

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6590833号
(P6590833)

(45) 発行日 令和1年10月16日(2019.10.16)

(24) 登録日 令和1年9月27日(2019.9.27)

(51) Int. Cl.			F I		
B 2 2 F	9/04	(2006.01)	B 2 2 F	9/04	C
B 2 2 F	3/15	(2006.01)	B 2 2 F	3/15	G
B 2 2 F	1/00	(2006.01)	B 2 2 F	3/15	H
C 2 2 C	29/08	(2006.01)	B 2 2 F	1/00	Q
			C 2 2 C	29/08	

請求項の数 10 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2016-564005 (P2016-564005)	(73) 特許権者	507226695
(86) (22) 出願日	平成27年4月23日 (2015.4.23)		サンドビック インテレクチュアル プロ
(65) 公表番号	特表2017-519101 (P2017-519101A)		パティアー アクティブボラージュ
(43) 公表日	平成29年7月13日 (2017.7.13)		スウェーデン国, エスイー-811 81
(86) 国際出願番号	PCT/EP2015/058790		サンドビッケン
(87) 国際公開番号	W02015/162206	(74) 代理人	110002077
(87) 国際公開日	平成27年10月29日 (2015.10.29)		園田・小林特許業務法人
審査請求日	平成30年2月23日 (2018.2.23)	(72) 発明者	マデルード, カール-ユーアン
(31) 優先権主張番号	14165842.7		スウェーデン国 エス-112 53 ス
(32) 優先日	平成26年4月24日 (2014.4.24)		トックホルム, リードネルスプラン 1
(33) 優先権主張国・地域又は機関	欧州特許庁 (EP)	(72) 発明者	スンドストレーム, ユーアン
			スウェーデン国 エス-81966 レイ
			フスタブルーク, フレッペンボ 661

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 サーメット又は超硬合金粉末の作製方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

緻密な球状のサーメット又は超硬合金顆粒の粉末を作製する方法であって、

- (a) 金属、硬質成分、及び有機結合剤を含む球状顆粒を形成する工程、
 - (b) 前記球状顆粒を焼結阻害剤粉末と混合し、球状顆粒と焼結阻害剤粉末との混合物を形成する工程、
 - (c) 球状顆粒と焼結阻害剤粉末との混合物を炉室内にロードする工程、
 - (d) 工程(b)で得られた混合物を、炉室内で焼結温度で熱処理して、球状顆粒から有機結合剤を除去し、硬質成分を各球状顆粒中の金属と焼結することにより、焼結された緻密な球状顆粒と焼結阻害剤粉末との混合物を形成する工程、
 - (e) 焼結された緻密な球状顆粒と焼結阻害剤粉末との混合物を炉室からアンロードする工程、並びに
 - (f) 焼結された緻密な球状顆粒から焼結阻害剤粉末を分離することにより、緻密な球状のサーメット又は超硬合金顆粒の粉末を形成する工程
- を含む、方法。

【請求項2】

各サーメット又は超硬合金の緻密な球状顆粒内部の気孔率が5vol%よりも低い、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

サーメット又は超硬合金粉末の焼結された緻密な球状顆粒の顆粒サイズが、1から50

0 μmである、請求項 1 又は 2 に記載の方法。

【請求項 4】

炉室内での熱処理が、球状顆粒中の金属の固相線温度を上回る焼結温度で実施される、請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 5】

炉室内での熱処理が、球状顆粒中の金属の固相線温度を 30 から 100 上回る焼結温度で実施される、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】

阻害剤粉末が酸化物を含む、請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 7】

阻害剤粉末が炭素を含む、請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 8】

阻害剤粉末が、焼結された緻密な球状顆粒から、ふるい分け、空気分級、液体サイクロン、浮遊式、及びノ又は流動化などの物理的な方法を用いて分離される、請求項 1 から 7 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 9】

阻害剤粉末が、高温でガスを用いる熱化学的方法を用いて、焼結された緻密な球状顆粒から分離される、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 10】

熱化学的方法が、回転式チューブ炉又は流動床炉内で実施される、請求項 9 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、緻密な球状の超合金又はサーメット顆粒の粉末の作製方法に関する。本開示は、当該方法により生産された粉末、及び、結合剤噴射技術による 3D 印刷などの付加製造における前記粉末の使用にも関する。

【0002】

更に、本開示は、前記粉末を用いて製品を製造する熱間等方圧加圧 (HIP) プロセスに関する。

【背景技術】

【0003】

付加製造、別名 3D (3次元) 印刷は、デジタルモデルから付加的な処理を用いて 3次元の固体のコンポーネントを作製するプロセスである。そのようなプロセスでは、材料の層が順に置かれていき、コンポーネントが一層ずつビルドアップされる。3D 印刷では従来の機械加工技術とは異なり形状をビルドアップしていくが、従来の機械加工では、最終的な形状が形成される切削又は穿孔などの方法によりワークピースから材料を除去することに依存する。

