 重量%と等しいまたはそれを超え、かつ 3.0 重量%と等しいまたはそれ未満のタングステン含有量、および 2.7 重量%と等しいまたはそれを超え、かつ 4.2 重量%と等しいまたはそれ未満の炭素含有量を有する。

【 0 0 4 9 】

別の実施形態では、合金は、1.2 重量%と等しいまたはそれを超え、かつ 1.5 重量%と等しいまたはそれ未満のクロム含有量、2.7 重量%と等しいまたはそれを超え、かつ 3.0 重量%と等しいまたはそれ未満のタングステン含有量、および 2.7 重量%と等しいまたはそれを超え、かつ 3.0 重量%と等しいまたはそれ未満の炭素含有量を有する。

30

【 0 0 5 0 】

さらに別の実施形態では、合金は、1.9 重量%と等しいまたはそれを超え、かつ 2.2 重量%と等しいまたはそれ未満のクロム含有量、2.0 重量%と等しいまたはそれを超え、かつ 2.2 重量%と等しいまたはそれ未満のタングステン含有量、および 3.7 重量%と等しいまたはそれを超え、かつ 4.2 重量%と等しいまたはそれ未満の炭素含有量を有する。

【 0 0 5 1 】

さらに別の実施形態において、合金は、1.8 重量%と等しいまたはそれを超え、かつ 2.0 重量%と等しいまたはそれ未満のクロム含有量、2.1 重量%と等しいまたはそれを超え、かつ 2.5 重量%と等しいまたはそれ未満のタングステン含有量、および 3.9 重量%と等しいまたはそれを超え、かつ 4.3 重量%と等しいまたはそれ未満の炭素含有量を有し、残余がコバルトである。

40

【 0 0 5 2 】

さらに別の実施形態では、合金は、1.9 重量%と等しいまたはそれを超え、かつ 2.1 重量%と等しいまたはそれ未満のクロム含有量、2.0 重量%と等しいまたはそれを超え、かつ 2.3 重量%と等しいまたはそれ未満のタングステン含有量、および 3.8 重量%と等しいまたはそれを超え、かつ 4.2 重量%と等しいまたはそれ未満の炭素含有量、ならびに残部としてのコバルトを有し、クロムとタングステンの含有量の合計 (Cr + W) が 4.1 ～ 4.2 % など 4.0 ～ 4.3 % であり、クロム / 炭素比は、5.0 ～ 5.3 など、4.5 ～ 5.5

50

. 5 である。

【 0 0 5 3 】

さらに別の実施形態では、合金は、25重量%と等しいまたはそれを超え、かつ27重量%と等しいまたはそれ未満のクロム含有量、15重量%と等しいまたはそれを超え、かつ17重量%と等しいまたはそれ未満のタングステン含有量、および4.4重量%と等しいまたはそれを超え、かつ4.6重量%と等しいまたはそれ未満の炭素含有量を有する。

【 0 0 5 4 】

合金は、他の元素の痕跡量または不純物をさらに含んでもよい。これらの元素は、ニオブ、ニッケル、マンガン、ケイ素、モリブデン、ホウ素、タンタル、および鉄、またはそれらの組み合わせであってもよいが、これらに限定されるものではない。一実施形態では、合金は、ニオブ、ニッケル、マンガン、ケイ素および鉄のうちの少なくとも1つを含む。一実施形態では、合金は、ニオブ、ニッケル、マンガン、ケイ素および鉄のうちの少なくとも1つを3重量%まで含む。一実施形態では、合金は、ニオブ、ニッケル、マンガン、ケイ素、および鉄のうちの少なくとも1つを、0.5重量%と等しいまたはそれを超え、または1重量%と等しいまたはそれを超え、または2重量と等しいまたはそれを超え、ただし3重量%と等しいまたはそれ未満含む。ニオブ、ニッケル、マンガン、ケイ素および鉄などの他の元素の合計含有量は1~5重量%とすることができます。

10

【 0 0 5 5 】

合金の構成要素および構成要素の量は、溶融温度が1750と等しいまたはそれ未満、好ましくは1600と等しいまたはそれ未満、または1500と等しいまたはそれ未満となるように選択される。合金および物の特性を最適化するために、合金の溶融温度は、1300と等しいまたはそれを超え、または1350と等しいまたはそれを超え、または1400と等しいまたはそれを超えることが好ましい。1600未満の溶融温度を有する合金を使用することの1つの利点は、球状粉末画分を生成する周知の粉末冶金技術の多くを、本発明の合金粉末の製造に使用できることである。

20

【 0 0 5 6 】

本発明の1つの利点は、有機結合剤または接着剤の使用を必要としないことであり、それにより、3D印刷物は通常、95重量%と等しいまたはそれを超え、の炭素、タングステン、クロムおよびコバルトの合計含有量を含む。本発明の一実施形態では、炭素、タングステン、クロムおよびコバルトの合計含有量は、97重量%と等しいまたはそれを超える。好ましくは、炭素、タングステン、クロムおよびコバルトの合計含有量は98重量%と等しいまたはそれを超える。より好ましくは、炭素、タングステン、クロムおよびコバルトの合計含有量は99重量%と等しいまたはそれを超える。最も好ましくは、炭素、タングステン、クロム、およびコバルトの合計含有量は99.9重量%と等しいまたはそれを超え、である。本発明の一実施形態では、3D印刷物中の有機化合物の量は、0.1重量%と等しいまたはそれ未満である。好ましくは、3D印刷物中の有機化合物の量は0.05重量%と等しいまたはそれ未満である。本発明の一実施形態では、製品は本質的に有機化合物を含まない。製品中の炭素は、主にタングステンやクロムの炭化物などの炭化物の形態であるが、元素の炭素と元素のタングステンもマトリックスに存在することができる。

30

【 0 0 5 7 】

炭化物を含む金属化合物は、炭化物がクラスター、樹枝状または網目構造を形成し、材料をより脆くすることがある。通常、これらの種類の合金、特に高Cr(~30重量%)およびC(~2.5重量%)含量またはそれ以上の合金では、Crが炭化物(Cr₇C₃やCr₂₃C₆、その他の化学量論的タイプなど)を形成する。これらの炭化物は通常、固化段階で急速に成長し、その結果、サイズが100~1000μmの大きく長いストリンガー(stringer)が生成される(図6~11参照)。これらの大きくて鋭い形状の炭化物は、応力集中をもたらし、材料のマクロ破壊靱性、熱衝撃、および疲労耐性を低下させる。したがって、本発明の利点の1つは、3D製品が、従来技術で見られるものよりも一般に小さく、マトリックス中に十分に分散している炭化物の粒(grains)または粒子(partic

40

50

les) を含むことである。これは、一方で Cr 含有量を減らし、他方で積層造形技術を使用して非常に急速な固化速度を確保することにより達成さる。

【 0 0 5 8 】

多相合金は、主にコバルトのみならず、クロム、タングステンおよび炭素のマトリックスを含む。マトリックスには、クロムとタングステンの炭化物、CrC タイプおよびWC が存在する。炭化クロムは、炭化タングステンを取り囲んでいてよく、同様に炭化タングステンはマトリックスによって取り囲まれている。

【 0 0 5 9 】

本発明の 1 つの利点は、3D 印刷物の改善された機械的特性の達成である。HIP 後の物の硬度は、少なくとも 750 HV、または少なくとも 800 HV、または少なくとも 850 HV、または少なくとも 870 HV など、少なくとも 700 HV であり得る。一実施形態では、硬度は 800 ~ 950 HV または 850 ~ 900 HV である。HIP プロセスは、物を、1000 バール (100 MPa)、1120 ~ 1160 で 3 時間保つことにより行われた。一実施形態では、HIP 前の硬度は 970 ~ 1000 HV 2 kg である。硬度は、標準 SS - EN ISO 6507 に従って、2 kg のビックアース圧痕を用いて決定された。さらに、総クラック長、すなわち室温で 250 kg のビックアースインデントを用いてダイヤモンド形のくぼみの角に形成された最大 4 個のクラックの合計として測定された破壊靭性は非常に高く、クラック長は 350 μm と等しいかまたはそれ未満、または 300 μm またはそれ未満、または 250 μm またはそれ未満、または 150 μm 以下、または 100 μm またはそれ未満、または 50 μm またはそれ未満、または 30 μm またはそれ未満、または 10 μm またはそれ未満の短さであり得る。一実施形態では、クラックは形成されなかった。クラック長は、Palmqvist 破壊靭性法を使用して決定されたが、より高い荷重 (250 kg) で、本明細書中、クラック長の合計としてのみ表示され、K_{1c} 値として表示されるものではない。圧痕は、サンプルの 3 つの異なる場所で 3 回実行され、クラック長の合計の平均が表示される。より高い荷重を使用する理由は、より低い荷重ではクラックが形成されないことが多く、したがって靭性の値が得られないためである。クラック長の圧痕試験は、硬度標準 ASTM E 384 - 16 と同じ方法で、断面サンプルで行われ、1 μm のダイヤモンド懸濁液まで段階的に研磨された (ground および polished)。本発明による合金または物の多くは、試験中にクラックを全く形成しない。しかしながら、750 または 800 などの高温での破壊靭性の測定は非常に困難であるが、最大の「誤差」または「不完全性」によって設定される最大応力点で材料にクラックの発生が起こることはよく知られている。本発明に記載されるような合金において、この最大の「誤差」または「不完全性」が最も大きな炭化物である。

