



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 118302264 A

(43) 申请公布日 2024. 07. 05

(21) 申请号 202280077848.7

(22) 申请日 2022.11.30

(30) 优先权数据

2021-195748 2021.12.01 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.05.23

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/044113 2022.11.30

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/100920 JA 2023.06.08

(71) 申请人 山阳特殊制钢株式会社

地址 日本

(72) 发明人 萩谷透 池田裕树 相川芳和

森口裕树

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任  
公司 11021

专利代理师 吴克鹏

(51) Int. Cl.

B22F 1/16 (2022.01)

B22F 1/00 (2022.01)

B22F 1/105 (2022.01)

B22F 10/28 (2021.01)

B33Y 70/00 (2020.01)

B33Y 80/00 (2015.01)

B82Y 30/00 (2011.01)

C22C 19/05 (2006.01)

C22C 38/00 (2006.01)

C22C 38/48 (2006.01)

权利要求书1页 说明书13页 附图1页

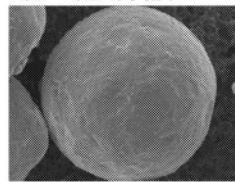
(54) 发明名称

含氧化物纳米粒子的增材制造用合金粉末材料和增材制造体

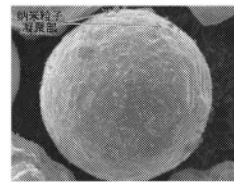
(57) 摘要

本发明其目的在于,提供一种高温强度优异的增材制造用粉末和使用该增材制造用粉末制作的高温强度优异的增材制造体,提供一种包含合金粉末、和附着在构成该合金粉末的合金粒子的表面的、未实施过由有机物进行的表面处理的氧化物纳米粒子而成的增材制造用合金粉末材料,和使用该增材制造用合金粉末材料制作的增材制造体。

(a) 添加0.01质量%的Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末



(b) 添加0.3质量%的Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末



1. 一种增材制造用合金粉末材料,其包含合金粉末、和附着在构成所述合金粉末的合金粒子的表面的、未实施过由有机物进行的表面处理的氧化物纳米粒子而成。

2. 根据权利要求1所述的增材制造用合金粉末材料,其特征在于,所述合金粉末为Ni基合金粉末。

3. 根据权利要求1所述的增材制造用合金粉末材料,其特征在于,所述合金粉末是Fe基合金粉末。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的增材制造用合金粉末材料,其特征在于,由所述氧化物纳米粒子形成的氧化物纳米粒子凝聚部的面积率为0.1%以上且10%以下。

5. 根据权利要求1~4中任一项所述的增材制造用合金粉末材料,其特征在于,以所述合金粉末的质量为基准,所述氧化物纳米粒子的添加量为0.1质量%以上且1.5质量%以下。

6. 根据权利要求1~5中任一项所述的增材制造用合金粉末材料,其特征在于,所述氧化物纳米粒子的一次粒径处于1nm以上且100nm以下的范围内。

7. 根据权利要求1~6中任一项所述的增材制造用合金粉末材料,其特征在于,构成所述氧化物纳米粒子的氧化物为 $Y_2O_3$ 、 $ThO_2$ 、 $Al_2O_3$ 、 $TiO_2$ 或 $SiO_2$ 中的任意一个。

8. 一种金属增材制造体,其使用权利要求1~7中任一项所述的增材制造用合金粉末材料经增材制造而成。

## 含氧化物纳米粒子的增材制造用合金粉末材料和增材制造体

### 技术领域

[0001] 本发明涉及含有由纳米级大小的氧化物形成的粒子(以下称为“氧化物纳米粒子”)的增材制造用合金粉末材料和使用该合金粉末材料经增材制造而成的增材制造体。

### 背景技术

[0002] 已知有对于粉末材料照射激光束或电子束而制造三维形状造型体的方法(以下,称为粉末烧结增材法)。提出有对由金属粉末形成的粉末层照射光束而形成烧结层,并且通过层叠烧结层而获得三维形状造型体的金属光造型所用的金属光造型用金属粉末的制造方法。金属增材制造法的代表性的方式有,粉末床方式(粉末床熔融结合方式)、金属沉积方式(定向能量沉积方式)等。

[0003] 在金属沉积方式中,是将粉末的熔融物供给到规定位置并使之凝固而形成造型层,通过重复这一工序而层叠造型层。粉末的熔融物通过用激光束使朝向母材喷射的飞行中的粉末或附着于母材表面的粉末直接熔融、或将粉末投入熔融的母材表面而使之间间接性地熔融而形成。

[0004] 在粉末床方式中,是通过激光束或电子束的照射,使铺设的粉末之中受到照射的部位熔融并凝固。经过此熔融和凝固,粉末粒子彼此进行结合。照射对金属粉末的一部分选择性地实施,未经照射的部分不熔融,只在照射过的部分形成结合层。

[0005] 在形成的结合层之上,再铺设新的金属粉末,对这些金属粉末进行激光束或电子束的照射。这样,通过照射,金属粒子熔融和凝固,形成新的结合层。另外,新的结合层与现存的结合层也结合。

[0006] 通过依次重复由照射进行的熔融和凝固,结合层的集合体慢慢生长。通过此生长可得到具有三维形状的造型体。若运用这样的增材制造法,能够容易地得到复杂形状的造型体。