【0004】

結合剤噴射方式の 3D 印刷プロセスの一例では、粉末の第 1 の層が表面上に広げられる。当該表面上に、液体の結合剤が、デジタルモデルが予め定めるパターンで堆積され (印刷される)。粉末の第 2 の層が、印刷されるべき次の所定のパターンで広げられる。このプロセスは、3D 印刷されたグリーンボディ (green body) が完成されるまで繰り返される。特定の熱硬化性ポリマーの強度を向上させるため、後続する硬化処理が必要となることもある。3D 印刷されたグリーンボディは、ルースな (結合剤を含まない) 粉末の除去後、後続する脱脂 (debinding) 及び焼結処理の準備が整う。上記の工程によって、例えば、サーメット、超合金又は金属のコンポーネントが生産され得る。焼結済みの製品の最終的な密度及び品質は、例えば、焼結条件及び粉末特性に依存する。3D 法で粉末からサーメットを作製する一例は、Powder Metallurgy 2010, vol53, No.1 の 41 ~ 46 ページに掲載の Y. Xiong et al による 「(Ti,W)C-Ni cermets b

10

20

30

40

50

y laser engineered net shaping」に記載されている。

【0005】

サーメット又は超合金の高品質な製品を3D印刷技術で生産できるようにすることに、依然として需要が存在している。このことは、プロセスに用いる粉末に対する要求が高いことを示唆している。コンポーネントの最終的な生産において制御されるべき特徴の例は、粒径、気孔率、並びに、製品の形状保持性及び収縮率である。これは、用いられる粉末に対する要求が高いことを示唆する。粉末の品質及び特性が最終的なコンポーネントの品質にとって非常に重要となるためである。

【発明の概要】

【0006】

本開示の一態様は、サーメット又は超合金製品の生産のための3D印刷で使用可能な粉末の作製方法を提供することである。更なる態様は、上述の要求の少なくとも一部に対処する粉末の作製方法を提供することである。本開示の更なる態様は、上記又は下記で定める粉末を用いたHIPプロセスを提示することである。当該粉末は、向上した硬度及び耐摩耗性を有するであろう超合金又はサーメットを提供する。

【0007】

これらの態様は、請求項1に記載の方法、請求項11に記載の粉末、及び請求項14に記載のプロセスによって達成される。好ましい実施態様は従属請求項に記載される。

【0008】

請求項1に記載の方法の利点の1つは、サーメット又は超合金の凝集した(多孔性)成分を含む球状の顆粒の粉末を、緻密な球状のサーメット又は超合金顆粒を含む粉末に変換することができることである。前記粉末は、各顆粒が付着したり焼結したりする(これ以降「顆粒間焼結」と呼ぶ)問題を低減しつつ生産され得る。焼結緻密化の間、個々の球状顆粒間の接触を阻害剤粉末が防止するからである。顆粒間焼結では典型的に、焼結した粉末が互いに付着し、これにより共焼結した粒が凝集するか或いは粉末の焼結ケーキが形成される。焼結した粉末ケーキは粉碎されて再び粉末を形成する可能性があり、顆粒が幾分破損し、顆粒の一部の球形状が失われ、最も微小な球状顆粒の量が低下する。

【0009】

上記又は下記に定める方法の別の利点は、多孔質粒子としての顆粒状態からの球形状が焼結中に保たれて、結果として緻密な球状のサーメット又は超合金顆粒を含む粉末となることである。球状顆粒の粉末は良好な流動特性と良好なパッキング特性を有するので、顆粒の球形状は有利である。

【0010】

更に、上記又は下記に定める方法の別の利点は、生産された緻密な球状のサーメット又は超合金顆粒の粉末が、個々の顆粒において高密度又は最大密度を有することであり、これにより、3D印刷されたボディ(body)における気孔の全体積が、多孔質且つより低い密度でパッキングされたサーメット又は超合金顆粒を用いた場合の全体積よりも小さい。このような密度という側面は、後続する焼結又はHIPプロセスの後の、収縮率及び予測されるボディの形状への適応能力に多大な影響を及ぼす。噴霧乾燥に起因するより大きな中空の空隙も、依然として顆粒中に存在し得ることに留意されたい。

【0011】

更に、上記又は下記に定める方法の更に別の利点は、生産された粉末が、緻密な球状のサーメット又は超合金顆粒によって高いパッキング密度をグリーンボディに付与することである。このことは、後続するグリーンボディの焼結処理中の収縮が制限されるため有利である。

【0012】

更に、高いパッキング密度は、閉鎖気孔率(即ち、相互に接続されていない気孔率)の達成を決定し得る高い焼結密度の達成を促す。得られた閉鎖気孔率の状態のみによって、グリーンボディが、その後の焼結後HIPプロセスによって最大密度(full density)へと更に緻密化され得る。

10

20

30

40

50

【0013】

本開示により生産された粉末は、粉末冶金（PM）の領域で、例えば、ニアネットシェイプのサーメット又は超硬合金コンポーネントの製造に使用され得る。本開示の応用領域は、カプセル充填された粉末の結合剤噴射3D印刷技術、及びニアネットシェイプHIPのための粉末原料としてである。代替的に、粉末は、他のタイプの付加製造技術及び他のPM技術全般でも使用され得る。

【0014】

上記又は下記に定めるプロセスの1つの利点は、得られたコンポーネントが、十分に緻密なネット又はニアネットシェイプのコンポーネントであり得るので、得られたコンポーネントが空隙をほとんど含まないか全く含まないということである。

