

明 細 書

発明の名称：

粉末材料、付加製造用粉末材料、および粉末材料の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、たとえば付加製造用の粉末材料、付加製造用粉末材料、および粉末材料の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来から所定厚みに敷き詰めたWC基超硬合金粒子に電子ビームを照射して部分的に熔融後凝固させることによりWC基超硬合金の積層造形体（WC基超硬合金の焼結体）を形成するのに最適な積層造形用顆粒およびその製造方法に関する発明が知られている（下記特許文献1を参照）。

[0003] 特許文献1に記載された積層造形用顆粒は、WC基超硬合金用の原料粉末を造粒および焼結してなり、電子ビームを用いた積層造形に用いられ、平均粒径が60～130 μm であるとともに少なくとも150 μm アンダーであり、JIS Z 2502に準拠して測定した流動性が10～25 sec/50 gであることを特徴としている（同文献、請求項1等を参照）。

[0004] また、高硬度で、かつ、高温強度に優れ、製造時の変形を抑制できるWC系超硬合金およびその製造方法に関する発明が開示されている（下記特許文献2を参照）。

[0005] 特許文献2に記載されたWC系超硬合金は、炭化タングステン粒子がコバルトまたはコバルト合金の結合相で結合されてなる。このWC系超硬合金の硬さは、400～800HVである。さらに、このWC系超硬合金に占めるコバルトまたはコバルト合金の含有量は、35～50質量%である。また、このWC系超硬合金の断面組織における炭化タングステン粒子の平均粒径は、円相当径で0.4～1.0 μm である。また、このWC系超硬合金の断面組織におけるコバルトまたはコバルト合金の結合相に描くことのできる、炭化タングステン粒子が含まれない領域の最大内接円の直径は、5～30 μm

である（同文献、請求項1等を参照）。

- [0006] また、特許文献2に記載された製造方法は、前記したWC系超硬合金の製造方法である。この従来の製造方法は、積算値が50%のときの平均粒子径であるD50が1～50 μ mのコバルトまたはコバルト合金の原料粉末の表面に、D50が0.4～1.0 μ mの炭化タングステンの原料粉末を付着させた混合粉末を、固化処理することを特徴としている（同文献、請求項2等を参照）。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1：特開2016-172904号公報

特許文献2：特開2016-160500号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0008] 前記特許文献1に記載された積層造形用顆粒や、前記特許文献2の製造方法で用いられる混合粉末は、顆粒や粉末の粒子表面に凹凸が形成されている。そのため、これら従来の顆粒や混合粉末を、たとえば粉末床溶融結合(powder bed fusion)方式の付加製造(additive manufacturing)の材料として用いると、流動性が低いことにより材料が不均一に敷かれ、付加製造による造形物の形状の精度が低下するおそれがある。

- [0009] また、前記従来の顆粒や混合粉末は、粒子中のコバルト(Co)とWCとの結合力に課題がある。そのため、これら従来の顆粒や混合粉末を、前述の付加製造の材料として用いると、材料を敷くときに粒子が粉碎されるおそれがある。

- [0010] 本発明は、従来よりも流動性を向上させることができ、粒子の破砕強度を向上させることが可能な粉末材料、付加製造用粉末材料、および粉末材料の製造方法を提供する。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明の粉末材料は、樹枝状組織を有する粉末材料であって、前記樹枝状組織は、超硬合金組成またはサーメット組成を有することを特徴とする。

[0012] また、本発明の粉末材料は、超硬合金組成またはサーメット組成を有する粉末材料であって、最表面に炭素を 50 at % 以上含む膜を有することを特徴とする。

発明の効果

[0013] 本発明によれば、従来よりも流動性を向上させることができ、粒子の破砕強度を向上させることが可能な粉末材料、付加製造用粉末材料、および粉末材料の製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1A]本発明の実施形態1に係る粉末材料の粒子断面の拡大写真図。

[図1B]本発明の実施形態1に係る粉末材料の粒子断面の拡大写真図。

[図2A]本発明の実施形態2に係る粉末材料の粒子断面の拡大写真図。

[図2B]本発明の実施形態2に係る粉末材料の粒子断面の拡大写真図。

[図3]比較例1の粉末材料の拡大写真図。

[図4A]比較例1の粉末材料の粒子断面の拡大写真図。

[図4B]比較例1の粉末材料の粒子断面の拡大写真図。

[図5]粉末材料の製造工程の一部を説明する説明図。

[図6A]本発明の実施例3に係る粉末材料の拡大写真図。

[図6B]図6Aに示す粉末材料の第1形態の粒子の外観を示す拡大写真図。

[図6C]図6Aに示す粉末材料の第2形態の粒子の外観を示す拡大写真図。

[図6D]図6Aに示す粉末材料の第3形態の粒子の外観を示す拡大写真図。

[図7A]図6Bに示す第1形態の粒子の表面組織の一例を示す拡大写真図。

[図7B]図6Bに示す第1形態の粒子の表面組織の一例を示す拡大写真図。

[図8A]図6Bに示す第1形態の粒子の表面組織の他の例を示す拡大写真図。

[図8B]図6Bに示す第1形態の粒子の表面組織の他の例を示す拡大写真図。

[図9A]図6Cに示す第2形態の粒子の表面組織の一例を示す拡大写真図。

[図9B]図6Cに示す第2形態の粒子の表面組織の一例を示す拡大写真図。

[図10]図6Dに示す第3形態の粒子の表面組織の一例を示す拡大写真図。

[図11]実施例2の粉末材料の第1形態の粒子断面の一例を示す写真図。

[図12]実施例2の粉末材料の第2形態の粒子断面の一例を示す写真図。

[図13A]実施例2の粉末材料の第4形態の粒子断面の一例を示す写真図。

[図13B]実施例2の粉末材料の第4形態の粒子断面の一例を示す写真図。

[図14A]実施例2の粉末材料の第4形態に係る粉末材料のTEM像。

[図14B]図14Aに示す粉末材料の粒子の最外層の高分解能TEM像。

発明を実施するための形態

[0015] 以下、図面を参照して本発明の粉末材料、付加製造用粉末材料、および粉末材料の製造方法の実施形態を説明する。

[0016] (実施形態1)