[0007] 作为粉末床方式的增材制造法,例如,提出有重复如下步骤而形成烧结层,从而制造三维形状造型体的方法:粉末层形成步骤,作为金属光造型用金属粉末,使用铁系粉末,和从镍、镍系合金、铜、铜系合金和石墨所构成的群中选择的一种以上的粉末混合而成的粉末,形成粉末层;烧结层形成步骤,对粉末层照射光束而形成烧结层;去除步骤,切削造型体的表面(参照专利文献1)。

[0008] 在金属增材制造中,为了以高填充性铺设粉末,认为粉末的流动性很重要。作为提高这种粉末流动性的手段,提高粉末的圆度是广为人知的方法。

[0009] 另外,为了改善流动性,提出在Fe基合金的金属粒子中,混合未实施过由有机物进行的表面处理的氧化物纳米粒子,以降低金属粉末彼此的附着力的方法(参照专利文献2)。然而,因为使用未实施过由有机物进行表面处理的氧化物纳米粒子,所以与实施过表面处理的纳米粒子相比,纳米粒子容易凝聚。因此,还需要通过利用喷射磨的分级工序,从而得到不包含纳米粒子凝聚部分(以下称为“纳米粒子凝聚部”)的粉末材料的操作。

[0010] 附带一提,关于高温强度,虽然并非增材制造,但是已知有一种通过对于将金属原

料与氧化物纳米粒子混合,并经机械合金化的粉末材料,以HIP进行固化成型,由此,对在金属组织中分散有微细的氧化物并显示出优异的高温强度的材料进行成型的方法(参照非专利文献1)。而且,作为分散有氧化物的机械合金化的粉末,实际市场销售的有作为Ni基合金的MA6000、MA754,作为Fe基合金的MA956等的粉末。不过,机械合金化的粉末球形度低,在流动性、填充性上未必合适。

[0011] 现有技术文献

[0012] 专利文献

[0013] 专利文献1:日本特开2008—81840号公报

[0014] 专利文献2:日本特开2021—75784号公报

[0015] 非专利文献

[0016] 非专利文献1:海江田義也“陶瓷粒子分散强化型(ODS)耐热合金的开发动向”,涡轮机械13卷(1985)4号

## 发明内容

[0017] 发明所要解决的问题

[0018] 为了通过使用金属粉末的增材制造法而制作高温强度优异的增材制造体,适宜使用填充度高的金属粉末,而通常的机械合金化难以取得希望的球形度。另外,在机械合金化中,因为一边重复粒子的轧制和折叠、粒子彼此的压接和破碎,一边合金化,所以氧化物不一定分散在表面。

[0019] 因此,本发明要解决的课题是,提供一种高温强度优异的增材制造用粉末和使用该增材制造用粉末制作的高温强度优异的增材制造体。

[0020] 解决问题的手段

[0021] 本发明人锐意研究的结果发现,以粒子分散强化(ODS)为目的,通过使用使未实施过由有机物进行的表面处理的氧化物纳米粒子以氧化物纳米粒子凝聚部的面积率为10%以下的方式附着在构成合金粉末的合金粒子的表面而得到的增材制造用合金粉末材料,进行金属增材制造,可得到高温强度优异的增材制造体。

[0022] 即,本发明提供以下的发明。

[0023] [1]一种增材制造用合金粉末材料,其中,包含如下而成:合金粉末;氧化物纳米粒子,其附着在构成所述合金粉末的合金粒子的表面,未实施过由有机物进行的表面处理。

[0024] [2]根据[1]所述的增材制造用合金粉末材料,其特征在于,所述合金粉末是Ni基合金粉末。

[0025] [3]根据[1]所述的增材制造用合金粉末材料,其特征在于,所述合金粉末是Fe基合金粉末。

[0026] [4]根据[1]~[3]中任一项所述的增材制造用合金粉末材料,其特征在于,由所述氧化物纳米粒子形成的氧化物纳米粒子凝聚部的面积率为0.1%以上且10%以下。

[0027] [5]根据[1]~[4]中任一项所述的增材制造用合金粉末材料,其特征在于,以所述合金粉末的质量为基准,所述氧化物纳米粒子的添加量为0.1质量%以上且1.5质量%以下。

[0028] [6]根据[1]~[5]中任一项所述的增材制造用合金粉末材料,其特征在于,所述氧

化物纳米粒子的一次粒径处于1nm以上且100nm以下的范围内。

[0029] [7]根据[1]~[6]中任一项所述的增材制造用合金粉末材料,其特征在于,构成所述氧化物纳米粒子的氧化物为 $Y_2O_3$ 、 $ThO_2$ 、 $Al_2O_3$ 、 $TiO_2$ 或 $SiO_2$ 中的任意一个。

[0030] [8]一种金属增材制造体,其中,使用[1]~[7]中任一项所述的增材制造用合金粉末材料,经增材制造而成。

[0031] 发明的效果

[0032] 若使用本发明的增材制造用合金粉末材料进行增材制造,则造型体中氧化物微细分散,从而可得到显示出优异的高温强度的造型体。

[0033] 若氧化物纳米粒子的添加量增加,则在构成合金粉末的合金粒子的表面容易发生氧化物纳米粒子凝聚部。而后,氧化物纳米粒子凝聚部在激光熔融时在熔池中扩散,即使整体上分散,若氧化物纳米粒子凝聚部的面积比例过大,则氧化物纳米粒子凝聚部的一部分也无法分散,而是作为 $\mu m$ 尺度的氧化物纳米粒子凝聚部残留。这种 $\mu m$ 尺度的氧化物纳米粒子凝聚部的残留,在氧化物纳米粒子凝聚部的面积率高于10%时发生。