10

【0015】

上記又は下記に定めるプロセスの別の利点は、カプセル材料としてジルコニウム合金又はチタン合金が使用される場合、カプセルと超硬合金もしくはサーメットとの間の接触境界で、ZrC又はTiCの層が形成されることである。この炭化物の層は緻密でありクラックを有さないので、カプセルと上記又は下記に定める粉末との間の相互拡散のほとんどが防止される。従って、この炭化物層は、超硬合金又はサーメットからカプセル材料へと炭素が失われることを制限し、超硬合金又はサーメットの化学的均衡及び安定性を維持する。更に、この炭化物層は、例えば、M₂C、M₆C、及びM₁₂Cなどの低炭素含有炭化物の形成を避ける状態を提供する。従って、種々のグレードのZr（ジルコニウム）又はTi（チタン）合金がカプセル材料に用いられ得る。また、純Ti又は純Zrがカプセル材料として使用されてもよい。

20

【0016】

本開示のその他の態様、利点、及び新規な特徴は、下記の「発明を実施するための形態」、及び添付図面と特許請求の範囲との組み合わせにより明らかとなるであろう。

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1】実施例2により作製された緻密な超硬合金顆粒の約1500倍の走査型電子顕微鏡（SEM）画像を示す。

【図2】上記又は下記に定めるプロセスに従って得られた、Zrカプセルと超硬合金コンポーネントとの間の境界の断面画像を示す（1 = Zr；2 = ZrC；3 = 旧ZrリッチZr/Co共晶領域；4 = 亜炭化物相；5 = 旧粒子；6 = 絞り出された（Squeezed out）Co-結合剤相）。

30

【発明を実施するための形態】

【0018】

定義：

本明細書において、用語「サーメット」は、セラミック相すなわち硬質成分と、金属結合剤相とを含む材料を表すことを意図する。

【0019】

本明細書において、用語「超硬合金」は、セラミック相すなわち硬質成分と、金属結合剤相とを含む材料を表すことを意図し、セラミック相はWCを含み、金属相はCoと、任意選択的に、Ni、Fe、Cr、及びMoのうち一以上とを含む。

40

【0020】

用語「顆粒（granule）」は、例えば、噴霧乾燥により生産された混合物の凝集状態をさす。

【0021】

用語「緻密な顆粒」は、焼結され緻密化された顆粒をさす。

【0022】

用語「焼結」は、微粒子系の表面を最小化するために、制御された雰囲気下で加熱が行われるプロセスをさす一般的な用語であり、隣り合う粒子又は顆粒間での結合の生成、及び凝集した粒子又は顆粒の収縮に概ね関連する。

50

【0023】

用語「顆粒間焼結 (intra-granule sintering)」は、個々の顆粒を緻密化、収縮させて緻密な球状顆粒を形成する顆粒内部の焼結をさす。

【0024】

用語「顆粒間焼結」は、隣り合う顆粒間の焼結結合の形成をさす。

【0025】

用語「グリーンボディ」は、有機結合剤によって結合した顆粒を含むグリーンボディをさす。

【0026】

用語「固相線 (solidus)」は、特定の温度であって、それを超えると液相の形成が引き起こされる温度をさす。

【0027】

本明細書で使用する語「約 (about)」は、数値の + / - 10% を意味することを意図している。

【0028】

本開示は、緻密な球状のサーメット又は超硬合金顆粒の粉末を作製する方法に関する。該方法は下記の工程を含む。

(a) 金属、硬質成分、及び有機結合剤を含む球状顆粒を形成する工程、

(b) 前記球状顆粒を焼結阻害剤粉末と混合し、球状顆粒と焼結阻害剤粉末との混合物を形成する工程、

(c) 球状顆粒と焼結阻害剤粉末との混合物を、炉室内にロード (load) する工程、

(d) 工程 (b) で得られた混合物を、炉室内で焼結温度で熱処理して、球状顆粒から有機結合剤を除去し、硬質成分を各球状顆粒中の金属と焼結することにより、焼結された緻密な球状顆粒と焼結阻害剤粉末との混合物を形成する工程、

(e) 焼結された緻密な球状顆粒と焼結阻害剤粉末との混合物を、炉室からアンロード (unload) する工程、並びに

(f) 焼結された緻密な球状顆粒から焼結阻害剤粉末を分離することにより、緻密な球状のサーメット又は超硬合金顆粒の粉末を形成する工程。

【0029】

金属、硬質成分、及び有機結合剤を含む球状顆粒の形成は、好ましくは噴霧乾燥によって実施される。有機結合剤は、例えば PEG (ポリエチレングリコール) であり得る。金属は典型的に、コバルト (Co) であるか、又は、Co とニッケル (Ni)、鉄 (Fe)、クロム (Cr)、及びモリブデン (Mo) のうち一以上との混合物である。硬質成分は、例えば、WC、TiC、TiN、Ti(C, N) 及び / 又は NbC であり得る。後続する熱処理が顆粒を収縮させつつも元の球形状は維持することが理想的であるので、球形状を有する顆粒を提供する工程は重要である。

【0030】

球状顆粒を焼結阻害剤粉末と混合して、球状顆粒と焼結阻害剤粉末との混合物を形成する工程は、従来型の混合機器内で実施されてよいが、顆粒の球形状を変形させたり、球状顆粒の粒径を意図せずに低下させたりしないよう注意が必要である。