図1Aおよび図1Bは、本発明の実施形態1に係る粉末材料の粒子断面の拡大写真図である。図1Aの写真図の拡大倍率は1000倍であり、図1Bの写真図の拡大倍率は5000倍である。なお、粉末材料の粒子断面は、たとえば粉末材料を埋め込んだ樹脂を研磨することによって、樹脂の表面に粒子の断面を露出させて観察することができる。

[0017] 本実施形態の粉末材料は、樹枝状組織1を有している。粉末とは、一般に粒子が集合したものであるが、ここでは粉末を構成する粒子を意味する場合がある。すなわち、本実施形態の粉末材料は、樹枝状組織1を有する粒子を含んでいる。この樹枝状組織1は、たとえば、複数の枝に分かれた樹枝状の結晶、すなわち樹枝状晶（デンドライト）である。図1Aおよび図1Bに示す例において、粒子断面の明度の高い明色部分が、樹枝状組織1である。この樹枝状組織1は、超合金組成またはサーメット組成を有している。

[0018] 本実施形態の粉末材料は、たとえば、超合金組成またはサーメット組成を有する樹枝状組織から構成されている。ここで本実施形態における超合金組成とは、Wと炭素とを含み、残部がFe、Ni、Co、Crから少なくとも一種選択された構成のことを示す。また、サーメット組成とは、4族遷移金属、5族遷移金属、Wを除く6族遷移金属、AlおよびSiの少なくとも

も一種と、酸素、炭素、および窒素の少なくとも一種とを含み、残部がFe、Ni、Co、およびCrから選択された少なくとも一種の構成のことを示す。好ましい粉末材料の組成は、W、Ti、Siから少なくとも一種を含む。粉末材料に添加される材料の組成は、金属元素単体の場合や、炭化物などの化合物の形態があり、粉末材料の材料組成を調整するために添加される。なお、粉末材料に添加される材料は、特に限定されない。

[0019] 粉末材料の樹枝状組織1は、たとえば、4族遷移金属、5族遷移金属、および6族遷移金属から選択される少なくとも一種を、少なくとも5at%以上含有する。4族遷移金属、5族遷移金属、および6族遷移金属の含有率の上限は特に限定しないが、たとえば60at%以下と設定することができる。粉末材料の組成は、たとえば、X線光電子分光法(XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy)を用いた測定装置によって測定することができる。

[0020] 本実施形態の粉末材料は、たとえば粒子径(粒子径の分布範囲)が10 μ m以上200 μ m以下であり、JIS Z 2502に準拠した流動性が25sec/50g以下である。このような粒径の範囲から、適当な平均粒径になるように、粉末材料をふるいにかけることができる。粉末材料の粒子径や、粒子径の範囲は、たとえば、レーザ回析/散乱式粒子径分布測定装置によって測定することができる。JIS Z 2502に準拠した試験では、50gの粉末が漏斗を通過する時間を測定して、粉末材料の流動性を評価する。

[0021] また、粉末材料の粒子径は、たとえば30 μ m以上であることが好ましく、45 μ m以上であることがより好ましい。また、粉末材料の粒子径の上限は、たとえば130 μ mであることがより好ましい。

[0022] 本実施形態の粉末材料は、たとえば付加製造用粉末材料として用いることができる。換言すると、本実施形態の付加製造用粉末材料は、前述の粉末材料を含む。具体的には、付加製造用粉末材料の中に本実施形態の粉末材料が、たとえば、全体の30vol%以上、より好ましくは40vol%以上含まれていれば、積層造形時に有利な効果を奏することができる。付加製造は、材料を付着することによって物体を三次元形状の数値表現から作成するブ

ロセスであり、多くの場合、層の上に層を積むことによって実現され、除去的な製造方法とは対照的なものである（ASTM F2792-12a）。付加製造は、材料を仕上げ加工の少ない最終形状に近い形状に加工するニアネットシェイプ加工の一種である。

[0023] 本実施形態の付加製造用粉末材料は、たとえば、粉末床溶融結合方式の付加製造用の材料として用いることができる。粉末床溶融結合方式は、材料の粉末を敷いたある領域を熱エネルギーによって選択的に溶融結合させる方式であり、代表的な例としてレーザ焼結法、選択的レーザ溶融法、電子ビーム溶融法が挙げられる。

[0024] 図5は、粉末材料の製造方法の一部の工程を説明する説明図である。本実施形態の粉末材料は、たとえば、以下の各工程を含む製造方法によって製造することができる。まず、原料準備工程S1において、原料として、たとえば、セラミックスの微粒子と、金属または合金の微粒子と、添加材料とを、製造する粉末材料の組成に応じて準備する。