【 0 0 6 0 】

理論に拘束されるものではないが、本発明の機械的特性は、物のきめ細かい微細構造の結果であると考えられている。3D 印刷物には、本質的に炭化物の粒の樹枝状構造がなく、代わりに炭化物は本質的に球形または円形である。炭化物の粒はサイズが小さく、図に見られるようにマトリックス内に均等に分布している。3D 印刷物の合金は、通常、30 μm と等しいまたはそれを超えるサイズを有する炭化物を含まず、そのサイズは好ましくは 20 μm 以下、または 10 μm 以下である。一実施形態では、最大炭化物サイズは 5 μm である。なお、印刷物の炭化物の総量は非常に多く、面積の少なくとも 50 容量 %、または少なくとも 60 容量 %、または少なくとも 65 容量 % である。一実施形態では、炭化物の総量は、68 容量 % など、65 ~ 70 容量 % である。サンプル中の炭化物の総量は、SEM を使用して決定される。サンプル表面が選択され、物の代表であると考えられる。各炭化物の縁にマークが付けられ、そこから総炭化物面積を適切なソフトウェアを用いて計算する。図 25 ~ 27 は、炭化物の縁がマークされている例を示す。次に、炭化物の体積分率が計算された面積から換算される。炭化物の平均面積は、5 μm² またはそれ未満、例えば 3 μm² 以下それ未満であってもよい。これらの図では、炭化物の面積とサイズは、見ることが難しいため計算されていない。

【 0 0 6 1 】

10

20

30

40

50

本発明は、腐食に耐え得る改善された機械的特性を有する物およびコンポーネントの製造を容易にするだけでなく、高度または複雑な三次元形状および形態を有する物を製造することも可能にする。物は、空洞、チャネルまたは穴を含んでもよく、物は湾曲部分または螺旋形を有してもよい。これらの形状または形態は、任意の後処理に加えて、合金を除去せずに製造される。空洞、穴またはチャネルは湾曲していてもよく、すなわち、それらの表面は湾曲していても、らせん状(helical)または螺旋状(spiral)などであってもよい。いくつかの実施形態では、物は空洞を含み、その空洞は密閉されているか、開口部を有し、その開口部の直径または幅は、下にある空洞の直径または幅よりも小さい。物は、フライスカッター、シェーパーカッター、パワースカイビングカッター、ドリル、フライス工具などの切削工具、または押出ヘッド、伸線ダイス、熱間圧延ロールなどの成形工具、またはポンプもしくはバルブコンポーネント、滑空もしくはロールベアリングリングなどの摩耗部品などであってもよい。

【0062】

方法

本発明の物は、合金粉末の三次元印刷(自由成形、積層造形としても知られる)によって製造される。この方法は、粉末が配置されるチャンバーを有する自由成形装置(3Dプリンタまたは積層造形機)を使用する。自由成形の方法は、以下に定義されるように、チャンバー内の低酸素環境で合金の粉末の層を形成することを含む。1つの好適な自由成形装置は、ARCAM A2XなどのArcamの電子ビーム装置(EBM)である。合金は、炭素、タンゲステン、クロムおよびコバルトを上述の量で含み、合金の選択は最終物の所望の特性に依存する。反応器内の酸素および他の不純物の含有量は、10 ppmと等しいまたはそれ未満(ガス純度グレード5に相当)、または1 ppmと等しいまたはそれ未満(ガス純度グレード6に相当)など、可能な限り低くすべきであり、反応器内の環境は、アルゴンまたはヘリウムなどの不活性ガスを含むことができる。また、反応器内は、反応器内の圧力を 1×10^4 mBar(0.01 Pa)またはそれ未満、または 1×10^3 mBar(0.1 Pa)またはそれ未満とし得る真空であってもよい。一実施形態では、反応器内の初期圧力は約 $1 \sim 10 \times 10^5$ mBar($1 \sim 10 \times 10^3$ Pa)であり、次いでヘリウムまたはアルゴンなどの不活性ガスを加えて、圧力を $1 \sim 5 \times 10^3$ mBar(0.1~0.5 Pa)まで増加させる。次に、粉末を溶融するのに十分な時間、粉末をエネルギー ビームにさらすことにより、粉末を局所的に溶融する。エネルギー ビームは、レーザービームでも電子ビームでもよい。ビームは、パターン内でパウダー全体をスイープする。スイープの持続時間は、合金および粉末中の粒子のサイズに応じて、数秒から数分まで変化し得る。次いで、溶融粉末は、少なくとも部分的に固化して多相コバルト合金になる。次に、固化した合金の上に別の粉末層を適用することができる。

【0063】

クラックの形成を回避するために、物は、3D印刷物の印刷中または形成中に高温に維持される。クラックの形成は、おそらく、低温での内部応力の増加と材料の脆性の増加との組み合わせによるものである。内部応力の増加は、相変態時の体積変化によって引き起こされる。そのような変態の1つは、例えば430付近で起こり、そこでは面心立方格子構造が六方最密充填構造に変換されるが、高温では他の相変態も生じる。例えば、物が構築されるプレートまたはテーブルはヒーターを備えていてもよい。それにより、3D印刷物には、物の構築中に温度勾配が生じ得るが、物の最低温度、または構築プロセス中に物が構築されるプレートまたはテーブルの温度は、300またはそれより高い、または400またはそれより高い、または500またはそれより高い、または550またはそれより高い、または600またはそれより高い、または700またはそれより高い、または800またはそれより高い、または900またはそれより高いことが好ましいが、合金の溶融温度より低い、通常は1100以下、または1000またはそれ未満が好ましい。

【0064】

図3は、1つの層を製造するための本発明の方法の一実施形態の工程のフロー図を示す

10

20

30

40

50

。金属多相材料の製造方法は、工程 200 で開始される。工程 210 では、初期金属多相材料の粉末材料が提供される。次に、構築プラットフォームが、走査ビームまたは別の外部加熱方法の工程 215 によって加熱される。初期の金属多相材料は、炭化物が埋め込まれた金属マトリックスを含む。加工開始前に、環境から酸素が除去され、ビルトサポートが予熱される 215。初期金属多相材料の粉末が、工程 220 で、先に定義された低酸素環境に置かれる。初期金属多相材料の粉末は、温度を維持するために最初に 2 つの工程 225 で予熱され、次に工程 230 で第 1 の部分で局所的に溶融されることが好ましい。工程 240 では、最終的な金属多相材料が固化される。この方法は工程 299 で終了する。

【0065】

図 4 は、本発明の 3D 物を生産する方法の別の実施形態の工程のフロー図を示す。金属多相材料の物体の製造方法は、工程 200 で開始する。好ましくは、金属粉末床の連続予熱が、2 つの工程、PreHeat 1 および PreHeat 2 で行われ、PreHeat 1 は、エネルギー ビームで、構築プレート領域全体で行われ（例えば、42 mA のビームエネルギーで 10 回繰り返される）、PreHeat 2 は、意図する次の溶融帯領域付近で行われる（例えば、ビームエネルギー 47 mA で、6 回繰り返される）。予熱工程の目的は、構築の高温を維持し、新たに追加された粉末を下層に焼結することである。この方法は、図 3 の金属多相材料の製造方法のすべての工程 210、215、220、225、230 および 240 を含む。工程 220 は、この実施形態では、上述したように初期の金属多相材料の薄層が低酸素環境で提供される工程 221 を含む。好ましくは、プロセスは、完全な目的が達成されるまで、破線矢印 260 で示されるように工程 220 から繰り返され、そして方法は工程 299 で終了する。

10

【0066】

レーザーと比較して EBM を使用する利点は、より厚い粉体層を製造することができ、より大きな粒子の粉体を使用できることである。

【0067】

炭化物の成長は、溶融材料の固化中に生じ、炭化物のサイズを制限するためには、成長時間を制限すべきである。固化時間は、主に熱拡散率、固化熱、および熱拡散距離に影響される。従来の鋳造技術での固化速度は、高度に冷却された耐火金型での鋳造や細部を鋳造することなど、任意の適切な技術を使用して溶融材料を冷却することで強化できる。また、既存の先行技術の被覆技術では、冷却速度も速いが、先行技術市場の調査の部に示したように、炭化物の成長を防止したり、完全に高密度の材料を得るほど高くはない。

30

【0068】

しかし、本発明の合金および本発明の方法は、3D 印刷中に溶融プール（溶融合金のプール）を生成し、そのプールは、2 mm と等しいまたはそれ未満、通常 1 mm と等しいまたはそれ未満、または 0.5 mm と等しいまたはそれ未満、または 0.25 mm と等しいまたはそれ未満の直径を有する。より小さな溶融プールはより短い固化時間をもたらし、それにより、より小さな炭化物をもたらし、本発明においては、溶融プールのサイズは従来の技術よりも数倍小さく、非常に急速に冷却される。本発明はまた、大きなコンポーネントを製造する可能性をもたらす。例えば、本方法は、1 kg またはそれより重い重量を有するコンポーネントまたは物の製造を可能にする。

40

【0069】

得られた 3D 印刷された多相コバルト合金の表面は粗い表面を有しており、3D 印刷物はその表面にいくらかの粉末残留物を有する場合がある。したがって、この方法は、加熱または表面処理を伴うことがある後処理をさらに含むことができる。熱処理は、製品の機械的特性をさらに高める可能性がある。しかしながら、本発明の 3D 印刷物の改善された機械的特性のため、通常、必要な機械的特性を得るためにそれらを熱処理する必要はない。この方法は、得られた物の表面を研削（grinding）、放電加工（EDM）、研磨または他の適切な方法により仕上げる工程をさらに含むことができる。そのような表面処理は、例えば、より良い仕上がり、鋭いエッジおよび滑らかな表面を提供するために使用されてもよい。多相コバルト合金の 3D 印刷物は、上述のように熱処理した後、EDM などの表