[0034] 若将构成合金粉末的合金粒子的表面的氧化物纳米粒子凝聚部的面积率抑制在10%以内,则在增材制造法中使增材制造用合金粉末材料熔融时,氧化物纳米粒子凝聚部的凝聚散开,作为数十至数百nm的微细的氧化物纳米粒子分散,因此增材制造体由于粒子分散强化而得到强化。另一方面,若氧化物纳米粒子凝聚部的面积率高于10%,则熔融之时氧化物纳米粒子凝聚部的凝聚未充分散开,容易残留 $\mu m$ 尺度的氧化物纳米粒子凝聚部,该 $\mu m$ 尺度的氧化物纳米粒子凝聚部可能成为破坏的起点,使增材制造体的强度降低。

[0035] 通过使氧化物纳米粒子附着在构成合金粉末的合金粒子的表面,则氧化物纳米粒子位于合金粒子与合金粒子之间,其结果是,合金粒子彼此不再直接接触,作用于这些粒子间的附着力减小,因此能够使合金粉末材料的流动性提高。

## 附图说明

[0036] 图1是用扫描型电子显微镜(SEM),拍摄包含镍基合金粉末、和附着在构成该镍基合金粉末的合金粒子表面的氧化物纳米粒子而成的合金粉末材料的图像。(a)是以镍基合金粉末的质量为基准而添加0.01质量%的 $Y_2O_3$ 纳米粒子的情况,(b)是以镍基合金粉末的质量为基准而添加0.3质量%的 $Y_2O_3$ 纳米粒子的情况。

## 具体实施方式

[0037] 以下,对于本发明的增材制造用合金粉末材料进行说明。

[0038] 本发明的增材制造用合金粉末材料,包含合金粉末、和附着在构成该合金粉末的合金粒子的表面的、未实施过由有机物进行的表面处理的氧化物纳米粒子而成。在构成合金粉末的合金粒子之中至少一部分合金粒子的表面,附着有氧化物纳米粒子。本发明的增材制造用合金粉末材料,也可以包含表面没有附着氧化物纳米粒子的合金粒子。本发明的增材制造用合金粉末材料所包含的氧化物纳米粒子之中至少一部分氧化物纳米粒子,附着在合金粒子的表面。本发明的增材制造用合金粉末材料,也可以包含没有附着在合金粒子上的氧化物纳米粒子。

[0039] 合金粉末是合金粒子的集合体。合金粉末是本发明的增材制造用合金粉末材料的

基础粉末。

[0040] 在优选的一个实施方式中,合金粉末是Ni基合金粉末。Ni基合金粉末也可以包含从Fe、Cr、C、Mn、Si、Mo、Co、Nb、Al、Ti、Ta、Zr和B中选择的一种或两种以上的元素。各元素的含量如下。还有,质量%以合金粉末的质量为基准。

[0041] Fe的含量优选为25.0质量%以下,更优选为20.0质量%以下。Fe的含量的下限可以为0质量%,也可以高于0质量%。

[0042] Cr的含量优选为28.0质量%以下,更优选为24.0质量%以下。Cr的含量的下限可以为0质量%,也可以高于0质量%。

[0043] C的含量优选为0.2质量%以下,更优选为0.1质量%以下。C的含量的下限可以为0质量%,也可以高于0质量%。

[0044] Mn的含量优选为0.2质量%以下,更优选为0.1质量%以下。Mn的含量的下限可以为0质量%,也可以高于0质量%。

[0045] Si的含量优选为0.2质量%以下,更优选为0.1质量%以下。Si的含量的下限可以为0质量%,也可以高于0质量%。

[0046] Mo的含量优选为4.0质量%以下,更优选为3.5质量%以下。Mo的含量的下限可以为0质量%,也可以高于0质量%。

[0047] Co的含量优选为25.0质量%以下,更优选为21.0质量%以下。Co的含量的下限可以为0质量%,也可以高于0质量%。

[0048] Nb的含量优选为7.0质量%以下,更优选为6.0质量%以下。Nb的含量的下限可以为0质量%,也可以高于0质量%。

[0049] Al的含量优选为6.0质量%以下,更优选为3.0质量%以下。Al的含量的下限可以为0质量%,也可以高于0质量%。

[0050] Ti的含量优选为6.0质量%以下,更优选为4.0质量%以下。Ti的含量的下限可以为0质量%,也可以高于0质量%。

[0051] Ta的含量优选为4.0质量%以下,更优选为3.0质量%以下。Ta的含量的下限可以为0质量%,也可以高于0质量%。

[0052] Zr的含量优选为1.0质量%以下,更优选为0.3质量%以下。Zr的含量的下限可以为0质量%,也可以高于0质量%。

[0053] B的含量优选为0.01质量%以下,更优选为0.005质量%以下。B的含量的下限可以为0质量%,也可以高于0质量%。

[0054] Ni基合金粉末的余量包含Ni和不可避免的杂质。

[0055] 在优选的另一实施方式中,合金粉末是Fe基合金粉末。Fe基合金粉末也可以包含从Ni、Cr、C、Mn、Si、Nb、Cu、Mo、Ti和Al中选择的一种或两种以上的元素。各元素的含量如下。还有,质量%以合金粉末的质量为基准。