[0025] ここで、上述したセラミックスの微粒子は、4、5、6族遷移金属、Si、Alの少なくとも一種の酸化物、炭化物、窒化物、酸炭化物、酸窒化物、炭窒化物、酸炭窒化物から選択される。好ましいセラミックスの微粒子は、タングステンカーバイド（WC）、チタンカーバイド（TiC）、シリコンカーバイド（SiC）、バナジウムカーバイド（VC）、アルミナ（Al₂O₃）、チタニア（TiO₂）、ジルコニア（ZrO₂）、シリコンナイトライド（Si₃N₄）、アルミナイトライド（AlN）の少なくとも一種から選択される。セラミックスの微粒子の粒径は、たとえば、積算値が50%のときの平均粒子径であるD50が5μm以下であり、好ましくは0.1μm以上1.0μm以下である。また、好ましい金属または合金の微粒子は、Fe、Ni、CoおよびCrの少なくとも1種から選択される。金属または合金の微粒子の粒径は、たとえば、前記D50が1.0μm以上50.0μm以下であり、添加材料の粒径は、たとえば、前記D50が0.1μm以上1.0μm以下である。添加材料は、たとえば、Be、B、Mg、Al、Si、Ti

、Mn、Cu、Znなどである。

[0026] 次に、原料混合工程S2において、原料準備工程S1で準備した原料をパラフィンなどのワックスと湿式混合する。次に、造粒工程S3において、原料混合工程で混合した原料とワックスの混合物をスプレードライヤーによって噴霧および乾燥させ、混合物粒子を造粒する。

[0027] 次に、焼成工程S4において、造粒工程S3で造粒した混合物の粉末10を乾燥炉に投入し、脱脂した後に、1000℃以上の焼成温度で焼成する。この脱脂温度は、400℃以上600℃以下であることが好ましい。脱脂温度は、使用するワックスの除去が可能な温度であり、焼成温度は、混合物の粉末粒子を固化するための温度である。

[0028] 焼成工程S4における脱脂温度および焼成温度は、原料の組合せに応じて適切な条件を選択する。焼成工程S4において混合物の粉末10を脱脂処理することで、付加製造時の欠陥の発生を防止できる。なお、脱脂された混合物の粉末10は、そのままでは、付加製造に用いることはできない。その理由は、粉末10の供給時に粉末粒子が破砕されるためである。そのため、焼成工程S4では、脱脂温度まで昇温した後に、焼成温度まで昇温して混合物の粉末粒子を固化するとともに、焼成工程S4後にさらに図示を省略する高温処理工程を実施する。

[0029] 高温処理工程では、焼成工程S4で固化された混合物の粉末10を、プラズマなどの高温領域に通過させる熱プラズマ液滴精錬（PDR：thermal plasma-droplet-refining）によって高温処理し、粉末粒子の全体または一部を瞬時に溶融させて凝固させる。

[0030] 以上の工程により、樹枝状組織1を有する本実施形態の粉末材料が製造される。このように、焼成工程S4を経てワックスが除去されて固化された混合物の粉末10を、瞬間的に加熱して溶融および凝固させることで、表面張力によって粉末材料の粒子形状が真球に近い球状になり、粒子表面が滑らかになる。

[0031] なお、樹枝状組織1を有する本実施形態の粉末材料を製造するには、高温

処理工程において、たとえば10kW以上40kW以下の高い出力で混合物の粉末を溶融させる条件で、PDRを行うことが好ましい。PDRにおける投入電力の下限は、15kWであることが好ましい。より好ましくは、高温処理工程におけるPDRの出力を25kW以上35kW以下にすることができる。

[0032] 以下、本実施形態の粉末材料および付加製造用粉末材料の作用について説明する。

[0033] 本実施形態の粉末材料は、前述のように、樹枝状組織1を有している。そして、粉末材料の樹枝状組織1は、超硬合金組成またはサーメット組成を有している。このような樹枝状組織1を有する粉末材料は、従来の粉末材料と比較して粒子表面の凹凸が少なく、滑らかな粒子表面を有し、より真球に近い球状の粒子形状を有している。そのため、本実施形態の粉末材料、または、この粉末材料を含む本実施形態の付加製造用粉末材料を、たとえば粉末床溶融結合方式の付加製造に用いた場合、従来の粉末材料よりも高い流動性が得られ、より均一に粉末材料を敷くことができる。

[0034] さらに、樹枝状組織1を有する本実施形態の粉末材料およびそれを含む付加製造用粉末材料は、粉末粒子の内部が比較的に均一な組成となっている。そのため、付加製造による造形物の製造時に粉末材料を均一に溶融させることができ、粉末材料の溶融によって形成される溶融池の大きさの変動を抑制し、溶融池の安定形成を可能にする。その結果、付加製造によって製造される造形物の形状精度の向上および表面の平滑化が可能になる。したがって、本実施形態の粉末材料および付加製造用粉末材料は、付加製造により造形物を高精度に製造することを可能にするという優れた効果を有する。

[0035] 一方、樹枝状組織1を有しない従来の材料粉末は、本実施形態の粉末材料と比較して、粒子表面により大きな凹凸が形成されている。そのため、従来の材料粉末を、たとえば粉末床溶融結合方式の付加製造の材料として用いると、粒子表面に凹凸によって材料粉末が不均一に敷かれ、付加製造による造形物の形状の精度が低下するおそれがある。

