

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B1)

(11) 特許番号

特許第5318301号
(P5318301)

(45) 発行日 平成25年10月16日 (2013.10.16)

(24) 登録日 平成25年7月19日 (2013.7.19)

(51) Int. Cl.	F 1
B 2 2 C 1/18 (2006.01)	B 2 2 C 1/18 A
C O 4 B 28/06 (2006.01)	C O 4 B 28/06
C O 4 B 14/06 (2006.01)	C O 4 B 14/06 Z

請求項の数 5 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2013-505228 (P2013-505228)	(73) 特許権者	506118412
(86) (22) 出願日	平成24年10月11日 (2012.10.11)		有限会社小松鋳型製作所
(86) 国際出願番号	PCT/JP2012/076288		石川県小松市矢田新町へ39番地-1
審査請求日	平成25年2月6日 (2013.2.6)	(73) 特許権者	508334694
(31) 優先権主張番号	特願2011-227155 (P2011-227155)		東野 崇
(32) 優先日	平成23年10月14日 (2011.10.14)		石川県小松市矢田野町ル58-16
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(73) 特許権者	591040236
早期審査対象出願			石川県
			石川県金沢市鞍月1丁目1番地
		(74) 代理人	100166372
			弁理士 山内 博明
		(74) 代理人	100115451
			弁理士 山田 武史

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 造形用材料、機能剤、造形製品及び製品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

骨材と当該骨材を相互に結着させるバインダーの粉状前駆体とが混合されてなる、粉末固着積層法における造形用材料であって、

前記骨材は人工鑄物砂であり、

前記粉状前駆体は、アルミナセメントと、ケイ酸カルシウムとアルミン酸カルシウムとを主成分としたセメントとの混合セメントである造形用材料。

【請求項 2】

請求項 1 記載の造形用材料と、

前記造形用材料とともに用いられ前記粉状前駆体をバインダーに変質させる機能剤とを備える立体造形物製造装置用システム。

【請求項 3】

さらに、防腐剤、消泡剤、乾燥剤の少なくともいずれかを含む、請求項 2 記載の立体造形物製造装置用システム。

【請求項 4】

請求項 1 記載の造形用材料を用いて製造された造形製品。

【請求項 5】

請求項 4 記載の造形製品を成形型として用いて製造された製品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

20

【 0 0 0 1 】

本発明は、造形用材料、機能剤、造形製品及び製品に関し、特に、粉末固着積層法における造形用材料、機能剤、造形製品及び製品に関する。

【背景技術】

【 0 0 0 2 】

従来、三次元製品の横断面部分を形成し、そしてそれぞれの横断面領域を層方向に集合させて、鋳型を製造する手法がある。この手法では、それぞれの横断面領域は、鋳造砂とそのバインダーとして機能することになる多量の鋳物石膏を含有したプラスターとを含む粒状材料に、水性流体を供給するインク・ジェットプリントヘッドを用いて形成される。この種の鋳型製造手法は、粉末固着積層法と称されている（特許文献１）。

10

【 0 0 0 3 】

【特許文献１】特開２００２－５２８３７５号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 4 】

ここで、石膏が１０００程度の温度で加熱されると、石膏の主成分である硫酸カルシウムが熱分解され、亜硫酸ガスが発生する。したがって、引用文献１に開示されている技術に対して、融点が１０００を超える材料（たとえば、高融点金属）を鋳物材料とした場合には、注湯温度が１４００を超え、溶湯が鋳型に接した際に鋳型が過熱され亜硫酸ガスなどが発生する。この結果、鋳物に気泡巣などの欠陥が生じてしまう。したがって、現実的には、石膏を用いて製造された鋳型に対して使用可能な鋳物材料は、低融点金属であり注湯温度が１０００程度以下の限定的な金属材料であった。

20

【 0 0 0 5 】

そこで、本発明は、溶湯温度が１４００を超えるような高融点金属でも注湯可能な粉末固着積層法における造形用材料、及び、それを用いて製造される造形製品（たとえば、鋳型）、さらには、当該造形製品を成形型として用いて製造された製品（たとえば、鋳物）を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 6 】