[0056] Ni的含量优选为10.0质量%以下,更优选为5.0质量%以下。Ni的含量的下限可以为0质量%,也可以高于0质量%。

[0057] Cr的含量优选为20.0质量%以下,更优选为18.0质量%以下。Cr的含量的下限可以为0质量%,也可以高于0质量%。

[0058] C的含量优选为0.3质量%以下,更优选为0.1质量%以下。C的含量的下限可以为0

质量%，也可以高于0质量%。

[0059] Mn的含量优选为2.0质量%以下，更优选为1.0质量%以下。Mn的含量的下限可以为0质量%，也可以高于0质量%。

[0060] Si的含量优选为2.0质量%以下，更优选为1.0质量%以下。Si的含量的下限可以为0质量%，也可以高于0质量%。

[0061] Nb的含量优选为5.0质量%以下，更优选为3.0质量%以下。Nb的含量的下限可以为0质量%，也可以高于0质量%。

[0062] Cu的含量优选为7.0质量%以下，更优选为5.0质量%以下。Cu的含量的下限可以为0质量%，也可以高于0质量%。

[0063] Mo的含量优选为5.0质量%以下，更优选为3.0质量%以下。Mo的含量的下限可以为0质量%，也可以高于0质量%。

[0064] Ti的含量优选为5.0质量%以下，更优选为3.0质量%以下。Ti的含量的下限可以为0质量%，也可以高于0质量%。

[0065] Al的含量优选为5.0质量%以下，更优选为3.0质量%以下。Al的含量的下限可以为0质量%，也可以高于0质量%。

[0066] Fe基合金粉末的余量包含Fe和不可避免的杂质。

[0067] 合金粉末的 $D_{50}$ 优选为 $2\mu\text{m}$ 以上且 $150\mu\text{m}$ 以下。若合金粉末的 $D_{50}$ 低于 $2\mu\text{m}$ ，则可能由于过度的微粉化而导致粉末的流动性显著降低。若合金粉末的 $D_{50}$ 高于 $150\mu\text{m}$ ，则可能粉末的填充率降低，造型体的密度降低。

[0068] 合金粉末的 $D_{50}$ 的合适的范围根据增材制造的造型方式而不同。通过根据增材制造的造型方式调整合金粉末的 $D_{50}$ ，能够恰当地得到增材制造体。激光粉末烧结增材制造（SLM）、激光沉积方式、电子束方式和粘合剂喷射方式中的合金粉末的 $D_{50}$ 的适宜范围如下。

[0069] • 激光粉末烧结增材制造（SLM）： $10\mu\text{m} \leq D_{50} \leq 45\mu\text{m}$

[0070] • 激光沉积方式或电子束方式： $45\mu\text{m} \leq D_{50} \leq 150\mu\text{m}$

[0071] • 粘合剂喷射方式： $2\mu\text{m} \leq D_{50} \leq 25\mu\text{m}$

[0072] 合金粉末的 $D_{50}$  ( $\mu\text{m}$ )，是在将合金粉末的总体积作为100%而求得的体积基准的累积频率分布曲线中，累积体积为50%这一点的粒径。 $D_{50}$ 通过激光衍射散射法测量。作为适合这一测量的装置，例如，可利用日机装社的激光衍射·散射式粒径分布测量装置“MICROTRAC MT3000”进行测量。将粉末与纯水一起流入该装置的槽内，基于粒子的光散射信息，检测粒径。

[0073] 作为合金粉末的制造方法，例如，可列举水雾化法、单辊淬法、双辊淬法、气体雾化法、圆盘雾化法、离心雾化法等。其中，合金粉末优选的制造方法为单辊冷却法、气体雾化法和圆盘雾化法。另外，为了制作合金粉末，也可以通过机械研磨等进行粉碎而得到粉体。作为研磨方法，例如，可列举球磨法、珠磨法、行星球磨法、搅拌式磨碎法、振动球磨法等。从球状化的观点出发，合金粉末的制造方法特别优选为气体雾化法。

[0074] 氧化物纳米粒子的一次粒径优选为1nm以上且100nm以下。粒径越小，增材制造时的粒子分散强化（ODS）的效果越大。因此，氧化物纳米粒子的一次粒径更优选为1nm以上且50nm以下，进一步优选为1nm以上且30nm以下。还有，合金粉末和氧化物纳米粒子混合后（使氧化物纳米粒子附着于构成合金粉末的合金粒子之后）的氧化物纳米粒子的一次粒径，与

混合前的氧化物纳米粒子的一次粒径相同,氧化物纳米粒子的一次粒径,能够基于由气体吸附法进行的比表面积测量(JIS Z 8830:2013)来决定。

[0075] 氧化物纳米粒子的平均一次粒径优选为10nm以上且100nm以下。平均一次粒径越小,增材制造时的粒子分散强化(ODS)的效果越大。因此,氧化物纳米粒子的平均一次粒径更优选为15nm以上且70nm以下,进一步优选为20nm以上且40nm以下。氧化物纳米粒子的平均一次粒径能够基于由气体吸附法进行的比表面积测量(JIS Z 8830:2013)而求得。