【0031】

球状顆粒と焼結阻害剤粉末との混合物を炉室内にロードする工程は、典型的に、前記混合物を、炉室内にロードされ得るトレイ内又は容器内に配置することによって実施される。

【0032】

球状顆粒から有機結合剤を除去し、硬質成分を各球状顆粒中の金属と焼結させるために、球状顆粒と焼結阻害剤粉末との混合物を炉室内で焼結温度で熱処理する工程が実施され、これにより、焼結された緻密な球状顆粒と焼結阻害剤粉末との混合物が形成される。焼結の初期段階では、典型的に、焼結温度に到達する前であっても有機結合剤が蒸発してガ

10

20

30

40

50

ス放出により球状顆粒から出ていくであろう。焼結温度では、金属と硬質成分とが焼結して緻密な球状顆粒が形成される。

【 0 0 3 3 】

焼結された緻密な球状顆粒と焼結阻害剤粉末との混合物を炉室からアンロードする工程は冷却工程の後に実施される。冷却工程では、焼結された緻密な球状顆粒と焼結阻害剤粉末との混合物がほぼ室温に到達している。

【 0 0 3 4 】

焼結された球状の緻密な顆粒から焼結阻害剤粉末を分離する工程は、一又は複数の技術を用いた一又は複数の後続する工程で実施され得る。分離の結果、緻密な球状のサーメット又は超硬合金顆粒の粉末と、分離した阻害剤粉末とが得られる。阻害剤粉末は、好ましくは、本開示による方法に後続するプロセスで再利用され得る。

10

【 0 0 3 5 】

阻害剤粉末の目的は、球状顆粒が焼結中に顆粒間結合を形成することを防ぐことである。焼結阻害剤粉末を含まない場合、焼結中、金属の固相線温度を上回る温度で強固な顆粒間結合が形成されるであろう。従って、顆粒間結合を破壊するために機械的な力を（例えば粉砕機で）加えなければならない。しかしながら、そのような工程中に、顆粒のある部分はクラックして碎けるが別の部分は個々の顆粒エンティティに分離しない可能性が高い。後者の場合は、他の微細な顆粒又はより大きな径を有する顆粒から離れることが困難な最も微細な顆粒について顕著であることが多い。従って、そのような状況では真球度の度合が低下するであろう。焼結熱処理における阻害剤粉末の使用により、顆粒間焼結の広がり避けつつ粒子間焼結が可能となるであろう。従って、緻密でありなお且つ球状のサーメット又は超硬合金顆粒が、費用効率よく生産できる。

20

【 0 0 3 6 】

本開示による方法の1つの利点は、緻密な球状顆粒の粉末を、広範囲の粒度分布及び/又はかなりの量の小顆粒（ $< 30 \mu\text{m}$ ）で生産できることである。本開示による焼結阻害剤を使用しない場合、これらの緻密な小顆粒を互いに、或いはより大きな顆粒から、粉砕又はその他の方法で分離することが後で非常に困難となる。これにより、粉末中の微細かつ緻密な顆粒の量が低下することになる。焼結阻害剤粉末の使用による重要な利点の1つは、顆粒が、（固相線温度をはるかに超えた）高温で阻害剤粉末を含まずに焼結される場合であってもそのような高温に関連する欠点なしに焼結され得ることである。このような自由度は、炉のチャージ全体で炉に精密な温度制御能力がない場合に重要であり得るが、炉内の高いスループット率という目的においても重要であり得る。この場合、高スループット率とは、幾つかのバッチがその他と比べて高過熱となることが避けられない高い熱負荷に等しい、可能な限り高速の焼結サイクルを意味する。焼結阻害剤を使用しない場合、緻密な顆粒の達成と硬すぎる焼結ケーキの回避という相反する目標の間で調整を行うために、バッチの温度制御はごく正確でなくてはならず、 $+/-5$ の範囲内でなくてはならないであろう。

30

【 0 0 3 7 】

阻害剤粉末は、本開示に関する有利な効果を達成するように、粒径及び量において適合されねばならない。阻害剤粉末の平均粒径は、好ましくは、球状顆粒の平均粒径以下であるべきである。粉末の混合が球状顆粒の完全な分離に至らず、このことにより、顆粒間の焼結阻害という目的を達成しない可能性が高いからである。焼結工程中に球状顆粒を互いから分離するのに必要な阻害剤粉末の量は、適宜、当業者による最適化を要する。阻害剤粉末の量は、球状顆粒を分離するのに十分な量である必要があるが、炉の高いスループットを維持するためには、必要量よりも多くてはならない。

40

【 0 0 3 8 】

本開示の一実施態様で、緻密なサーメット又は超硬合金の球状顆粒の各々の内部の気孔率は $5 \text{ vol} \%$ よりも低くてよく、例えば $1 \text{ vol} \%$ 未満、例えば $0.5 \text{ vol} \%$ 未満である。グリーンボディの密度が高いことが有益であり得る用途においては気孔率が低いことが有利であるので、高いグリーンボディ密度の取得は、固体の非圧縮性顆粒の緻密なパ