[0036] また、WCとC_oの2相からなる従来の材料粉末を粉末床溶融結合方式の付加製造の材料として用いた場合、材料粉末が溶融して溶融池を形成する過程で、融点の異なる材料粉末が溶け合い、その後、比較的均一な組成の樹枝状組織を有する造形物が形成されることになる。この工程が極めて短時間の入熱と放熱によって生じるため、付加製造による造形物の微小な領域で組成にムラができ、これが材料粉末の溶融によって形成される溶融池の大きさを不均一にして、溶融池の安定形成を妨げる。その結果、付加製造によって製造される造形物の形状精度の低下や表面の凹凸が問題になる。

[0037] また、従来の材料粉末は、粒子中のC_oとWCとの結合力に課題がある。そのため、従来の材料粉末を、前述の粉末床溶融結合方式の付加製造の材料として用いると、材料粉末を敷くときに材料粉末の粒子が粉碎されるおそれがある。また、従来の材料粉末を付加製造後の造形物のブラスト処理に用いると粒子が粉碎されるおそれがある。このように、材料粉末の粒子が粉碎されると、微粒子の飛散が問題になる。

[0038] これに対し、本実施形態の粉末材料は、樹枝状組織1を有することで、従来の材料粉末と比較して粒子の強度が向上する。より詳細には、粉末材料の樹枝状組織1は、たとえば、PDRなどの高温かつ瞬間的な溶融凝固プロセスを経て形成される。このプロセスにより、粉末材料の粒子全体あるいは粒子の一部が溶融凝固して、上述のような粒子形状の球状化および粒子表面の平滑化に加え、粒子の破砕強度が向上する。したがって、本実施形態によれば、従来よりも流動性を向上させることができ、粒子の破砕強度を向上させることが可能な粉末材料および付加製造用粉末材料を提供することができる。

[0039] また、本実施形態の粉末材料は、超硬合金組成またはサーメット組成を有している。そのため、たとえば粉末床溶融結合方式の付加製造に使用することによって、セラミックスと金属の材料からなる金型などの造形物を、より容易に製造することが可能になる。

[0040] より具体的には、従来、たとえば超硬合金やサーメット (cermet) などの

材料組成を有する金型などの造形物は、セラミックスと金属の材料粉末を焼結することによって製造されていた。しかし、超硬合金やサーメット組成を有する本実施形態の粉末材料を含む付加製造用粉末材料を付加製造に用いることで、超硬合金やサーメットなどの材料組成を有する造形物の製造を、より容易にして、形状の自由度を向上させることができる。なお、サーメットは、金属の炭化物や窒化物など硬質化合物の粉末を金属の結合材と混合させた材料である。

[0041] また、本実施形態の粉末材料の超硬合金組成またはサーメット組成は、W、Ti、およびSiの少なくとも一種と炭素とを含み、残部がFe、Cr、Ni、およびCoから選択される少なくとも一種から構成されていることが好ましい。これにより、これらの超硬合金組成またはサーメット組成を有する材料からなる金型などの造形物を、前述のように、従来よりも容易に製造することが可能になる。

[0042] また、本実施形態の粉末材料の超硬合金組成またはサーメット組成は、4族遷移金属、5族遷移金属、6族遷移金属、およびSi、Alの少なくとも一種と、酸素、炭素、および窒素の少なくとも一種を少なくとも5at%以上含有することが好ましい。これにより、超硬合金組成またはサーメット組成を有し、これらセラミックスの構成元素を少なくとも5at%以上含有する混合組成を有する材料からなる金型などの造形物を、前述のように、従来よりも容易に製造することが可能になる。

[0043] また、本実施形態の粉末材料は、粒子径が $10\mu\text{m}$ 以上 $200\mu\text{m}$ 以下であり、JIS Z 2502に準拠した流動性が $25\text{sec}/50\text{g}$ 以下である。本実施形態の粉末材料は、このような特性を有することにより、特に粉末床熔融結合方式の付加製造用の材料として適している。粉末材料の粒子径が、たとえば $45\mu\text{m}$ 以上であれば、電子ビーム熔融法による粉末床熔融結合方式の付加製造に粉末材料を用いても、電子ビームの照射のエネルギーで弾き飛ばされてしまうのを防止できる。また、粉末材料の粒子径を、たとえば $45\mu\text{m}$ 以上 $130\mu\text{m}$ 以下にすることで、電子ビーム熔融法による粉末

床熔融結合方式の付加製造に適した粉末材料にすることができる。

[0044] また、粉末材料の粒子径を、たとえば $10\ \mu\text{m}$ 以上 $130\ \mu\text{m}$ 以下にすることで、レーザ焼結法や選択的レーザ熔融法など、レーザビームを熱源とする粉末床熔融結合方式の付加製造用に適した粉末材料にすることができる。さらに、粉末材料の粒子径を、たとえば $30\ \mu\text{m}$ 以上 $200\ \mu\text{m}$ 以下にすることで、指向性エネルギー堆積方式の付加製造に適した粉末材料にすることができる。

[0045] 以上説明したように、本実施形態によれば、従来よりも流動性を向上させることができ、粒子の破碎強度を向上させることが可能な粉末材料、付加製造用粉末材料、および粉末材料の製造方法を提供することができる。

[0046] (実施形態2)

図2Aおよび図2Bは、本発明の実施形態2に係る粉末材料の粒子断面の拡大写真図である。図2Aの写真図の拡大倍率は、 1000 倍であり、図2Bの写真図の拡大倍率は約 5000 倍である。