50

面処理を行うこともできる。

【0070】

図18は、この新しい材料でコンポーネントまたは物体を製造するのに適した機械装置99の構成の実施形態を説明している。機械装置99は、垂直に移動可能でピン2内に配置された調整可能な作業台1を備える。作業台1の垂直位置は、最小と最大の高さの間で微調整可能であり、通常、ネジ3とネジナット4または他のアクチュエータ手段によって調整される。粉末を含む容器18は、存在する構築物(build)の上部に粉末を追加するために配置される。粉末レーキ5は、矢印14で示されるように、作業台1上のシート6内で前後に移動可能に配置される。粉末を含む容器18は、初期金属多相材料の粉末を含む。粉末レーキ5の運動中、粉末レーキ5は、金属粉末を作業台1上に存在する任意の構造の上の金属粉末層7に分配する。

10

【0071】

エネルギービームカノン(canonical)9、例えばレーザーまたは電子銃は、高エネルギー密度のエネルギービーム8を生成する。エネルギービーム8は、例えば、レーザービームまたは電子ビームまたはそれらの組み合わせであり得る。ビーム制御ユニット10は、粉末層7の頂部の特定のスポット15にエネルギービーム8を集束させて配置する。制御コンピュータ(図18には示されていない)は、作業テーブル1、粉末の運動、粉末レーキ5、エネルギービーム8、およびビーム制御ユニット10による粉末の分布を制御する。それにより、制御コンピュータは、矢印16で示されるように、スポット15を金属粉末層7の表面上で移動させることができる。それにより、粉末層7の初期金属多相材料の追加部分について、集束された初期金属多相材料の溶融およびそれに続く固化が繰り返される。同時に、エネルギービーム8のエネルギー密度と焦点は、必要に応じて変えることができる。エネルギービーム8は、スポット15で金属粉末7の局所的溶融を引き起こすことを意図しており、エネルギービーム8が表面上を移動すると、溶融、固化した金属多相材料で作られた固体コンポーネント11(または複数のコンポーネント)が連続的に構築される。制御コンピュータは、構築中のコンポーネント11の寸法と形状に関する情報を有する。好ましくは、これはスライスの形状であり、各スライスは粉末層の厚さに対応する厚さを有し、各粉末層について、コンピュータは形成される実際のスライスに関連する情報に基づいてエネルギービームの加熱/融解を制御する。製造される物体に組み込まれるべき現在の金属粉末7の表面のすべての部分が溶融および固化され、それにより製造されたコンポーネント11の共通する本体を形成するために結び合わされると、構築プラットフォームが下げられ、粉末を含む容器18は新しい初期金属多相材料を放出し、粉末レーキ5は再び作業台1上を移動し、金属粉末の新しい層を分配する。共通の本体の上に配置された初期の金属多相材料の新しい層上で、局所的な溶融と固化が繰り返される。この局所的な融解および固化のさらなる反復は、三次元の物体またはコンポーネント11の形成をもたらす。

20

【0072】

代替的な実施形態では、エネルギービームの運動は、好ましくは制御コンピュータにより制御される機械的手段により達成され得る。

30

【0073】

上述のように、コンポーネントの温度は重要である。製造の主要な時間の間、コンポーネントの各部分は、溶融物からの熱の伝導を促進し、それによって固化速度を速めるのに十分低い温度に保たれるべきである。ただし、共通の三次元本体に溶融材料を良好に接着させるためには、温度が低すぎるべきではない。構築中の本体の温度は、300より高い、または好ましくは430より高いなど、上述のように高温に維持する必要がある。最適化された温度に関するそのようなパラメータは多くの要因に強く依存するが、本発明では、クラックを避けるために温度を高く維持しなければならない。上記のように実際の局所溶融が起こる前に、粉末の予熱のために粉末層の表面上でエネルギービームを走査することにより、少なくとも表面でより高い基板温度を得ることができる。この工程は、作業台の加熱と組み合わせができる。より低い基板温度は、作業台を冷却することに

40

50

より、同様の方法で実現できる。それにより、最終的な金属多相材料は、少なくとも局所溶融工程に続く固化工程中にその場で冷却することができる。

【0074】

図19は、本発明の製造に適した機械装置99の別の実施形態を示す。この実施形態では、事前に製造された細部(details)11Aが作業テーブル1に配置される。事前に製造された細部11Aは、別のプロセスで作られたあらゆる種類の基材であり得、別の組成を有する基材であってもよく、または例えば再構築される摩耗した工具とすることもできる。この実施形態では、事前に製造された細部11Aは、3D印刷プロセスが開始される前に作業テーブルに配置され、シートの内部は、新しい材料が追加される最初のスポットのレベルまで、材料、通常は金属粉末で満たされる。次に、新しい材料11Bが既存の基材の上に追加される。言い換えれば、粉末は、事前に製造された固体支持体の上部に配置され、製造された共通の本体がこの支持体に付着するようになる。この支持体は、例えば修復される物体であり得る。そのような実施形態では、制御コンピュータには、事前に製造された細部11Aの位置および材料パラメータの詳細が提供され得る。

10

【0075】

図18および19の実施形態はまた、ネガティブ表面を有するコンポーネントを形成するために同じ技術を利用することができる。ネガティブ表面とは、表面法線が、コンポーネント11に組み込まれたのと同じ材料、すなわち典型的には溶融していない金属粉末を含まない表面の下の体積に下向きに向けられることを特徴とする。作業台1が示されており、上部に構築中のコンポーネント11が示されている。このコンポーネント11は、ネガティブ表面21を有する。このようなネガティブ表面を作り出す方法には、1回の反復でエネルギーームが移動する領域が、前の反復の対応する領域でカバーされない水平位置をカバーする手順が含まれる。この方法で、任意の形状の外面を作り出すことができる。ネガティブ表面を作り出すことから、表面の法線方向が180度以上異なる形状の表面を有する細部の製造が可能となる。

20

【0076】

したがって、穴とチャネルをこの技術により首尾よく形成することができる。この実施形態のコンポーネント11は、内部チャネル22を含む。チャネルは、粉末が溶融する領域を連続的に適合させて、湾曲したポジティブ表面23を構築することにより形成される。次いで、チャネル22は、湾曲したネガティブ表面24によって覆われる。そのようなチャネルは、例えば、最終的な使用中に物体内の冷却媒体または加熱媒体を輸送するため有利に使用できる。物またはコンポーネントは、空洞またはチャネルを有してもよく、空洞は密封されてもよく、または密封の直径よりも小さい直径を有する開口部を有してもよい。湾曲したチャネルの角度は、15°超、または30°超、または45°超であってもよい。

30

【0077】

新しい材料を構築するために説明した技術を用いる場合、同じ技術を実行中に同じチャンバー内で（同種のまたは異なる種類の）複数のコンポーネントを構築できることも明らかである。必要とされるのは、物体を構築する場所を決定するために必要な情報を制御コンピュータに提供することのみであり、物体は単一のコンポーネントであってもよく、またはいくつかの個々のコンポーネントの一部であってもよいことは明らかである。

40

【0078】

図19に示す典型的な非限定的な例では、クロスハッチ領域の溶融ビーム流は、機械によって連続的、自動的に変えられ、実際の構築物の自動熱バランスを満たす。最大設定は、28mAなど、通常25~30mAである。クロスハッチ領域では、フォーカスオフセットを10mAなどの8~12mAに設定し、溶融速度も機械により連続的に変化させ、構築物の各スポットの異なる加熱要求を満たす（これは、例えば、スポットが境界、ネガティブ表面などに近いかどうかなどに依存することができる）。

【実施例】

【0079】

50

実施例 1

先行技術市場の調査

従来の市販の铸造高炭素コバルトクロム合金のグループの合金内容と微細構造を決定するため、多数の実際の材料片の組成および微細構造を分析する市場分析を実施した。

【0080】

図2に示されているTantung分析仕様が非常に広い - 2重量%および4重量%のCを有する2つの合金はほぼすべての機械的特性において極端に相違する - ということに注意されたい。これは、従来の铸造技術の結果であると考えられ、内容を非常に正確に制御することができないため、この広い仕様におけるすべての合金の組み合わせの特性は不明である。さらに、ここで示されるように、図2で特定された最大量ほど高いC含有量はない。

【0081】

図5に見られる重要な結果は、これらの種類の铸造合金における実際の炭素含有量が一般に2.45重量%またはそれ未満であるということである。これは、図2に示されるように特定された炭素含有量とは大きく異なる。

【0082】

また、これらの種類の合金の硬度は640HV2kgから855HV2kg（それぞれ約57および66HRC）であり、Niの比較的大きな添加量（約4%）を有するSteelite 98M2合金に対して最大855HV2kgであることも分かる。また、Black alloy 525は845HV2kg（約65HRC）を有し、大量のNbに対応する。ただし、Tantung G合金の1つも2.6%のNbを有するが、たった640 HVである。これは、よく知られているように、得られる硬度にとって微細構造が重要であることを示している。通常、Nb（および同様にTa）は、これらの種類の合金の分散強化を通じて応力破断強度を高めるために使用される。

【0083】

硬度に関しては、これらの材料のユーザーは通常、HRC、ロックウェル硬度を読むのに慣れている。しかし、この硬度の上方領域（約69～70HRC）では、ロックウェル圧子を使用することはもはや不可能である。したがって、本発明では、ピッカース圧子を全硬度領域で使用している。そして、本発明では、でロックウェル圧子を全硬度範囲で焦点を合わせて使用することはできないが、比較のために、硬度600HV2kgは55ロックウェルC（HRC）とほぼ同じであり、700HV2kgは約60HRC、800HV2kgは約64HRC、900HV2kgは約67HRC、1000HV2kgは約69HRCであると言うことを指針とする。さらに、ピッカース圧子を用いて硬度を測定する場合、種々の圧痕荷重の使用も、より柔らかいマトリックスとより硬い炭化物を有するこれらの種類の材料の結果に影響を及ぼす。