[0076] 氧化物纳米粒子向合金粉末中的添加量,以合金粉末的质量为基准,例如为0.02质量%以上且1.75质量%,优选为0.1质量%以上且1.5质量%以下。若氧化物纳米粒子的添加量低于0.1质量%,则可能无法充分取得粒子分散强化(ODS)的效果。若氧化物纳米粒子的添加量高于1.5质量%,则氧化物纳米粒子凝聚部容易发生,增材制造体的强度可能降低。氧化物纳米粒子的添加量,以合金粉末的质量为基准,更优选为0.2质量%以上且1.5质量%以下,进一步优选为0.25质量%以上且1.0质量%以下。

[0077] 如果出于改善流动性的目的,则氧化物纳米粒子的添加量,以合金粉末的质量为基准,为0.01质量%以上且低于0.1质量%是充分的,但为了实现粒子分散强化(ODS),则优选添加0.1质量%以上的氧化物纳米粒子。若将氧化物纳米粒子的添加量增至0.1质量%以上,则不可避免地发生1 $\mu$ m以上的氧化物纳米粒子凝聚部。

[0078] 作为未实施由有机物进行的表面处理的氧化物纳米粒子的制造方法,例如,可列举火焰喷雾热分解法(Flame Spray Pyrolysis法,FSP法)、物理气相合成法(Physical Vapor Synthesis法)等。为了抑制氧化物纳米粒子过剩的凝聚,有效的是使用球状度高的氧化物纳米粒子,由此出发,以物理气相合成法(Physical Vapor Synthesis法)得到的氧化物纳米粒子的方式,比FSP法所得到的氧化物纳米粒子的球状度高,更容易获得优选的粉体。

[0079] 作为构成氧化物纳米粒子的氧化物,例如,可列举 $Y_2O_3$ 、 $ThO_2$ 、 $Al_2O_3$ 、 $TiO_2$ 、 $SiO_2$ 等。氧化物纳米粒子可以由一种氧化物构成,也可以由两种以上的氧化物构成。如果是即使在高温下也能够在基体中稳定存在的氧化物纳米粒子,则不限于这些例示的氧化物,而是能够适宜使用。其中,由于 $Y_2O_3$ 和 $Al_2O_3$ 即使在高温下也能够在基体中稳定存在,所以优选。更优选为 $Y_2O_3$ 。还有,在实施例中,作为氧化物纳米粒子而代表性地使用 $Y_2O_3$ 并加以说明。

[0080] 氧化物纳米粒子没有实施过由有机物进行的表面处理。作为有机物进行的表面处理,例如,可列举二甲基甲硅烷基、三甲基甲硅烷基等的有机物进行的表面处理。

[0081] 由附着于合金粒子表面的氧化物纳米粒子形成的氧化物纳米粒子凝聚部的面积率,例如为13%以下,优选为10%以下。若氧化物纳米粒子凝聚部的面积率为10%以下,则在增材制造法中使增材制造用合金粉末材料熔融时,氧化物纳米粒子的凝聚散开而作为数十 $\mu$ m至数百 $\mu$ m的微细的氧化物纳米粒子分散,因此增材制造体因ODS被强化。另一方面,若氧化物纳米粒子凝聚部的面积率高于10%,则熔融时氧化物纳米粒子的凝聚无法充分散开,从而残留 $\mu$ m尺度的氧化物纳米粒子凝聚部。该 $\mu$ m尺度的氧化物纳米粒子凝聚部会成为破坏的起点,因此可能使增材制造体的强度降低。氧化物纳米粒子凝聚部的面积率更优选为7%以下,进一步优选为5%以下。另外,从粒子分散强化(ODS)的观点出发,氧化物纳米粒子凝聚部的面积率优选为0.1%以上,更优选为0.5%以上,进一步优选为0.9%以上。它们的下限可以分别与上述的任意一个上限组合。在优选的一个实施方式中,氧化物纳米粒子

凝聚部的面积率为0.1%以上且10%以下。

[0082] 氧化物纳米粒子凝聚部的面积率以如下方式测量。以扫描型电子显微镜 (SEM), 观察30个附着有氧化物纳米粒子的合金粒子。接着, 通过能量色散型X射线分析 (EDS) 特定粒子是合金粒子或是氧化物纳米粒子。根据面积换算的粒径高于 $1\mu\text{m}$ 的部分定义为氧化物纳米粒子凝聚部, 由下式求得氧化物纳米粒子凝聚部的面积率。

[0083] 氧化物纳米粒子凝聚部的面积率 = (在1个合金粒子中观测到的氧化物纳米粒子凝聚部的面积的合计) / (1个合金粒子的面积)

[0084] 还有, “1个合金粒子的面积” 仅测量SEM图像中可见的部分 (即, 不测量看不到的重叠部分)。

[0085] 根据上式, 分别对于附着有氧化物纳米粒子的30个合金粒子, 求得氧化物纳米粒子凝聚部的面积率, 将其平均值作为本发明的增材制造用合金粉末材料的氧化物纳米粒子凝聚部的面积率。

[0086] 本发明的增材制造用合金粉末材料, 能够通过测量合金粉末和氧化物纳米粒子来制造。混合能够使用V型混合机进行。混合也能够利用滚筒混合机、球式混合机、其他机械设备进行。另外, 也可以放入容器通过手工作业进行混合。