上記課題を解決するために、本発明は、骨材と当該骨材を相互に結着させるバインダーの粉状前駆体とが混合されてなる、粉末固着積層法における造形用材料であって、前記骨材は人工鋳物砂であり、前記粉状前駆体は、アルミナを主成分とするセメントである。

30

【 0 0 0 7 】

すなわち、本発明によれば、石膏に代わるアルミナを主成分とするセメントを採用することによって、溶湯温度が１４００を超えるような高融点金属などを注湯しても、その温度に耐えうる造形製品を製造することが可能となる。

【 0 0 0 8 】

なお、本発明の造形用材料を用いて製造された造形製品（たとえば、鋳型）、さらには、当該造形製品を成形型として用いて製造された製品（たとえば、鋳物）も、本発明の権利範囲に含まれるものとする。

40

【 0 0 0 9 】

また、本発明は、骨材と当該骨材を相互に結着させるバインダーの粉状前駆体とが混合されてなる、粉末固着積層法における造形用材料とともに用いられ、前記粉状前駆体をバインダーに変質させる機能剤であって、前記骨材は人工鋳物砂であり、前記粉状前駆体は、アルミナを主成分とするセメントである。この機能剤は、上記造形用材料とともに用いられ、前記粉状前駆体をバインダーに変質させるものである。

【 0 0 1 0 】

この機能剤には、さらに、防腐剤、消泡剤、乾燥剤の少なくともいずれかを含めてもよい。

【発明の実施の形態】

50

【 0 0 1 1 】

以下、本発明の実施形態について説明する。本実施形態の造形用材料及び機能剤は、粉末固着積層法を採用した、ラビッドプロトタイプの立体造形物製造装置に用いられるものである。立体造形物製造装置は、例えば、Zコーポレーション社のSpectrumZ310-3DPrinter、EX ONE社のPrometal-S15を用いることができる。

【 0 0 1 2 】

1. 造形用材料について

本実施形態の造形用材料は、粉末固着積層法において好適に用いることができるものである。この造形用材料は、平均径が $10\mu\text{m} \sim 90\mu\text{m}$ の骨材を備える。骨材の平均径は、この範囲とすることが必須ではないが、この範囲内の大きさの骨材は、積層不良が生じにくいという利点がある。本実施形態の造形用材料を用いて鋳型を製造した場合には、骨材として鋳物砂を採用することが考えられるが、その平均径は、好ましくは、鋳肌の品質と熔融金属を注湯時に発生するガスの通気性とを考慮して、鋳物砂の平均径を $20\mu\text{m} \sim 75\mu\text{m}$ とするとよい。

【 0 0 1 3 】

鋳物砂は、成分の観点からすれば、天然鋳物砂であってもよいし、セラミックスなどの人工鋳物砂であってもよい。ただし、人工鋳物砂の方が、平均径の大きさにばらつきがなく、低熱膨張化、粉状前駆体の高充填性が得られるという点で好ましい。特に、人工鋳物砂は、真球形に近いので、下記の粉状前駆体との混合をさせやすいという効果がある。

【 0 0 1 4 】

また、鋳物砂は、新砂のみならず、再生砂を用いることもできる。本実施形態において好適に用いられる鋳物砂は、市販品としては、ルナモス（花王クエーカー社製）、アルサンド（群栄ボーデン社製）、ナイガイセラビーズ（伊藤忠セラテック社製）、ジルコンサンド、クロマイトサンドなどを用いることができる。鋳物砂は、様々な粒径のものを利用すると、石垣効果により下記の粉状前駆体と混合させ易いという効果があるので、粒径分布に広がりを持たせるとよく、このためには、混合砂を用いることも一法である。

【 0 0 1 5 】

また、本実施形態の造形用材料は、耐熱性を有する粉状前駆体を備える。この粉状前駆体には、例えば、アルミナセメントなどのアルミナを主成分とし、かつ、止水セメントなどの速硬性に優れたセメントを副成分とするセメント混合物とすることができ、ここでいう耐熱性とは、鋳物の製造についていえば、鋳物材料を鋳型に注湯したときに、鋳物材料と鋳型との接触面で所要のシェルが形成されるという条件を満たすものをいう。したがって、必ずしも、粉状前駆体の融点が、 1400 を超える必要はない。