【0084】

さらに、これらの材料の破壊靱性測定を行った。この測定は、3つのサンプルの研磨面に250kgの荷重でVickersチップをインデントし、SEMにおいて4つのインデントコーナーでクラック長の測定を行い、クラック長の合計を得た。クラック長の平均合計も図5に示す。既存の合金の一部では、クラック長が非常に短く、高い靱性を示していることがわかる。しかしながら、その同じ合金の微細構造は大きな炭化クロムを示し（以下に示す実施例）、これらの種類の圧痕試験では、実際の耐疲労性および耐熱衝撃性は測定されない。これらの種類の合金は、低炭素CoCr合金およびPM-HSSよりも熱衝撃に敏感である。非常に温かい铸造CoCrツールは、あまり速く冷却すべきではなく、破損した場合は、「Tantungツールは決して水中でクエンチしてはならない」と述べられているように、空気中で、水なしで冷却することが勧められる。これはまた、大きく、十分に分散されていない炭化クロムの結果である。

【0085】

これらの高炭素含有量のCo合金はすべて、炭化クロムが非常に大きい微細構造を有し、これにより通常、破壊靱性と疲労強度が低い微細構造を生じる。以下の図に5つの例を

示す。画像中、黒い領域は種々の炭化クロムであり、白い領域は炭化タングステン構造であり、灰色の領域はコバルト・クロムマトリックスである。CoCrマトリックスには、微量のWとCも含まれており、強度が向上している。

【0086】

図6から11は、先行技術の合金の微細構造を開示している。

【0087】

3D印刷に適した新しい合金の開発

本発明の新しい合金の驚くほど良好な特性は、既存の合金の3D印刷との組み合わせで多数の溶融試験を行うことにより、本特許出願においてはっきりと描かれた。目標は、高い硬度と韌性、および非常にきめ細かい微細構造を実現するため、かなり低い融点および、主な合金元素Cr、W、および高C含有量を有するCo系組成物を使用することであった。さらに、Mn、Ni、Nb、Si、Feなどの他の追加元素も試験に使用された。試験の組成と結果を、いくつかの参考材料と組み合わせて表1に示す。

10

【0088】

所望の合金の元素を粉末の形態で混合し、誘導により溶融することにより溶融試験を行った。実験室の炉は、350トール（約460mBar、46kPa）の圧力の真空チャンバーを有し、サンプルの溶融中にチャンバー内にアルゴンが存在するように、ポンピング中にアルゴンガスでフラッシュした。その後、SS-EN ISO 6507に準拠した2kgのビックカース硬度圧痕で、研磨断面でサンプルを分析し、250kgのビックカース圧痕によるクラック長を測定し、研磨サンプルについて光学顕微鏡と走査電子顕微鏡により微細構造を分析した。クラック長の測定は、クラック伝播の非常に良好または正確な測定ではないため、調査された合金の韌性、クラック開始の初期マッピングにのみ使用された。代わりに、疲労および耐熱衝撃性の品質測定として微細構造が使用された。

20

【0089】

超硬合金は高温硬度が高いが脆く、製造が難しいことがよく知られているため、溶融試験サンプルは、2つの超硬合金および3D印刷の高炭素コバルトクロム合金とも比較される。

【0090】

表1. Co系合金の溶融試験（含有量は重量%で）。CC = 商業的参加者、サンドビクからの超硬合金参照サンプル。合金no.1の組成は、Steelite 190であり、no.2は、Tantung Gであり、no.3はToolmetalである。合金no.4～24は、熱力学的に計算された組成であり、1600の融点を有するno.21を除いて、融点は約1500である。No.30は、MicroMelt 1粉末（カーペンター製）を用いて作製された3D印刷試験である。CC11は、強靭な超硬合金の多目的グレードであり、CC25は冷間成形工具用の非常に強靭な超硬合金グレードである。

30

40

50

【表 1】

材料合金 No	C wt%	Cr wt%	W wt%	Mn wt%	Ni wt%	Nb wt%	Si wt%	Fe wt%	硬度 [HV 2kg]	クラック長の 合計[μm]
1	2.5	31	13	1	3		1	2.5	640	80
2	3.3	27	17	1	3	3	1	2.5	920	880
3	2	33.5	18.5	1			1	2.5	910	560
4	3	15	15			3			650	400
5	3	15	15	1	3	3	1	2.5	520	320
6	3.9	20	21.5						970	120
7	3.9	20	21.5	1	3		1	2.5	920	340
8	3.3	27	23						950	640
9	3.3	27	23	1	3		1	2.5	915	880
10	3.3	15	24						890	440
11	3.3	15	24	1	3		1	2.5	840	320
12	2.7	12	30						782	44
13	2.9	14	29						859	47
14	3.1	16	28						904	212
15	3	18	28						862	199
16	3.1	19	27						739	382
17	3.25	20	26						978	206
18	3.5	22	24						868	292
19	3.9	20	21.5				1		845	171
20	3.9	20	29						1086	427
21	3.9	24	21.5						833	330
22	3.56	18	24						888	1014
23	3.7	19	23						899	811
24	4.12	22	20						837	168
25	3.95	20	21.5			1			1000	157
26	4.21	20	21.5			2.6			1018	376
27	4.25	18	25						1020	309
28	4.5	27	16						965	108
29*	2.8	31.5	13.5	0.5	1.5		1	1.5	733	14
CC11	11%Co、2 μm平均WC粒径								1546	908
CC25	25%Co、2~3 μm平均WC粒径								1124	49

*3D印刷された明細書の組成を有する高炭素Co合金

【0091】

表1のテストマトリックスは、多くの興味深い結果を示す。興味深い微細構造の例をいくつか図11~13に示す。不均一な微細構造を有するサンプルは、サンプルのどこでテストが行われるかによって、異なる機械的特性を示すことに注意する必要がある。例えば、合金no. 29には、一部のセクションに20~30 μmの多くの炭化クロムストリニグスがあるが、他のセクションには弦がまったく、もしくはほとんどない。

【0092】

表1の合金3は、図5のRexalloyと非常に似た組成を有する。図5のRexalloyの完成部品の測定されたクラック長は0 μmと、非常に短い。溶融試験で作成さ

10

20

30

40

50

れた同じ合金は、 $560\text{ }\mu\text{m}$ のクラック長であった（表1）。これは、この値付近のクラック長を有する合金は、良好な韌性を有しやすいことを示している。

【0093】

CoCr-合金の3D印刷の可能性を理解するために、既存の市販の粉末であるMicroMelt 1（仕様に従って、表1のnr 29）を用いて3D印刷を行った。実際の組成を確認するために、3D印刷後に合金を分析した。さらに、Stellite 190の合金組成と非常に類似したものを、溶融試験合金nr 1で使用した。これらの3つの異なる組成を表2に示す。溶融試験合金nr 1を上述のように製造し、nr 29合金を以下のように3D印刷した。溶融試験nr 1の微細構造（図11）に関する結果は、3D印刷した材料由来のもの（図15）よりも非常に粗い。しかし、本発明の3D印刷した材料では、例えば、合金29に見られるように、 $50\text{ }\mu\text{m}$ またはそれより大きい最大サイズを有するクロム炭化物のストリンガーまたはロッドが見いだされた（図14）。溶融試験において、3D試験に使用されるのと同様の材料について、固化した材料中の最大の炭化物の大きさは、 $30\text{ }\mu\text{m}$ であった。

10

【0094】

表1の3D印刷されたCo系合金no. 29は、電子ビーム3D印刷機、Arcam A2Xにおいて、ビルドプレート開始温度920で加工した。粉末層の厚さは $100\text{ }\mu\text{m}$ であり、真空チャンバーは標準He添加で約 0.003 mB （ 0.3 Pa ）の平均圧力を有していた。使用された粉末は、特定の組成および $45\sim125\text{ }\mu\text{m}$ の粉末サイズ画分を有していた。金属粉末床の連続予熱は、PreHeat 1とPreHeat 2の2つのステップで実行され、PreHeat 1は、ビルドプレート領域全体で、42mAのビームエネルギーで10回繰り返され、PreHeat 2は目的の次の溶融帯領域の近くで、47mAのビームエネルギーで6回繰り返す。この設定により、ビルト全体でビルト温度が高くなる。溶解パラメータの設定は、既存のArcam CoCr合金テーマバージョン5.0.60の当時の標準に近いものであるが、Arcamの標準推奨に従って実際のテスト形状に合わせて調整されている。

20

【0095】

表2. 既存のCoCr-粉末（AおよびB）の3D印刷した試験での合金組成（特定および測定）。比較として、Stellite 190合金の組成（溶融試験no 1における組成）もここに示されている（C）。MicroMelt 1およびStellite 190は非常に同様の組成を有する。

30

【表2】

	C wt%	Mn wt%	Cr wt%	Ni wt%	Nb wt%	W wt%	Si wt%	Ta wt%	Fe wt%	Co wt%	Mo wt%
A)仕様書により3D印刷された粉末組成物（MicroMelt 1）	2.8	0.5	31.5	1.5		13.5	1		1.5	残部	0.5
B)3D印刷された材料（測定された組成、合金No. 29）	2.53	0.35	30.3	2.9	0.01	14.4	0.15	0.06	0.78	残部	0.14
C)Stellite(登録商標)190(材料合金No. 1)	2.5	1	31	3		13	1		2.5	残部	