50

ッキング配置への再分配能力（例えばTAP密度によって測定される）に依存する。そのような用途では、球状顆粒内部の気孔率が粒間の気孔率に加えられて全体としての気孔率となり、これにより最終的に生産される緻密体の収縮率となる。そのような用途の例は、結合剤噴射及びHIPによる3D印刷で構成される。

【0039】

本開示の一実施態様で、サーメット又は超硬合金粉末の焼結された緻密な球状顆粒の粒径が、1 - 500 μm の間、より典型的には5 - 200 μm の間に分布する。代替的に、焼結された緻密な球状の粒径は50 μm 未満、例えば30 μm であり得る。この粉末を、後で焼結してほぼ最大密度もしくは少なくとも閉鎖気孔率まで焼結されることを目的とするグリーンボディの3D印刷に使用する場合、球状顆粒の粒径は好ましくは、50 μm を下回り、例えば30 μm を下回る。しかし、そのような用途で更に重要なことは、10 μm を下回る粒径を有する部分が、全分布のうち10 wt %よりも多く、又はより好ましくは20 wt %よりも多くを構成することである。HIP用途では、球状顆粒の粒径の好ましい連続的な粒度分布が、約5 ~ 約500 μm 、例えば約10 ~ 約200 μm の範囲内にある。

10

【0040】

粒度分布が狭いことは、例えば、粉末のハンドリング、貯蔵、及び搬送中の偏析問題が少ないという利点があり得る。粒度分布が広いことは、高いグリーンボディ強度及び高いグリーンボディ密度に依存する用途において有利であり得る。例えばHIPにおいて、広い分布を有する粉末でカプセルが充填されると、粒度分布がより狭い粉末に比べてより高いパッキング密度が得られるであろう。一方、所与の用途で自由流動特性が主要な関心事項である場合には、狭い分布が好ましいことがある。

20

【0041】

本開示の一実施態様では、球状顆粒中の金属の固相線温度を上回る焼結温度で、炉室内において熱処理が実施される。焼結温度が固相線温度を上回ると、液相が形成される。冷却中、金属が再び固相へと冷却されると、球状顆粒は、阻害剤粉末によって接触を妨げられるので、阻害剤粉末によって分離された緻密な球状顆粒を形成するであろう。

【0042】

本開示の一実施態様で、炉室内での熱処理は、球状顆粒中の金属の固相線温度を約30 ~ 約100 の範囲、又は約30 ~ 100 上回る焼結温度で実施される。代替的に、焼結が、固相線温度を約100 よりも上回る、又は100 以上上回る焼結温度で、実施されてもよい。

30

【0043】

本開示の一実施態様で、阻害剤粉末は、酸化物、好ましくは酸化イットリウムを含む。酸化イットリウムは、顆粒と化学的に反応することなく1000 よりも高い温度で焼結に耐えられる酸化物である。

【0044】

本開示の一実施態様で、阻害剤粉末は、炭素、好ましくはグラファイトを含む。炭素を用いる利点は、その後、焼結された緻密な球状顆粒を阻害剤粉末から分離する工程において、阻害剤としての炭素が、物理的な分離、例えば空気分級又はふるい分け以外に熱化学的方法によって除去できることである。炭素の別の利点は、例えば、超硬合金顆粒の焼結が炭素を失わせる傾向があるが、炭素を阻害剤として用いてこれが補償されるであろうということである。しかしながら、炭素の主な利点は、炭素は既にサーメット及び超硬合金の化学構造の全体の一部であるので、炭素が焼結された緻密な球状顆粒にいかなる汚染物ももたらさないことである。

40

【0045】

焼結プロセスでは金属相の固相線温度が重要である。炭素が金属中に部分的に溶解しているので、金属に対する炭素の近位性は典型的に、金属の固相線温度に影響を与える。このことは、関連する金属の相として炭素を含む状態図を検討することによって詳細に分析できる。少なくとも完全飽和に到達するまで、炭素の分解によって固相線温度は低下する

50

。最適な焼結温度は、炭素によってもたらされるこの固相線温度の影響に基づいて選択され得る。実際、炭素に対する飽和は一般的に適用可能なルールであるので、固相線温度の正確な測定値がもたらされる。

【 0 0 4 6 】

本開示の一実施態様で、阻害剤粉末は、焼結された緻密な球状顆粒から、ふるい分け、空気分級、液体サイクロン、浮遊式及び/又は流動化などの物理的な方法を用いて分離される。

【 0 0 4 7 】

本開示の一実施態様で、炭素を含む阻害剤粉末は、焼結された緻密な球状顆粒から、高温のガス、好ましくは水素を含むガスを用いて、熱化学的方法を用いて分離される。

10

【 0 0 4 8 】

本開示の一実施態様で、熱化学的方法は、固定式の粉末床がロードされた連続式ベルト炉、回転式チューブ炉、又は流動床炉において実施される。

【 0 0 4 9 】

本開示は、本開示の方法により作製されたサーメット又は超合金の粉末にも関する。

【 0 0 5 0 】

本開示は、本開示の方法により作製された粉末の、3D印刷、好ましくは、閉孔焼結を目的とするグリーンボディの3D印刷における使用にも関する。閉孔は、周囲に対して開いている（即ち閉鎖していない）開孔に対し、気孔の大部分が材料によって囲まれることで閉鎖している気孔であるとされる。