[0047] 本実施形態の粉末材料は、樹枝状組織1と、セラミックス組成からなるセラミックス粒子2を含む点で、前述の実施形態1において説明した粉末材料と異なっている。なお、本実施形態の粉末材料の製造方法は、入熱条件を除いて、前述の実施形態1の粉末材料の製造方法と同様である。傾向として、PDRの投入電力を小さくすると本実施形態の粉末材料が製造されやすくなる。本実施形態の粉末材料のその他の点は、前述の実施形態1において説明した粉末材料と同様であるので、同様の点については、適宜、説明を省略する。

[0048] 本実施形態の粉末材料は、前述の実施形態1において説明した粉末材料と同様に、樹枝状組織1を有し、この樹枝状組織1は、超硬合金組成またはサーメット組成を有している。セラミックス粒子2の形状は、図2Aおよび図2Bに示すように、様々な形状の多角形である。より詳細には、三角形、四角形、およびこれらを組み合わせた形状など、多彩な形状の多角形のセラミックス粒子2が樹枝状組織1に含まれている。なお、セラミックス粒子2の

組成は、前述の原料準備工程で準備したセラミックの微粒子の組成が主体になっている。また、樹枝状組織 1 の超合金組成またはサーメット組成は、セラミックスの構成元素を少なくとも 5 a t % 以上含有している。

[0049] 本実施形態の粉末材料によれば、実施形態 1 において説明した粉末材料と同様に、従来よりも流動性を向上させることができ、粒子の破碎強度を向上させることが可能な粉末材料および付加製造用粉末材料を提供することができる。

[0050] (実施形態 4)

図 1 4 A は、本発明の実施形態 4 に係る粉末材料の粒子の断面透過電子顕微鏡 (T E M : Transmission Electron Microscope) 像である。図 1 4 B は、図 1 4 A に示す粒子の最外層の高分解能 T E M 像である。図 1 4 A の写真図の拡大倍率は、3 0 0 0 倍であり、図 1 4 B の写真図の拡大倍率は、7 0 0 0 0 0 倍である。

[0051] なお、図 1 4 A および図 1 4 B において、図の上側が粒子の表面側であり、図の下側が粒子の中心側である。図 1 4 A および図 1 4 B に示す粒子の試料は、粒子表面にカーボン保護膜を形成し、G a イオンビームを用いたスパッタリング加工によって 1 0 0 n m 程度まで薄片化することによって作製することができる。

[0052] 本実施形態の粉末材料は、図 1 4 A に示すように、超合金組成またはサーメット組成を有し、最表面に炭素を 5 0 a t % 以上含む膜である最外層 3 を有している。最外層に含まれる炭素は 6 0 a t % 以上であることが好ましく、7 0 a t % 以上であることがより好ましい。粉末表面の保護膜や最外層 3 の組成は、たとえば、エネルギー分散型 X 線分析 (E D X : Energy Dispersive X-ray spectroscopy) により測定することができる。なお、本実施形態の粉末材料の製造方法は、前述の実施形態 1 の粉末材料の製造方法と同様である。本実施形態の粉末材料のその他の点は、前述の実施形態 1 において説明した粉末材料と同様であるので、同様の点については、適宜、説明を省略する。

- [0053] 本実施形態の粉末材料において、粒子最表面に形成された最外層3は、炭素を50at%以上含む膜であり、炭素を主体とする膜である。なお、炭素を主体とする粒子表面の膜である最外層3は、炭素が50at%以上の範囲内で、所望の特性に合わせて、適宜、炭素量を変更することができる。たとえば、転がり特性等の粉末性状を、より向上させたい場合は、炭素を60at%以上含むことが好ましく、70at%以上含むことがより好ましく、80at%以上含むことが更に好ましく、90at%以上含むことが特に好ましい。また、最外層3は、たとえば、おおむね100at%が炭素によって構成されることが最も好ましい。
- [0054] 図14Bに示すように、炭素を50at%以上含む膜である最外層3は、たとえば、表面の接線方向に沿う層状の結晶構造を有する。この場合、粉末材料は、前記膜に覆われた樹枝状組織1を有してもよく、前記超硬合金組成または前記サーメット組成は、たとえば、4族遷移金属、5族遷移金属、6族遷移金属、Si、およびAlの少なくとも一種と、炭素とを少なくとも5at%以上含有する。なお、前記超硬合金組成または前記サーメット組成は、たとえば、酸素または窒素を少なくとも5at%以上含有してもよく、WC粒子がCoまたはCo合金の結合層で結合された組成であってもよい。
- [0055] 前述のように、本実施形態の粉末材料は、超硬合金組成またはサーメット組成を有する粉末材料であって、最表面に炭素を50at%以上含む膜である最外層3を有している。この最外層3の表面は平滑であることから、最外層3を有しない場合と比較して、粒子の最表面の摩擦係数を低下させることができる。また、粉末材料が最外層3を有しない場合と比較して、粉末材料の粒子の破砕強度を向上させることができる。したがって、本実施形態によれば、粉末材料が最外層3を有する場合にも、従来よりも流動性を向上させることができ、粒子の破砕強度を向上させることが可能な粉末材料および付加製造用粉末材料を提供することができる。なお、最外層3の厚みは特に限定しないが、上述した炭素膜の効果を安定して発揮させるため、20nm～5000nmと規定することもできる。また最外層3を有する粉末材料は、

付加製造用粉末材料全体の50vol%以上、より好ましくは60vol%以上、さらに好ましくは70vol%以上、特に好ましくは80vol%以上含まれていれば、上述した炭素膜の効果を奏することができる。