40

【0096】

3D印刷の結果は非常に興味深いものであり、本方法を使用して製造された合金に非常にきめ細かい微細構造を実現できることを示している（図13～16）。しかしながら、この市販の合金（MicroMelt 1）における高クロム含有量は、破壊韌性、熱衝撃、疲労耐性などの物の機械的特性を危険にさらす長い炭化クロムストリンガーまたはロッドをいまだ生じる。これらは、バルク材料内部の最小応力集中にすべて依存する材料特

50

性である。

【0097】

融解試験の結果と3D印刷法の類似性を理解するために、同様の組成(C)の試験合金no.1を、PTA粉末の3D印刷試験(AおよびB)と比較する。溶融試験でのこの組成物の微細構造を図17に示す。テスト試験1の微細構造は、3D印刷の場合よりも少し粗いことがわかる。これは、Cr炭化物の場合に特に顕著である。

【0098】

市場分析と提示された試験に基づいて、次のことを示した。

- 3D印刷された高炭素コバルト系合金は、高硬度と高韌性を備えた驚くほどきめ細かい微細構造を実現できるため、有益であるようである。大きなCr炭化物ストリンガーの形成は回避されるか、少なくとも最小限に抑えられると考えられる。10

- これらの種類の合金で有益なCrの量には制限があり、その制限は27重量%、好ましくは24重量%未満である。これを超えると、3D印刷でも大きなクロム炭化物が形成され、結果として低韌性、低熱衝撃耐性、低疲労耐性となる。また、これらの種類の高炭素含有量のCo合金は高温に耐えることができるが、非常に脆いこともよく知られている。したがって、大きな炭化クロムストリンガーのない微細構造が必要とされる。3D印刷により達成可能な非常に急速な固化と組み合わせて、Cr含有量を減らし、代わりにCおよびW含有量を増やすことにより、この特徴を達成することができる。炭化タンゲステンを優先して炭化クロムの成長を制限するために、クロム含有量を重量%でタンゲステン含有量と等しいまたはそれ未満に保つことが最も好ましいようである。20

- クロムは耐食性を与えるため、そのレベルを下げ過ぎるべきではなく、クロムは硬度および耐摩耗性を高めるのに役立つ炭化物形成剤である。

- さらに、Cr含有量が高いと融点も高くなり、これらの合金タイプの粉末を噴霧することが非常に困難となる。

- 3D印刷用のこれらの種類のCo系合金では、高W含有量(20~30重量%)を高C含有量(2.7~4.5)と組み合わせて有することは有益である。その結果、驚くほどきめ細かい微細構造を備えた、良好に分散した炭化物を有する硬くて耐熱性のあるCo合金となる。これらの種類の合金は、好ましくは金属切削工具などの用途に最適である。WまたはCの含有量がさらに増加すると、このような合金の融点は、粉末噴霧および3D印刷にとっては高過ぎとなる。30

【0099】

実施例2

本方法に従って2種類の合金を3D印刷した。

【0100】

MicroMet 1(MM1)、次の組成を有するCarpenter製の既存のPTAグレード。

【表3】

C	Cr	W	Ni	Mo	Fe	Si	Mn	Co
2.8	31.5	13.5	1.5	0.5	1.5	1.0	0.5	残部

【0101】

次の組成を有する本発明の合金の組成。

【表4】

C	Cr	W	Ni	Mo	Fe	Si	Mn	Co
3.95	20.6	21.2				0.7		残部

【0102】

サンプルは、硬度と微細構造に関してテストおよび分析された。

10

20

30

40

50

【0103】

3D印刷後のMicroMelt 1合金では、硬度は 835 HV2 kg と測定され、これは約 65 HRC である。Carpenter*の仕様書では、同じ合金の典型的な堆積硬度は 50 ~ 52 HRC である。

【0104】

* = プラズマ移行アーク (PTA) およびレーザーオーバーレイ粉末仕様、Carpenter の粉末製品、07~12 1K T35E。

【0105】

しかし、3D印刷後のMicroMelt 1合金では、微細構造に Cr 炭化物の問題がなお残っており、より長い鋭いストリンガー / ロッドが形成され、局所的に応力が増加するため、材料の韌性が低下する。図 20 および 21 を参照。

10

【0106】

代わりに、本発明による3D印刷物では、材料の微細構造が、より低いCr含有量、より高いWおよびC含有量、そして本発明の方法のおかげではるかに細かい。図 22、23 および 24 を参照。

【0107】

本発明による新しい合金の硬度も測定された。1つのサンプルでは、HIP 後は 873 HV2 kg であり、別のサンプルでは 871 HV2 kg であり、本願で前述したのと同じ方法で測定した（ダイヤモンド研磨表面の 5 つの個別のインデント）。

20

【0108】

炭化物の体積を計算するために、図 23 に見られる炭化物にマークを付け（図 24 を参照）、面積率を計算した。断面積は体積に変換されたため、図 23 のサンプルの総炭化物割合は 60.7 容量 % で、平均炭化物面積は 0.87 μm^2 であった。すべての炭化物の断面が円形であると仮定した場合、平均の炭化物の直径は 1.06 μm である。

30

【表 5】

	被覆断面積[%]	平均炭化物面積 [μm^2]
W-リッチ炭化物(白)	17.3	0.5
Cr-リッチ炭化物(灰色)	43.4	1.23
合計	60.7	—
	全炭化物の平均面積	0.87

【0109】

本合金の炭化物含有量を確認するために、図 22 ~ 24 に見られるものとは別のサンプルである図 25 に基づいて追加の計算が行われた。図 26 および 27 では、タンゲステン (W) リッチおよびクロム (Cr) リッチ炭化物の縁がマークされている。炭化物の体積を計算するために、図 25 に見られる炭化物を数え、断面積を計算した（図 26 および 27 を参照）。次いで、断面積は体積に変換され、図 25 に見られるサンプルの炭化物割合は 67.8 容量 % であり、平均炭化物面積は 1.2 μm^2 であった。

40

【表 6】

	被覆断面積[%]	平均面積 [μm^2]
W-リッチ炭化物(白)	19.4	1.46
Cr-リッチ炭化物(灰色)	48.4	0.95
合計	67.8	—
平均		1.2

50

【 0 1 1 0 】

上述のように、総炭化物含有量は 6 0 . 7 容量 % ~ 6 7 . 7 容量 % である。（想定される円形の）炭化物の計算された平均炭化物直径は 1 . 0 6 μm である。観察された最大の炭化物は、端から端まで約 2 . 5 μm であった。

【 0 1 1 1 】**実施例 3**

本発明による合金を用いて実施例 2 で得られた 3 D 印刷物は、その物を長時間加熱した後、機械的特性を試験する長期加熱試験で試験した。

【 0 1 1 2 】

テストは、物を 6 5 0 のオーブンに 1 6 8 時間、つまり 7 日間置くことで行った。これは、8 0 0 個のギアを生産する際のギアあたり 7 5 秒、つまり 6 0 0 0 秒（1 6 . 6 7 h）の切削工具の使用時間に相当する。切削工具を 1 0 回再研磨すると、1 6 6 、 7 時間となる。

10

【 0 1 1 3 】

物の硬度は、H I P 後で 8 7 0 H V 2 k g（約 6 6 H R C）であった。長期加熱試験後は、8 6 6 H V 2 K g（約 6 6 H R C）であった。つまり、長期間使用しても材料の硬度は維持される。

【 0 1 1 4 】

溶融試験合金 6 でも同じことが見られた。H I P 後は 9 0 0 H V 2 k g（約 6 7 H R C）で、長期加熱試験後は 8 7 0 H V 2 k g（約 6 6 H R C）であった。

20

30

40

50

【図1】

合金	Ref.	C wt%	Cr wt%	W wt%	Mn wt%	Fe wt%	Si wt%	Ni wt%	Co wt%	指定硬度 [HRC]
Stellite F	i)	2	25	12	0.3	1	1	<2.5	殘部	铸造 (日本)
Stellite Alloy Star J	i)	2.2	31-34	16-19	<2	<3	0.8-	<2.5	殘部	铸造 (日本)
Stellite Alloy Star J-	i)	2.8	31-34	16-19	<1	<3	<1	<2.5	殘部	粉末 (現行)
Stellite PM	i)	2.2	31-34	16-19	<1	<3	<1	<2.5	殘部	60
Stellite Star J	xvi)	2.5	32.5	17.7	1.0	<3	<1	1.0	3.0	铸造 P/M 合金 55-60 (viii)
Stellite 200	i)	2.3	31.3	17.5	0.7	4.2	0.2	0.5	残部	N/A
Stellite 1	vii)	2.45	32	12		<3.0		<2.0	<3.0	铸造 M<1.0 溶接棒 51-56
Stellite 20	vii)	2.45	33	16		<3.0		<2.0	<3.0	铸造 M<1.0 溶接棒 53-59
Stellite 1	v)	2.5	32	13	1	2.5		1	2.5	铸造 N/A
Stellite 2	v)	2.5	31	13	1	2.5		1	2.5	铸造 N/A
Stellite 20	v)	2.5	32	17	0.5	2.5		1	2.5	铸造 N/A
JK575	vii)	2.5	30	12						HVOF 粉末 N/A
Stellite 20	vii)	2.55	32.5	17.5		<2.0		<1.0	<2.0	P/M 粉末 52-52
MicroMet 1	viii)	2.8	31.5	13.5	0.5	1.5		1.0	<1.0	P/M 粉末 50-52
Stellite 190	vii)	3.2	27	13.5		<3.0		1.0	<1.0	铸造 N/A
Stellite 190 PM	iii)	3.2	26	14	1	5	1	1	3	铸造 30
Stellite 190	iii)	3.25	26	14.5	0.5	3		0.85	3	铸造 N/A
Stellite 190	ii)	3.3	27	14		<3				Ni, Si Mg, Mn 铸造 52-60
Stellite 190	vii)	3.4	26	14		<2.0		<1.0	<2.0	铸造 M<1.0 铸造 55-60
Stellite 720	xvii)	2.5	33		<1.5	<3	<1.5	<3	18 Mo	铸造 PTA 熔鍊 53-60

【図3】

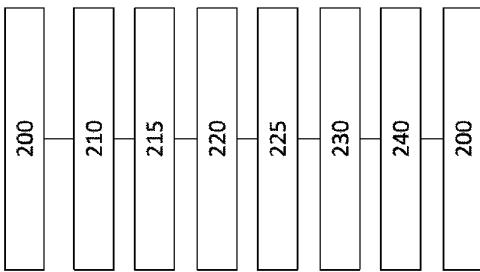


Fig. 3.