【 0 0 1 6 】

ここで、粉状前駆体について補足しておく。まず、ガス欠陥を防止するという観点に立てば、石膏分が含まれていないセメントを用いたい。この種のセメントの典型例としては、アルミナセメントが挙げられる。アルミナセメントは、更に上記のように耐熱性などのメリットもあるので好適である。ただ本願出願時点で存在するアルミナセメントは、硬化速度の面では他の速硬性セメントに比して劣る。

【 0 0 1 7 】

一方で、本実施形態の発明の場合には、鋳物表面を高解像度にするという要請もある。このためには、速硬性に優れたセメントを用いたい。この種のセメントの典型例としては、止水セメントが挙げられる。ただ、止水セメントには、石膏分が含まれているので、ガス欠陥の発生は否めない。

【 0 0 1 8 】

以上の考察から、粉状前駆体としては、耐熱性があることに加えて、石膏分がなく、かつ、速硬性に優れているという条件を満足するセメントを用いるということがいえる。しかし、このような単一セメントは、本願出願時点では存在していないので、上記両セメントのデメリットを補完するために、本実施形態では、アルミナセメントと止水セメントとの混合セメントを用いるようにしている。この際、粉状前駆体としては、速硬性という一

10

20

30

40

50

面でメリットがある止水セメントよりも、耐熱性を有し、ガス欠陥を抑制するという両面でメリットがあるアルミナセメントを主成分とすべきである。

【 0 0 1 9 】

なお、セメントは、ブレン比表面積値が大きいほどセメントの粒径が小さく、水和反応が促進されやすいし、ブリージング量も減少する。また、ブレン比表面積値が大きいほど、初期強度が大きい。したがって、本実施形態の場合には、ブレン比表面積値が大きいほど好ましい。ここで、例えば、ポルトランドセメントはブレン比表面積値が $2500 \text{ cm}^2 / \text{g}$ 程度、速硬セメントは $4000 \text{ cm}^2 / \text{g}$ 程度であり、アルミナセメントは $4600 \text{ cm}^2 / \text{g}$ 程度である。

【 0 0 2 0 】

さらに、造形用材料には、各種調整剤を混合させるとよい。調整剤としては、例えば、後述するように、造形用材料に対して機能剤を噴霧したときに、機能剤の余剰分がその噴霧すべき位置の周辺に染込むことを抑止するものが挙げられる。この種の調整剤を用いると、鑄型の解像度を向上させることができ、ひいては、鑄肌の高品質化を図ることができる。

【 0 0 2 1 】

また、この種の調整剤を用いると、機能剤の余剰分の存在によって、熔融金属を注湯時に発生するガスを減少させることができるので、当該ガスによって鑄物に欠陥が生じることを防止することが可能となる。調整剤は、鑄物砂又は粉状前駆体の種別に応じたものを選択すればよい。

【 0 0 2 2 】

例えば、粉状前駆体がセメントの場合には、機能剤本体として水を用いることになるが、この場合には、調整剤として、珪酸ソーダ、ポリビニルアルコール (P V A)、カルボキシメチルセルロース (C M C)、デキストリン、或いは、これらの混合物を配合することができる。これにより、機能剤本体であるところの水の余剰分が、珪酸ソーダ等に吸収されることになる。なお、鑄物砂の粒径の大きさに応じて、調整剤の配合割合を適宜選択すればよい。

【 0 0 2 3 】

鑄物砂と粉状前駆体との混合割合を例示すると、本実施形態では、例えば、鑄物砂として人工鑄物砂を用い、粉状前駆体としてアルミナセメント及び止水セメントを用い、水分調整剤として P V A を用いた場合には、これらを概ね、70 ~ 75 重量% : 25 ~ 30 重量% : 0.5 ~ 1.5 重量% で混合すればよい。

【 0 0 2 4 】

また、粉状前駆体であるアルミナセメント及び止水セメントの混合割合としては、これらの成分条件にもよるが、汎用的なものを例にすれば、アルミナセメントとして A G C セラミックス社のアサヒアルミナセメント 1 号を用い、止水セメントとして電気化学工業社のデンカキューテックス T Y P E 0 を用いる場合には、概ね 70 ~ 80 重量% : 20 ~ 30 重量% とすればよい。