[0056] また、本実施形態の粉末材料において、最表面に炭素を50at%以上含む膜である最外層3が、表面の接線方向に沿う層状の結晶構造を有する場合、粒子の最表面の摩擦係数をより低下させ、粉末材料の流動性をより向上させることができる。これは、炭素を50at%以上含む膜である最外層3は、最外層3を構成する各層の面内では炭素同士が比較的強い共有結合で結合されているが、層間の結合力が比較的弱く、層間で劈開するためであると考えられる。

[0057] さらに、本実施形態の粉末材料において、炭素を50at%以上含む膜である最外層3に覆われた樹枝状組織1を有する場合には、前述のように、従来の材料粉末と比較して、より高い流動性とより高い粒子の強度を実現することができる。

[0058] また、粉末材料が最外層3を有する場合においても、樹枝状組織は、前述のように、超硬合金組成またはサーメット組成を有していてもよく、超硬合金組成またはサーメット組成は、4族遷移金属、5族遷移金属、6族遷移金属、Si、およびAlの少なくとも一種と、炭素とを少なくとも5at%以上含有してもよい。また、超硬合金組成またはサーメット組成は、酸素または窒素を少なくとも5at%以上含有してもよく、WC粒子がCoまたはCr合金の結合層で結合された組成であってもよい。これにより、これらの組成を有する材料からなる金型などの造形物を、従来よりも容易に製造することが可能になる。

[0059] 以上、図面を用いて本発明の実施の形態を詳述してきたが、具体的な構成はこの実施形態に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲における設計変更等があっても、それらは本発明に含まれるものである。以下、本発明の粉末材料の実施例と、その比較対象としての比較例について説明する。

[0060] [実施例および比較例]

前述の実施形態において説明した製造方法を用いて、実施例1から実施例3の粉末材料を製造した。具体的には、まず原料として、平均粒径D50が $0.4\mu\text{m}$ 以上 $1.0\mu\text{m}$ 以下のWCの微粒子と、CoにCrを添加した平均粒径D50が $5\mu\text{m}$ 以上 $30\mu\text{m}$ のCo合金の微粒子を準備した。次に、原料混合工程において、原料準備工程で準備した原料にワックスとして2.0mass%のパラフィン系化合物のn-テトラデカンを加え、アトライタによって混合した。

[0061] 次に、造粒工程において、原料混合工程で混合した原料とワックスの混合物をスプレードライヤーによって噴霧および乾燥させ、混合物粒子を造粒した。造粒された混合物粒子の粉末の組成を、XPS測定装置によって測定したところ、Coが41mass%、Crが3.4mass%、残部がWCの組成であった。

[0062] 次に、焼成工程において、造粒工程で造粒した混合物粒子の粉末を、乾燥炉に投入して 500°C の脱脂温度で脱脂した後に、 1040°C の焼成温度で焼成し、粉末粒子の結合力を向上させるために、さらに 1260°C の焼成温度で焼成した。次に、高温処理工程において焼成工程で焼成された混合物の粉末粒子を、PDRにより瞬間的に溶融および凝固させ、本発明に係る実施例1から実施例3の粉末材料を製造した。

[0063] なお、実施例1の粉末材料は、高温処理工程におけるPDRの投入電力を15kWとし、投入粉末量100g、処理時間37分、プラズマガスAr： $76\text{L}/\text{min}$ 、 H_2 ： $3\text{L}/\text{min}$ 、キャリアガスAr： $4\text{L}/\text{min}$ 、処理圧力： 0.02MPa の条件で製造した。また、実施例2の粉末材料は、高温処理工程におけるPDRの投入電力を18kWとして製造した。また、実施例3の粉末材料は、高温処理工程におけるPDRの投入電力を25kWとして製造した。また、焼成工程後で高温処理工程前の混合物粒子の粉末を、実施例1から実施例3の粉末材料の比較対象としての比較例1の粉末材料とした。

[0064] 次に、比較例 1 の粉末材料と、実施例 1 から実施例 3 の粉末材料について、それぞれ、J I S Z 2 5 0 2 に準拠した流動性の評価を行った。以下の表 1 に、比較例 1 の粉末材料と、実施例 1 から実施例 3 の粉末材料の流動性の評価結果を示す。

[0065] [表1]

	流動性 [sec/50g]
比較例 1	27.59
実施例 1	11.99
実施例 2	11.33
実施例 3	10.07

[0066] 表 1 に示すように、比較例 1 の粉末材料は、流動性が 2 5 [s e c / 5 0 g] を超え、粉末床溶融結合方式の付加製造に適さない値であった。これに対し、本発明に係る実施例 1 から 3 の粉末材料の流動性は、2 5 [s e c / 5 0 g] 以下であり、具体的には 1 0 [s e c / 5 0 g] 以上 1 2 [s e c / 5 0 g] 以下の範囲であり、粉末床溶融結合方式の付加製造に適した値であった。

[0067] 図 3 は、比較例 1 の粉末材料 9 0 0 の拡大写真であり、拡大倍率は 5 0 0 倍である。比較例 1 の粉末材料 9 0 0 は、粒子表面に比較的に大きい凹凸が形成され、比較的に真球度が低い歪な粒子形状を有し、粒子表面の平滑性も比較的に低かった。このような粉末粒子の状態によって、比較例 1 の粉末材料 9 0 0 の流動性が粉末床溶融結合方式の付加製造に適さない値になったと考えられる。