【図2】

合金	Ref.	C wt%	Cr wt%	W wt%	Mn wt%	Fe wt%	Ta wt%	Si wt%	Ni wt%	Nb wt%	その他	指定硬度 [HRC]
Tantung G	iv)	2.4	27-	14-	1-3	2-5	2-7					60-63
Tantung 144	iv)	2.4	25-	16-	1-3	2-5	3-8					61-65
Rekalloy 33	ix)	2.25	33	18							非開示	63
DO-ALLOY D-7002	i)	2	30								非開示	
Stellite Star J	xvi)	2.5	32.5	17.5	1	3.0		1	3		B 1wt%	53-60
Stellite 98M2	xvii)	2	30	18.5	1	5		1	3.5	0.8	B 1wt%	66
Stellite 2400 39V	i)	2.3	31	17.5	0.7	4.2		0.5	0.3		V 2.4wt% B 0.2wt%	
Crobalt	i)										非開示	62 (xiii)

【図4】

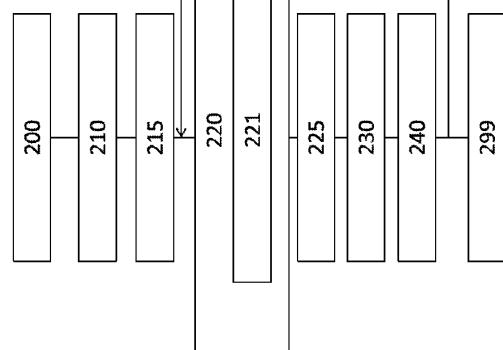


Fig. 4.

【図 5】

合金	C (wt%)	Cr (wt%)	W (wt%)	Mn (wt%)	Fe (wt%)	Ta (wt%)	Si (wt%)	Ni (wt%)	Mo (wt%)	測定強度 [HV 2kg]	測定クリック長の合計 [μm]
Tantung, Freeborn wood cutter tool	2.19	28.6	16.9	1.57	0.95	<0.05	<0.1	0.25	2.6	625	8
Tantung G VR/Wesson	2.18	29.6	16.6	1.4	2.6	0.09		0.24	2.6	727	19
Tantung G VR/Wesson	2.45	29.2	15.8	1.7	1.4	0.11		0.22	2.6	758	43
Tantung G VR/Wesson	2.04	32.7	19.3	0.75	0.64	0.12		0.26	2.6	768	0
Tantung 144 VR/Wesson	2.28	28.1	17.8	1.6	1.7	0.07	0.11	0.22	<0.01	2.7	808
Tantung 144 VR/Wesson	2.34	27.5	17.9	1.6	1.7	0.06	0.11	0.23	<0.01	2.6	862
Reoxalloy 33	2.01	31.4	19.2	0.81	0.5	0.07		0.48	0.01	780	0
DO-Alloy D-7002	2.35	29.4	15.7	1.7	1.3	0.11		0.21	2.4	755	0
Stellite J	2.38	33.7	18.3	0.82	1.2	<0.03	0.11	0.24	0.1	0.01	796
Stellite Star J	1.6	34.5	17.6	0.52	0.96	0.09	0.5	0.34	0.01	772	114
Stellite 98M2	2.03	31.7	19	<0.08	1.6	0.07	0.2	3.8	0.6	0.01	855
Stellite R88M2	2.05	33	18.9	<0.08	1.6	0.07		3.9	0.01	845	181
Stellite 2400 39V	2.32	33.1	17.8	0.4	0.8	0.06	0.3	0.2	0.9	0.03	703
Blackalloy 525	2.26	27.3	17.9	1.5	1.8	0.11	0.31		2.6	818	N/A
Crobtalt	1.21	29.2	16.7	1.8	1.2	<0.03	0.3	1.7	<0.1	2.8	661
											22

【図 6】

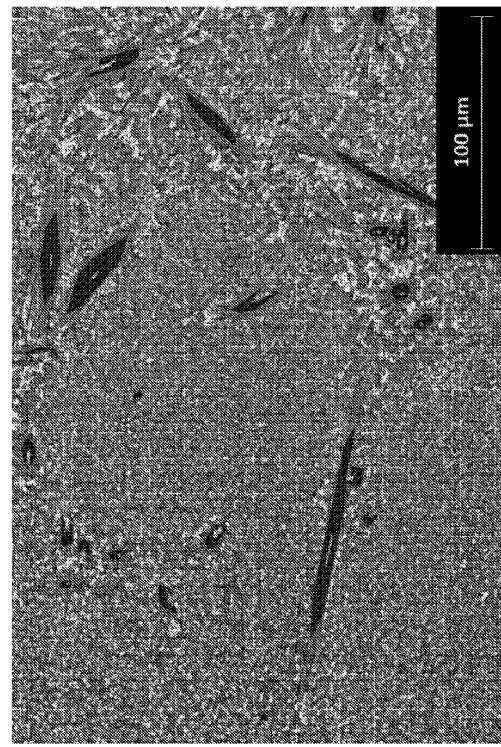


Fig. 6.

【図 7】

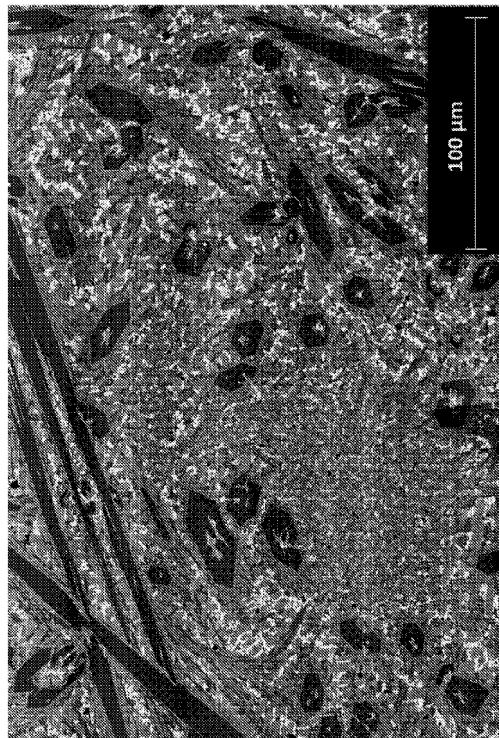


Fig. 7.

【図 8】



Fig. 8.

【図 9】

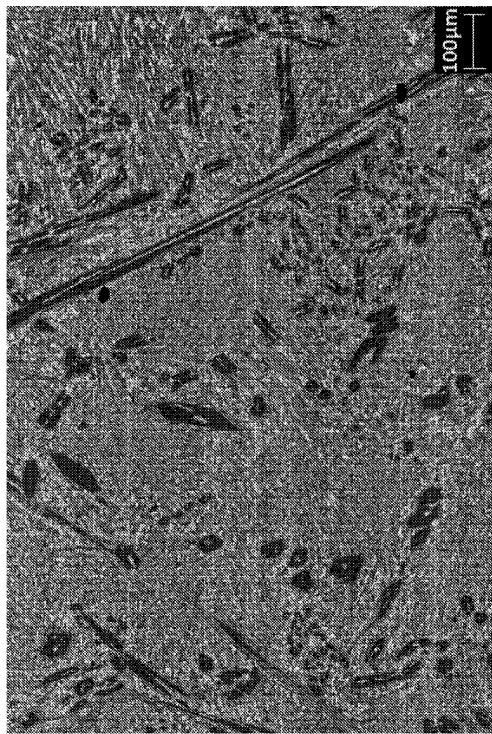


Fig. 9.

【図 10】



Fig. 10.