【 0 0 2 5 】

造形用材料の製造は限定的でなく、鑄物砂と粉状前駆体と調整剤とが十分に攪拌されさえすればよい。したがって、例えば、約 100 kg の造形用材料を製造する場合には、鑄物砂を約 70 kg と、粉状前駆体を約 29 kg と、調整剤を約 1 kg 用意し、これらを攪拌器にセットして適宜攪拌すればよい。

【 0 0 2 6 】

表 1 ~ 表 5 は、粉状前駆体であるアルミナセメント及び止水セメントに関する示差熱分析 (D T A : differential thermal analysis) 及び熱重量分析 (T G : Thermo Gravimetry) の分析結果を示す図である。

【 0 0 2 7 】

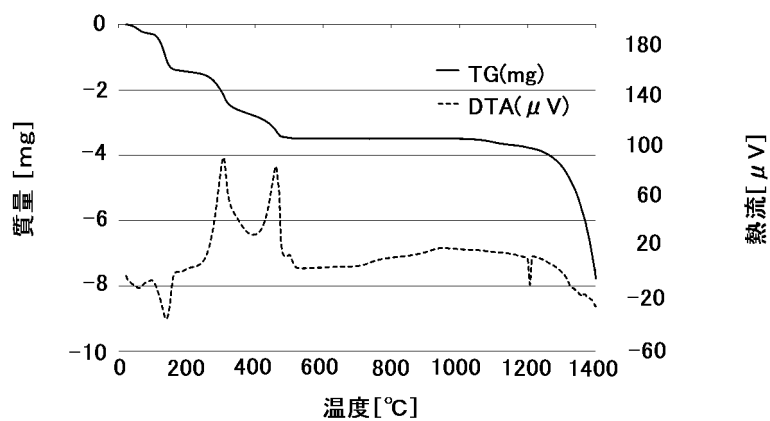
10

20

30

40

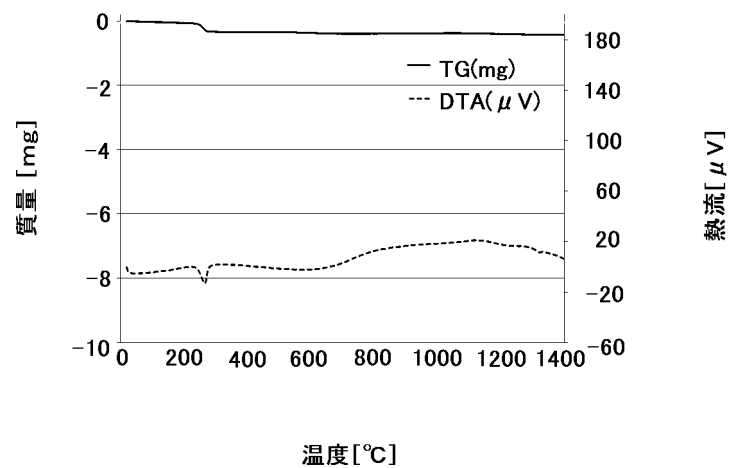
【表 1】



10

【 0 0 2 8 】

【表 2】

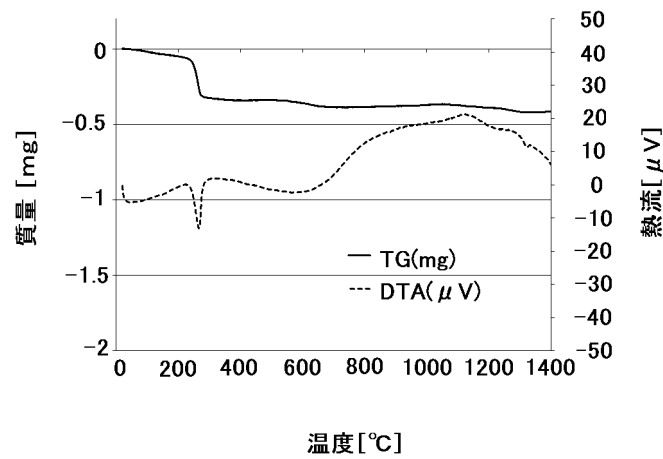


20

30

【 0 0 2 9 】

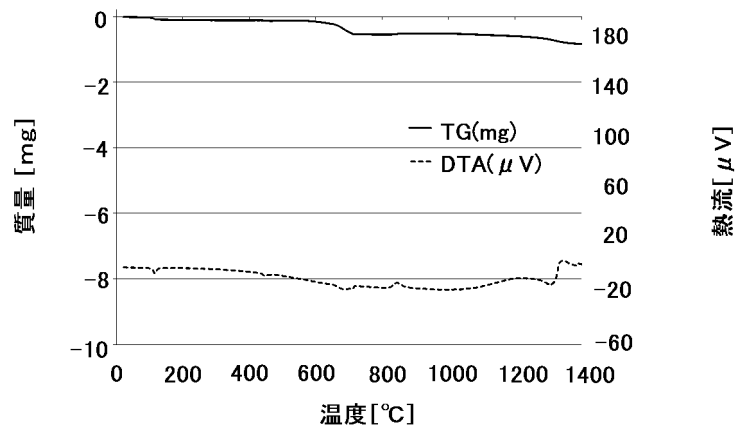
【表 3】



10

【 0 0 3 0 】

【表 4】

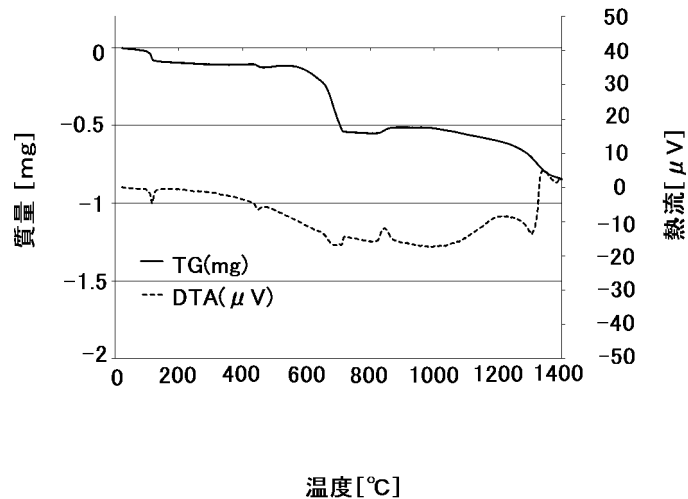


20

30

【 0 0 3 1 】

【表 5】



10

【 0 0 3 2 】