[0068] 次に、比較例 1 の粉末材料を埋め込んだ樹脂を研磨して粒子断面を露出させ、断面組織を電子顕微鏡によって観察した。図 4 A および図 4 B は、比較例 1 の粉末材料 9 0 0 の粒子断面の写真図であり、拡大倍率はそれぞれ 8 0 0 倍および 5 0 0 0 倍である。比較例 1 の粉末材料は、断面組織において、原料に由来するセラミックスの微粒子 c と金属の微粒子 m を有していたが、

樹枝状組織 1 を有していなかった。

[0069] また、実施例 1 から実施例 3 の粉末材料を電子顕微鏡によって観察したところ、以下に説明する 3 種の異なる形態の粒子を含んでいた。

[0070] 図 6 A は、実施例 3 の粉末材料 3 0 0 の拡大写真図であり、拡大倍率は 1 0 0 倍である。図 6 B は、実施例 3 の粉末材料 3 0 0 に含まれる第 1 形態の粒子 3 0 1 の外観を示す拡大写真図であり、拡大倍率は 1 0 0 0 倍である。図 6 C は、実施例 3 の粉末材料 3 0 0 に含まれる第 2 形態の粒子 3 0 2 の外観を示す拡大写真図であり、拡大倍率は 1 0 0 0 倍である。図 6 D は、実施例 3 の粉末材料 3 0 0 に含まれる第 3 形態の粒子 3 0 3 の外観を示す拡大写真図であり、拡大倍率は 5 0 0 倍である。

[0071] 図 6 A に示す実施例 3 の粉末材料 3 0 0 は、図 6 B に示す第 1 形態の粒子 3 0 1 と、図 6 C に示す第 2 形態の粒子 3 0 2 と、図 6 D に示す第 3 形態の粒子 3 0 3 の 3 種の異なる形態の粒子を含んでいた。

[0072] 図 7 A および図 7 B は、図 6 B に示す第 1 形態の粒子 3 0 1 の表面組織の一例を示す拡大写真図である。図 7 A の拡大倍率は 2 0 0 0 倍であり、図 7 B の写真図の拡大倍率は 5 0 0 0 倍である。第 1 形態の粒子 3 0 1 は樹枝状組織 1 を有している。この樹枝状組織 1 は、超硬合金組成またはサーメット組成を有しているが、セラミックス組成からなるセラミックス粒子 2 を有していない。図示の例において、第 1 形態の粒子 3 0 1 は、樹枝状組織 1 を有しているだけでなく、樹枝状組織 1 を覆う最外層 3 を有している。

[0073] 最外層 3 は、たとえばセラミックスの溶融および凝固によって形成されたガラス質の膜であると考えられる。最外層 3 は、表面に不規則な網目状のパターンを形成する線状部 4 を有している。線状部 4 は、最外層 3 の表面に不規則な多角形のネットワークを形成し、最外層 3 の表面に皺を形成するように最外層 3 の表面の他の部分よりも盛り上がっている。

[0074] 図 8 A および図 8 B は、図 6 B に示す第 1 形態の粒子 3 0 1 の表面組織の他の例を示す拡大写真図である。図 8 A の拡大倍率は 2 0 0 0 倍であり、図 8 B の写真図の拡大倍率は 5 0 0 0 倍である。図示の例において、第 1 形態

の粒子301は、樹枝状組織1を有しているだけでなく、微小な粒子状組織5と、これら粒子状組織5および樹枝状組織1を覆う最外層3とを有している。

[0075] 微小な粒子状組織5は、個々の組織が不規則な多角形の形状を有するだけでなく、複数の粒子状組織5が不規則な多角形の網目状のパターンを形成して結晶粒界を模るよう並んでいる。この粒子状組織5は、たとえばセラミックス粒子の核が成長したものと考えられる。この例においても、第1形態の粒子301は、図7Aおよび図7Bに示す例と同様の最外層3および線状部4を有している。

[0076] 図6Cに示す第2形態の粒子302は、樹枝状組織1を有している。この樹枝状組織1は、超硬合金組成またはサーメット組成を有し、さらにセラミックス組成からなるセラミックス粒子2を有している。このセラミックス粒子2は、多角形の形状を有している。

[0077] 図9Aおよび図9Bは、図6Cに示す第2形態の粒子302の表面組織の一例を示す拡大写真図であり、それぞれの拡大倍率は5000倍である。第2形態の粒子302の表面組織は、樹枝状組織1中にセラミックス粒子2であるWC粒子を有している。第2形態の粒子302にも、ほぼすべての粉末表面に膜のようなものが観察された。

[0078] 図6Dに示す第3形態の粒子303は、金属中に微細なセラミックス粒子2が分散した組織形態を有していた。図10は、図6Dに示す第3形態の粒子303の表面組織の一例を示す拡大写真図であり、拡大倍率は5000倍である。図示の例において、第3形態の粒子303の表面組織は、表面に分散した微細なセラミックス粒子2であるWC粒子と、基地に生成された粒界生成物6とを有している。

[0079] 次に、前述の実施例2の粉末材料の組成を、XPS測定装置によって測定した。より具体的には、まず、実施例2の粉末材料を埋め込んだ樹脂を研磨して、粉末材料の粒子断面を露出させた。

[0080] 図11は、実施例2の粉末材料に含まれる前述の第1形態の粒子の断面の

一例を示す写真図であり、拡大倍率は10000倍である。図示の例において、粉末材料は、樹枝状組織1を有し、樹枝状晶の界面および間隙に二次電子像（SEI）において明度が低い暗色の相が存在していた。図中の第1測定点P1、第2測定点P2、第3測定点P3における組成分析結果を、以下の表2に示す。

[0081] [表2]