10

20

【図 11 a】



Fig. 11a

【図 11 b】

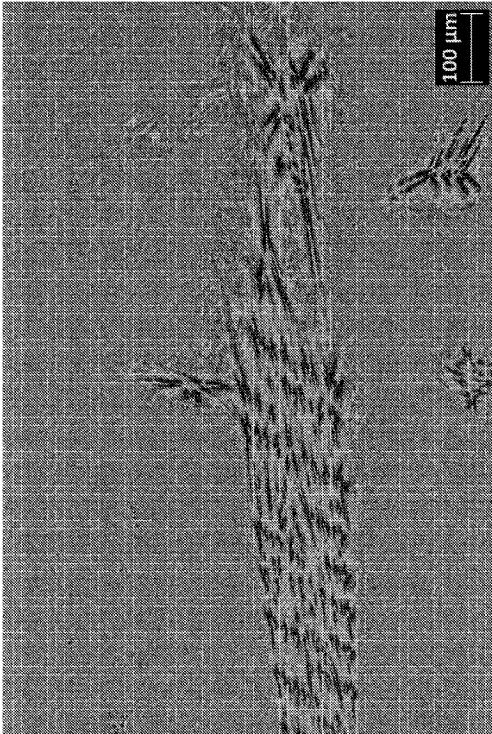


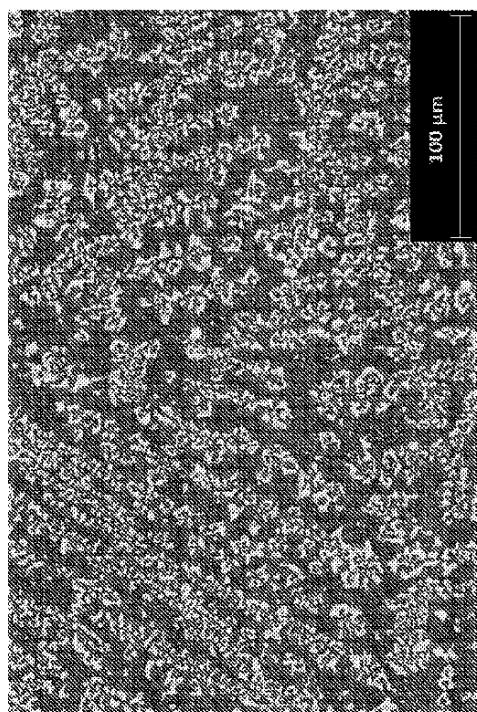
Fig. 11b

30

40

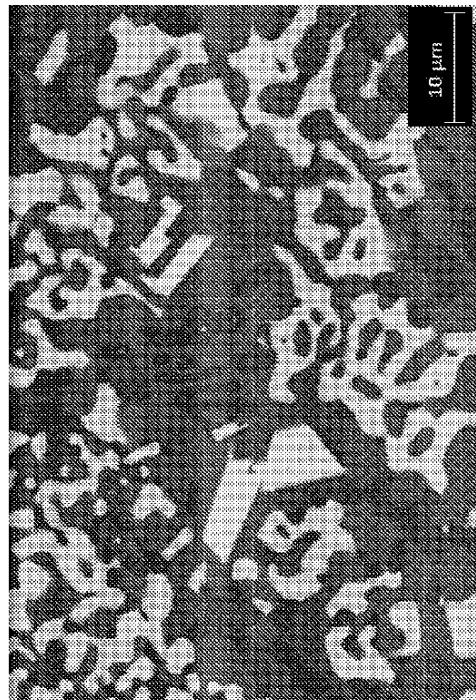
50

【図 1 2 a】



12a

【図 1 2 b】

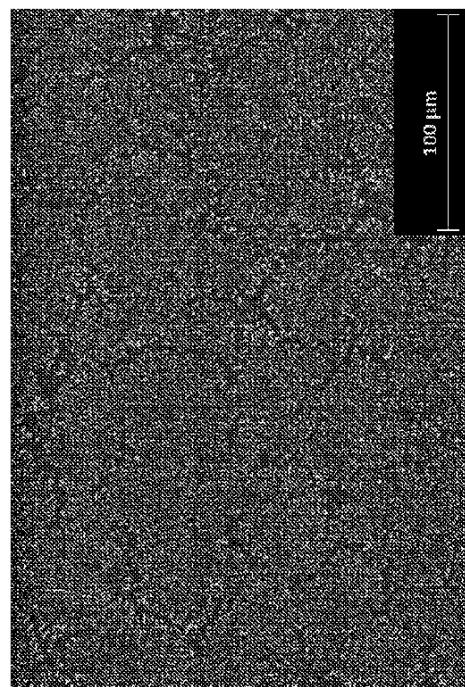


12b

10

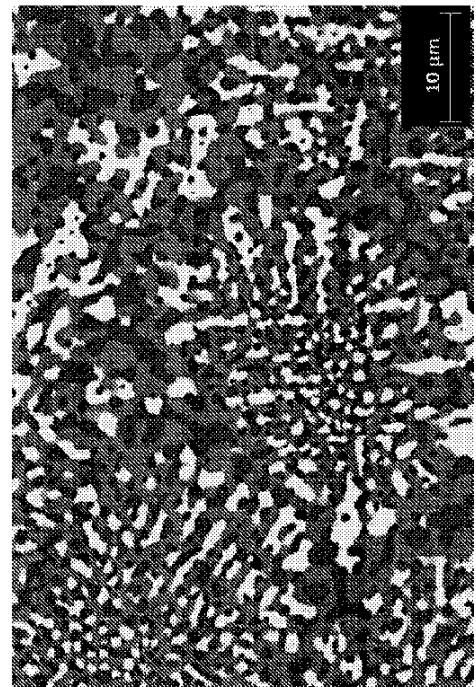
20

【図 1 3 a】



13a

【図 1 3 b】



13b

30

40

50

【図 1 4】

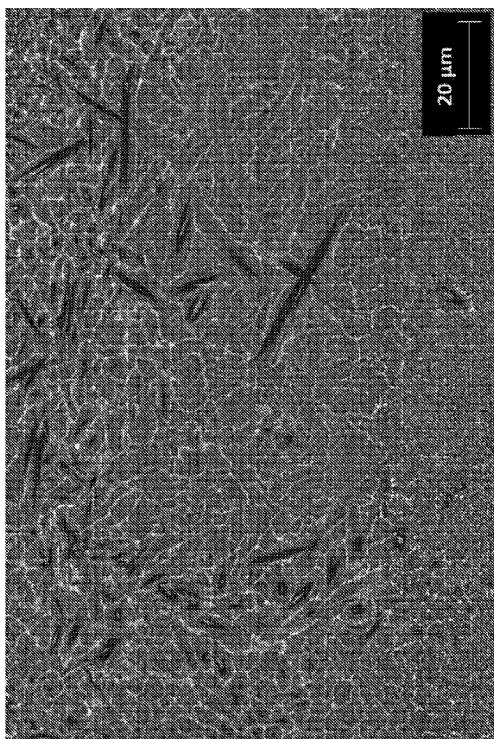


Fig. 14.

10

【図 1 5】

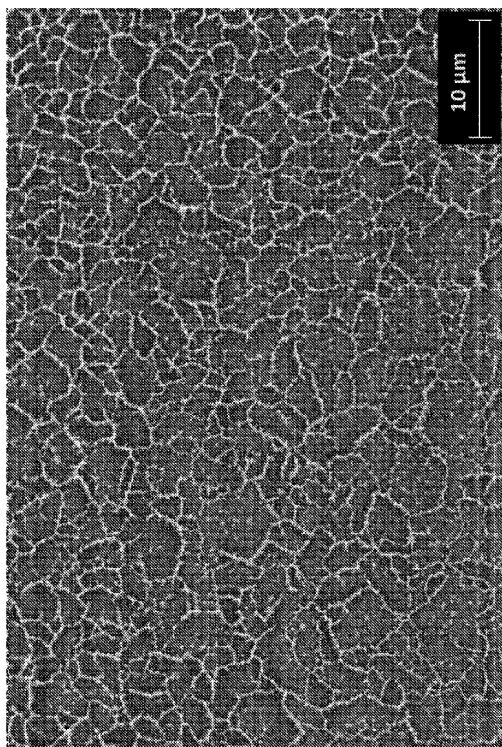


Fig. 15.

20

【図 1 6】

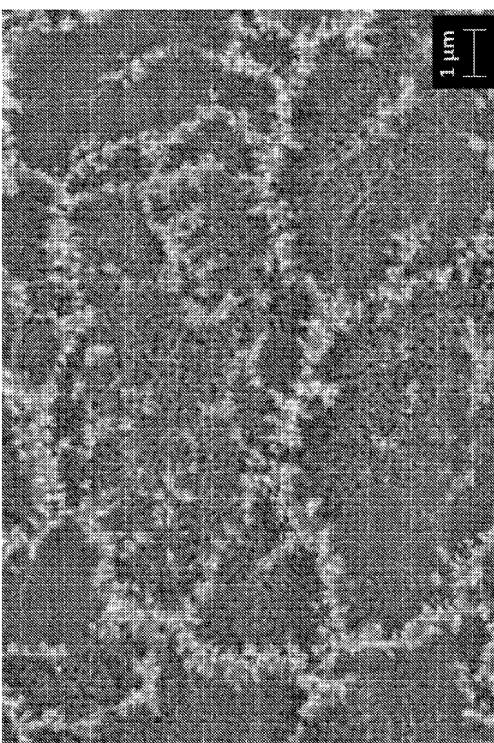


Fig. 16.

30

【図 1 7】

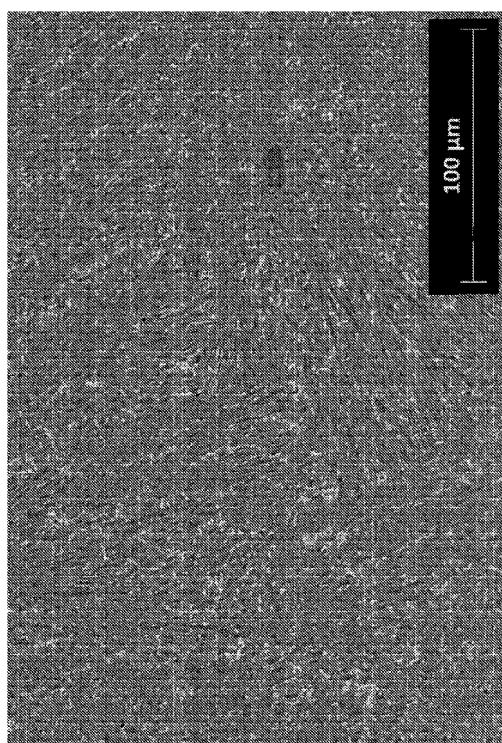
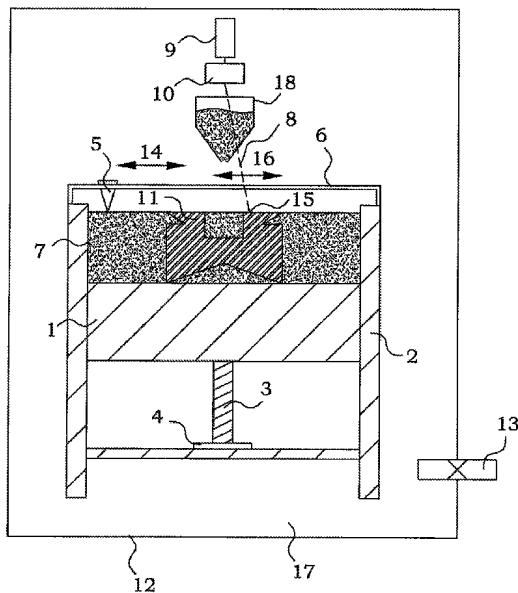


Fig. 17.