表 1 には既述のZPrinter450,650において純正品として用いられるZP150のものを、表 2 及び表 3 には既述のアサヒアルミナセメント 1 号のものを、表 4 及び表 5 にはデンカキューテックス T Y P E 0 のものを、それぞれ示している。なお、表 2 と表 3 とは、縦軸の尺度が異なるだけで同じ分析結果を示している。同様に、表 4 と表 5 とは、縦軸の尺度が異なるだけである。

20

【 0 0 3 3 】

まず、表 1 を見ると、1 5 0 ~ 2 5 0 付近と 1 2 0 0 付近で T G 曲線に質量の減少が現れ、かつ、D T A 曲線に吸熱ピークが現れている。これは、ZP150の主成分である石膏 (CaSO_4) $\cdot$ 2 H_2O が、2 0 0 付近で熱変化が生じ、更に、1 2 0 0 付近で熱分解が生じたことを示す。これに対して、表 2 を見ると、表 1 に現れたような熱変化、熱分解といった現象が確認できなかった。したがって、アルミナセメントには、石膏分が含まれていないといえるので、アルミナセメントを粉状前駆体の主成分とすることで、ガス欠陥の発生を抑制できることがわかる。

30

【 0 0 3 4 】

つぎに、表 4 , 表 5 を見ると、それぞれ、1 5 0 付近、4 0 0 付近、7 0 0 付近、1 3 0 0 付近で、T G 曲線に質量の減少が現れ、かつ、D T A 曲線に吸熱ピークが現れている。これは、止水セメントに含まれる石膏成分に加え、水酸化カルシウム $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、炭酸カルシウム CaCO_3 の熱分解が生じたことを示す。また、表 4 を表 1 と対比すると、T G 曲線に大きな変化がないことから、温度変化による重量変化が少ないことがわかる。