20

【 0 0 5 1 】

本開示は、本開示の方法により作製された粉末のHIP用途における使用にも関する。

【 0 0 5 2 】

更に、本開示は、下記の工程を含むコンポーネント製造プロセスであって、

(a) 上記又は下記に定める粉末を提供する工程、

(b) 型を提供する工程、

(c) 型を粉末で充填する工程、

(d) 型から空気を排出する工程、

(e) 型を密封する工程、

(f) 上記又は下記に定める粉末が冶金結合するように、所定の温度、所定の圧力で、所定の期間、少なくとも1つの型に熱間等方圧加圧（HIP）を施す工程であって、固形物が形成される工程

30

を含み、

型がジルコニウム合金又はチタン合金製であることを特徴とする、

プロセスに関する。

【 0 0 5 3 】

本プロセスによれば、第1の工程で、上記又は下記に定める粉末が提供される。前記粉末は、1～500µmの範囲内、例えば10～200µmの連続的な粒度分布を有し得る。

【 0 0 5 4 】

第2の工程では密封可能な型が提供される。一実施態様によれば、二以上の型が提供されてもよい。しかしながら、本明細書において、用語「型」及び「カプセル」は置き換え可能に使用されており、用語「モールド」が用いられてもよい。型はジルコニウム合金又はチタン合金製であり、例えばシート又はチューブから製造されて溶接され得る。型は任意の形状を有していてもよい。型が最終的なコンポーネントの一部を定めていてもよい。

40

【 0 0 5 5 】

次の工程で、上記又は下記に定める粉末が、コンポーネントの形状を規定している型内に注入/充填される。その後型が、例えば溶接によって密封される。型の密封の前に、空気が型から排出される。空気は典型的に延性に悪影響を及ぼすアルゴンを含有するので、空気が除去（排気）される。排気は通常、減圧ポンプ（一又は複数）を用いて実施される

50

。

【0056】

充填、排気、その後密封された型は、前記粉末粒子が互いに冶金的に結合するように、且つ、粉末粒子間の空隙が閉鎖されて固形の緻密なボディが形成され、ひいては前記粉末の全体積の特定の収縮率が得られるように、通常は熱間等方圧加圧室と称される加熱可能な圧力室内で、所定の温度、所定の等方圧で、所定の期間、HIPに晒される。従って、得られたコンポーネントが緻密な構造を有する。

【0057】

加熱室は、500 barを上回る所定の圧力（等方圧）まで、ガス、例えばアルゴンガスで加圧される。等方圧は典型的に、約900～約1500 bar、例えば1000～1200 barである。

10

【0058】

加熱室は、前記粉末粒子を冶金結合させることにより粉末粒子間の空隙が閉鎖されるよう、所定の適切な温度に加熱され、これにより緻密な構造を有するコンポーネントが得られる。低温では拡散プロセスが低速となり、得られたコンポーネントは残留気孔を有し、前記粉末粒子間の冶金結合が弱くなるであろう。従って、所定の温度は900を上回る温度であり得、例えば900～約1350、例えば約1100～1350であり得る。型は、前記所定の圧力及び前記所定の温度で、所定の期間、加熱室内で保持される。HIP中に粉末粒子間で行われる拡散プロセスは時間に依存するので、長期間が好ましい。好ましくは、型が、約0.5～約3時間、例えば約1～約2時間、例えば約1時間、HIP処理されるべきである。

20

【0059】

上記又は下記に定めるプロセスにより得られたサーメット又は超硬合金コンポーネントは、良好な耐摩耗特性及び/又は高い剛性が要求される任意の製品で使用され得る。

【0060】

本開示を更に例示するために、下記の非限定的な実施例を用いて説明する。

【実施例】

【0061】

実施例1 酸化イットリウム阻害剤粉末

WC、Co、Cr、PEG、及びエタノールの粉末を含むスラリーから顆粒が形成された。WC及びCo粉末の平均粒径はそれぞれ、0.8 μmと1.3 μmであった。Niro噴霧乾燥機器でスラリーが噴霧乾燥された。形成された噴霧乾燥顆粒は63 μmネットでふるい分けされ、顆粒粉末のうち最小の部分のみが残った。

30

【0062】

この実施例で、最終的に形成されるべき超硬合金の材料は、10 wt%のCo、0.45 wt%のCr₃C₂、及び89.44 wt%のWCであり、これに粉末のスラリー中の相対的な組成を適応させた。噴霧乾燥した粒は、約2 wt%のPEGを含んでいた。

【0063】

50 wt%の球状顆粒粉末と、50 wt%の酸化イットリウム粉末という比率で、顆粒が酸化イットリウムと混合された。酸化イットリウム粉末は平均で約3 μmの粒径を有していた。

40

【0064】

球状顆粒と酸化イットリウムの混合物を、酸化イットリウムで被覆したグラファイトトレイ上に分布させた。トレイは、約2 cmの高さまで混合物で充填された。

【0065】

真空環境下で、1370及び1410の異なる2つの焼結温度が評価された。顆粒中の金属（Co及びCr）の液温は約1307である。

【0066】

約5 mbarの減圧状態下で、焼結が実施された。加熱サイクルは、水素フローにおける温度上昇を含み、300の一定温度で60分間保持し、結合剤をガス放出させた。そ

50

の後、温度を毎分500 上昇させた。到達した焼結温度（最大温度）で、温度は90分間一定に保たれた。その後、冷却工程が実施されることにより温度を室温まで低下させた。