[0087] 即使经过混合, 仍可能残留没有附着在构成合金粉末的粒子上的氧化物纳米粒子。残留的氧化物纳米粒子为数 $\mu\text{m}$ 至数百 $\mu\text{m}$ 的尺寸。优选通过筛分去除这些未附着的氧化物纳米粒子。经过此去除工序, 能够得到更恰当的增材制造用合金粉末材料。

[0088] 以下, 对于本发明的金属增材制造体进行说明。

[0089] 本发明的金属增材制造体, 是使用本发明的增材制造用合金粉末材料经增材制造而成的金属增材制造体。

[0090] 作为增材制造法的代表方式, 例如, 可列举激光粉末烧结增材制造 (SLM) 方式、粘合剂喷射方式、电子束粉末烧结增材制造 (EBM) 方式、激光沉积方式等。增材制造法, 例如, 能够使用3D打印机进行。用于增材制造法的材料, 优选只由本发明的增材制造用合金粉末材料构成, 但也可以包含本发明的增材制造用合金粉末材料以外的材料 (例如, 树脂粉末等的粉末结合剂)。

[0091] 实施例

[0092] [供试材的构成基础的合金粉末的制作]

[0093] 作为用于实施例和比较例的增材制造用合金粉末材料的基础粉末, 通过气体雾化法, 制作表1-1所示的成分组成的合金粉末。气体雾化法以如下方式实施: 在真空中, 通过高频感应加热熔化在氧化铝制坩埚中按规定分配方式调合的原料, 从坩埚下的直径约5mm的喷嘴使熔融的合金落下, 对其进行高压氩或高压氮的气体喷雾。

[0094] 具体来说, 作为相当于incone1 718的Ni基合金粉末, 制作如下成分组成的合金粉末:

[0095] (No.A) Fe—52%Ni—20%Cr—0.05%C—0.1%Mn—0.2%Si—3.0%Mo—0.3%Co—5.2%Nb—0.5%Al—0.9%Ti—0.003%B;

[0096] (No.B) Fe—52%Ni—20%Cr—0.05%C—0.1%Mn—0.2%Si—3.0%Mo—0.3%Co—5.2%Nb—0.5%Al—0.9%Ti—0.003%B,

[0097] 另外, 作为相当于SUS630的Fe基合金粉末, 制作如下成分组成的合金粉末:

[0098] (No.C)Fe—16%Cr—4%Ni—4%Cu—0.9%Mn—0.4%Nb—0.25%Si—0.05%C。还有，“%”意思是质量%。

[0099] 得到的合金粉末的平均粒径 $D_{50}$  ( $\mu\text{m}$ ) 和球形度显示在表1—2中。平均粒径 $D_{50}$ ，是在将合金粉末的总体积作为100%而求得的体积基准的累积频率分布曲线中，累积体积为50%这一点的粒径。 $D_{50}$ 的测量方法如下。球形度 $R_o$ 由式： $R_o = 4\pi S/L^2$ 定义。在此式中，S是粒子或其截面的投影面积，L是该投影的轮廓长度。在投影面积S和轮廓长度L的测量中，例如，可使用图像分析装置(morphologi G3)。

[0100] [ $D_{50}$ 的测量方法]

[0101] 平均粒径 $D_{50}$ 的测量，是将合金粉末的总体积作为100%，求得累积曲线。该曲线上的累积体积为50%这一点的粒径为 $D_{50}$ 。粒子直径 $D_{50}$ 通过激光衍射散射法测量。作为适于该测量的装置，可列举日机装社的激光衍射·散射式粒径分布测量装置“MICROTRAC MT3000”。将粉末与纯水一起流入该装置的槽内，基于粒子的光散射信息，检测粒径。【表1-1】

[0102] 表1-1

	合金组成 (质量%)												
	Ni	Cr	C	Mn	Si	Mo	Co	Nb	Al	Ti	B	Cu	Fe
Ni基合金粉末A	52	20	0.05	0.1	0.2	3.0	0.3	5.2	0.5	0.9	0.003	-	余量
Ni基合金粉末B	52	20	0.05	0.1	0.2	3.0	0.3	5.2	0.5	0.9	0.003	-	余量
Fe基合金粉末C	4	16	0.05	0.9	0.25	-	-	0.4	-	-	-	4	余量

[0104] Ni基合金粉末相当于incone1 718。Fe基合金粉末相当于SUS630。

[0105] 【表1-2】

[0106] 表1-2

	$D_{50}$ ( $\mu\text{m}$ )	球形度
Ni基合金粉末A	31.2	0.91
Ni基合金粉末B	8.3	0.89
Fe基合金粉末C	30.9	0.81

[0108] [合金粉末与氧化物纳米粒子的混合]

[0109] 作为氧化物纳米粒子，使用CIK-Nano Tek株式会社的 $Y_2O_3$ 纳米粒子(平均一次粒径:29nm)。为了使氧化物纳米粒子附着在构成合金粉末的合金粒子的表面，使用V型混合机将合金粉末与纳米粒子机械地混合。混合中，为了使氧化物纳米粒子附着在构成合金粉末的合金粒子的表面，也能够使用滚筒混合机、球式混合机、其他工具进行。另外，也可以放入到容器中，通过手工作业进行混合。

[0110] [未附着氧化物纳米粒子的去除]