40

50

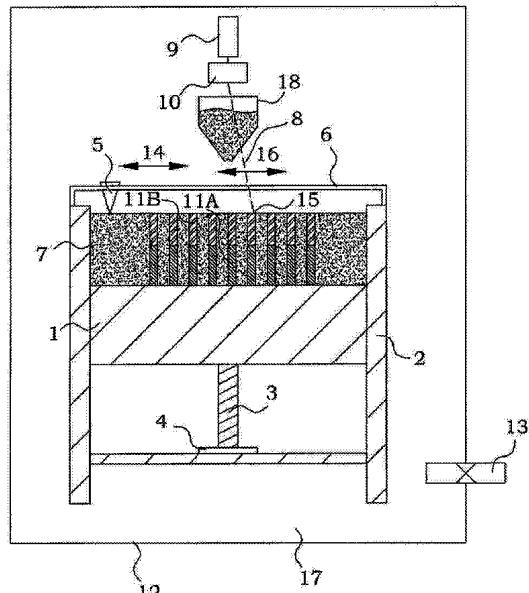
【図18】



99

Fig. 18.

【図19】



99

Fig. 19

【図20】

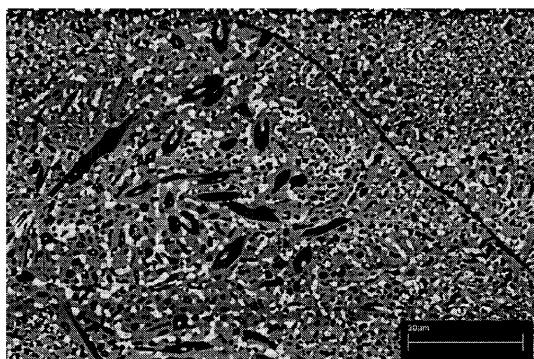


Fig. 20

【図21】

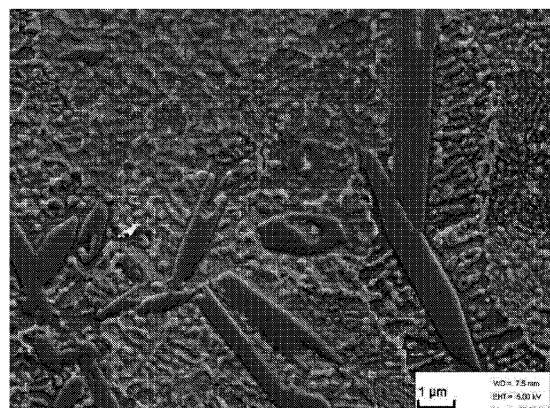


Fig. 21

10

20

30

40

50

【図 2 2】

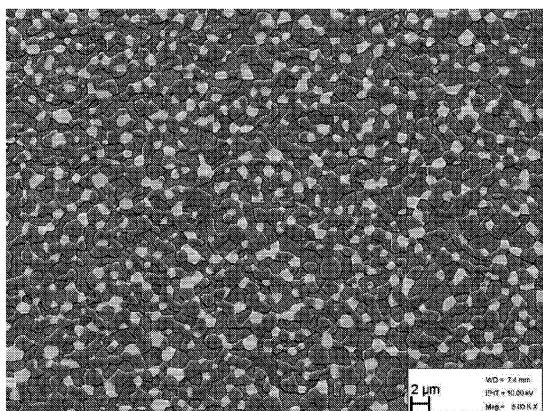


Fig. 22

【図 2 3】

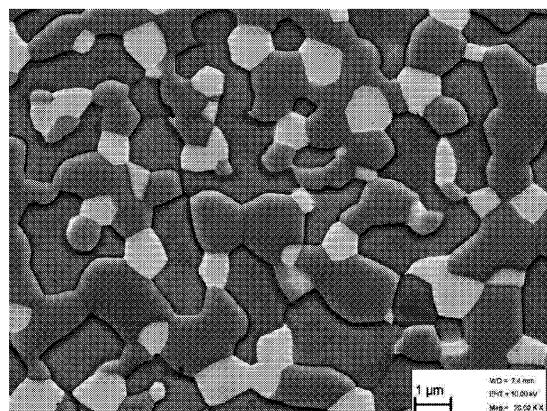


Fig. 23

10

【図 2 4】

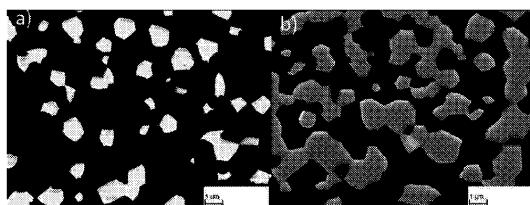


Fig. 24

【図 2 5】

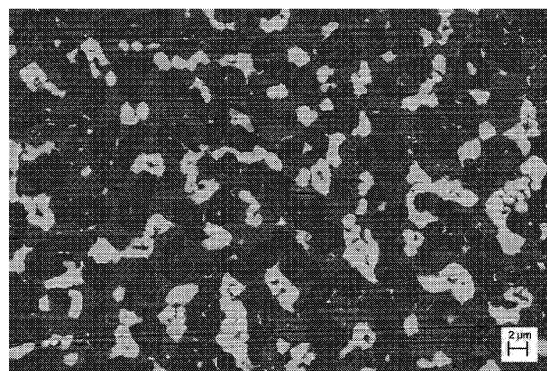


Fig. 25

20

30

40

50

【図 2 6】

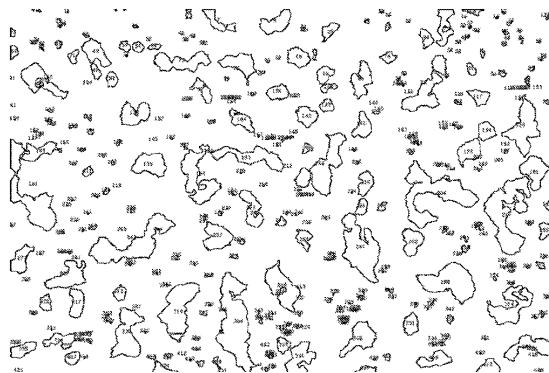


Fig. 26

【図 2 7】

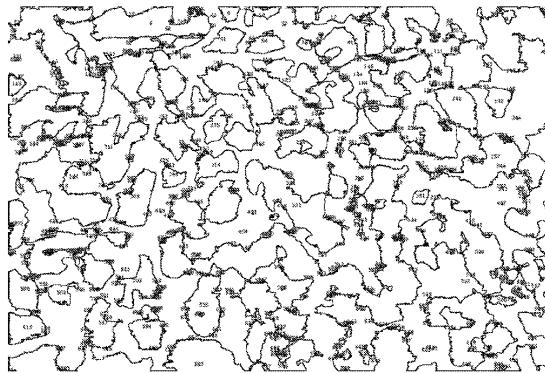


Fig. 27

10

【図 2 8】

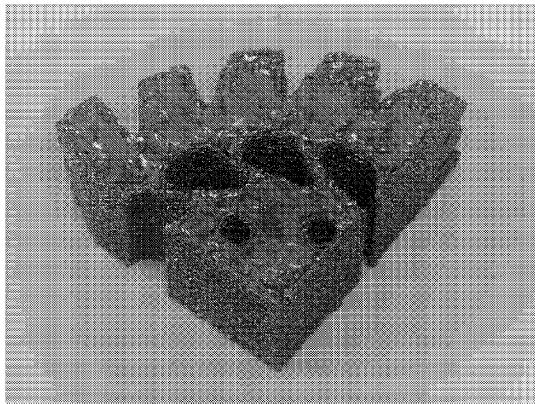


Fig. 28

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

	F I
B 3 3 Y 80/00 (2015.01)	B 3 3 Y 80/00
B 3 3 Y 10/00 (2015.01)	B 3 3 Y 10/00
B 3 3 Y 70/00 (2020.01)	B 3 3 Y 70/00

(33)優先権主張国・地域又は機関

スウェーデン(SE)

(31)優先権主張番号 1750300-4

(32)優先日 平成29年3月14日(2017.3.14)

(33)優先権主張国・地域又は機関

スウェーデン(SE)

(56)参考文献

特開2016-194143 (JP, A)
特開2010-150573 (JP, A)
特開2002-030375 (JP, A)
特開昭49-066525 (JP, A)
中国特許出願公開第103205607 (CN, A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

C 22 C 19 / 07
B 22 F 3 / 105
B 22 F 3 / 16
B 22 F 1 / 00
C 22 C 1 / 04
B 33 Y 80 / 00
B 33 Y 10 / 00
B 33 Y 70 / 00