【0067】

焼結後、焼結された球状顆粒が、2つの工程で酸化イットリウム粉末から分離された。まず焼結ケーキが10分間緩やかに乾式粉碎され、次いで、磁気分離工程で球状顆粒が酸化物の粉末から分離された。磁気分離工程で、球状の焼結顆粒は、超合金の磁気を利用して酸化イットリウムから分離された。粉末混合物がエタノール中に分散された。容器底部の近傍に強磁性体を配置することにより、超合金粉末が容器の底部に保持され得る一方、酸化イットリウムはエタノールと共にデカンテーションされ得た。デカンテーションは50回繰り返された。デカンテーション後、緻密な超合金の球状顆粒は50 の温度で炉内乾燥された。

10

【0068】

1410 で焼結した超合金粉末の焼結された緻密な球状顆粒の粒径は、 $d(0.1)$: $22.4 \mu\text{m}$ 、 $d(0.5)$: $32 \mu\text{m}$ 、及び $d(0.9)$: $46 \mu\text{m}$ であった。0.02 vol %よりも低い (< A02) 気孔率を示すスルーカット (through cuts) 球状顆粒が幾つか観察された。

【0069】

緻密な球状顆粒粉末の密度を測定する一方式は、タップした粉末の密度を調べることである。当該粉末で、完全理論密度 (full theoretical density) は 14.45 g/cm^3 である。1370 及び1410 で生産された粉末のタップ密度は、それぞれ、8.10及び7.92 g/cm^3 であった。タップ密度のわずかな差は、粒 (顆粒) 度分布の違いによるものである可能性が高い。

20

【0070】

実施例2 グラファイトの阻害剤粉末

WC、Co、Cr、PEG、及びエタノールの粉末を含むスラリーから顆粒が形成された。WC及びCo粉末の平均粒径はそれぞれ、 $0.8 \mu\text{m}$ 及び $1.3 \mu\text{m}$ (Fischer法) であった。Niro噴霧乾燥機器でスラリーが噴霧乾燥された。顆粒粉末の最小の部分のみを使用するため、形成された球状顆粒は、 $63 \mu\text{m}$ ネットでふるい分けされた。

【0071】

この実施例で、最終的に形成されるべき超合金の材料は、10 wt %のCo、0.45 wt %のCr₃C₂、及び89.44 wt %のWCであり、これに粉末のスラリー中の相対的な組成を適応させた。噴霧乾燥した球状顆粒は、約2 wt %のPEGを含んでいた。粒径は < $63 \mu\text{m}$ であった。

30

【0072】

75 wt %の粒粉末、及び25 wt %のグラファイト粉末という比率で、球状顆粒がグラファイトと混合された。グラファイト粉末は、約 $45 \mu\text{m}$ の最大粒径を有していた。グラファイト粒子の形状は典型的に、フレーク状であった。

【0073】

球状顆粒とグラファイトとの混合物をグラファイトトレイ上に分布させた。トレイは、少なくとも2 cmの高さまで、ある場合には5 ~ 10 cmまで充填された。

40

【0074】

1270、1290、1310、及び1350 の異なる4つの焼結温度が評価された (表1を参照)。この超合金の固相線温度は約1300 であるが、炭素で飽和すると約1250 まで低下する。

【0075】

加熱サイクルは、一定の水素フロー中に300 まで加熱することを含み、ここで温度が60分間一定に保持されて結合剤をガス放出させた。その後、減圧状態への減圧下、温度が毎時500 上昇された。到達した焼結温度 (最大温度) で、温度が90分間一定に保持された。その後、冷却工程が実施されることにより温度を室温まで低下させた。

50

【 0 0 7 6 】

焼結後、焼結された球状顆粒は、まず空気分級工程、次に脱炭工程という2つの工程でグラファイト粉末から分離された。

【 0 0 7 7 】

Hosokawa Alpine社製のラボ用空気分級機(ATP50)で、空気分級が実施された。機能を最適化するように空気分級機のパラメータを調整することで、グラファイト粉末の完全な分離が得られた。

【 0 0 7 8 】

その後、焼結された緻密な球状顆粒と阻害剤(グラファイト)との混合物から、最終的な余剰炭素を除去するために、水素ガス脱炭処理が実施された。混合物を耐熱容器内の深さ3mmの床に分布させ、マッフル炉内へチャージし、8時間、800℃で処理した。

10

【 0 0 7 9 】

最終的な緻密な球状の超硬合金粉末が走査型電子顕微鏡で観察された。幾つかの粒断面を図1で示す。グラファイトの阻害剤粉末を用いて1290℃以上の温度で熱処理された粒について、気孔率約0vol%のスルーカット顆粒が幾つか観察された。

【 0 0 8 0 】

緻密な球状顆粒の粉末の密度を測定する一方式は、タップされた粉末の密度を調べることである。当該粉末で、理論密度は14.45g/cm³である。10-50μmの粒度分布を有する、タップされた緻密粒粉末の密度は8.8g/cm³であった。上記の粉末1部と、50-200μmの粒度分布を有する同様の粉末4部との混合物は、9.7g/cm³のタップ密度を有していた。