【 0 0 3 5 】

以上の考察より、まず、鋳型の製造時には、粉状前駆体としてZP150を用いることは好ましくないということがわかる。また、粉状前駆体の主成分を止水セメントとすると、ZP 150ほどではないものの石膏の熱分解が生じるため、アルミナセメントを主成分とするとよいこともわかる。

40

【 0 0 3 6 】

2. 機能剤について

本実施形態の機能剤は、造形用材料の鋳物砂を相互に結着させるように、粉状前駆体をバインダーに変質させるものであればよい。したがって、機能剤は、例えば、粉状前駆体としてセメントを用いる場合には水を含むもの、樹脂を用いる場合には当該樹脂を硬化させるもの（例えば、水系樹脂硬化剤）とすることができる。もっとも、樹脂を用いた場合には、ノズルからの水系樹脂硬化剤等の噴霧に代えて、樹脂硬化用のエネルギー（例えば

50

、熱又は紫外線)を付加してもよい。

【0037】

ここで、粉状前駆体としてセメントを用いる場合には、原理的には、水のみをバインダーとすればよいが、水とその噴霧手段(ノズルヘッド)との間の摩擦により、当該噴霧手段が発熱することがある。粉状前駆体としてセラミックス等を用いる場合も同様である。さらに、粉状前駆体としてセラミックス等を用いる場合には、ノズルヘッドの目詰まりを抑止する必要もある。そこで、この発熱に対応すべく、機能剤には、温度上昇を抑止する抑止剤及び/又は機能剤本体の表面張力を調整する界面活性剤を混合するとよい。

【0038】

機能剤本体に対する抑止剤等の混合割合は、例えば、粉状前駆体としてセメントを用いる場合であって、噴霧手段としてヒューレット・パカード社のカートリッジHp11を用いる場合には、機能剤本体である水が90容量%~95容量%(例えば94容量%)、抑止剤としてのグリセリンを4容量%~10容量%(例えば5容量%)、界面活性剤を1容量%~2容量%(例えば1容量%)とすればよい。さらに、このバインダーには、保存性、作業性などを考慮して、選択的に、防腐剤、消泡剤、乾燥剤などを含めてもよい。

【0039】

以上説明したように、本実施形態では、石膏に代わる粉状前駆体を選択して、粉末固着積層法における造形用材料を構成している。このため、融点が1400を超えるような高融点金属を注湯しても、その温度に耐えうる鋳型を得ることが可能となる。

【0040】

本実施形態では、主として、鋳型を製造する場合を例に説明したが、鋳型のみならず他の成型型、例えば、樹脂系、ガラス系、又は、ゴム系などの流動硬化性材料を使用した成型型を製造することもできる。

【要約】

【課題】融点が1400を超えるような高融点金属を注湯可能な鋳型を製造するための、粉末固着積層法における造形用材料及び機能剤を提供する。【解決手段】本発明の造形用材料は、人工鋳物砂と、当該人工鋳物砂を相互に結着させるバインダーの粉状前駆体であるところのアルミナを主成分とするセメントとが混合されてなる。そして、この造形用材料とともに、前記粉状前駆体をバインダーに変質させる機能剤を用いて造形する。

10

20

フロントページの続き

- (72)発明者 井家 勝八
石川県小松市矢田新町へ39番地-1 有限会社小松鋳型製作所内
- (72)発明者 井家 洋
石川県小松市矢田新町へ39番地-1 有限会社小松鋳型製作所内
- (72)発明者 井家 美紀
石川県小松市矢田新町へ39番地-1 有限会社小松鋳型製作所内
- (72)発明者 東野 崇
石川県小松市矢田野町ル58-16
- (72)発明者 藤井 要
石川県金沢市鞍月2丁目1番地 石川県工業試験場内
- (72)発明者 谷内 大世
石川県金沢市鞍月2丁目1番地 石川県工業試験場内

審査官 川村 健一

- (56)参考文献 特開2010-110802(JP,A)
特開平07-246442(JP,A)
特開昭59-054442(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- | | |
|------|-------|
| B22C | 1/18 |
| C04B | 14/06 |
| C04B | 28/06 |