[0111] 即使经过混合操作，仍可能残留没有附着在构成合金粉末的合金粒子上的氧化物纳米粒子。残留的氧化物纳米粒子为数 $\mu\text{m}$ 至数百 $\mu\text{m}$ 的尺寸。因此，通过筛分去除未附着的氧化物纳米粒子。经过此去除工序，能够得到更恰当的增材制造用合金粉末材料。

[0112] [由金属增材制造制作拉伸试验片和破裂试验片的制作]

[0113] 使用包含经上述处理而得到的合金粉末、和附着在构成该合金粉末的合金粒子的表面的氧化物纳米粒子而成的增材制造用合金粉末材料，以如下两种方法，制作拉伸试验

片和破裂试验片。

[0114] (i) 使用基础粉末为表1-1的Ni基合金粉末A( $D_{50}$ : $31.2\mu\text{m}$ )或表1-1的Fe基合金粉末C( $D_{50}$ : $30.9\mu\text{m}$ )的增材制造用合金粉末材料,以激光粉末烧结增材制造(SLM)方式进行金属增材制造,由此制作试验片。

[0115] (ii) 使用基础粉末为表1-1的Ni基合金粉末B( $D_{50}$ : $8.3\mu\text{m}$ )的增材制造用合金粉末材料,以粘合剂喷射方式进行金属增材制造,由此制作试验片。

[0116] 还有,使用本发明的增材制造用合金粉末材料的增材制造法当然并不局限于这些方法,也能够以电子束粉末烧结增材制造(EBM)方式、或激光沉积方式进行增材制造,但在此使用由上面所述的两种方式制作的试验片进行评价。

[0117] [造型体的热处理]

[0118] 对于造型后的试验片进行以下的热处理。

[0119] (Ni基合金)

[0120] 固溶:以 $980^{\circ}\text{C}$ 保持1小时后,进行空冷。

[0121] 时效处理:以 $720^{\circ}\text{C}$ 保持8小时后,(用2小时)炉冷至 $620^{\circ}\text{C}$ ,并以 $620^{\circ}\text{C}$ 保持8小时后,进行空冷。

[0122] (Fe基合金)

[0123] 固溶:以 $1040^{\circ}\text{C}$ 保持1小时后,进行水冷。

[0124] 时效处理:以 $480^{\circ}\text{C}$ 保持2小时后,进行空冷。

[0125] [氧化物纳米粒子凝聚部的面积率的评价]

[0126] 以扫描型电子显微镜(SEM),观察30个附着有氧化物纳米粒子的合金粒子。接着,通过能量色散型X射线分析(EDS)特定粒子是合金粒子或是氧化物纳米粒子。根据面积换算的粒径高于 $1\mu\text{m}$ 的部分定义为氧化物纳米粒子凝聚部,由下式求得氧化物纳米粒子凝聚部的面积率。

[0127] 氧化物纳米粒子凝聚部的面积率=(在1个合金粒子中观测到的氧化物纳米粒子凝聚部的面积的合计)/(1个合金粒子的面积)

[0128] 还有,“1个合金粒子的面积”仅测量SEM图像中可见的部分(即,不测量看不到的重叠部分)。

[0129] 根据上式,分别对于附着有氧化物纳米粒子的30个合金粒子,求得氧化物纳米粒子凝聚部的面积率,将其平均值作为增材制造用合金粉末材料中的氧化物纳米粒子凝聚部的面积率。

[0130] [Hausner比]

[0131] 增材制造用合金粉末材料的Hausner比,是由振实密度/表观密度定义的指标。该Hausner比越低,是流动性越优异的粉末。

[0132] 振实密度( $\text{g}/\text{cm}^3$ )为,将大约50g的粉末填充到容积 $100\text{cm}^3$ 的量筒中,并使下落高度为10mm,以振实次数为200次时的填充密度进行评价。

[0133] 表观密度( $\text{g}/\text{cm}^3$ )依据JIS Z 2504:2012的规定测量。

[0134] [高温抗拉强度]

[0135] 使用增材制造用合金粉末材料,通过增材制造法(SLM或粘合剂喷射方式),制作日本工业标准JIS G0567(2020)的表A-3所述的6型试验片( $\phi 6 \times \text{GL}30\text{mm}$ )。使用这些试验片,

将拉伸试验中施加的最大拉伸应力 $\sigma$ 作为抗拉强度( $\sigma = \text{测量载荷}F / \text{截面积}S$ )计算。拉伸试验在649°C的环境下实施。

[0136] [破裂试验]

[0137] 制作平行部为直径6mm的蠕变破裂试验片,按以下的条件制作蠕变破裂试验片。按以下的条件进行破裂试验(断裂试验)。

[0138] • Ni基合金:649°C,690MPa

[0139] • Fe基合金:482°C,665MPa

[0140] 如表2和表3所示,对于表1-1所述的Ni基合金粉末A、Ni基合金粉末B或Fe基合金粉末C,改变氧化物纳米粒子的添加量,并添加氧化物纳米粒子进行混合,由此制作实施例No.1~11的增材制造用合金粉末材料和比较例No.12~14的增材制造用合金粉末材料,对其进行增材制造,以上述的方法评价各自的特性。结果显示在表2和表3中。还有,实施例和比较例中使用的氧化物纳米粒子全都是 $Y_2O_3$ 纳米粒子。另外,氧化物纳米粒子的添加量(质量%),以作为基础粉末的合金粉末的质量为基准。