20

【 0 0 8 1 】

表1

焼結温度 (°C)	阻害剤粉末	気孔率 (vol%)
1270	グラファイト	5%
1290	なし	10%
1290	グラファイト	0%
1310	なし	5%
1310	グラファイト	0%
1350	なし	0%
1350	グラファイト	0%

30

40

【 0 0 8 2 】

種々の例示的な実施態様を用いて本開示を説明したが、本開示は、本開示の例示的な実施態様に限定されるものではなく、様々な修正及び均等な構成も添付の特許請求の範囲内にカバーされることを意図していることが理解されるべきである。更に、本開示のいかなる形態及び実施態様も、記載もしくは説明もしくは示唆された任意の他の形態又は実施態様に、一般的な設計・選択事項として組み込まれ得ることに留意されたい。従って、本開示に添付の特許請求の範囲に示すようにのみ限定することが目的とされている。

【 0 0 8 3 】

実施例3 HIPプロセス

50

実施例 2 に記載の方法により製造された、約 10 - 200 μm の範囲内の粒度分布を有する粉末が、この場合、シンプルな底部のチューブの形態のジルコニウムグレード 702 製カプセル内に充填された。粉末のパッキング密度を最大化するためにタッピング操作下で充填が実施された (67 vol % に到達した)。

【0084】

チューブ上部に押圧固定リッドが固定され、チューブが溶接により密封された。チューブ内の雰囲気のマニホールドを通じて排気され、HIP における工業的操作に従って圧着 (crimp) され溶接された。

【0085】

チューブが HIP 炉内に置かれ、固相線温度よりもわずかに高い (例えば、特定の超硬合金グレードの固相線温度を 30 上回る) 最大温度に供された。1310 のピーク温度が 30 分間使用された。この期間、HIP 圧力は 150 MPa であった。

【0086】

HIP プロセスの実施後、2% の HF と 20% の HNO_3 との混合物を用いて、チューブ材料がピッキングにより除去された。

【0087】

結果は下記のとおりである。
 摩耗特性に優れる十分に緻密な材料が得られた。ASTM B611 摩耗試験が実施された。

物性			20
Com (%Co)	8.89		
Hc (k/Am)	16.84		
密度 (g/cm ³)	14.35		
気孔率	A02B00C00		
WC 粒径	~1 μm		
硬度 (Hv30)	1470		
質量損失 (g) *	0.2412		30

【0088】

当該微細構造は、わずかに変形した旧粉末 - 粒子を特徴とし、ここから Co リッチな結合剤相が部分的に絞り出され、残留する粉末の粒子間の空隙を充填していた。

【0089】

図 2 は、Zr カプセルと超硬合金コンポーネントとの間の境界の断面画像を示す (1 = Zr ; 2 = ZrC ; 3 = 旧 Zr リッチ Zr / Co 共晶領域 ; 4 = 亜炭化物相 ; 5 = 旧粒子 ; 6 = 絞り出された Co - 結合剤相)。図 2 に見られるように、バルク微細構造 (即ち、カプセル壁から 100 - 200 μm の距離内) には有害な相形成がないことが特徴である。超硬合金の薄い (約 100 μm) 表面領域のみが、結合剤相の亜炭化物形成及びカプセル金属 (Zr 合金) エンリッチの影響を大きく受けていることが見いだされた。Zr 金属に接触する ZrC 層の厚さは、わずかに約 10 μm であった。

10

20

30

40

【 図 1 】

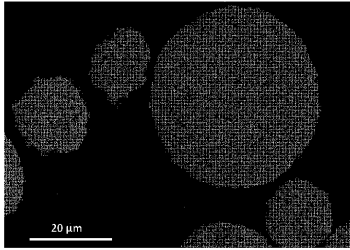


Fig. 1

【 図 2 】

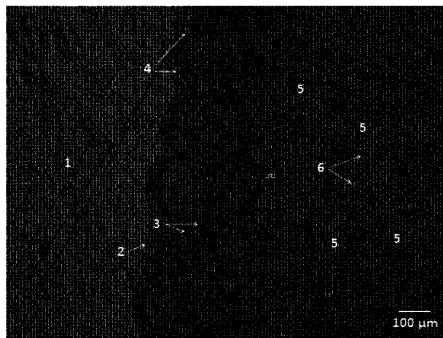


Fig 2

フロントページの続き

(72)発明者 エーケルンド, マグヌス
スウェーデン国 エス - 1 5 3 3 6 ヤーナ, ヨングスティーゲン 4

審査官 菅原 洋平

(56)参考文献 中国特許出願公開第1 8 2 7 2 6 4 (C N , A)
特開平 1 0 - 0 8 8 3 1 1 (J P , A)
特開平 0 2 - 1 1 1 8 6 2 (J P , A)
特開平 1 1 - 2 8 6 7 3 4 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B 2 2 F 1 / 0 0 - 9 / 3 0
C 2 2 C 1 / 0 4 - 1 / 0 5
C 2 2 C 2 6 / 0 0
C 2 2 C 2 9 / 0 0 - 2 9 / 1 8
C 2 2 C 3 2 / 0 0
C 2 2 C 3 3 / 0 2