測定点	W [at%]	Co [at%]	O [at%]	C [at%]	Cr [at%]
P1	24.1	45.5	0.1	27.1	3.1
P2	12.1	58.7	0.2	25.9	3.0
P3	15.8	59.7	0.2	20.7	3.4

[0082] 第1測定点P1の樹枝状組織1は、C_o-C-W-C_rからなる組織であり、第2測定点P2および第3測定点P3の樹枝状晶の界面および間隙は、WとCが減少し、C_oが増加している。第1測定点P1から第3測定点P3まで、すなわち、樹枝状組織1、樹枝状晶の界面および間隙のいずれにおいても、セラミックス成分元素であるWおよびCが10[at%]以上含まれている。すなわち、樹枝状組織1の化学組成は、セラミックス成分と金属成分が混合した組成となっている。

[0083] 図12は、実施例2の粉末材料に含まれる前述の第2形態の粒子の断面の一例を示す写真図であり、拡大倍率は10000倍である。図示の例において、粉末材料は、樹枝状組織1を有し、樹枝状組織1中にセラミックス粒子2であるWC粒子を有している。すなわち、樹枝状組織1はセラミックス組成からなるセラミックス粒子2を含んでいる。図示の例において、粉末材料は、二次電子像（SEI）において明度が低い暗色の相が存在していた。図中の第4測定点P4、第5測定点P5、第6測定点P6、第7測定点P7における組成分析結果を、以下の表3に示す。

[0084]

[表3]

測定点	W [at%]	Co [at%]	O [at%]	C [at%]	Cr [at%]
P4	49.4	3.9	0.0	45.6	1.0
P5	21.0	48.9	0.2	26.6	3.1
P6	11.8	55.3	0.0	29.9	2.9
P7	7.2	82.4	0.1	7.5	2.6

[0085] 第2形態の第4測定点P4におけるセラミックス粒子2は、WとCがほぼ1:1で検出されており、WC粒子であることが確認された。樹枝状組織1の明度の差は、W量の差によるものである。明度が高い順に、それぞれ、第5測定点P5においてWが21.0[at%]、Cが26.6[at%]、第6測定点P6においてWが11.8[at%]、Cが29.9[at%]検出された。これらの測定点P5、P6の樹枝状組織1は、WおよびCをそれぞれ10[at%]以上含んでいる。樹枝状晶の間隙の明度が低い第7測定点P7における組織では、Coが82.4[at%]検出されており、金属または合金の成分が主体となっている。

[0086] 図13Aおよび図13Bは、実施例2の粉末材料に含まれる第4形態の粒子断面の一例を示す写真図であり、拡大倍率はそれぞれ10000倍および5000倍である。図示の例において、粉末材料の組織は、Co主体の基地中にセラミックス粒子2であるWC粒子を有している。図中の黒色の組織は遊離炭素7である。図示の例において、粉末材料は、組織中に明確な樹枝状組織1を有しないが、図3、図4Aおよび図4Bに示す実施例1の粉末材料よりもセラミックス粒子2であるWC粒子が拡大している。図13Aに示す第8測定点P8および第9測定点P9における組成分析結果を表4に示す。

[0087] [表4]

測定点	W [at%]	Co [at%]	O [at%]	C [at%]	Cr [at%]
P8	43.3	14.2	0.5	40.0	1.9
P9	12.3	73.2	0.3	11.0	2.9

[0088] 図13Aにおいて第4形態の明度が高い第8測定点P8のセラミックス粒子2の組織は、WとCがほぼ1：1で検出されており、WC粒子であることが確認された。図13Aにおいて第4形態の粒子の明度が低い第9測定点P9における組織では、Coが73.2[at%]検出されており、金属または合金の成分が主体となっている。これらの測定点P8、P9の組織は、WおよびCをそれぞれ10[at%]以上含んでいる。

[0089] なお、実施例1から実施例3の粉末材料は、比較例1の粉末材料を製造せず、原料粉末をプラズマ処理装置に投入しただけでは得ることが出来ない。以上により、本発明の実施例1から実施例3の粉末材料は、従来の粉末材料とは異なる新規な構成を備えることが確認された。また、PDRにおける投入電力（入熱）を増加させると第1形態と第2形態の粒子の割合が第3形態の粒子の割合よりも高くなる。

[0090] 前述した実施例2の粉末材料から最外層3を有する粒子（第4形態）を選択し、図14A、図14Bに示すように、TEM像を得た。図14Aの写真図の拡大倍率は、3000倍であり、図14Bの写真図の拡大倍率は700000倍である。さらに、図14Aに示す測定点P10における最外層3の組成を、EDX分析によって測定した。最外層3の組成分析結果を、表5に示す。

[0091] [表5]

測定点	W [at%]	Co [at%]	O [at%]	C [at%]	Cr [at%]
P10	0.6	0.3	0.6	98.4	0.1

[0092] EDX分析の結果、図7Aおよび図7B、図8Aおよび図8B、ならびに図14Aに示される実施例3の粉末材料300に含まれる第1形態の粒子301の最表面の膜である最外層3は、表5に示すように、炭素を50at%以上含む膜であることが確認できた。また、表面の接線方向に沿う層状の結晶構造を有することも図14Bから確認でき、従来の粉末材料よりも高い流動性を発揮することが期待できる。

符号の説明

[0093]	1	樹枝状組織
	2	セラミックス粒子
	3 0 0	粉末材料
	S 1	原料準備工程
	S 2	原料混合工程
	S 3	造粒工程
	S 4	焼成工程