[0141] 【表2】

[0142]

表2: 实施例

No.	合金粉末的种类	合金粉末的 D <sub>50</sub> (μm)	氧化物纳米粒子的 添加量(质量%)	氧化物纳米粒子 凝聚部的面积率(%)	Hausner比	高温抗拉强度 (MPa)	蠕变断裂时间 (h)
1	Ni 基合金粉末 A	31.2	0.31	1.1	1.12	1193	151.3
2	Ni 基合金粉末 B	8.3	0.15	0.9	1.09	1170	142.3
3	Ni 基合金粉末 A	31.2	0.68	2.7	1.14	1215	184.3
4	Ni 基合金粉末 A	31.2	1.11	3.2	1.16	1234	210.3
5	Ni 基合金粉末 A	31.2	1.43	4.8	1.19	1235	209.6
6	Fe 基合金粉末 C	30.9	0.35	1.2	1.08	524	83.0
7	Fe 基合金粉末 C	30.9	0.74	2.4	1.13	551	89.3
8	Ni 基合金粉末 A	31.2	0.02	0.2	1.09	1003	86.1
9	Ni 基合金粉末 A	31.2	0.32	6.3	1.12	1020	99.6
10	Ni 基合金粉末 A	31.2	1.73	12.1	1.21	1034	97.4
11	Fe 基合金粉末 C	30.9	0.02	0.3	1.12	419	56.4

[0143]

【表3】

[0144]

表3: 比较例

No.	合金粉末的种类	合金粉末的D <sub>90</sub> ( $\mu\text{m}$ )	氧化物纳米粒子的 添加量(质量%)	氧化物纳米粒子 凝聚部的面积率(%)	Hausner比	高温抗拉强度 (MPa)	蠕变断裂时间 (h)
12	Ni基合金粉末A	31.2	无添加	0.0	1.19	989	84.4
13	Ni基合金粉末B	8.3	无添加	0.0	未测量	974	82.2
14	Fe基合金粉末C	30.9	无添加	0.0	未测量	417	54.9

[0145] 如图1所示,添加了0.01质量%的 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 纳米粒子时,没有发生纳米粒子凝聚部(图1(a)),但添加0.3质量%的 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 纳米粒子时,确认到发生纳米粒子凝聚部(图1(b))。

[0146] 使用基础粉末是Ni基合金粉末A的实施例的增材制造用合金粉末材料制作的增材制造体,与使用基础粉末为Ni基合金粉末A的比较例的增材制造用合金粉末材料而制作的增材制造体相比,抗拉强度均更高而不易断裂,显示出优异的高温强度。使用基础粉末为Ni基合金粉末B的实施例的增材制造用合金粉末材料制作的增材制造体,与使用基础粉末为Ni基合金粉末B的比较例的增材制造用合金粉末材料而制作的增材制造体相比,抗拉强度更高而不易断裂,显示出优异的高温强度。使用基础粉末为Fe基合金粉末C的实施例的增材制造用合金粉末材料制作的增材制造体,与使用基础粉末为Fe基合金粉末C的比较例的增材制造用合金粉末材料而制作的增材制造体相比,抗拉强度均更高而不易断裂,显示出优

异的高温强度。

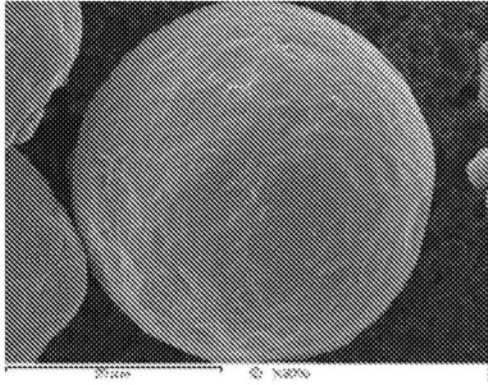
[0147] 另外,实施例的增材制造用合金粉末材料,还确认到Hausner比低,显示出优异的流动性,适合作为增材制造用合金粉末材料。

[0148] 比较例的No.13和No.14,因为流动性均很差而无法流动,所以不能测量表观密度,无法评价Hausner比。这样,过去不适合作为增材制造用合金粉末材料,如本发明这样通过添加氧化物纳米粒子,即可确保增材制造用的用途,高温强度也优异。

[0149] 产业上的可利用性

[0150] 本发明的增材制造用合金粉末材料,适合于以金属沉积方式、粉末床方式为首,并包括电子束方式、粘合剂喷射方式的增材制造方向的金属粉末。另外,增材制造体适用于耐热零件。

(a) 添加0.01质量%的 $Y_2O_3$ 粉末



(b) 添加0.3质量%的 $Y_2O_3$ 粉末

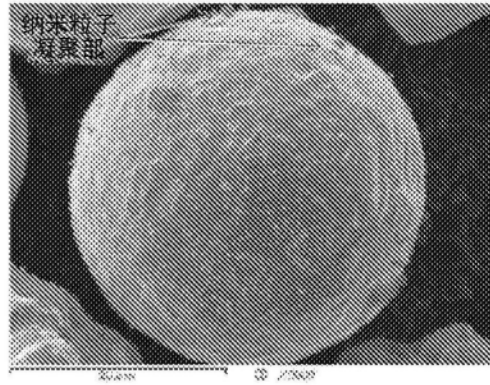


图1